
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Campo 1

**Extracción con agua a condiciones subcríticas de
compuestos orgánicos hidrofóbicos presentes en
matrices sólidas**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A:

Erick Igor Moreno Vázquez

Director: Dr. Arturo Trejo Rodríguez

Co-Director: Dr. Joel Reza González

Director interno: Dra. Ma. Del Rosario Moya Hernández



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

ÍNDICE GENERAL

	Página
ÍNDICE DE TABLAS	
ÍNDICE DE FIGURAS	
PROLOGO	
RESUMEN	1
OBJETIVO GENERAL	3
OBJETIVOS PARTICULARES	5
CAPÍTULO 1. Introducción	7
1.1 Agua subcrítica y sus propiedades	9
<i>1.1.2 Algunas aplicaciones de la extracción con agua, a condiciones subcríticas.</i>	12
1.2 Hidrocarburos aromáticos polinucleares	16
1.3 Propiedades físicas y químicas del antraceno y 9,10-dihidroantraceno	19
1.4 Comportamiento de las regiones UV-Visible y fluorescencia para el estudio de antraceno y 9,10-dihidroantraceno.	20
<i>1.4.1 Empleo del detector UV-visible con arreglo de diodos</i>	22
<i>1.4.2 Empleo del detector de fluorescencia</i>	25
1.5 Variables experimentales	25
1.6 Contaminación en México	28
1.7 Tecnologías de remediación	30
CAPÍTULO 2. Método Experimental	33
2.1 Materiales y Reactivos	33
2.2 Dispositivo experimental	34
<i>2.2.1 Sección de extracción</i>	34
<i>2.2.2 Sección de análisis y cuantificación</i>	37

	Página
2.3 Procedimiento operacional del proceso de extracción	39
2.3.1. <i>Carga de la columna de extracción</i>	39
2.3.2 <i>Extracción del soluto de interés</i>	40
2.3.3 <i>Análisis del compuesto remanente en la columna</i>	41
2.3.4 <i>Condiciones Cromatográficas de Análisis</i>	44
2.4 Análisis cuantitativo de los compuestos bajo estudio	47
2.5 Calibración del termómetro	48
2.6 Calibración del sensor de presión	49
2.7 Atributos del método experimental	51
Diagrama de bloques del capítulo 3	53
CAPÍTULO 3. Resultados Experimentales y Discusión	54
3.1 Extracción de antraceno de la matriz sólida de dióxido de silicio	54
3.1.1 <i>Carga de la columna de extracción (Cantidad óptima)</i>	54
3.1.2 <i>Caracterización cromatográfica del antraceno</i>	57
3.1.3 <i>Extracción del antraceno con agua subcrítica</i>	59
3.1.3.1 <i>Análisis de las trazas de antraceno remanente en la columna</i>	60
3.1.3.2 <i>Prueba para corroborar el efecto de arrastre del agua sobre el antraceno adsorbido sobre la matriz de dióxido de silicio, utilizando la columna analítica</i>	62
3.1.3.3 <i>Prueba para corroborar el efecto de arrastre del agua sobre el antraceno sin la columna analítica</i>	63
3.1.3.4 <i>Evaluación de la eficiencia de extracción del antraceno</i>	65
3.2 Extracción de 9,10-dihidroantraceno de la matriz sólida de dióxido de silicio	71

	Página
3.2.1 <i>Extracción de 9,10-dihidroantraceno con agua subcrítica</i>	74
3.2.2 <i>Análisis de las trazas de 9,10-dihidroantraceno remanente en la columna</i>	74
3.2.2.1 <i>Prueba para corroborar el efecto de arrastre del agua sobre el 9,10-dihidroantraceno con la columna analítica</i>	76
3.2.2.2 <i>Evaluación de la eficiencia de extracción del 9,10-dihidroantraceno</i>	78
3.3 <i>Extracción de la mezcla binaria de antraceno y 9,10-dihidroantraceno</i>	83
3.3.1 <i>Eficiencia de la extracción de la mezcla binaria binaria 5 % de Antraceno y 95 % de 9,10-dihidroantraceno</i>	86
3.3.2 <i>Eficiencia de la extracción de la mezcla binaria 50 % de Antraceno y 50 % de 9,10-dihidroantraceno</i>	89
3.3.3 <i>Eficiencia de la extracción de la mezcla binaria 95 % de Antraceno y 5 % de 9,10-dihidroantraceno</i>	91
3.4 <i>Evaluación de la capacidad del agua a condiciones subcríticas para extraer Hidrocarburos presentes en muestras de suelo</i>	95
3.4.1 <i>Extracción de la mezcla binaria 5 % Antraceno y 95 % 9,10-dihidroantraceno adsorbida sobre la muestra de Suelo_Limpio</i>	101
3.4.2 <i>Extracción de los compuestos orgánicos a partir de las muestras de suelo Suelo_8,000 µg/g Suelo_120,000 µg/g</i>	108
3.5 <i>Comparación de algunas técnicas de extracción con la de este trabajo</i>	112
3.6 <i>Limpieza de las aguas residuales generadas de la remediación con agua a condiciones subcríticas</i>	115
Conclusiones	117
Referencias bibliográficas	119
Apéndice A	125
A.1 <i>Constante Dieléctrica</i>	125

	Página
Apéndice B	127
B.1 <i>Curva de calibración para antraceno</i>	129
B.2 <i>Curva de calibración para 9,10-dihidroantraceno</i>	132
Apéndice C	137
C.1 <i>Análisis de platos teóricos</i>	137
Apéndice D	139
D.1 <i>Calibración del sensor de temperatura</i>	139
Apéndice E	165
E.1 <i>Calibración del sensor de presión</i>	165
Apéndice F	181
F.1 <i>Condiciones de análisis para antraceno en el detector UV con arreglo de diodos</i>	181
F.2 <i>Condiciones de análisis para antraceno en el detector de fluorescencia</i>	182
Apéndice G	185
G.1 <i>Condiciones de análisis para 9,10-dihidroantraceno en el detector UV con arreglo de diodos</i>	185
G.2 <i>Condiciones de análisis para 9,10-dihidroantraceno en el detector de fluorescencia</i>	186
Logros y Divulgación de Resultados	189

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1.1	Extracción de algunos compuestos con agua, a condiciones subcríticas	14
1.2	Extracción de algunos compuestos con diferentes disolventes, a condiciones subcríticas	15
1.3	Propiedades físicas y químicas del antraceno	19
1.4	Propiedades físicas y químicas del 9,10-dihidroantraceno	20
1.5	Contaminantes prioritarios en México	29
1.6	Estrategias básicas de remediación	30
1.7	Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación, clasificadas de acuerdo con el tipo de tratamiento	32
2.1	Estructura química y pureza de los hidrocarburos aromáticos polinucleares estudiados en este trabajo	33
2.2	Condiciones de análisis y eficiencia de la columna analítica empleada en este trabajo para el análisis de los hidrocarburos aromáticos polinucleares estudiados	45
2.3	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 este estudio.	46
2.4	Resultados de la calibración del termómetro que se emplea en los estudios de extracción de HAPs con agua a condiciones subcríticas	49
2.5	Resultados de la calibración del indicador de presión de la bomba que se emplea en los estudios de extracción de HAPs con agua a condiciones subcríticas	50
3.1	Intensidad de la señal cromatográfica generada en el análisis de 0.4344 μ g de antraceno adsorbidos sobre 0.0910 g de dióxido de silicio	57
3.2	Condiciones experimentales empleadas para la extracción de antraceno con agua subcrítica.	60
3.3	Condiciones para el análisis de la extracción de antraceno con agua a presión de 20000 kPa y temperatura ambiente	64
3.4	Datos empleados para determinar el límite de detección y de cuantificación de antraceno empleando el método de análisis cromatográfico descrito	65
3.5	Criterios propuestos por Mocak et al. (1997) para determinar el límite de detección de un método analítico de cuantificación	69

Tabla		Página
3.6	Valores de límite de detección de antraceno calculados a partir de las propuestas sugeridas por Miller y Miller (2000), Mocak et al., (1997) y la USEPA (1984c)	69
3.7	Intensidad de la señal cromatográfica producida por los detectores ultravioleta y de fluorescencia durante el análisis de 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno adsorbidos sobre 0.0910 g de dióxido de silicio	72
3.8	Condiciones para el análisis de 9,10-dihidroantraceno	74
3.9	Condiciones experimentales para efectuar el proceso de extracción del 9,10-dihidroantraceno adsorbido sobre la matriz de dióxido empleando agua a condiciones subcríticas	76
3.10	Condiciones para el análisis de la desorción de 9,10-dihidroantraceno con agua	78
3.11	Datos empleados para determinar el límite de detección y de cuantificación de 9,10-dihidroantraceno empleando el método de análisis cromatográfico descrito	79
3.12	Valores de límite de detección de 9,10-dihidroantraceno calculados a partir de las propuestas sugeridas por Miller y Miller (2000), Mocak et al. (1997) y la USEPA (1984c)	81
3.13	Condiciones para efectuar la extracción de una mezcla 50An_50DHAn empleando agua a condiciones subcríticas	85
3.14	Condiciones de operación y eficiencia del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de mezclas binarias antraceno-9,10-dihidroantraceno, con una concentración de 5g de antraceno / 100g de mezcla (Mezclas tipo 5 % de Antraceno y 95 % de 9,10-dihidroantraceno)	88
3.15	Condiciones de operación y eficiencia del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de mezclas binarias antraceno-9,10-dihidroantraceno, con una concentración de 50g de antraceno / 100g de mezcla (Mezclas tipo 50 % de Antraceno y 50 % de 9,10-dihidroantraceno).	90
3.16	Condiciones de operación y eficiencia del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de mezclas binarias antraceno-9,10-dihidroantraceno, con una concentración de 95g de antraceno / 100g de mezcla (Mezclas tipo 95 % de Antraceno y 5 % de 9,10-dihidroantraceno).	92
3.17	Muestras de Suelo empleadas en el estudio	95
3.18	Propiedades de la muestra Suelo_Limpio	96
3.19	Condiciones experimentales empleadas en la extracción de la materia orgánica en una muestra de 0.0621 g del Suelo_Limpio	99

Tabla		Página
3.20	Condiciones experimentales del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de una mezclas binaria antraceno-9,10-dihidroantraceno, adsorbida sobre una muestra del Suelo_Limpio	102
3.21	Eficiencia del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de la mezclas antraceno-9,10-dihidroantraceno, presentada en la tabla 3.20	103
3.22	Condiciones experimentales del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de 9,10-dihidroantraceno, adsorbida sobre una muestra del Suelo_Limpio	104
3.23	Eficiencia del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de 9,10-dihidroantraceno fortificado en una muestra de Suelo_Limpio	105
3.24	Condiciones experimentales del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de 9,10-dihidroantraceno, adsorbida sobre una matriz de dióxido de silicio. Concentración de HAP en la matriz sólida 7667 mg / kg	105
3.25	Eficiencia del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de 9,10-dihidroantraceno fortificado en una muestra de dióxido de silicio	106
3.26	Condiciones de operación del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de una muestra del Suelo_120,000 µg/g	110
3.27	Resultados de extracción soxhlet.	112
3.28	Resultados de extracción con solvente supercrítico CO ₂ y 5% de metanol	113
3.29	Resultados de extracción con solvente supercrítico CO ₂	113
3.30	Resultados de varias técnicas de extracción	114
B1	Valores empleados para construir la curva de calibración empleada para la cuantificación de antraceno en las muestras estudiadas, para el análisis de extracción con agua subcrítica de compuestos hidrofóbicos presentes en matrices sólidas	130
B2	Parámetros estadísticos para la curva de calibración de antraceno	131
B3	Valores empleados para construir la curva de calibración empleada para la cuantificación de 9,10-dihidroantraceno en las muestras estudiadas, para el análisis de extracción con agua a condiciones subcríticas de compuestos hidrofóbicos presentes en matrices sólidas	134
B4	Parámetros estadísticos para la curva de calibración de 9,10-dihidroantraceno	135

Tabla		Página
C1	Condiciones de análisis y eficiencia de la columna analítica empleada en este trabajo para el análisis de los hidrocarburos aromáticos polinucleares estudiados	38
D1	Resultados globales de la calibración del sensor de temperatura en el intervalo de 0 – 50 °C en el baño de recirculación	142
D2	Resultados globales de la calibración del sensor de temperatura, en el intervalo de (30-380) °C en el horno eléctrico	145
D3	Resultados de la calibración del termómetro que se empleó en los estudios de extracción de HAPs con agua a condiciones subcríticas	158
E1	Resultados globales de la calibración del sensor de presión, en el intervalo de (0-2000) psi ó de (0 – 3447) kPa	168
E2	Resultados globales de la calibración del sensor de presión, en el intervalo de (500-1000) psi ó de (3447 - 6895) kPa	171
E3	Resultados globales de la calibración del sensor de presión, en el intervalo de (1000-1500) psi ó de (6895 - 10342) kPa	174
E4	Resultados globales de la calibración del sensor de presión, en el intervalo de (1500-2000) psi ó de (10342 - 13790) kPa	177

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1.1	Representación esquemática del comportamiento pVT de las fases líquida y vapor de una sustancia pura. P_c representa el punto crítico	7
1.2	Diagrama que muestra el comportamiento de fases en el plano p-T de agua	8
1.3	Variación de la constante dieléctrica del agua como función de la presión y la temperatura	10
1.4	Efecto de la temperatura sobre la constante dieléctrica del agua. Se muestra con fines comparativos la variación de la constante dieléctrica de mezclas acetonitrilo-agua y metanol-agua, a 20 °C	11
1.5	Efecto de la temperatura sobre la tensión superficial y la viscosidad del agua. Se muestra con fines comparativos la variación de la tensión superficial y de la viscosidad de mezclas acetonitrilo-agua y metanol-agua, a 20 °C	12
1.6	Señal espectrofotométrica de las señales de absorción de naftalina, antraceno y tetraceno respectivamente	22
1.7	Señal espectrofotométrica obtenida durante el análisis de una disolución de antraceno, en acetonitrilo, empleando el detector UV con arreglo de diodos	23
1.8	Señal espectrofotométrica obtenida durante el análisis de una disolución de antraceno, en acetonitrilo, empleando el detector UV con arreglo de diodos	23
1.9	Espectro ultravioleta del antraceno (Beach, 1982; Jinno, 2005).	24
1.10	Espectros de fluorescencia del antraceno (Sadtler, 1973).	26
1.11	Señal espectrofotométrica obtenida durante el análisis de una disolución de antraceno, en acetonitrilo, empleando el detector de fluorescencia	26
1.12	Señal espectrofotométrica obtenida durante el análisis de una disolución de 9,10-dihidroantraceno, en acetonitrilo, empleando el detector UV con arreglo de diodos	27
1.13	Señal espectrofotométrica obtenida durante el análisis de una disolución de 9,10-dihidroantraceno, en acetonitrilo, empleando el detector de fluorescencia	27
2.1	Sección de extracción del dispositivo experimental construido para evaluar la capacidad del agua líquida, a alta temperatura, para extraer compuestos orgánicos hidrofóbicos adsorbidos en matrices sólidas	35

Figura		Página
2.2	Columna de extracción empleada en las determinaciones experimentales de extracción con agua subcrítica de compuestos hidrofóbicos presentes en matrices sólidas	37
2.3	Sección de análisis y cuantificación del dispositivo experimental	39
2.4	Diagrama de carga de la columna de extracción para la desorción y análisis del hidrocarburo a estudiar	42
2.5	Arreglo del sistema de las válvulas de conmutación después del proceso de extracción para el análisis del soluto hidrofóbico	43
2.6	Arreglo del sistema de las válvulas de conmutación durante la etapa de análisis del hidrocarburo hidrofóbico remanente en la columna de extracción	44
3.1	Variación de la intensidad de la señal cromatográfica registrada en el detector UV-diodos en función de la cantidad de antraceno cargado en la columna de extracción	56
3.2	Cromatograma obtenido empleando un detector UV-diodos durante el análisis de 0.4344 µg de antraceno, adsorbido en 0.091 g de dióxido de silicio	58
3.3	Cromatograma obtenido con el detector UV-diodos durante el análisis de 0.4344 µg de antraceno, desorbido en 0.09 g de dióxido de silicio	58
3.4	Cromatograma obtenido con el detector de fluorescencia durante el análisis de 0.4344 µg de antraceno, adsorbidos en 0.091 g de dióxido de silicio	59
3.5	Cromatograma obtenido con un detector UV en el análisis de la muestra de antraceno impregnada en el dióxido de silicio después de efectuado el proceso de extracción con agua subcrítica	61
3.6	Cromatograma obtenido con el detector de fluorescencia en el análisis de la muestra de antraceno impregnada en el dióxido de silicio después de efectuado el proceso de extracción con agua subcrítica	61
3.7	a) El lado izquierdo muestra el arreglo del experimento para corroborar el efecto de arrastre del agua sobre el antraceno con la columna analítica; y, b) Del lado derecho se muestra el arreglo del experimento para corroborar el efecto de arrastre del agua sobre el antraceno sin la columna analítica.	62
3.8	Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis de 0.4344 µg de antraceno, desorbido del dióxido de silicio con agua, a condiciones de temperatura ambiente y presión de 20,000 kPa.	63
3.9	Cromatograma obtenido con el detector de fluorescencia sin la columna analítica durante el análisis de 0.4344 µg de antraceno, adsorbidos en 0.09 g de dióxido de silicio con agua	64

Figura		Página
3.10	Curva de calibración empleada para la determinación del límite de detección de en el análisis cuantitativo de antraceno	68
3.11	Cromatograma obtenido con un detector UV durante el análisis de 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno, desorbido del dióxido de silicio	73
3.12	Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis de 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno, desorbido de una matriz de dióxido de silicio	73
3.13	Cromatograma obtenido con un detector UV en el análisis de la muestra de 9,10-dihidroantraceno impregnada en el dióxido de silicio después de efectuado el proceso de extracción con agua subcrítica	75
3.14	Cromatograma obtenido con por el detector de fluorescencia en el análisis de la muestra de 9,10-dihidroantraceno impregnada en el dióxido de silicio después de efectuado el proceso de extracción con agua subcrítica	75
3.15	Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia al analizar la fase acuosa resultante de de hacer pasar agua (a temperatura y presión ambiente) a través de la columna de extracción cargada con 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno adsorbidos sobre dióxido de silicio	77
3.16	Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia al hacer pasar por la columna cargada con 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno, en 0.0910 g de dióxido de silicio con agua a presión y temperatura ambiente, pero retirando del sistema cromatográfico la columna analítica. El agua se hizo circular por el sistema a un flujo de $1 \text{ cm}^3/\text{min}$	78
3.17	Curva de calibración empleada para la determinación del límite de detección de en el análisis cuantitativo de 9,10-dihidroantraceno	81
3.18	Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia después de analizar la fracción no extraída de una mezcla antraceno-9,10-dihidroantraceno (con una concentración inicial de 50g de antraceno / 100g de mezcla) sometida al proceso de extracción empleando agua a condiciones subcríticas	85
3.19	Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis del contenido de antraceno en la fracción no extraída de una mezcla 5 % de Antraceno y 95 % de 9,10-dihidroantraceno (3.24×10^{-6} g antraceno + 7.11×10^{-5} g de 9,10-dihidroantraceno) después de someter a dicha mezcla al proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas	87

Figura		Página
3.20	Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis del contenido de 9,10-dihidroantraceno en la fracción no extraída de una mezcla 5 % de Antraceno y 95 % de 9,10-dihidroantraceno (3.24×10^{-6} g antraceno + 7.11×10^{-5} g de 9,10-dihidroantraceno) después de someter a dicha mezcla al proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas	87
3.21	Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis del contenido de antraceno en la fracción no extraída de una mezcla 50 % de Antraceno y 50 % de 9,10-dihidroantraceno (2.22×10^{-7} g antraceno + 2.17×10^{-7} g de 9,10-dihidroantraceno) después de someter a dicha mezcla al proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas	89
3.22	Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis del contenido de 9,10-dihidroantraceno en la fracción no extraída de una mezcla 50 % de Antraceno y 50 % de 9,10-dihidroantraceno (2.22×10^{-7} g antraceno + 2.17×10^{-7} g de 9,10-dihidroantraceno) después de someter a dicha mezcla al proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas	89
3.23	Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis del contenido de antraceno en la fracción no extraída de una mezcla 95 % de Antraceno y 5 % de 9,10-dihidroantraceno (4.155×10^{-7} g antraceno + 1.86×10^{-8} g de 9,10-dihidroantraceno) después de someter a dicha mezcla al proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas	91
3.24	Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis del contenido de 9,10-dihidroantraceno en la fracción no extraída de una mezcla 95 % de Antraceno y 5 % de 9,10-dihidroantraceno (4.155×10^{-7} g antraceno + 1.86×10^{-8} g de 9,10-dihidroantraceno) después de someter a dicha mezcla al proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas	92
3.25	Cromatogramas obtenidos al desorber la materia orgánica presente en una muestra de 0.0546 g de Suelo_Limpio. Fase móvil: acetonitrilo-agua 70-30 (v/v), flujo $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. a) Detector Arreglo de diodos-UV, b) Detector de fluorescencia ($\lambda_{\text{emisión}} = 250$, $\lambda_{\text{excitación}} = 280$). c) Detector de fluorescencia ($\lambda_{\text{emisión}} = 260$, $\lambda_{\text{excitación}} = 380$).	98

Figura		Página
3.26	Cromatogramas obtenidos al desorber la materia orgánica remanente en una muestra de 0.0621 g del Suelo_Limpio, una vez que la materia orgánica de dicho suelo se extrajo empleando las condiciones experimentales descritas en la tabla 3.19. Fase móvil: de desorción acetonitrilo-agua 70-30 (v/v), flujo 1 cm ³ ·min ⁻¹ . a) Detector Arreglo de diodos-UV, b) Detector de fluorescencia ($\lambda_{\text{emisión}} = 260$, $\lambda_{\text{excitación}} = 380$).	100
3.27	Coloración de los extractos obtenidos al finalizar la extracción de la materia orgánica presente en diferentes matrices sólidas. La probeta de la izquierda representa el extracto obtenido después de extraer una mezcla de antraceno y 9,10 dihidroantraceno adsorbida sobre SiO ₂ . Las probetas del centro y de la derecha muestran el extracto obtenido después de extraer una muestra de Suelo_Limpio, bajo las condiciones experimentales mostradas en la tabla 3.19.	101
3.28	Cromatograma obtenido al efectuar el análisis de la fracción de antraceno y de 9,10-dihidroantraceno no extraída por agua bajo las condiciones experimentales descrita en la tabla 3.20. Condiciones de análisis: Fase móvil: acetonitrilo-agua 70-30 (v/v), flujo 1 cm ³ ·min ⁻¹ . Detector fluorescencia con un programa de longitudes de onda; de 0 a 11.9 min $\lambda_{\text{emisión}} = 250$, $\lambda_{\text{excitación}} = 280$; de 11.9 min a 60 min, $\lambda_{\text{emisión}} = 260$, $\lambda_{\text{excitación}} = 380$.	102
3.29	Cromatograma obtenido empleando un detector de fluorescencia durante el análisis de la cantidad de 9,10-dihidroantraceno no extraído por el agua subcrítica bajo las condiciones experimentales descritas en la tabla 3.22. Condiciones de análisis: Fase móvil: acetonitrilo-agua 70-30 (v/v), flujo 1 cm ³ ·min ⁻¹ . Longitudes de onda de detector fluorescencia $\lambda_{\text{emisión}} = 250$, $\lambda_{\text{excitación}} = 280$.	104
3.30	Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis del contenido de 9,10-dihidroantraceno en la fracción no extraída de una solución de 8,000ppm adsorbidos en dióxido de silicio después del proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas, a un tiempo de extracción de 90 minutos.	106

Figura		Página
3.31	Cromatograma obtenido al analizar la cantidad de 9,10-dihidroantraceno no extraído después de someter a extracción una muestra de Suelo_Limpio fortificada con una concentración de 8000 $\mu\text{g/g}$ del HAP, empleando diferentes volúmenes del disolvente de extracción. (a) 5.4041 g de disolvente (flujo de $0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), (b) 8.3781 g de disolvente (flujo de $0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), (c) 13.4406 g de disolvente (flujo de $0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Condiciones de análisis: Fase móvil: acetonitrilo-agua 70-30 (v/v), flujo $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Longitudes de onda de detector fluorescencia $\lambda_{\text{emisión}} = 250 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{excitación}} = 280 \text{ nm}$.	108
3.32	Cromatograma obtenido al efectuar la deserción de la materia orgánica presente (incluidos los contaminantes) en una muestra de 0.0438 g del Suelo_120,000 $\mu\text{g/g}$, empleando una mezcla acetonitrilo-agua 70-30 (v/v). Flujo de la fase móvil de deserción: $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Longitudes de onda de detector fluorescencia: $\lambda_{\text{emisión}} = 250 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{excitación}} = 280 \text{ nm}$.	109
3.33	Cromatograma obtenido al analizar la materia remanente en la columna de extracción, después de extraer una muestra del Suelo_120,000 $\mu\text{g/g}$ con agua a condiciones subcríticas, bajo las condiciones experimentales mostradas en la tabla 3.26. Condiciones de análisis: Fase móvil: acetonitrilo-agua 70-30 (v/v), flujo $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Longitudes de onda del detector fluorescencia $\lambda_{\text{emisión}} = 250 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{excitación}} = 280 \text{ nm}$.	111
A1	Diagrama de la estructura básica del condensador	125
A2	Orientación de los momentos de dipolo	126
B1	Curva de calibración del antraceno, para el análisis de extracción con agua subcrítica de compuestos hidrofóbicos presentes en matrices sólidas	131
B2	Curva de calibración del 9,10-dihidroantraceno, para el análisis de extracción con agua subcrítica de compuestos hidrofóbicos presentes en matrices sólidas	134

Prologo

Para eliminar compuestos orgánicos sólidos y semisólidos peligrosos para el ambiente se utiliza en la industria la extracción, ésta invariablemente requiere de disolventes orgánicos que en ocasiones emplea grandes volúmenes. Lo anterior resulta ser un gran problema que requiere de una solución inmediata para reducir el uso de disolventes orgánicos, que son nocivos para el medio ambiente, por ello se ha propiciado el desarrollo de procesos de extracción basados en el empleo de disolventes subcríticos y supercríticos, los cuales no son agresivos para el medio ambiente.

Con el fin de confirmar la viabilidad de llevar a cabo la extracción o separación de hidrocarburos aromáticos polinucleares mediante el empleo de disolventes subcríticos, especialmente de H₂O, en este trabajo de investigación se presentan los resultados obtenidos del diseño, construcción y prueba de un dispositivo experimental que permite evaluar la capacidad del agua a condiciones subcríticas, para extraer compuestos orgánicos hidrofóbicos adsorbidos en matrices sólidas.

En este trabajo se evaluó la eficiencia del agua a presiones de 3900 y 6900 kPa y una temperatura de 250 °C para extraer antraceno, 9,10-dihidroantraceno así como mezclas de ambos hidrocarburos aromáticos polinucleares presentes en una matriz sólida.

Los resultados obtenidos indican que se puede alcanzar una eficiencia del proceso de extracción, tanto de los compuestos puros como de sus mezclas que varían entre el 95.10 y el 99.99 % con una incertidumbre promedio de ± 1.30 %, Estos resultados son de gran importancia para desarrollar un método general que permita definir las condiciones óptimas para extraer diversos compuestos orgánicos hidrofóbicos, como los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) presentes en matrices sólidas (suelo y sedimentos) contaminadas.

RESUMEN

Los procesos de extracción en matrices sólidas de contaminantes orgánicos altamente hidrofóbicos empleando agua a condiciones subcríticas han tenido un gran auge en los últimos años.

Para eliminar compuestos orgánicos sólidos y semisólidos peligrosos para el ambiente se utiliza la extracción en la industria, ésta invariablemente requiere de disolventes orgánicos que en ocasiones emplea grandes volúmenes. Lo anterior resulta ser un gran problema que requiere de una solución inmediata para reducir el uso de disolventes orgánicos, que son nocivos para el medio ambiente, en diversos procesos de extracción ha propiciado el desarrollo de procesos de extracción basados en el empleo de disolventes subcríticos y supercríticos. La gran mayoría de estos procesos se basa en el empleo del dióxido de carbono (CO₂) como fluido supercrítico. Esto se debe en parte al hecho de que el CO₂ puede extraer, con gran eficiencia, una gran variedad de solutos no polares. Sin embargo, a pesar de ser un excelente disolvente de compuestos orgánicos no polares, el CO₂ supercrítico no es apropiado para disolver y extraer compuestos orgánicos de polaridad moderada y alta.

Con el fin de confirmar la viabilidad de llevar a cabo la extracción o separación de hidrocarburos aromáticos polinucleares mediante el empleo de disolventes subcríticos, especialmente de H₂O, en este trabajo de investigación se presentan los resultados obtenidos del diseño, construcción y prueba de un dispositivo experimental que permite evaluar la capacidad del agua a condiciones subcríticas, para extraer compuestos orgánicos hidrofóbicos adsorbidos en matrices sólidas.

Trabajos o investigaciones anteriores han demostrado que la constante dieléctrica del agua es función de la presión (P) y la temperatura (T) por lo que dicha constante y, consecuentemente la polaridad del disolvente, se pueden modificar variando las condiciones de p y t del agua, al hacer esto el agua es capaz de disolver compuestos no polares y de polaridad moderada.

Con base en los estudios reportados en la literatura se ha establecido que para la extracción de hidrocarburos la temperatura del agua varía entre 50-300 °C y la presión en

intervalos de 513–10242 kPa, en estas condiciones subcríticas la extracción es del 90–100% de recuperación. Lo cual resalta un proceso altamente eficiente.

Consecuentemente estas condiciones y resultados permitieron plantear las mejores estrategias para llevar a cabo el diseño, construcción y prueba del equipo que se desarrolló, como actividades del laboratorio propiamente dichas.

El dispositivo experimental está constituido por dos secciones: **I)** Sección de extracción y **II)** Sección de análisis y cuantificación.

Se presentan los resultados obtenidos al evaluar la capacidad del agua a presiones de 3900 y 6900 kPa y temperatura de 250 °C para extraer antraceno, 9,10-dihidroantraceno así como mezclas de ambos hidrocarburos aromáticos polinucleares presentes en una matriz de dióxido de silicio. Los resultados obtenidos son de relevancia para desarrollar un método general que permita definir las condiciones óptimas para extraer diversos compuestos orgánicos hidrofóbicos, como los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) presentes en matrices sólidas (suelo y sedimentos) contaminadas.

La eficiencia del proceso de extracción, tanto de los compuestos puros como de sus mezclas varía entre el 95.73 y el 99.99 % con una incertidumbre promedio de ± 1.30 %.

El trabajo mencionado se realizó en el Laboratorio de Termodinámica del Área de Investigación en Termofísica del Instituto Mexicano del Petróleo.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la eficiencia del agua, a presión y temperatura elevadas (condiciones subcríticas), para extraer compuestos orgánicos hidrofóbicos presentes en matrices sólidas.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Construir y probar un dispositivo experimental que permita la evaluación de la eficiencia de extracción del agua a condiciones subcríticas para antraceno y 9,10-dihidroantraceno.
- Evaluar la eficiencia de extracción de compuestos orgánicos hidrofóbicos (antraceno y 9,10-dihidroantraceno) adsorbidos en una matriz sólida, con agua a condiciones subcríticas.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Para describir el comportamiento de fases de una sustancia pura. Generalmente el comportamiento presión-volumen-temperatura (PVT) para las fases líquida y vapor de un sistema de un componente se representa sobre un diagrama tridimensional como el de la figura 1.1. Esta figura muestra esquemáticamente las superficies presión-temperatura, P-T; presión-volumen, P-V y temperatura-volumen, T-V; que representan estados de equilibrio de vapor y líquido para una sustancia pura.

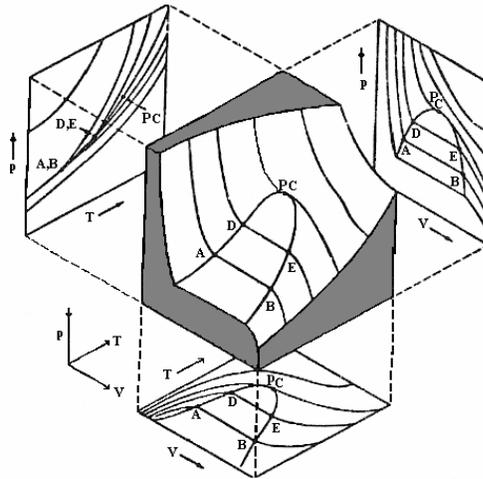


Figura 1.1. Representación esquemática del comportamiento PVT de las fases líquida y vapor de una sustancia pura. Pc representa el punto crítico gas-líquido. (Smith y Van Ness, 1996)

La curva ADCEB en la figura 1.1 es llamada la curva de coexistencia del sistema, ya que la región limitada por ésta, define las condiciones bajo las cuales las fases líquida y vapor coexisten en equilibrio. El punto Pc sobre las curvas en las diversas proyecciones mostradas, representa el punto crítico gas-líquido del sistema, que corresponde a los valores máximos de presión y temperatura a los que coexisten las fases líquida y vapor.

Por cuestiones prácticas es común que el comportamiento pVT de sustancias puras se represente por separado sobre los planos bidimensionales generales p-T, p-V ó T-V.

Si la proyección p-T de la figura 1.1 se representa sobre un plano bidimensional, se obtendrá una proyección similar a la mostrada en la figura 1.2.

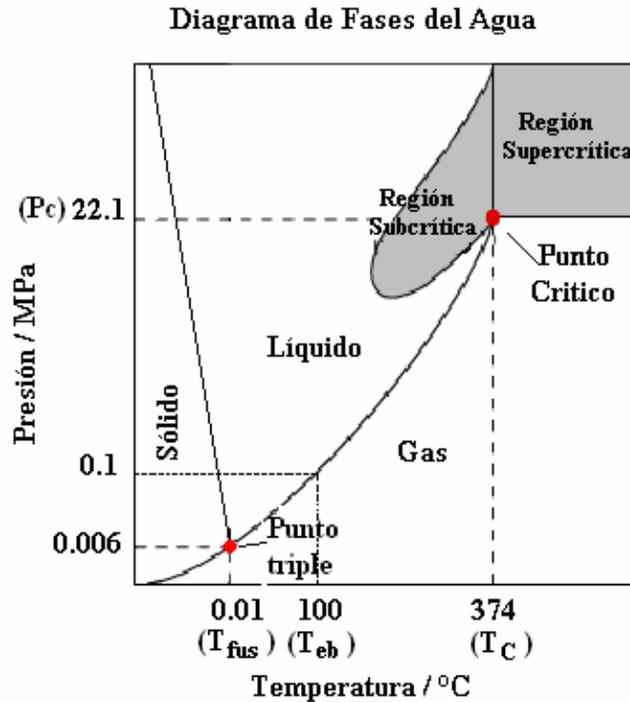


Figura 1.2. Diagrama que muestra el comportamiento de fases en el plano p-T de agua.

En el diagrama de fases presión-temperatura (P-T) del agua existe un punto triple a baja presión (0.006 MPa) y baja temperatura (0,0098 °C) donde las fases sólida, líquida y gaseosa coexisten. Las fases líquida y gaseosa existen a lo largo de la línea de vaporización y las fases líquida y sólida a lo largo de la línea de congelación, como se muestra en la Figura 1.2. Estas líneas son líneas de equilibrio entre dos fases. (<http://cipres.cec.uchile.cl/>).

Las fases sólida (no mostrada en el diagrama de la figura 1.1), agua líquida, y vapor son estables en cada una de las regiones indicadas. Las curvas continuas sobre el diagrama, representan fronteras de fase, a lo largo de las cuales se dan los equilibrios S-L, L-G y S-G. Las fases S, L y G coexisten en equilibrio en el punto triple t del sistema.

La curva de presión de vapor (L-G) termina en el punto crítico gas-líquido (indicado por las coordenadas Pc y Tc). Más allá de este punto; i.e. a $P > P_c$ y $T > T_c$, no hay equilibrio entre

el gas y el líquido, y se dice que la fase homogénea que persiste esta región, pertenece a la región supercrítica. (Smith y Van Ness, 1996).

Como se puede observar este tipo de diagramas permite comprender mejor el comportamiento del agua a presión y temperatura elevadas, esto se hace con el propósito de encontrar las condiciones óptimas para el uso de agua subcrítica como disolvente en este trabajo experimental.

1.1. Agua subcrítica y sus propiedades

Para eliminar de las matrices sólidas los compuestos orgánicos sólidos y semisólidos peligrosos para el ambiente, se utilizan dentro de la industria procesos como la extracción (en este caso extracción sólido-líquido). Desafortunadamente, este tipo de procesos requiere del empleo de grandes volúmenes de disolventes orgánicos. La necesidad actual de reducir el uso de disolventes orgánicos en diversos procesos de extracción (líquido-líquido, sólido-líquido, sólido-disolvente sub o supercrítico) ha propiciado el desarrollo de diversos procesos basados en el empleo de disolventes supercríticos. La gran mayoría de estos procesos se basa en el empleo del dióxido de carbono (CO_2) como fluido supercrítico. Esto se debe en parte al hecho de que el CO_2 no es tóxico y puede extraer, con gran eficiencia, una gran variedad de solutos no polares (Kubátová, et al., 2002). Sin embargo, a pesar de ser un excelente disolvente de compuestos orgánicos no polares, el CO_2 supercrítico no es apropiado para disolver y extraer compuestos orgánicos de polaridad moderada (Hawthorne et al., 1994).

Por otra parte el agua puede ser el disolvente mas adecuado para dicho proceso; sin embargo, generalmente no se toma en consideración como un disolvente para efectuar procesos de extracción de compuestos orgánicos hidrofóbicos presentes en matrices sólidas (por ejemplo, suelos o sedimentos contaminados) debido a que, a diferencia de disolventes como el CO_2 supercrítico, tiene una polaridad (1.85 Debyes) demasiado elevada (a temperatura y presión ambiental el agua tiene una constante dieléctrica, ϵ , de ~ 80 (Haar et al., 1984)).

Al respecto, se sabe que la constante dieléctrica del agua es función de la presión (P) y la temperatura (T) (Frank, 1970; Uematsu y Frank, 1980), por lo que dicha constante y, consecuentemente la polaridad del disolvente, se pueden modificar variando las condiciones

de P y T del agua. Así, por ejemplo, la constante dieléctrica del agua se puede disminuir dramáticamente a valores menores de 5 (valor similar al del cloruro de metileno) a condiciones supercríticas ($P > 22.1$ MPa; $T > 374$ °C), transformando de esta manera al agua en un disolvente extremadamente efectivo para extraer compuestos orgánicos hidrofóbicos. En la Figura 1.3 se presenta la variación de la constante dieléctrica del agua como función de la presión y la temperatura (Uematsu y Frank, 1980).

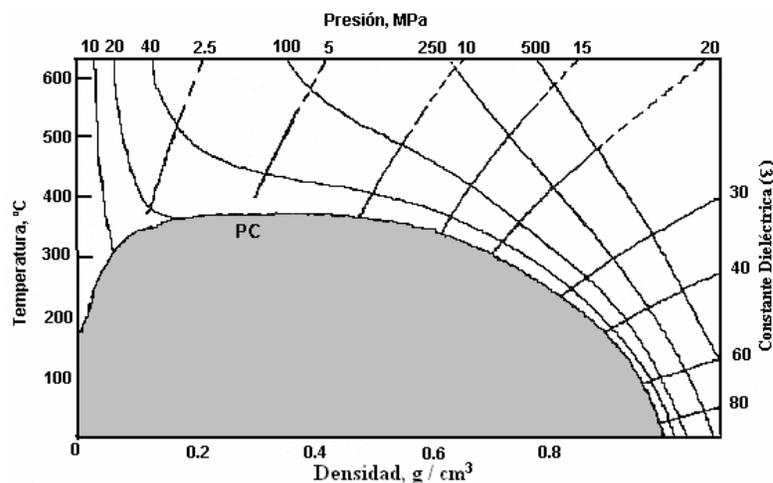


Figura 1.3. Variación de la constante dieléctrica del agua como función de la presión y la temperatura (Uematsu y Frank, 1980). P_C = punto crítico gas-líquido del agua.

Sin embargo, es importante establecer que en condiciones supercríticas el agua se transforma en un disolvente corrosivo, razón por la cual su empleo rutinario como disolvente supercrítico de extracción se reduce (Haar et al., 1984).

La constante dieléctrica del agua se puede disminuir hasta valores apreciablemente bajos sin necesidad de llegar hasta las condiciones de presión y temperatura correspondientes al punto crítico gas-líquido ($p > 22.1$ MPa; $t > 374$ °C). Por ejemplo, la constante dieléctrica del agua líquida es de aproximadamente 27 a 250 °C (presiones de 5.07 MPa a 35.46 MPa). Este valor es similar al exhibido por el etanol ($\epsilon = 24$) y el metanol ($\epsilon = 33$) (Yang et al., 1995). Bajo estas condiciones de presión y temperatura el efecto corrosivo del agua disminuye notablemente. Es importante observar que, por debajo del punto crítico gas-líquido, la constante dieléctrica tiene una menor dependencia con la presión que con la temperatura, por tanto, para mantener la constante dieléctrica en un valor dado, a una temperatura específica, es necesario únicamente aplicar la presión suficiente para mantener el agua en estado líquido (Haar et al., 1984). A diferencia del agua a condiciones subcríticas, la constante dieléctrica del

CO₂ supercrítico sólo puede variarse en un intervalo comprendido entre 1 y 1.6 (Drake y Smith, 1990).

En el diagrama P-T de la figura 1.2 se observa que la capacidad del agua a condiciones subcríticas para extraer compuestos altamente hidrofóbicos radica en el hecho de que al incrementar la temperatura de ésta, pero manteniendo la presión suficientemente alta para tener el agua en estado líquido, algunas de sus propiedades fisicoquímicas (tensión superficial, viscosidad y constante dieléctrica) se modifican de tal manera que su capacidad disolvente puede alcanzar valores similares a los exhibidos por disolventes como el acetonitrilo (3.53 Debyes) ó el metanol (2.87 Debyes) (<http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/>).

Las propiedades del agua que se modifican cuando se incrementa la temperatura y se le aplica presión para que permanezca en estado líquido son: Polaridad (1.85 Debyes constante dieléctrica), tensión superficial (70 mN/m) y viscosidad (1 Pa S). La forma en que estas propiedades varían cuando se aumenta la temperatura del agua y se aplica suficiente presión para mantenerla en estado líquido se muestran en las figuras 1.4 y 1.5 (Hawthorne, 2002).

Se puede apreciar que al modificar la presión y temperatura las propiedades fisicoquímicas del agua antes mencionadas se modifican.

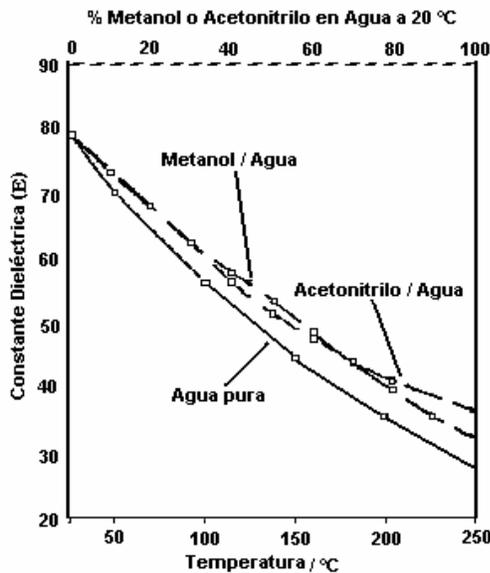


Figura 1.4. Efecto de la temperatura sobre la constante dieléctrica del agua. Se muestra con fines comparativos la variación de la constante dieléctrica de mezclas acetonitrilo-agua y metanol-agua, a 20 °C (Hawthorne, 2002).

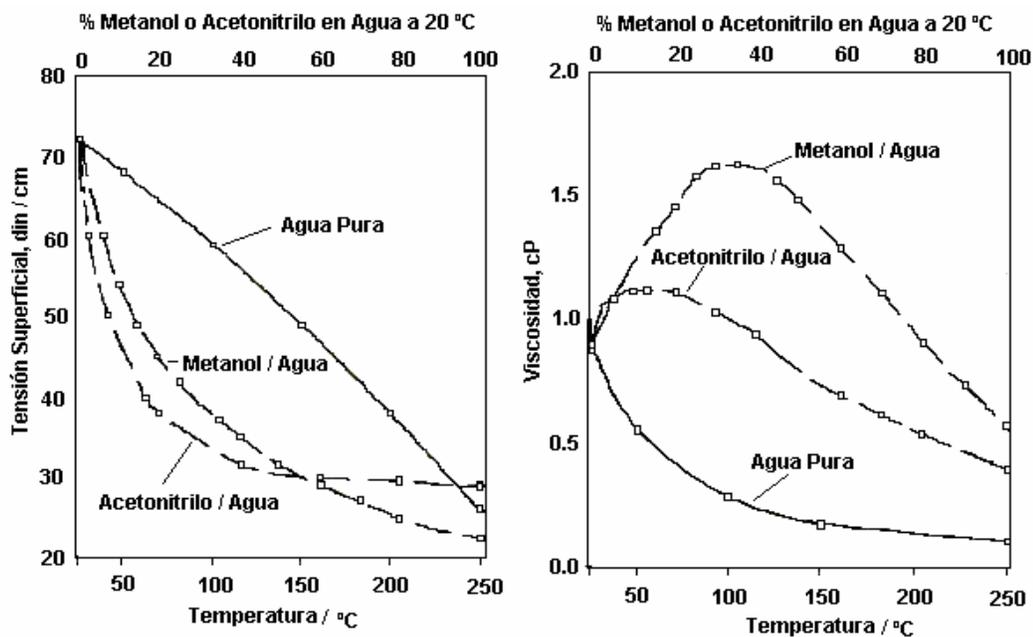


Figura 1.5. Efecto de la temperatura sobre la tensión superficial y la viscosidad del agua. Se muestra con fines comparativos la variación de la tensión superficial y de la viscosidad de mezclas acetonitrilo-agua y metanol-agua, a 20 °C (Hawthorne, 2002).

Como se observa en las figuras 1.4 y 1.5, alrededor de 250 °C los valores de constante dieléctrica, la tensión superficial y la viscosidad del agua son cercanos a los valores de dichas propiedades de disolventes puros como el acetonitrilo o el metanol, a 20 °C, este tipo de comportamiento en los diagramas permitió facilitar las condiciones de extracción con agua subcrítica, para este trabajo de investigación.

De esta manera la polaridad del agua, así como su viscosidad y tensión superficial pueden ser manipuladas y cambiadas de manera dramática a valores tales que faciliten incrementar la solubilidad de los compuestos orgánicos (Curren, 2001).

Con base con lo anteriormente expuesto, los procesos de extracción presentes en matrices sólidas, de contaminantes orgánicos altamente hidrofóbicos empleando agua a condiciones subcríticas, han tenido un gran auge en los últimos años (Hawthorne, 1998).

1.1.2 Algunas aplicaciones de la extracción con agua, a condiciones subcríticas.

En la tabla 1.1 se presentan algunas aplicaciones del agua, a condiciones subcríticas, reportadas en la literatura técnica especializada.

En la tabla 1.2 se muestran algunos ejemplos del uso de otros disolventes diferentes al agua, empleados también bajo condiciones de presión y temperatura elevadas, en diversas aplicaciones.

Como puede observarse, a partir de la información presentada en las dos tablas antes mencionadas, el uso de disolventes a condiciones de presión y temperatura elevadas, para diversos fines, dentro de diversos procesos tiene un gran auge.

En la tabla 1.1 se presentan diversos ejemplos de la extracción de algunos compuestos con agua a condiciones subcríticas, así como las condiciones, el tipo de matriz de donde se extraen, el tiempo de extracción, la concentración de dichos compuestos y las condiciones a las cuales se debe trabajar para extraer estos compuestos orgánicos hidrofóbicos. Este tipo de información fue muy útil para la realización de este trabajo experimental ya que con base en ella se seleccionaron las condiciones de trabajo empleadas.

En la tabla 1.2 se muestra la extracción de compuestos hidrofóbicos con diferentes disolventes a condiciones subcríticas. Este tipo de información se recopiló con la finalidad de conocer los disolventes más comúnmente empleados en la extracción subcrítica.

La de información presentada en las tablas 1.1 y 1.2 fue muy importante para poder definir las condiciones y el tipo de compuestos a extraer. Cabe mencionar que debido a esta información fue posible conocer que se podían extraer compuestos hidrofóbicos presentes en matrices sólidas (suelos y sedimentos) contaminadas.

1.2. Hidrocarburos aromáticos polinucleares

Cuando se estudian las reacciones de algunos compuestos insaturados, cuyo ejemplo más típico es el benceno y sus derivados, se observan características marcadamente distintas de las de los compuestos alifáticos, por lo que se agrupan en una nueva serie llamada *aromática*, término que, en un principio, proviene del hecho de que muchos compuestos de esta serie tienen olores intensos y casi siempre agradables. (www.juntadeandalucia.es/averres/recursos)

El hidrocarburo aromático más sencillo es el benceno, que constituye, además, el compuesto fundamental de toda la serie aromática. La estructura molecular del benceno ha sido estudiada exhaustivamente por numerosos métodos tanto químicos como físicos. El benceno (y los demás anillos aromáticos) no puede representarse por una sola fórmula, sino por varias llamadas *estructuras resonantes* o *mesómeras* cuya superposición imaginaria es capaz de dar cuenta de las propiedades características del benceno.

Las propiedades del benceno son: olor característico, insoluble en el agua, pero soluble en alcohol, el caucho, etc. Disuelve el yodo, el fósforo, el azufre, el alcanfor, las sustancias grasas, el caucho, etc. Es menos denso que el agua, hierve a 80 °C. La sustitución aromática puede seguir tres mecanismos; electrofílico, nucleofílico y de radicales libres. Las reacciones de sustitución aromáticas más corrientes son las originadas por reactivos electrofílicos. Su capacidad para actuar como un donador de electrones se debe a la polarización del núcleo bencénico. Las reacciones típicas del benceno son las de sustitución. Los agentes de sustitución más frecuentemente utilizados son el cloro, bromo, ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrado y caliente (Alcántara, 1992 y Sosa, 1999).

Los hidrocarburos aromáticos más sencillos pueden considerarse como derivados del benceno, por sustitución de uno o varios átomos de hidrógeno por radicales hidrocarbonados, bien sean saturados, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, etc., o no saturados, como etenilo o vinilo, etinilo, etc. Existen, además, muchos otros hidrocarburos aromáticos con varios anillos, llamados, por esto, *polinucleares* o *policíclicos*, como por ejemplo el *naftaleno*, *antraceno*, *fenantreno*, etcétera, y todos sus derivados por sustitución de átomos de hidrógeno por radicales hidrocarbonados.

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) son un grupo de más de 100 sustancias químicas diferentes que se forman durante la combustión incompleta del carbón, petróleo, gasolina, basura y otras sustancias orgánicas como tabaco y carne preparada en la parrilla, algunos de los HAPs son manufacturados. Estos HAPs generalmente son sólidos incoloros, blancos o amarillo-verde pálido, y se encuentran regularmente como una mezcla de dos o más de estos compuestos, tal como el hollín, también a temperatura ambiente se presentan en forma de gases, líquidos o sólidos. (Boehm et al., 2002)

La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, de los Estados Unidos (ATSDR), establece que los hidrocarburos aromáticos polinucleares o HAPs son una clase importante de contaminantes que persisten en suelos, sedimentos y material particulado suspendido en el aire, y sus consecuencias en el ambiente son nocivas, ya que tienen propiedades tóxicas, mutagénicas o cancerígenas (ATSDR, 1995).

Debido a su persistencia en el ambiente y a su toxicidad, se están desarrollando nuevas investigaciones para eliminarlos de matrices sólidas (suelos y sedimentos) contaminados con estos compuestos, ya que son removidos de los sitios contaminados principalmente por la degradación microbiana. Se han encontrado bacterias, algas y hongos capaces de metabolizar HAPs (Steciow, 1999). Los HAPS también son susceptibles de experimentar procesos tales como la volatilización, la fotoxidación, oxidación química, bioacumulación, adsorción y adhesión a matrices sólidas como los suelos y sedimentos.

Los HAPs con 4 ó 5 anillos de benceno son más resistentes a la biodegradación que aquellos constituidos por 2 ó 3 anillos. Debido a esto, así como a su marcado efecto cancerígeno y a su liposolubilidad estos compuestos representan un riesgo para la salud humana y para el equilibrio ecológico. (Boehm, et.al, 2002).

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares se pueden incorporar a los diversos compartimientos ambientales a través de los siguientes procesos (ATSDR, 1995):

- ❖ Los HAPs se incorporan al aire principalmente como resultado de emisiones volcánicas, incendios forestales, combustión de material orgánico y de combustibles fósiles.
- ❖ Los HAPs pueden encontrarse en el aire adheridos a partículas de polvo.
- ❖ Ciertos HAPs pueden evaporarse al aire fácilmente del suelo o de aguas superficiales.

- ❖ Los HAPs pasan al agua a través de desechos de plantas industriales y de plantas de tratamiento de aguas residuales.
- ❖ La mayoría de los HAPs no se disuelven fácilmente en agua ya que son compuestos hidrofóbicos.
- ❖ En el suelo, los HAPs se adhieren firmemente a partículas; ciertos HAPs se movilizan a través del suelo y contaminan el agua subterránea.

Algunos de los factores que propician que los seres humanos estén expuestos a los hidrocarburos aromáticos policíclicos o polinucleares (ATSDR, 1995) son:

- ❖ Respirando aire contaminado generado en plantas de producción de coque, alquitrán y asfalto; plantas donde se ahuman productos, así como en basureros que queman la basura.
- ❖ Respirando aire con HAPs del humo de cigarrillos, humo de madera, emisiones del tubo de escape de automóviles, caminos de asfalto, o humo de la combustión de productos agrícolas.
- ❖ A través del contacto con aire, agua o tierra cerca de sitios de residuos peligrosos.
- ❖ Comiendo carnes preparadas en la parrilla o que se han quemado; comiendo cereales, harina, pan, hortalizas, frutas, o carnes contaminadas; o comiendo alimentos procesados o en escabeche.
- ❖ Tomando leche de vaca o agua contaminadas.

Estudios en animales también han demostrado que los HAPs pueden producir efectos nocivos a la piel, fluidos corporales, y a la poca habilidad para combatir infecciones después de exposiciones ya sea de corta o larga duración. (ATSDR, 1995)

Ciertas personas que han respirado o tocado mezclas de HAPs y otros compuestos químicos por largo tiempo han contraído cáncer. Algunos HAPs han producido cáncer en animales de laboratorio que respiraron aire con HAPs (cáncer al pulmón), comieron alimentos con HAPs (cáncer al estómago), o que se les aplicó HAPs en la piel (cáncer a la piel) (ATSDR, 1995).

En el organismo, los HAPs son transformados en compuestos químicos que pueden unirse a sustancias dentro del organismo. Hay exámenes especiales que pueden detectar HAPs unidos

a estas sustancias en tejidos corporales o en la sangre. Sin embargo, estos exámenes no pueden indicar si sufrirá efectos nocivos o a cuanto se expuso o la fuente de la exposición. Estos exámenes generalmente no están disponibles en el consultorio de médico general ya que requieren equipo especial para llevarse a cabo (ATSDR, 1995).

El gobierno de los Estados Unidos ha hecho las siguientes recomendaciones para proteger la salud pública. La Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite de 0.2 miligramos de HAPs por metro cúbico de aire (0.2 mg/m³). El Límite de Exposición Permisible (PEL) establecido por OSHA para vapor de aceite mineral que contenga HAPs es 5 mg/m³ promediado durante un período de exposición de 8 horas (<http://www.atsdr.cdc.gov/es/>). Este límite se debe a lo peligrosos que son este tipo de compuestos, y al riesgo que representan para la salud humana a nivel mundial y el medio ambiente.

La información antes presentada fue relevante para este trabajo de investigación ya que con base en ella se evidencia que los HAPs, representan un riesgo para el medio ambiente y la salud de la población. Es importante resaltar que en este trabajo se pretende extraer compuestos hidrofóbicos en este caso en particular HAPs, y para ello es necesario conocer qué son los HAPs, de donde se obtienen, que riesgos representan al medio ambiente y al ser humano, ya que con este tipo de información busca dar una solución a la problemática de los HAPs en matrices sólidas contaminadas.

1.3 Propiedades físicas y químicas del antraceno y 9,10-dihidroantraceno

Tabla 1.3 Propiedades físicas y químicas del antraceno

Numero de registro CAS	120-12-7	ΔS_{fus}	207.15 J / mol K
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₀	$\Delta_f H^\circ_{\text{sol en agua}}$	125.5 ± 5.6 kJ / mol
Masa molecular	178.24 g / mol	Temperatura de fusión	216 °C
Densidad	1.283 g / cm ³	Temperatura de ebullición	340 °C
Solubilidad en agua	0.0075 mg / L	color	Blanco
Viscosidad	-----	Cp a 25 °C	210.50 J / mol •K

Tabla 1.4 Propiedades físicas y químicas del 9,10-dihidroantraceno

Numero de registro CAS	613-31-0	ΔS_{fus}	218.97 J / mol K
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₂	$\Delta_c H^\circ_{\text{sol en agua}}$	-7290.5 ± 1.2 kJ / mol
Masa molecular	180.25 g / mol	Temperatura de fusión	107 °C
Densidad	0.898 g / cm ³	Temperatura de ebullición	312 °C
Solubilidad en agua	-----	color	Amarillo pálido
Viscosidad	-----	Cp a 25 °C	219.06 J / mol •K

Las propiedades mostradas en las tablas 1.3 y 1.4 son datos reportados en la literatura (NIST, 2005, Chirico; et al., 1987)

1.4 Comportamiento de las regiones UV-Visible y fluorescencia para el estudio de antraceno y 9,10-dihidroantraceno.

Para este trabajo de investigación se requiere del análisis espectrofotométrico de los HAPs estudiados, el cual se efectuó empleando un detector en la región ultravioleta-visible (UV-visible) con arreglo de diodos y un detector de fluorescencia. Una descripción de las ventajas de emplear estos sistemas de detección se da a continuación.

Una diferencia obvia entre ciertos compuestos es su color. Así, la quinona es amarilla; la clorofila es verde; los derivados de aldehidos y de cetonas se extienden en color de amarillo brillante al rojo profundo, dependiendo de la conjugación del enlace doble. El ojo humano funciona como un espectrómetro que analiza la luz reflejada de la superficie de un sólido que pasa a través de un líquido. Aunque vemos luz del sol (o la luz blanca) como uniforme u homogéneo en color, se compone realmente en una amplia gama de las longitudes de onda de la radiación en las porciones (IR) del ultravioleta (UV).

La radiación electromagnética tal como luz visible, se trata comúnmente como fenómeno de la onda, caracterizado por una longitud de onda. La longitud de onda se define como la distancia entre picos adyacentes, y se puede señalar en nanómetros (10⁻⁹ metros). Las longitudes de onda visibles cubren una gama de aproximadamente 400 a 800 nm. La longitud de onda visible más larga es roja y el más corto es violeta.

Para entender porqué se colorean algunos compuestos y otros no, y determinar la relación de la conjugación al color, se debe de hacer medidas exactas de la absorción en diversas longitudes de onda y acercarse a la parte visible del espectro. Los espectrómetros ópticos comerciales permiten que los experimentos se conduzcan con facilidad y se examinen las porciones ultravioleta y visible cercanas del espectro.

La región visible del espectro abarca energías del fotón de 36 a 72 kcal / mol, y la región ultravioleta a 200 nm, prolonga esta gama de energía a 143 kcal / mol. La radiación ultravioleta que tiene longitudes de onda menos de 200 nm es difícil de dirigir, y se utiliza raramente como herramienta rutinaria para el análisis estructural. Las energías mencionadas son suficientes para promover o excitar un electrón molecular a un orbital de una energía más alta. Por lo tanto, la espectroscopia de absorción realizada en esta región también es llamada "espectroscopia electrónica". Esta clase de excitación electrónica puede ocurrir en moléculas orgánicas como las estudiadas en este trabajo.

Entonces cuando en este caso el hidrocarburo se exponen a la luz que tiene una energía que empareje una transición electrónica posible dentro de dicha molécula (hidrocarburo), algo de la energía será absorbida, así como el electrón que se promueve de molecular a un orbital de una energía más alta. Dicho de otra manera Un espectrómetro óptico registra las longitudes de onda a las cuales la absorción ocurre, junto con el grado de absorción en cada longitud de onda, y el espectro que resulta entonces se presenta como un gráfico de la absorbancia (UA) contra longitud de onda (λ).

Otro aspecto importante es la conjugación de dobles enlaces ya que estos son los que cambian el máximo de la absorción a longitudes de onda.

El aspecto de varios hombros de absorción para un doble enlace dado es común para los sistemas altamente conjugados. Esta estructura refleja no solamente las diversas conformaciones que tales sistemas pueden asumir, sino también las transiciones electrónicas entre los diversos niveles de energía posibles para cada estado electrónico.

Para entender porqué la conjugación causa cambios en los máximos de la absorción, necesitamos mirar los niveles de energía relativos de los enlaces pi-orbitales. Cuando se conjugan dos enlaces dobles, los cuatro orbitales p-atómicos se combinan para generar cuatro orbitales pi-moleculares.

Como ejemplo de lo anterior, el benceno exhibe la absorción muy fuerte cerca de 180 nm, una absorción más débil en 200 nm y un grupo de señales mucho más débiles en 254 nm. Sin embargo la conjugación que tiene la naftalina, antraceno y tetraceno causan los cambios de estas señales de absorción, como se muestra en la figura 1.6 abajo. Debido a estos dobles enlaces, para el antraceno y el tetraceno la absorción más fuerte que ha experimentado un mayor cambio es entre 254-300 nm.

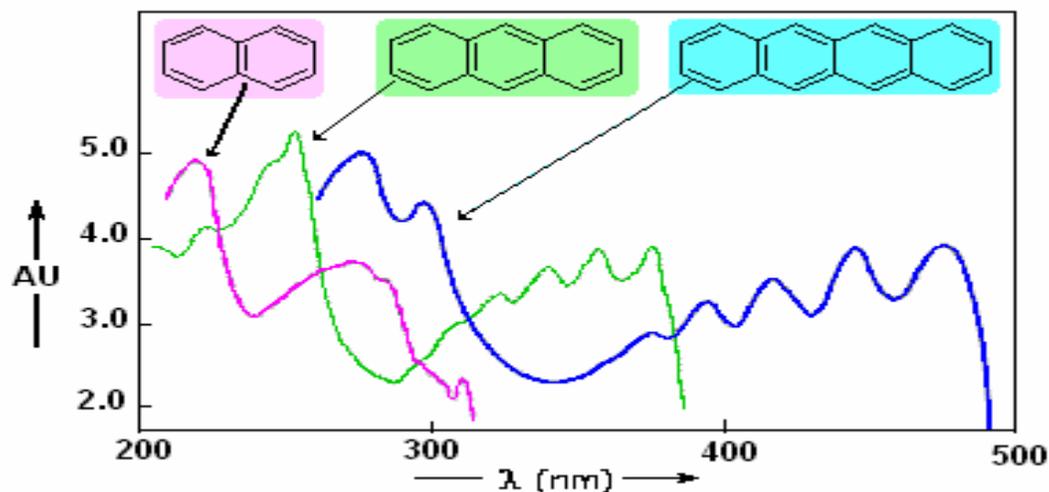


Figura 1.6. Señal espectrofotométrica de las señales de absorción de naftalina, antraceno y tetraceno respectivamente.

1.4.1 Empleo del detector UV-visible con arreglo de diodos.

El detector UV-Visible detecta 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-Visible proporciona información espectral relativa a cada pico detectado durante la separación por medio del método de cromatografía de alta resolución (HPLC).

La respuesta generada por el detector de arreglo de diodos durante el análisis de los diversos compuestos estudiados, fue como la mostrada en la figura 1.7.

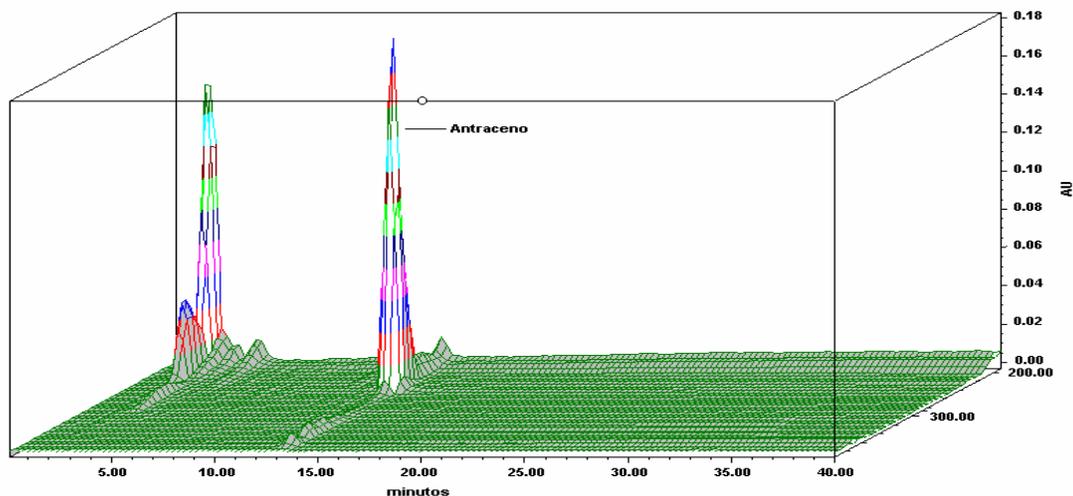


Figura 1.7. Señal espectrofotométrica obtenida durante el análisis de una disolución de antraceno, en acetonitrilo, empleando el detector UV con arreglo de diodos.

Como se observa en esta figura, además del cromatograma típico en el que se representa la intensidad de la señal del detector como función del tiempo de retención (t_r), el detector UV-Arreglo de Diodos 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]). Asimismo, 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 1.1 se presenta de manera más desglosada en la figura 1.8.

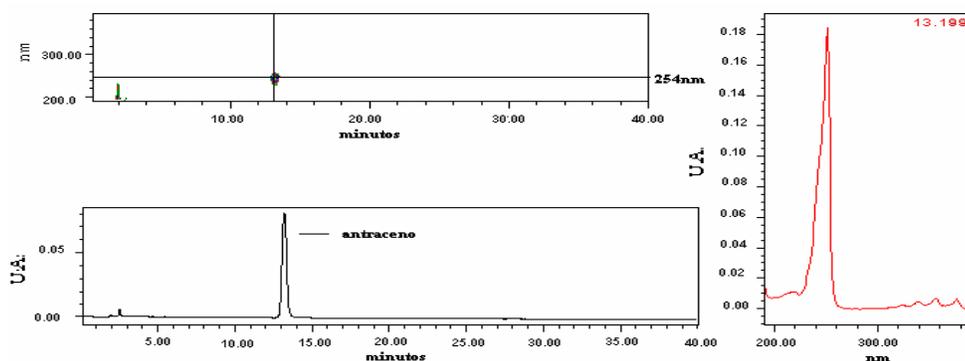


Figura 1.8. Señal espectrofotométrica obtenida durante el análisis de una disolución de antraceno, en acetonitrilo, empleando el detector UV con arreglo de diodos.

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 $t_r = 13.199$ 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 1.9.

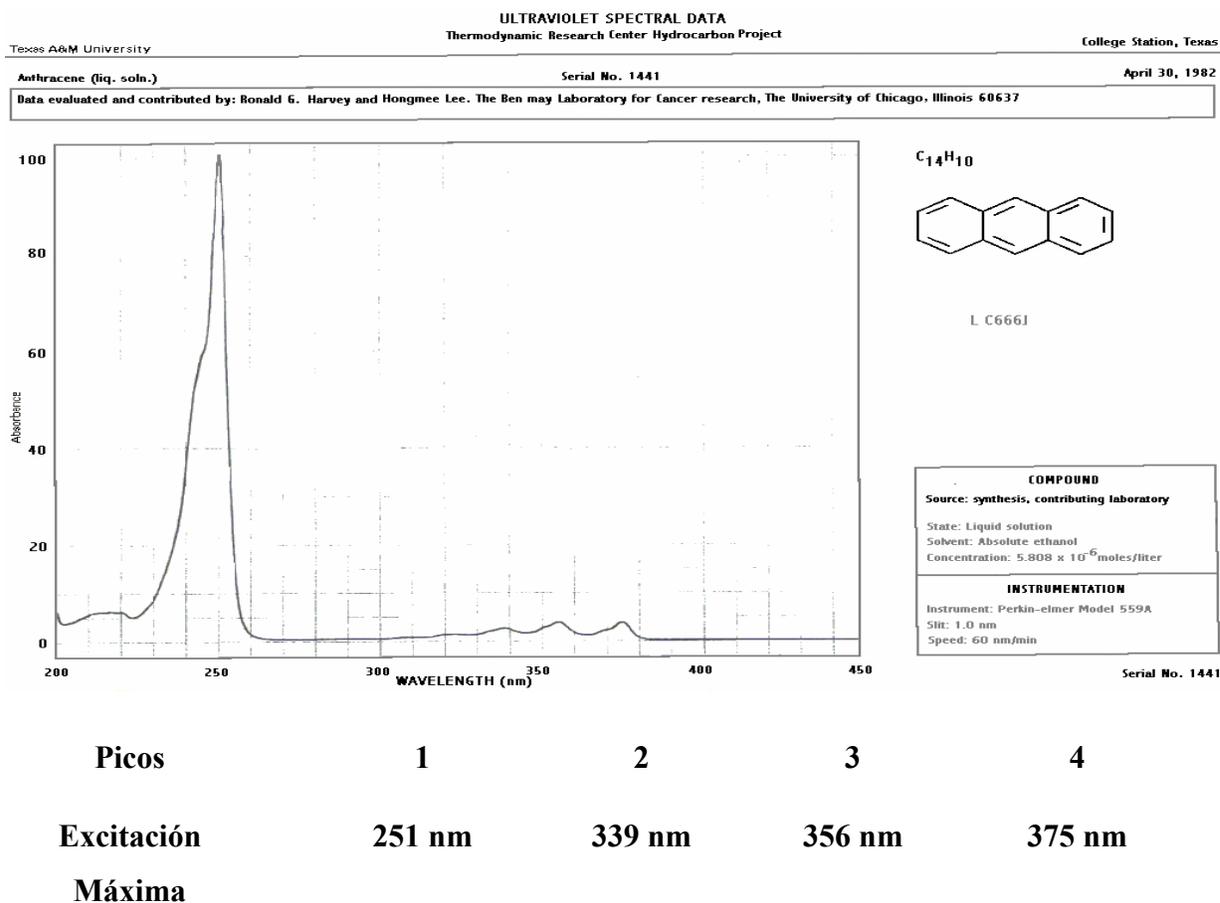


Figura 1.9. Espectro ultravioleta del antraceno (Beach, 1982; Jinno, 2005).

En la superficie t_r vs. λ (en la figura 1.7 y en la ventana superior izquierda de la figura 1.8) 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.

El espectro UV de cada compuesto analizado también sirve para seleccionar la longitud de onda más apropiada para alcanzar una mayor sensibilidad en la detección 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. Todo esto tiene una repercusión directa en la cuantificación del hidrocarburo, ya que es la base de la calibración cromatográfica.

Adicionalmente, el sistema de análisis de los resultados obtenidos con el detector UV-Arreglo de Diodos 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.

De esta manera, el detector UV-Arreglo de Diodos, 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.

1.4.2 Empleo del detector de fluorescencia.

El detector de fluorescencia permite incrementar la sensibilidad y la selectividad durante el análisis de los HAPs considerados. La figura 1.10 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 exhibe 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}), 254 y 400 nm, respectivamente; debido a que a estas condiciones se presentan los máximos de cada uno de los espectros considerados. El espectro obtenido en este trabajo al analizar la disolución de antraceno empleando los valores de λ_{ex} y λ_{em} antes mencionados se presenta en la figura 1.11. Como se puede observar, el espectro 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.

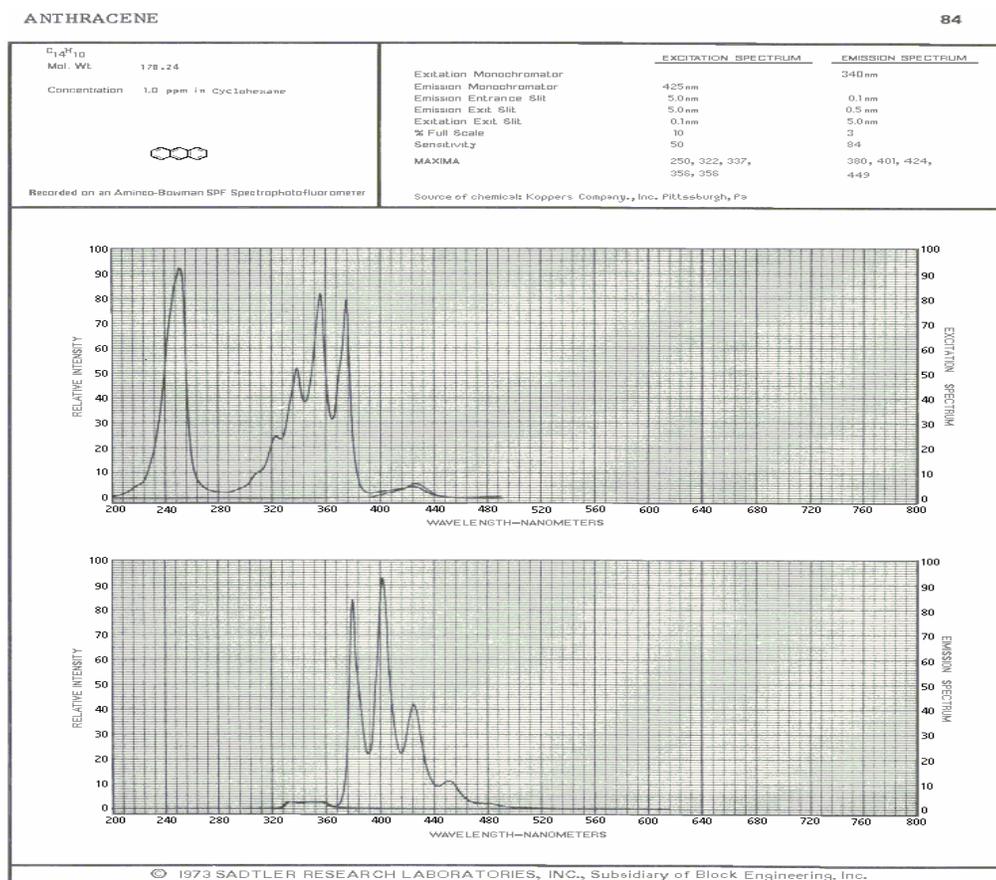


Figura 1.10. Espectros de fluorescencia del antraceno (Sadtler, 1973).

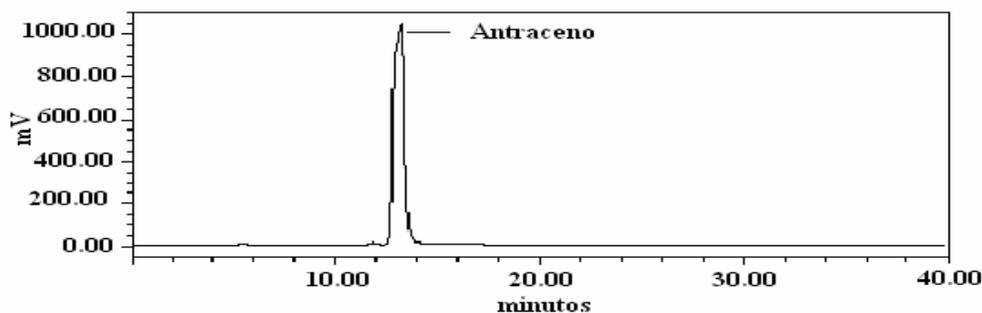


Figura 1.11. Señal espectrofotométrica obtenida durante el análisis de una disolución de antraceno, en acetonitrilo, empleando el detector de fluorescencia.

Para el 9,10-dihidroantraceno los espectros de UV-Visible y Fluorescencia no se encuentran reportados en la literatura debido a que este compuesto no ha sido estudiado. Por ello se realizó un experimento similar al mostrado en las figuras 1.1 y 1.2, con lo cual se llegó a la conclusión de utilizar una longitud de onda de 195 nm ya que a esta longitud de onda es donde ocurre la mayor absorción para este compuesto, los resultados se muestran en las figuras 1.12 y 1.13.

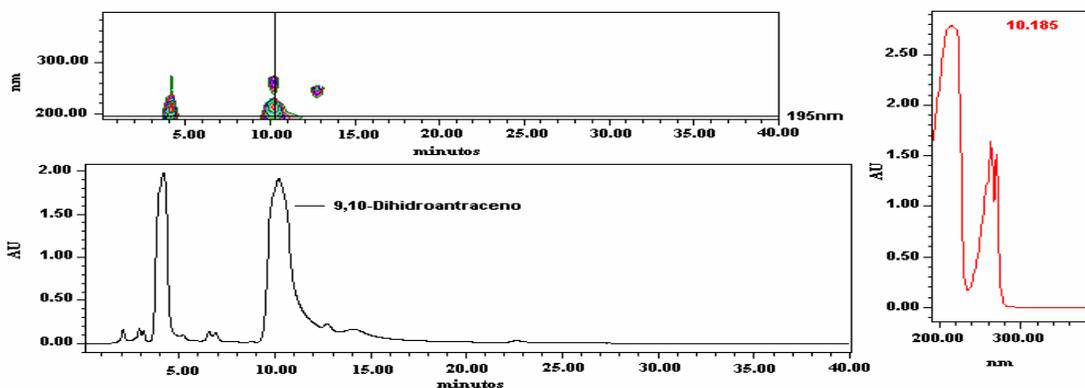


Figura 1.12. Señal espectrofotométrica obtenida durante el análisis de una disolución de 9,10-dihidroantraceno, en acetonitrilo, empleando el detector UV con arreglo de diodos.

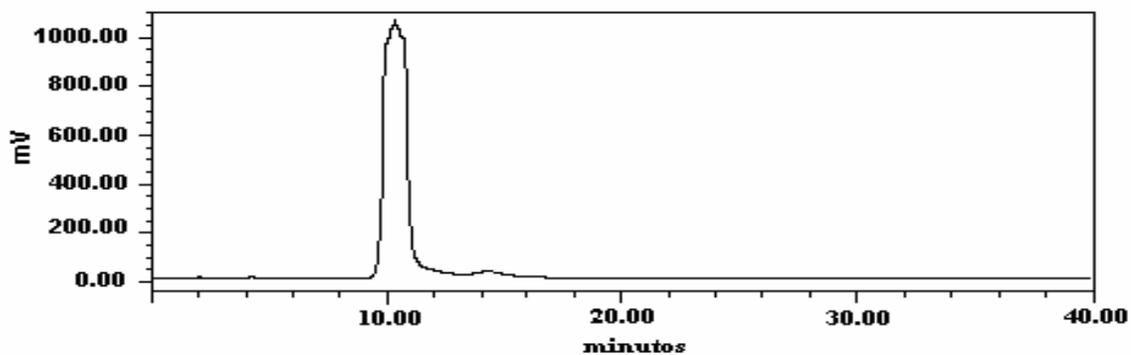


Figura 1.13. Señal espectrofotométrica obtenida durante el análisis de una disolución de 9,10-dihidroantraceno, en acetonitrilo, empleando el detector de fluorescencia.

1.5 Variables experimentales

Es muy importante el conocer y controlar las variables que tienen un efecto directo sobre los resultados de este trabajo, dichas variables son presión, temperatura, flujo, tiempo y longitud de onda.

Presión y temperatura: es importante controlar la presión y temperatura, ya que éstas permiten, como ya se ha mencionado, el cambio de algunas propiedades del agua, con ello se

asegura que el agua se encuentre a condiciones subcríticas lo que permite solubilizar los compuestos hidrofóbicos estudiados. Es importante mencionar que conforme se aumenta la temperatura y presión el agua se vuelve corrosiva, además que el gasto energético y el empleo de equipos para aumentar estas variables es costoso, por ello dichas variables en este estudio se controlaron a (3900 kPa y 250 °C).

Flujo: este es otro parámetro importante a controlar, ya que para la realización de este estudio se consideró un flujo de $0.2 \text{ cm}^3 / \text{min}$ y esto se debe a que a menor cantidad de flujo la desorción del compuesto es mejor debido a que el disolvente tiene mayor tiempo de contacto con la matriz contaminada.

Tiempo: es otra variable importante ya que ésta permite cambiar la cantidad de disolvente empleado, en otras palabras es importante conocer el menor tiempo de extracción para a su vez emplear la menor cantidad posible de disolvente.

Longitud de onda: esta variable permite que se logre una excelente señal cromatográfica, la cual a su vez nos permite conocer las cuentas de área de dicha señal cromatográfica y con ello conocer la concentración del hidrocarburo de interés.

Cuentas de área: es una forma de cuantificar el tamaño y concentración de las señales cromatográficas en este caso del hidrocarburo de interés, para conocer la concentración se requiere de una curva de calibración (en el capítulo 3 se describen las curvas de calibración) y por medio de esta se conoce la concentración del hidrocarburo y a su vez que cantidad de cuentas de área le corresponde.

1.6 Contaminación en México

Como consecuencia de varios siglos de actividad minera en México y posteriormente, debido a la industria de la petroquímica y de refinación del petróleo, se han producido cantidades muy grandes, y muy difíciles de cuantificar de residuos peligrosos, así como accidentes durante el almacenamiento, transporte o trasvase de sustancias (fugas, derrames, incendios, etc.) y la disposición clandestina e incontrolada de residuos, contribuyen en gran medida a la contaminación de suelos (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2002). El número de sitios contaminados, asciende a varios miles de lugares

cuyo riesgo potencial es desconocido. Datos publicados registraron que la superficie de suelo degradado por causas de contaminación en 1999 fue de 25,967 km² (Instituto Nacional de Geografía, Estadística e Informática (INEGI, 2000).

Todos los eventos en los que se encuentran involucradas sustancias que implican algún riesgo para el ambiente o la población y que puedan generar la contaminación de suelos y cuerpos de agua, son conocidos como emergencias ambientales. De acuerdo con estadísticas de la Procuraduría Federal de Protección del Ambiente (PROFEPA), cada año se presentan en México un promedio de 550 emergencias ambientales asociadas con materiales y residuos peligrosos. Dentro de los compuestos peligrosos más comunes involucrados en emergencias ambientales, se encuentran el petróleo y sus derivados (gasolinas, combustóleo, diesel), agroquímicos, gas LP y natural, entre otros.

Dentro de los contaminantes que se consideran prioritarios en México debido a su alta toxicidad y a su persistencia en el ambiente, se encuentran indicados en la tabla 1.5.

Los compuestos como los Bifenilos Policlorados (BPC) se han almacenado en tambos, los cuales en muchas ocasiones han sido dispuestos clandestinamente; por su parte, los hidrocarburos aromáticos polinucleares se encuentran como componentes de los hidrocarburos totales del petróleo (HTP).

Tabla 1.5. Contaminantes prioritarios en México (PROFEPA, 2003)

Dioxinas	Furanos
Hexaclorobenceno	Bifenilos policlorados (BPC)
Plaguicidas organoclorados	Mercurio
Plomo	Hidrocarburos aromáticos polinucleares
Compuestos tóxicos atmosféricos	cromo

La industria petroquímica en México se ha desarrollado aceleradamente, generando diversos recursos económicos. Sin embargo, su expansión y desarrollo también ha dado origen a grandes problemas ambientales, con graves repercusiones a la salud de la población y al equilibrio ecológico de los ecosistemas (Profepa, 2003). Entre las causas que han generado este deterioro ambiental, se encuentran la contaminación de cuerpos de agua y matrices sólidas a lo largo de todo el país, así como los derrames de petróleo, diesel gasolinas y el desechar clandestinamente este tipo de compuestos nocivos para el medio ambiente.

Con respecto a los derrames y fugas de hidrocarburos, PEMEX reporta que durante el año 2001 hubo un total 8,031 toneladas de hidrocarburos (crudo, diesel y gasolina) derramados en su mayoría en tierra, en los cuatro sectores de ductos del país (PEMEX, 2003).

Esta última cifra es importante, ya que de esta manera puede estimarse la magnitud de la contaminación en los sitios cercanos a los derrames. Uno de los estados con mayor incidencia de sitios contaminados por actividades petroleras es Veracruz. De acuerdo con la información de PEMEX dos de los lugares más contaminados por hidrocarburos a nivel nacional son la refinería Lázaro Cárdenas y el pantano de Santa Alejandrina, ambos ubicados en el sureste del país.

Resulta evidente que en nuestro país ocurren derrames y fugas de crudo, diesel y gasolina, los cuales en su mayoría ocurren en tierra, este es uno de los principales motivos por lo cual se decidió a realizar este trabajo de investigación, el cual pretende dar solución a este tipo de problemas por medio de la extracción con agua a condiciones subcríticas.

1.7 Tecnologías de remediación

El término tecnología de remediación implica cualquier operación unitaria o serie de operaciones unitarias que altera la composición de una sustancia peligrosa o contaminante a través de acciones químicas, físicas o biológicas de manera que reduzcan la toxicidad, movilidad o volumen del material contaminado (EPA, 2003).

Son tres las estrategias básicas de remediación que pueden usarse ya sean separadas o en conjunto, con el propósito de remediar el sitio contaminado. Estas se muestran en la tabla 1.6.

Tabla 1.6. Estrategias básicas de remediación (Van Deuren et al., 1997).

Destrucción o modificación de los contaminantes. Este tipo de tecnologías busca alterar la estructura química del contaminante.
Extracción o separación. Los contaminantes se extraen y/o separan del medio contaminado, aprovechando sus propiedades físicas o químicas (Volatilización, solubilidad, tratamiento químico, etc.)
Aislamiento o inmovilización del contaminante. Los contaminantes son estabilizados, solidificados o contenidos con el uso de métodos físicos o químicos.

En general se distinguen dos tipos de tecnologías:

- ❖ In situ. Son las aplicaciones en las que la matriz sólida (suelo o sedimentos) contaminada es tratada, o bien, los contaminantes son removidos de la matriz sólida contaminada, sin necesidad de excavar el sitio. Es decir, se realizan en el mismo sitio donde se encuentra la contaminación.
- ❖ Ex situ. La realización de este tipo de tecnologías, requiere de excavación, o cualquier otro proceso para remover la matriz sólida (suelo o sedimentos) contaminada antes de su tratamiento que puede realizarse en el mismo sitio ó fuera de el.

Tipo de tratamiento. Esta clasificación se basa en el principio de la tecnología de remediación y se divide en tres tipos:

- ❖ Tratamientos biológicos (biorremediación). Utiliza las actividades metabólicas de ciertos organismos (plantas, hongos, bacterias) para degradar (destrucción), transformar o remover los contaminantes a productos metabólicos inocuos.
- ❖ Tratamientos fisicoquímicos. Este tipo de tratamientos, utiliza las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación.
- ❖ Tratamientos térmicos. Utilizan calor para incrementar la volatilización (separación), quemar, descomponer o fundir (inmovilización) los contaminantes de la matriz sólida (suelo o sedimentos).

En la tabla 1.7 se muestran las principales ventajas y desventajas del uso o aplicación de estos métodos.

Tabla 1.7. Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación, clasificadas de acuerdo con el tipo de tratamiento (Van Deuren et al., 1997).

Tipo de tratamiento	Ventajas	Desventajas
Biológicos	<ul style="list-style-type: none"> -Son efectivos en cuanto a costos -Son tecnologías mas benéficas para el medio ambiente -Los contaminantes son generalmente destruidos -Se requiere un mínimo o ningún tratamiento posterior 	<ul style="list-style-type: none"> -Requieren mayores tiempos de tratamiento -Es necesario verificar la toxicidad de intermediarios y/o productos -No pueden emplearse si el tipo de suelo no favorece el crecimiento microbiano
Físicoquímicos	<ul style="list-style-type: none"> -Son efectivos en cuanto a costos -Pueden realizarse en períodos cortos -El equipo es accesible y no se necesita de mucha energía o ingeniería 	<ul style="list-style-type: none"> -Los recursos generados por técnicas de separación, deben tratarse o disponerse: aumento en costos y necesidad de permisos -Los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes: necesidad de sistemas de recuperación
Térmicos	Son efectivas	-es el grupo de tratamientos más costoso

Con base en la información antes mencionada es evidente que es de gran importancia y trascendencia contar con procesos o tecnologías que permitan que una vez que compuestos altamente tóxicos, como los hidrocarburos aromáticos polinucleares, se han liberado e incorporado en los diferentes compartimientos ambientales, puedan ser eliminados de dichos compartimientos.

Tomando en consideración las propiedades antes descritas del agua a condiciones subcríticas (Sección 1.1), en este estudio se efectuó la construcción y prueba de un dispositivo experimental para evaluar la capacidad del agua a condiciones subcríticas, para extraer contaminantes orgánicos altamente hidrofóbicos y potencialmente tóxicos, presentes en matrices sólidas.

CAPÍTULO 2

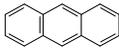
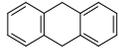
MÉTODO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el método experimental desarrollado en este trabajo de investigación. La necesidad de encontrar nuevas alternativas en la extracción de contaminantes orgánicos presentes en matrices sólidas conduce a buscar y aplicar novedosas técnicas que permitan reducir el tiempo de extracción, aumentar su eficiencia y no dañar el medio ambiente. Una de estas técnicas es la extracción empleando agua a condiciones subcríticas. Para aplicar dicha técnica en este trabajo de investigación se realizó una exhaustiva búsqueda bibliográfica con el propósito de optimizar el diseño y la aplicación de la técnica.

2.1. Materiales y reactivos

El antraceno y el 9,10-dihidroantraceno empleados en este trabajo fueron obtenidos de Chem. Service (West Chester, PA). Su pureza y estructura química de estos compuestos se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Estructura química y pureza de los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) estudiados en este trabajo.

HAP	Estructura química	Pureza / %
Antraceno		98.1
9,10-Dihidroantraceno		99.0

Debido a la toxicidad elevada que exhiben la mayoría de los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs), no se efectuó ningún proceso adicional de purificación de los HAPs estudiados. Sin embargo, como se indicará posteriormente, debido a la alta sensibilidad y

selectividad del método instrumentado, la presencia de impurezas en el proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas de cada uno de los hidrocarburos estudiados, no tuvo ningún efecto negativo sobre la precisión ni sobre la exactitud de los resultados experimentales obtenidos.

El agua usada en los experimentos de extracción fue del tipo I (ASTM) obtenida de un equipo desionizador Easypure RF (Barnstead Thermoline; Dubuque, IA), la resistividad eléctrica del agua empleada fue de $18.0 \text{ m}\Omega/\text{cm}^{-1}$ (conductividad eléctrica = $0.0555 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$)

El acetonitrilo empleado en el proceso de desorción y análisis de los HAPs fue suministrado por EM Science (Gibbs Town, NJ) con una pureza de 99.95 %.

La matriz sólida a partir de la cual se estudiaron los procesos de extracción de los HAPs fue dióxido de silicio, apropiado para cromatografía (50-70 mallas), proporcionada por Sigma (St. Louis, MO). La matriz sólida se empacó dentro de una columna de acero inoxidable de 2 cm x 0.2 cm de diámetro interno (Upchurch, modelo C130B; Oak Harbor, WA).

2.2. Dispositivo experimental

El dispositivo experimental empleado para evaluar la capacidad del agua líquida a alta temperatura para extraer compuestos orgánicos hidrofóbicos fue un equipo cuya construcción estuvo basada en diversos equipos previamente descritos en la literatura (Hawthorne et al., 1994; Yang et al., 1995; Hartonen et al., 1997; Fernández-Pérez y Luque de Castro, 2000), y fue una modificación de un dispositivo empleado previamente para estudiar la solubilidad en agua de compuestos altamente hidrofóbicos (Reza et al., 2002; Reza y Trejo, 2004)

El dispositivo experimental está constituido por dos secciones principales: I) la sección de extracción y II) la sección de análisis y cuantificación. Estas secciones se describen a continuación.

2.2.1 Sección de extracción

En la sección de extracción se efectúa el proceso de extracción del compuesto orgánico de interés presente en la matriz sólida bajo estudio. Esta sección está constituida por 1) una columna de acero inoxidable (columna de extracción) en la cual se introduce la matriz sólida impregnada con el soluto de interés y 2) Una bomba isocrática (LabAlliance series III, state Collage, PA, la cual puede alcanzar 30 000 kPa y trabajar hasta un flujo de $10 \text{ mL}/\text{cm}^3$)

mediante la cual se hace circular agua, a alta temperatura, a través del soporte sólido impregnado. La temperatura del agua se incrementa y controla mediante la ayuda del horno eléctrico de un cromatógrafo de gases (Varian modelo 3700. Walnut Creek, CA), este horno trabaja en un intervalo de temperatura de 30-400 °C. La presión dentro del sistema experimental se regula a través de una válvula de aguja (Swagelok (Solon, OH), capaz de trabajar a presiones de hasta 20 000 kPa. Mediante la ayuda de esta válvula es posible regular la presión del sistema y mantenerla en valores tales que durante el proceso de extracción el agua se encuentra en estado líquido, aun y cuando dicho proceso se efectúa a temperaturas mayores a los 100 °C. Un esquema de la sección del dispositivo experimental empleado para efectuar los estudios de extracción empleando agua a condiciones subcríticas se muestra en la figura 2.1.

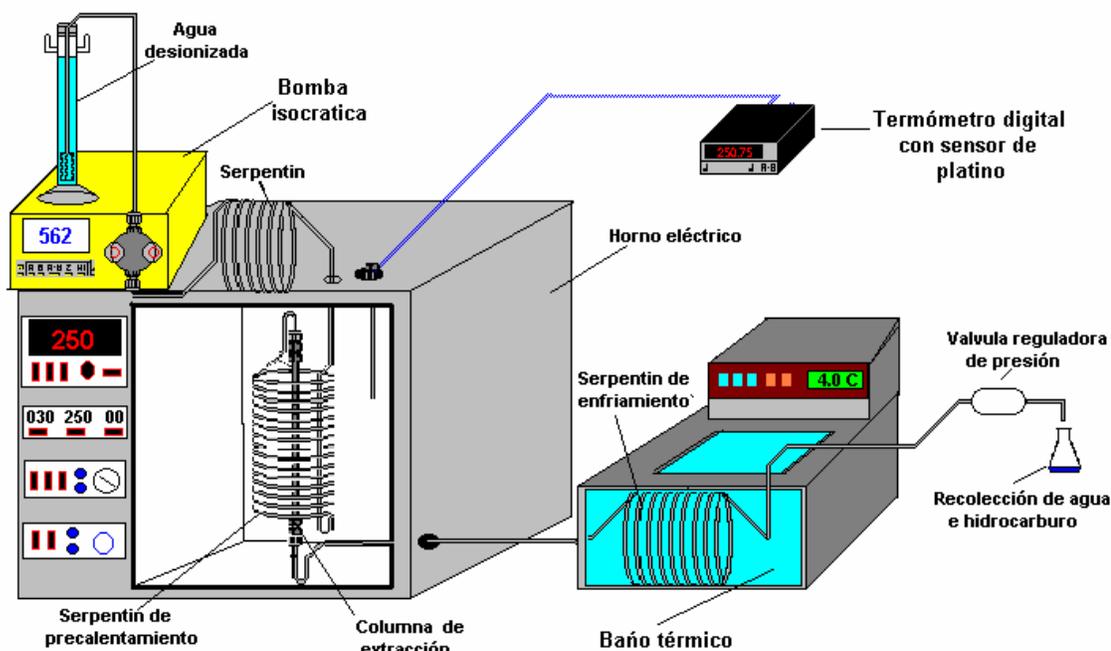


Figura 2.1. Sección de extracción del dispositivo experimental construido para evaluar la capacidad del agua líquida, a alta temperatura, para extraer compuestos orgánicos hidrofóbicos adsorbidos en matrices sólidas.

Con el propósito de eliminar el oxígeno disuelto en el agua (el cual puede inducir procesos de corrosión) se hace circular nitrógeno a través del agua que se va a emplear, durante 2 horas antes de que el agua sea usada en un experimento de extracción. Por medio de la bomba isocrática mostrada se hace circular agua a través del sistema experimental a un flujo

de 0.2 cm³/min, la bomba isocrática también cuenta con una pantalla digital la cual permite registrar la presión. La calibración del sensor de presión de la bomba se describe en detalle en el Apéndice E.

La tubería empleada para conectar los componentes de la sección de extracción es acero inoxidable 304, grado primario (Supelco, St. Louis, MO) de 1/16 de pulgada de diámetro externo por 0.007 pulgadas de diámetro interno (1.587 mm x 0.178. mm).

Como se observa en la figura 2.1, la cual es una representación esquemática del equipo de extracción empleado para este trabajo, el sistema experimental está constituido por tres serpentines, todos ellos son de acero inoxidable 304, grado primario (Supelco, St. Louis, MO) de 1/16 de pulgada de diámetro externo. El serpentín (1) cuenta con una longitud de 1.5 m y sirve para evitar que se dañe la bomba, debido a la transmisión de calor desde el horno hacia la bomba. El segundo serpentín (2) es un serpentín de precalentamiento, tiene una longitud de 5 m y su función es la de actuar como un sistema de precalentamiento para homogeneizar la temperatura del disolvente de extracción antes de que éste entre a la columna de extracción. Esta homogeneización de la temperatura se efectúa con el propósito de contribuir a la reproducibilidad de las extracciones. El tercer serpentín (3) tiene una longitud de 1.5 m y se encuentra sumergido en un baño de agua (HAAKE modelo A80) mantenido a 4 °C. La función del tercer serpentín es la de enfriar la fase acuosa que circula a través de tubo de acero inoxidable que proviene del horno cromatográfico. La razón de enfriar dicha fase acuosa es la de evitar que su temperatura elevada dañe la válvula reguladora de la presión.

La columna de extracción utilizada en este trabajo de investigación se muestra en la figura 2.2. La columna mostrada está construida en acero inoxidable, (Upchurch, modelo C130B, Oak Harbor) y sus dimensiones son de 2 cm de largo por 0.2 mm de diámetro interno. En esta parte del dispositivo es en donde se introduce el dióxido de silicio (matriz sólida) impregnado con el compuesto a estudiar, el cual será sometido posteriormente al proceso de extracción empleando agua a condiciones subcríticas.

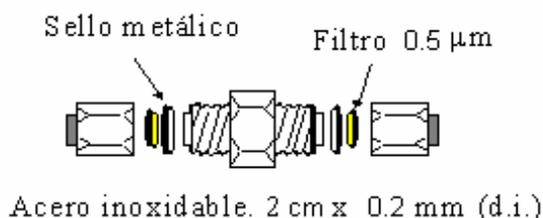


Figura 2.2. Columna de extracción empleada en las determinaciones experimentales de extracción con agua subcrítica de compuestos hidrofóbicos presentes en matrices sólidas.

El termómetro empleado en las mediciones de temperatura fue un termómetro digital marca Sistemteknik, modelo S1220 (Lindigo, Sweden), adaptado con un sensor de resistencia de platino el cual se coloca dentro del horno tal y como se muestra en la figura 2.1. Este termómetro se calibró empleando como referencia un termómetro de precisión con sensor de resistencia de platino, en el intervalo de $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una incertidumbre de $\pm 0.02\text{ }^{\circ}\text{C}$, con seis puntos para su calibración trazable al NIST (National Institute of Standard and Technology). La calibración del sensor de temperatura se describe en detalle en el Apéndice D.

La válvula reguladora de presión empleada en el dispositivo experimental fue una válvula de aguja marca Swagelok (Solon, OH), capaz de trabajar a presiones de hasta 20 000 kPa.

2.2.2 Sección de análisis y cuantificación

Se ha establecido que durante el estudio experimental de disoluciones acuosas de hidrocarburos aromáticos polinucleares, uno de los problemas más importantes es el originado por las pérdidas de soluto debido a fenómenos de adsorción de los HAPs en las superficies de los recipientes empleados en dichos estudios (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 $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 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). Tomando en consideración estos planteamientos, en el presente trabajo se

desarrolló un dispositivo de extracción, cuantificación y análisis de los hidrocarburos poliaromáticos que permitió evitar o disminuir los problemas de pérdida de soluto antes mencionados. Este dispositivo de cuantificación y análisis se describe a continuación.

En la sección de análisis y cuantificación del dispositivo experimental se evalúa cromatográficamente, la eficiencia del proceso de extracción. Esta segunda sección del dispositivo experimental está constituida por un cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia Waters constituido por una bomba con capacidad de gradiente cuaternario modelo 626 y un sistema controlador modelo 600S, adaptado con un sistema de un inyector Rheodyne modelo 9725i (Rheodyne, Rohnert Park, CA) y dos válvulas de conmutación Rheodyne modelo 7000, a través del cual es posible analizar los compuestos orgánicos bajo estudio presentes en el soporte sólido, antes y después del proceso de extracción. El análisis y cuantificación de dichos compuestos se efectúa empleando un sistema dual de detección, constituido por, 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 longitud de onda de trabajo de los detectores UV-diodos fue de 190-400nm y en el detector de fluorescencia fue de 260nm (excitación) y 380 nm (emisión) para el caso de antraceno; y para el 9,10-dihidroantraceno en el detector UV-diodos fue de 190-400nm y en el detector de fluorescencia fue de 250nm (excitación) y 280nm (emisión) respectivamente.

Para efectuar el proceso de análisis se empleó una columna analítica empacada con una fase reversa C18, ya que este tipo de fases ha demostrado ser notablemente apropiado para el análisis de solutos hidrofóbicos (Goewie et al., 1984; Subra et al., 1988; Vera-Avila et al., 1996), y en particular de hidrocarburos aromáticos polinucleares (Reza et al., 2002; Reza y Trejo, 2004).

La desgasificación de los disolventes empleados en el proceso de desorción y análisis cromatográfico (del o los compuestos remanentes en la columna una vez concluido el proceso de extracción) es muy importante a fin de evitar la generación de burbujas en el seno de dichos disolventes, que pueden afectar de manera negativa al proceso de detección de los compuestos de interés. Para realizar la desgasificación se hacen pasar los disolventes a través de un

desgasador deggasit 6324 (MetaChem Technologies, Torrance, CA) de membranas, tal y como se observa en la figura 2.3.

La figura 2.3 muestra el dispositivo experimental de análisis y cuantificación empleado en este trabajo. La operación de este dispositivo experimental se describe a continuación.

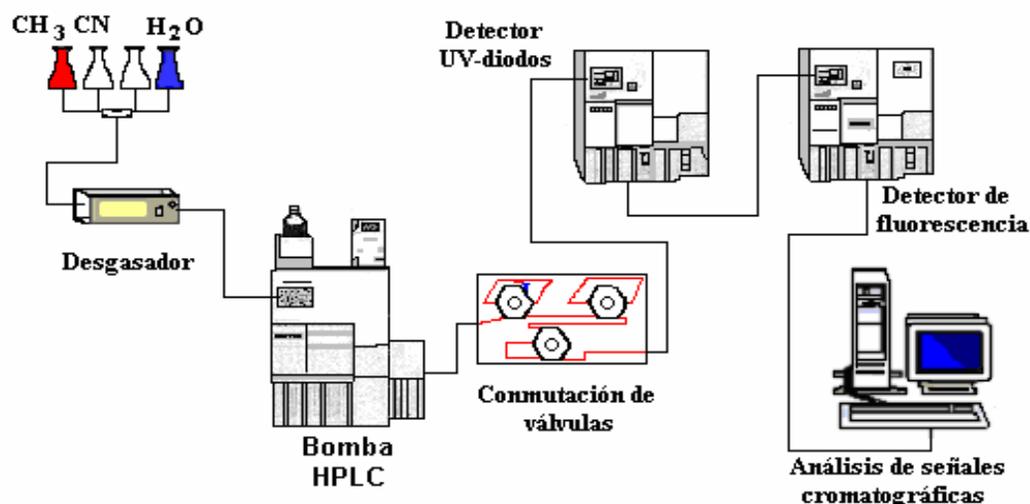


Figura 2.3. Sección de análisis y cuantificación del dispositivo experimental.

2.3. Procedimiento operacional del proceso de extracción.

2.3.1. Carga de la columna de extracción

El proceso de empacado de la columna de extracción con el soporte sólido (dióxido de silicio) se efectuó de forma manual introduciendo gradualmente el soporte dentro de la columna de extracción mediante un embudo de vidrio de 30 cm. de longitud por 4 mm de diámetro interno. Este embudo permitió introducir sin ninguna dificultad el soporte dentro de la columna de extracción así como 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, las cuales son potencialmente tóxicas (Aldrich-Sigma, 2003). El proceso de 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 confinado en la columna mediante dos filtros de metal poroso de 0.5 μm de diámetro de poro los cuales vienen con la columna de extracción (Upchurch, modelo C130B, Oak Harbor).

Concluido el proceso de empaçado de la columna se procedió a impregnar el soporte sólido con el HAP de interés. Este proceso se efectúa preparando una disolución de dicho compuesto, en un disolvente apropiado y transfiriendo la cantidad deseada del compuesto mencionado (a partir del conocimiento de la concentración de la disolución) hacia el interior de la columna empaçada con el soporte sólido (para el caso de los HAPs estudiados en este trabajo su disolución se efectuó empleando acetonitrilo como disolvente). la disolución se preparó partiendo de una disolución inicial (disolución madre 1) la cual contenía 0.0038g de antraceno en un matraz volumétrico de 10 cm³ con acetonitrilo, a la cual se le hizo una disolución con acetonitrilo para llegar a una disolución de concentración $1.00386 \times 10^{-6} \text{g} \pm 0.035\%$ de antraceno en 8.0867 g $\pm 0.012\%$ de acetonitrilo (solución madre 3). Para el caso del 9,10-dihidroantraceno, a partir de la disolución madre 1 de masa 0.038g de 9,10-dihidroantraceno, en 10 cm³ de acetonitrilo, a la cual se le hicieron un par de diluciones con acetonitrilo para llegar a una solución (Madre 3) de concentración $2.835 \times 10^{-4} \text{g} \pm 0.035\%$ de 9,10-dihidroantraceno en 10.3665 g $\pm 0.022\%$ de acetonitrilo. A partir de estas soluciones madre 3 de concentración conocida se impregna el soporte, las disoluciones se describen mas adelante de manera detallada.

Este proceso se efectúa mediante la ayuda de una micropipeta de émbolo la cual tiene una capacidad de inyectar de 10-99 μL (marca Transferpette, modelo 704174. Brand; Wertheim, Germany). Una vez concluido el proceso la columna se cierra y se conecta al sistema de extracción dentro del horno cromatográfico, tal y como se muestra en la figura 2.4. Jiménez-Carmona, et al., (1997) han demostrado que un proceso de carga del soluto en la matriz sólida similar al antes descrito es eficiente y conduce a resultados equivalentes a los obtenidos cuando el soluto se impregna en el soporte empleando un rotavapor.

2.3.2. Extracción del soluto de interés

Cuando el compuesto a estudiar se ha cargado en la columna que contiene el soporte sólido y se conecta al equipo de extracción tal y como se muestra en la figura 2.1, la válvula reguladora de la presión se cierra completamente y a través de la bomba isocrática se hace circular agua a través del sistema a un flujo de $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. La bomba se detiene cuando se alcanza la presión deseada dentro del sistema. Una vez alcanzada la presión, se incrementa la

temperatura del horno, a una tasa de $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, hasta llegar a la temperatura deseada. Durante este proceso, se abre gradualmente la válvula reguladora de presión con el propósito de mantener la presión constante en el valor deseado. Una vez alcanzadas la temperatura y presión deseadas el flujo del agua a través de la columna se incrementa a $0.20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ y se mantiene en este valor hasta que concluye el proceso de extracción de los compuestos de interés. Para conocer los parámetros con los que se determinó que podía concluir el proceso de extracción fue necesario realizar varias pruebas, esto con el propósito de optimizar la técnica de extracción. Estas pruebas consistieron en realizar varias cargas del soluto de interés en la columna de extracción, a cada carga se le sometía a la extracción con agua subcrítica y la variante fue el tiempo de extracción. Los resultados que se obtuvieron para el caso de antraceno 60 min. de extracción, para 9,10-dihidroantraceno 90 min., y para las mezclas binarias 90 min. (en el capítulo 3 se da de forma más detallada esta información). El agua y el HAP recuperados después del proceso de extracción eran recolectados en un vial para posteriormente pesar la masa del agua y el HAP bajo estudio, una vez conocida la masa se procedía a confinar este tipo de desechos en un recipiente para posteriormente enviarlo al área de seguridad industrial para su eliminación.

2.3.3. Análisis del compuesto remanente en la columna

Concluido el tiempo de extracción la temperatura del horno se reduce a la temperatura ambiente y la columna de extracción se retira del horno cromatográfico y se adapta al sistema de análisis y cuantificación tal y como se muestra en la figura 2.4.

En la figura 2.4 se muestra de manera esquemática que a través de un sistema de válvulas de conmutación la columna de extracción se adapta al sistema cromatográfico, en donde, a través de un proceso en línea, se analiza la cantidad del hidrocarburo remanente después del proceso de extracción. La operación del proceso de desorción y análisis cromatográfico en línea ha sido descrito en detalle previamente (Reza y Trejo, 2002a; 2004).

Con base en la cantidad del o de los compuestos extraídos que fueron cargados en la columna al inicio del proceso, y la cantidad de compuestos remanentes después del proceso de extracción se establece la eficiencia del agua subcrítica para extraer el o los compuestos considerados.

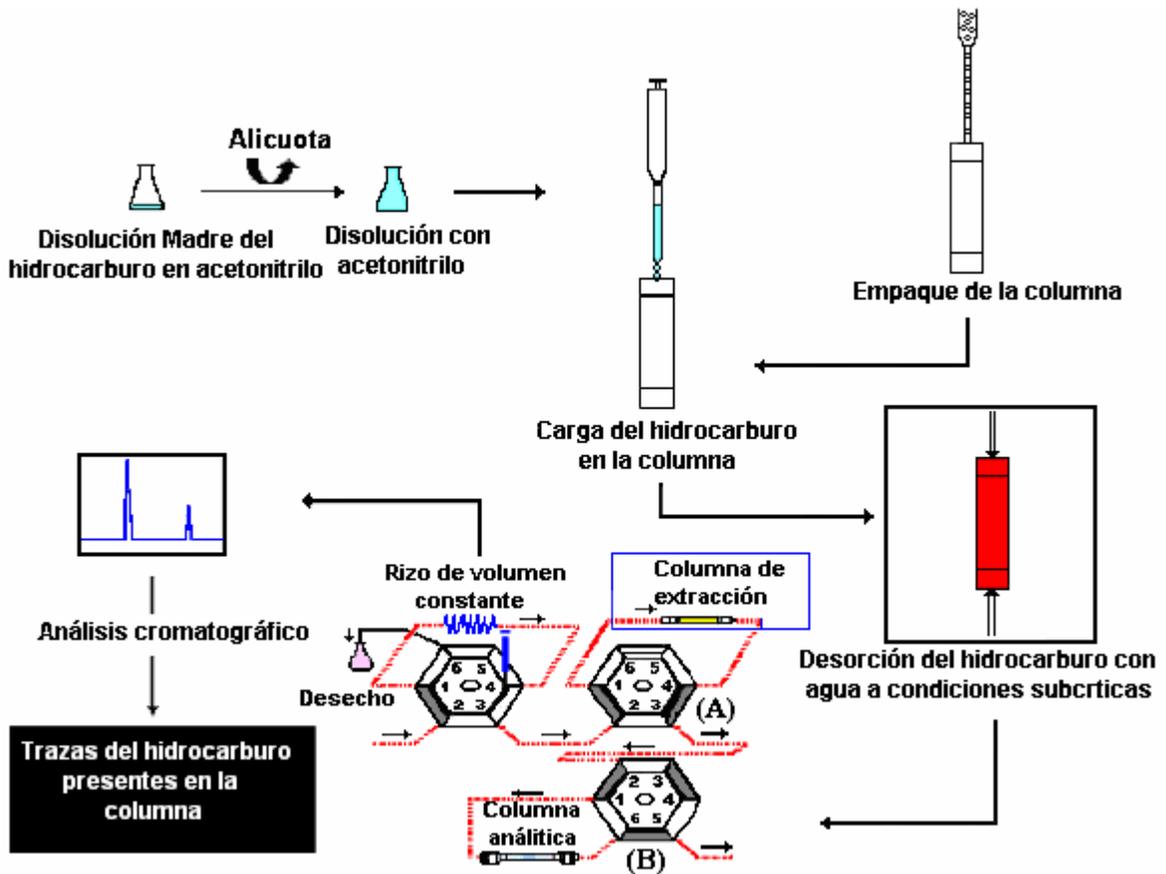


Figura 2.4. Diagrama de carga de la columna de extracción para la desorción y análisis del hidrocarburo a estudiar.

El sistema de conmutación de válvulas del dispositivo experimental, el cual se muestra en las figuras 2.4, 2.5 y 2.6, está constituido por un inyector Rheodyne modelo 9725i (Rheodyne, Rohnert Park, CA), adaptado con un rizo de volumen constante perfectamente calibrado (Reza, 2002), el cual se emplea para efectuar la inyección de disoluciones estándar de concentración conocida durante el proceso de calibración de la señal cromatográfica como función de la concentración del hidrocarburo a estudiar. Asimismo, cuenta con dos válvulas de conmutación Rheodyne modelo 7000. La primera válvula de conmutación (A), a la cual se encuentra conectada la columna de extracción, está colocada inmediatamente después del inyector. Dicha válvula es muy importante en el arreglo ya que permite efectuar el análisis *en-línea* del soluto hidrofóbico remanente en la columna de extracción una vez que ha concluido el proceso de extracción con agua subcrítica. 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 (Reza, 2002). De esta manera, la válvula **B** permite reducir el tiempo de análisis y el consumo de disolventes (fases móviles) durante el proceso analítico. Todas las tuberías en el dispositivo mostrado en la figura 2.3 fueron de tubo de acero inoxidable capilar (1/16" x 0.007" d.i.).

Cuando se ha concluido el proceso de extracción del compuesto de interés empleando agua a condiciones subcríticas, se retira la columna de extracción del dispositivo mostrado en la figura 2.1 y se adapta dentro del sistema de válvulas de conmutación, tal y como se muestra en la figura 2.5

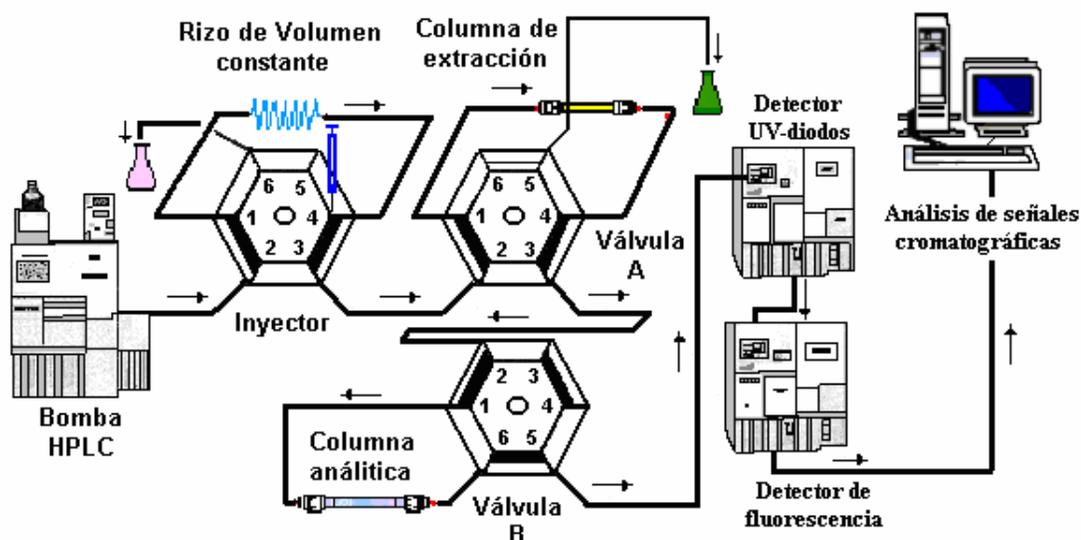


Figura 2.5. Arreglo del sistema de las válvulas de conmutación empleado para efectuar la desorción del compuesto presente en la columna de extracción.

Una vez adaptada la columna, mediante la ayuda de la bomba cromatográfica, se hace circular a través de dicha columna una mezcla acetonitrilo-agua 70-30 % (V/V). Esta mezcla resorbe, de la matriz de dióxido de silicio, la masa remanente del soluto no extraído por el agua a condiciones subcríticas, y transfiere dicho soluto, a través de un proceso *en línea*, hacia la columna analítica, esta columna permite retener un poco al hidrocarburo bajo estudio con el propósito de obtener una buena señal cromatográfica, y posteriormente hacia los detectores de fluorescencia y diodos, para su análisis y cuantificación.

Concluido el proceso de análisis cromatográfico el sistema de válvulas se conmuta a la posición mostrada en la figura 2.6. Mediante esta configuración se hace circular ahora agua a través de la columna de extracción, a fin de equilibrarla y prepararla para un nuevo experimento. Esta configuración del arreglo de válvulas de conmutación evita que el agua pase a través de la columna analítica lo cual permite evitar que esta columna se desequilibre, permitiendo así que esté lista de manera inmediata para un nuevo análisis. Evidentemente, este proceso permite lograr un ahorro de fases móviles (disolventes) durante los diversos experimentos.

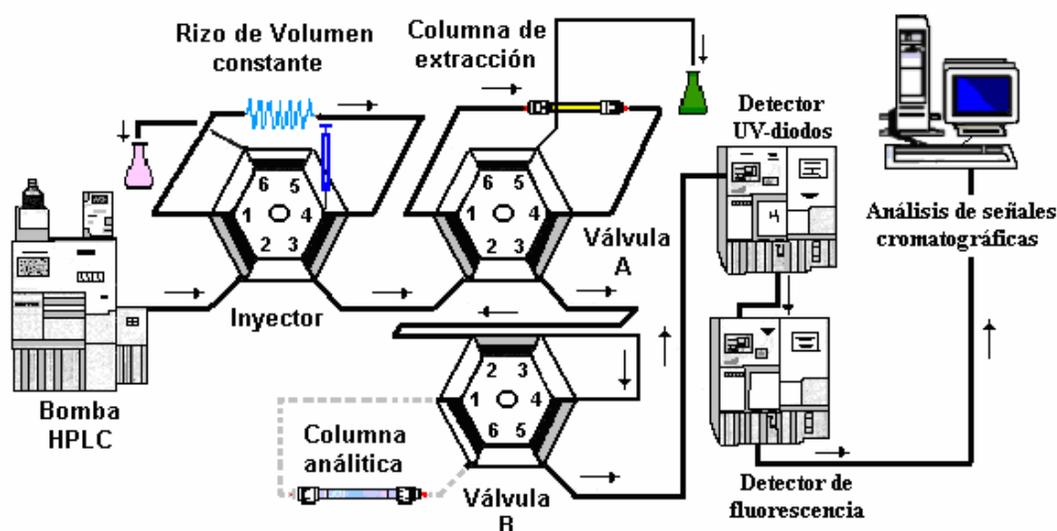


Figura 2.6. Arreglo del sistema de las válvulas de conmutación durante la etapa de equilibrio de la columna de extracción con agua.

2.3.4 Condiciones Cromatográficas de Análisis

Como ya se ha mencionado, para evaluar la eficiencia del proceso de extracción se empleó cromatografía de líquidos de alta resolución. El análisis cromatográfico de las muestras de los compuestos bajo estudio se efectuó empleando un sistema no metálico de cromatografía de líquidos Waters, el cual se menciono anteriormente en la sección 2.2.2. La desgasificación de los disolventes se realizó mediante un sistema de desgasado por membranas marca Degassit, modelo 6324 (MetaChem Technologies, Torrance, CA).

Los estudios cromatográficos se realizaron empleando 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. Todos los análisis efectuados para antraceno se realizaron de forma isocrática empleando una mezcla acetonitrilo-agua 70:30 (v/v). La longitud de onda en el detector de arreglo de diodos se fijó en 254 nm. Las longitudes de onda de excitación y de emisión en el detector de fluorescencia se muestran en la tabla 2.3. Para el caso del 9,10-dihidroantraceno los análisis se realizaron también de forma isocrática empleando una mezcla acetonitrilo-agua 70:30 (v/v). La longitud de onda en el detector de arreglo de diodos se fijó en 195 nm. Las longitudes de onda de excitación y de emisión en el detector de fluorescencia se muestran en la tabla 2.3. La medición cuantitativa 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.

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 2.2. El compuesto que se utilizó para determinar el tiempo requerido en la estimación de los parámetros de la tabla 2.2 fue antraceno. El análisis de platos teóricos se describe con detalle en el apéndice C.

Mediante el empleo de las fases móviles previamente mencionadas, las señales cromatográficas producidas por las impurezas presentes en las muestras comerciales de compuestos bajo estudio fueron fácilmente separadas de las señales de dichos compuestos de interés. Las condiciones de operación de los detectores, así como la composición de la fase móvil empleada en la desorción y análisis de cada HAP se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.2. Condiciones de análisis y eficiencia de la columna analítica empleada en este trabajo para el análisis de los hidrocarburos aromáticos polinucleares estudiados.

CONDICIONES DE PRUEBA

Muestra	Disolución de antraceno (0.0038g /10 cm^3) en acetonitrilo
Detector	UV-Arreglo de diodos a 254 nm
Volumen de la muestra μL	26 \pm 1.15%

Fase móvil	Acetonitrilo-agua, 70:30 (v/v)
Columna	25cm x 4.2mm d.i. empacada con fase reversa C18
RETENCION DE LA MUESTRA	
Tiempo de retención / min	12.78
EFICIENCIA DE LA COLUMNA	
Factor de capacidad, k'	4.198
Número de platos / columna	4,258
Número de platos / metro	17,032
H / μ	11.32

Tabla 2.3. 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 este estudio.

Compuesto	Longitud de onda		Fase móvil de análisis
	λ_{ex} / nm	λ_{em} / nm	
Antraceno	260	380	Acetonitrilo-agua, 70:30 (v/v)
9,10-Dihidroantraceno	250	280	Acetonitrilo-agua, 70:30 (v/v)

El detector UV con arreglo de diodos proporcionó información espectral UV tanto de los solutos de interés como de sus impurezas asociadas como se puede observar mas adelante en el capítulo 3. A partir de esta información se seleccionó la longitud de onda óptima para el análisis selectivo de cada HAP estudiado. El intervalo de longitud de onda en el cual se efectuaron los análisis con el detector UV-arreglo de diodos abarcó de 190 a 400 nm

Por otra parte, a partir de la información espectral reportada en la literatura (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 se presentan en la tabla 2.3. 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 compuestos estudiados y constituyó además una potente herramienta que permitió incrementar la sensibilidad y selectividad del método instrumentado para la determinación de estos datos.

2.4. Análisis cuantitativo de los compuestos bajo estudio

Para efectuar una cuantificación apropiada de los compuestos de interés en este estudio es muy importante contar con las herramientas adecuadas, con el propósito de reducir los errores de cuantificación, para ello una de las herramientas de gran utilidad son las curvas de calibración de las señales cromatográficas, las cuales permiten conocer la concentración de los solutos de interés.

Empleando las condiciones cromatográficas descritas, fue posible analizar y determinar la cantidad de los hidrocarburos en la columna de extracción antes y después del proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas. La cuantificación se efectuó utilizando las curvas de calibración, de la señal de los detectores cromatográficos como función de la cantidad de cada soluto analizado. Es sumamente importante que en la generación de las curvas de calibración, 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 permite reducir apreciablemente la incertidumbre experimental sobre el valor final de la eficiencia de extracción. (Miller y Miller, 1993; Reza, 2002).

La preparación de las diluciones de los hidrocarburos aromáticos polinucleares en acetonitrilo, se efectuó empleando de 6 a 7 disoluciones de concentración conocida del hidrocarburo bajo estudio disuelto en acetonitrilo. Estas disoluciones se prepararon por dilución de una disolución madre más concentrada del compuesto bajo estudio, 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 las paredes de los recipientes.

Las disoluciones de concentración conocida de cada hidrocarburo estudiado fueron inyectadas en el sistema cromatográfico a través de un rizo de volumen constante ($26 \mu\text{l} \pm 1.15\%$), calibrado, el cual permitió la introducción de cantidades reproducibles de muestra. El

proceso de calibración cromatográfica se efectuó manteniendo el sistema de válvulas de conmutación como se muestra en la figura 2.5. Es decir, antes de alcanzar la columna analítica, cada disolución de calibración fue eluida a través de la columna de extracción previamente empacada con el dióxido de silicio, 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.

Durante el proceso de calibración se registró la temperatura a la cual las disoluciones estándar y de calibración fueron preparadas e inyectadas en el cromatógrafo. 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 del compuesto hidrofóbico de interés, tanto en base masa como en base volumen, inyectado durante cada proceso del análisis y la calibración cromatográfica.

Cabe mencionar que cada disolución que se preparó se agitó por espacio de una hora y se dejó reposar por media hora más, esto con el propósito de que la disolución fuera homogénea y así evitar posibles variaciones de concentración al realizar la inyección.

El análisis de las curvas de calibración cromatográfica se describe en el apéndice B.

2.5. Calibración del termómetro

El termómetro empleado en las mediciones de temperatura fue un termómetro digital marca Sistemteknik, modelo S1220 (Lindigo, Sweden). Puesto que, la temperatura es uno de los parámetros más importantes dentro del proceso de extracción y para este trabajo es uno de los parámetros más importantes a controlar. Por esta razón el dispositivo para medir la temperatura se calibró empleando como referencia un termómetro de precisión con sensor de resistencia de platino, en el intervalo de -250 °C a 380 °C, con una incertidumbre de ± 0.02 °C, con seis puntos para su calibración trazable al NIST (National Institute of Standard and Technology).

La calibración del termómetro se efectuó en el intervalo de temperatura comprendido entre 0 °C y 380 °C. Con el propósito de reducir la incertidumbre en las lecturas de temperatura se generaron diversas calibraciones en intervalos reducidos de temperatura. La exactitud y precisión de las lecturas de temperatura en los diferentes intervalos

mencionados se presentan en la Tabla 2.4. La exactitud y precisión se estimaron con base en procedimientos estadísticos bien definidos (Miller y Miller, 1988; Reza y Trejo, 2002b).

Tabla 2.4. Resultados de la calibración del termómetro que se emplea en los estudios de extracción de HAPs con agua a condiciones subcríticas.

Intervalo de Temperatura / °C	Control de temperatura ⁽¹⁾	Ecuación de ajuste	Desviación/%	Precisión/°C
0 - 18	H/BR	$T_{\text{real}} = 1.000 (T_{\text{term}}) + 0.060$	± 0.05	± 0.01
18 - 50	BR	$T_{\text{real}} = 1.001 (T_{\text{term}}) + 0.043$	± 0.04	± 0.01
30 - 55	HC	$T_{\text{real}} = 1.005 (T_{\text{term}}) - 0.186$	± 0.04	± 0.01
55 -100	HC	$T_{\text{real}} = 1.001 (T_{\text{term}}) - 0.003$	± 0.01	± 0.01
100 -150	HC	$T_{\text{real}} = 1.001 (T_{\text{term}}) + 0.031$	± 0.01	± 0.01
150 -200	HC	$T_{\text{real}} = 1.003 (T_{\text{term}}) - 0.37$	± 0.06	± 0.01
200 -250	HC	$T_{\text{real}} = 0.994 (T_{\text{term}}) + 1.64$	± 0.12	± 0.01
250-300	HC	$T_{\text{real}} = 0.991 (T_{\text{term}}) + 2.85$	± 0.05	± 0.01
300-350	HC	$T_{\text{real}} = 0.974 (T_{\text{term}}) + 7.75$	± 0.08	± 0.01
350-380	HC	$T_{\text{real}} = 0.970 (T_{\text{term}}) + 9.04$	± 0.08	± 0.01

⁽¹⁾H/BR = Hielo y baño recirculador, BR= Baño recirculador, HC= Horno del cromatógrafo, T_{real} = Temperatura real, T_{term} = Temperatura leída en el termómetro.

Todos los datos y análisis estadísticos de la calibración del termómetro se presentan en detalle en el apéndice D.

2.6. Calibración del sensor de presión

Las lecturas de presión en el sistema se efectuaron empleando el lector digital de la bomba isocrática usada para hacer circular el agua, a condiciones subcríticas, a través de la columna de extracción (LabAlliance series III, State College, PA). En esta bomba se regula la presión y el flujo al cual se quiere trabajar, se puede alcanzar un flujo desde 0.01 cm³/min hasta 10.00 cm³/min y presiones desde 0 hasta 6000 libra/pulgada² ó 41,000 kPa. La

calibración se efectuó empleando como referencia un indicador de presión multifuncional (DRUCK DPI 145) de precisión con sensor de 0 a 3000 libra/pulgada², con una incertidumbre de $\pm 0.018\%$, con once puntos para su calibración trazable al NIST (National Institute of Standard and Technology).

Los resultados obtenidos en el proceso de calibración del sensor de presión de la bomba se presentan en la tabla 2.5.

Tabla 2.5. Resultados de la calibración del indicador de presión de la bomba que se emplea en los estudios de extracción de HAPs con agua a condiciones subcríticas.

Intervalo de presión / kPa	Ecuación de ajuste	P (kPa) ¹ / Desviación (kPa) ² / Desviación (%) ³	Precisión / kPa
0 –3515	$P_{\text{real}} = 1.009 (P_{\text{resbomba}}) + 1.830$	12.7 / ± 4.9 / ± 3.8 1763.6 / ± 4.4 / ± 0.25 3514.4 / ± 4.9 / ± 0.14	± 0.35
3515 - 7008	$P_{\text{real}} = 1.006 (P_{\text{resbomba}}) + 2.924$	3513.4 / ± 3.1 / ± 0.09 5259.9 / ± 2.8 / ± 0.05 7006.4 / ± 3.1 / ± 0.04	± 0.22
7008 – 10504	$P_{\text{real}} = 1.007 (P_{\text{resbomba}}) + 1.490$	7005.5 / ± 2.8 / ± 0.04 8754.3 / ± 2.6 / ± 0.03 10503.0 / ± 2.8 / ± 0.03	± 0.21
10504 –14005	$P_{\text{real}} = 1.01 (P_{\text{resbomba}}) - 2.50$	10503.0 / ± 2.5 / ± 0.02 12251.9 / ± 2.3 / ± 0.02 14000.6 / ± 2.5 / ± 0.02	± 0.18

P_{real} = presión real, P_{resbomba} = presión leída en el indicador de presión de la bomba

¹ Indica la presión en kPa en diferentes puntos del intervalo de presión, es decir, a cada intervalo de presión con ayuda de la ecuación de ajuste, se le da un valor determinado dentro de dicho intervalo y con ello se sabe el valor real de la presión en ese punto.

² Indica la exactitud para el punto determinado de presión en kPa, es decir, el punto de presión que se desea conocer y con ayuda de un análisis estadístico bien definido que se le realiza a cada intervalo de presión se obtiene la exactitud en Kpa.

³ Indica la exactitud para el punto determinado de presión, expresado en %.

Todos los datos y análisis estadísticos de la calibración del sensor de presión se pueden ver detalladamente en el apéndice E.

2.7. Atributos del método experimental

El empleo del método instrumentado y descrito en este capítulo tiene la ventaja de extraer compuestos hidrofóbicos de interés ambiental e industrial. Adicionalmente, tiene incorporado un proceso de análisis cromatográfico para los compuestos hidrofóbicos de interés para este trabajo de investigación. En el método descrito en este capítulo se reducen diversos problemas experimentales tales como 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.

El método experimental discutido en este capítulo es apropiado para el estudio del comportamiento de la extracción subcrítica con agua de sustancias altamente hidrofóbicas. Es importante recalcar que el método descrito en este capítulo cuenta con la alta sensibilidad y selectividad que exhiben los detectores como el detector UV con arreglo de diodos y el detector de fluorescencia, para la detección de compuestos como los hidrocarburos aromáticos polinucleares.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en la evaluación de la capacidad del agua a condiciones subcríticas para extraer dos hidrocarburos aromáticos polinucleares (antraceno, 9,10-dihidroantraceno y mezclas de ambos) adsorbidos en una matriz sólida (dióxido de silicio).

3.1 Extracción de antraceno de la matriz sólida de dióxido de silicio

Empleando el procedimiento operacional descrito en el capítulo 2 se evaluó la eficiencia del agua a condiciones subcríticas para la extracción de antraceno adsorbido sobre dióxido de silicio.

3.1.1 Carga de la columna de extracción (Cantidad óptima)

Antes de evaluar la capacidad de extracción antes mencionada, se procedió a determinar la cantidad máxima de cada hidrocarburo que podía ser cargada dentro de la columna, sin que el compuesto se fugara de ésta. Para este propósito se preparó una disolución de antraceno en acetonitrilo con una concentración de $1.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 0.0050 \%$. Dicha disolución se preparó pesando 0.0038 g del reactivo (hidrocarburo) y disolviendolos en 7.8023 g de acetonitrilo. Esta disolución se preparó en un matraz volumétrico de 10 cm^3 (disolución 1); posteriormente se tomaron 0.7821 g de la disolución 1 y se colocaron en un matraz volumétrico de 10 cm^3 . La masa de la disolución se ajustó a 7.8060 g empleando acetonitrilo como disolvente (disolución 2). Posteriormente se tomaron 0.7843 g de la disolución 2 se colocaron en un matraz volumétrico de 10 cm^3 y se llevó a un aforo con 7.8243 g de acetonitrilo (disolución 3); por último se tomaron 0.3901 g de la disolución 3 y se llevó a un aforo con 7.8265 g de acetonitrilo. Empleando una micropipeta de émbolo se transfirieron diferentes cantidades de la disolución mencionada hacia la columna de acero inoxidable empacada previamente con

0.0910 g de dióxido de silicio. Una vez concluido el proceso de carga la columna se conectó al sistema cromatográfico y el antraceno adsorbido en el soporte sólido se desorbió y analizó, *en línea*, en el sistema HPLC. La desorción del antraceno se efectuó empleando una mezcla acetonitrilo-agua, 70:30 (v/v). La variación de la intensidad de la señal cromatográfica, generada en el detector UV-diodos, como función de la cantidad de antraceno cargada en la columna se presenta en la Figura 3.1. Cada punto mostrado en esta figura representa el promedio de tres mediciones independientes.

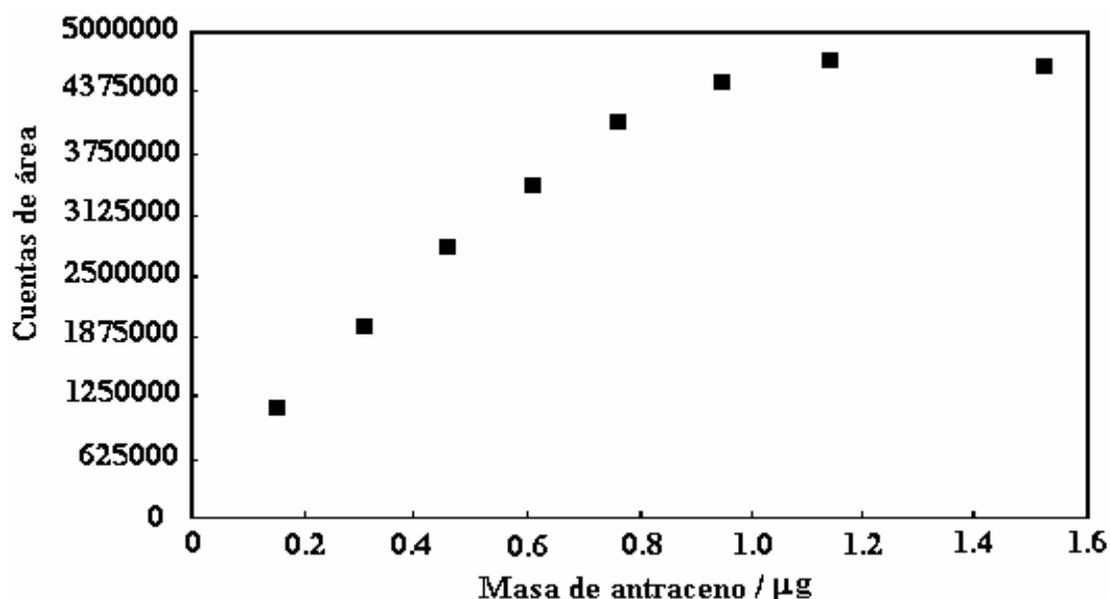


Figura 3.1. Variación de la intensidad de la señal cromatográfica registrada en el detector UV-diodos en función de la cantidad de antraceno cargado en la columna de extracción.

Como se observa en la figura 3.1, por arriba de aproximadamente 0.8 μg de antraceno la variación de la intensidad de la señal cromatográfica como función de la cantidad de antraceno cargado en la columna de extracción tiende a exhibir una meseta. Este comportamiento indica que por arriba de los 0.8 μg de antraceno el hidrocarburo comienza a fugarse de la columna debido a la saturación del soporte sólido. Así, en función de estos resultados y con el propósito de eliminar errores sistemáticos, la evaluación de la eficiencia del agua a condiciones subcríticas para extraer antraceno se efectuó empleando 0.4 μg de dicho compuesto. Esta cantidad de antraceno es adecuada para trabajar sin que los detectores de fluorescencia y UV se saturen.

Los resultados presentados en la figura 3.1 se obtuvieron empleando el detector UV-diodos, sin embargo, el detector de fluorescencia mostró un comportamiento similar al mostrado en la figura 3.1.

3.1.2 Caracterización cromatográfica del antraceno

La intensidad de la señal cromatográfica generada en el análisis de 0.4344 μg de antraceno, tanto en el detector UV como en el detector de fluorescencia, se presentan en la Tabla 3.1. Los resultados presentados en esta tabla representan los valores promedio obtenidos en 9 determinaciones independientes. La incertidumbre de los datos presentados se estimó con base en procedimientos estadísticos bien definidos (Miller y Miller, 1988; Reza y Trejo, 2002).

Tabla 3.1. Intensidad de la señal cromatográfica generada en el análisis de 0.4344 μg de antraceno adsorbidos sobre 0.0910 g de dióxido de silicio.

Cantidad de antraceno cargada en la columna: 0.4344 $\mu\text{g} \pm 0.0050 \%$.

Detector Ultravioleta			Detector de fluorescencia		
	Incertidumbre			Incertidumbre	
Cuentas de área	Cuentas área	%	Cuentas de área	Cuentas área	%
1 652 906	28 421	1.72	21 188 010	713 477	3.37

Todos los valores experimentales de cada corrida se pueden ver en el apéndice F.

Como se observa en la tabla 3.1 el detector de fluorescencia es apreciablemente más sensible, para detectar antraceno, que el detector ultravioleta, y esto se debe a la cantidad de cuentas de área que el detector puede determinar.

Para tener una idea más clara del tipo de señal cromatográfica que proporciona el antraceno en la figura 3.2 se representa el cromatograma obtenido con el detector UV-diodos después de desorber y analizar 0.4344 μg de antraceno adsorbidos sobre 0.910 g de dióxido de silicio.

El cromatograma tridimensional presentado en la figura 3.2, obtenido con el detector UV, representa la intensidad de la señal cromatográfica del compuesto detectado (antraceno), como función de su tiempo de retención (t_r) de cada uno de los picos, el detector UV proporciona

adicionalmente el espectro de UV de cada soluto detectado durante el análisis. De manera complementaria, es posible obtener una representación de la información cromatográfica sobre una superficie de tiempo en función de la longitud de onda (λ). La información de la figura 3.2 se muestra desglosada en superficies bidimensionales en la Figura 3.3.

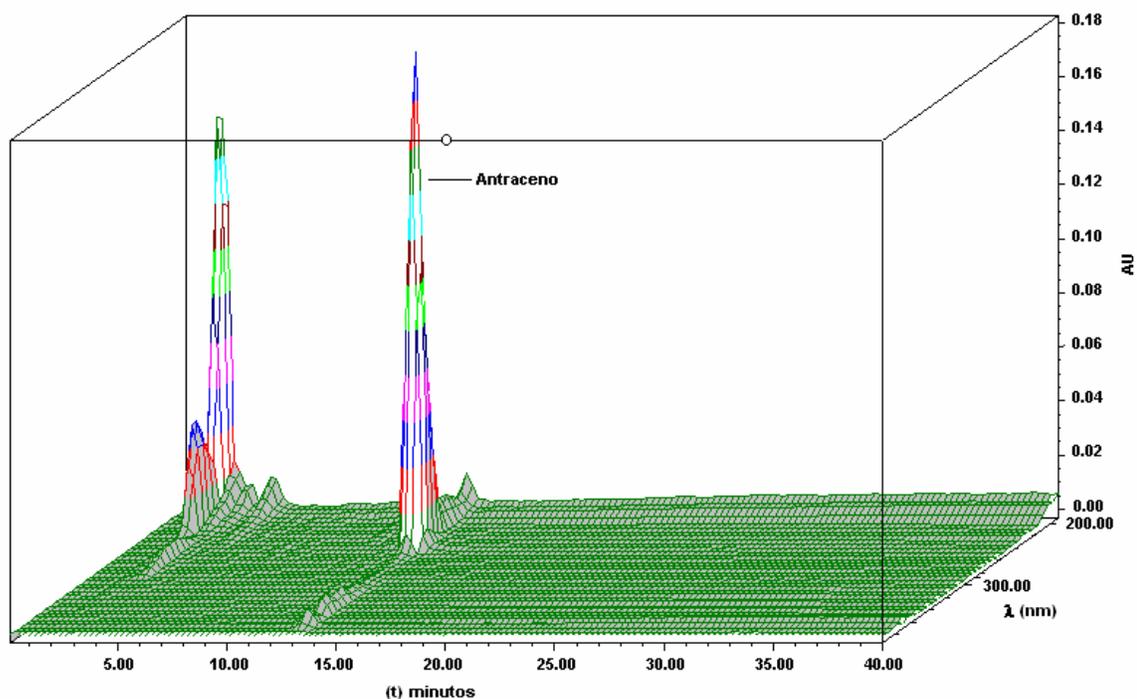


Figura 3.2. Cromatograma obtenido empleando un detector UV-diodos durante el análisis de 0.4344 μg de antraceno, adsorbido en 0.091 g de dióxido de silicio.

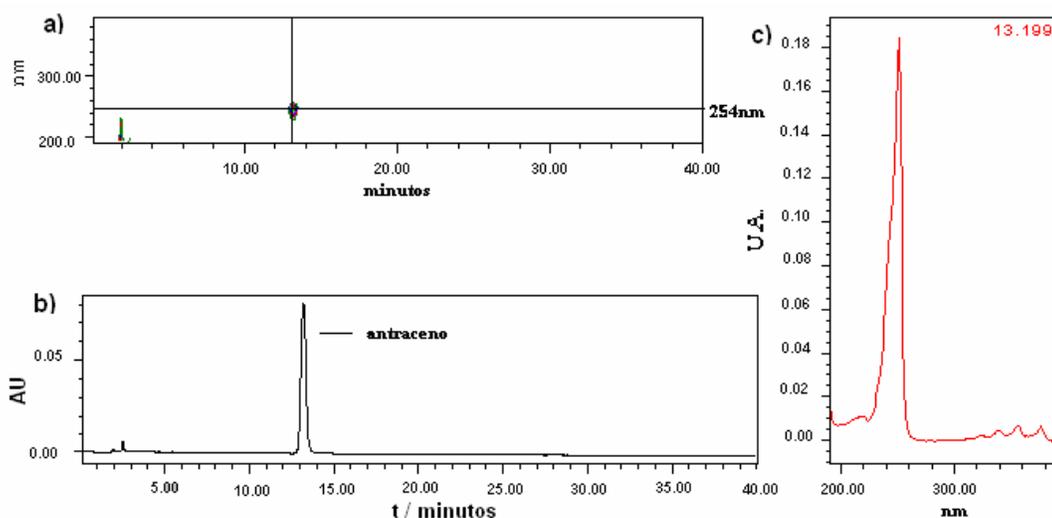


Figura 3.3. Cromatograma obtenido con el detector UV-diodos durante el análisis de 0.4344 μg de antraceno, desorbido en 0.09 g de dióxido de silicio.

Como se observa en las figuras 3.2 y 3.3 a tiempos de retención comprendidos entre aproximadamente 1.5 y 6 minutos se presentan una serie adicional de señales. Estas señales están relacionadas con el desequilibrio experimentado por la columna analítica, debido al proceso de conmutación de las válvulas (el cambio de la posición de las válvulas como se muestra en las figuras 2.5 y 2.6 del capítulo 2) durante el proceso de desorción del antraceno. La presencia de posibles impurezas en la muestra del hidrocarburo poliaromático empleado también puede contribuir a estas señales, sin embargo, en este trabajo se corroboró que en caso de existir dichas impurezas, éstas no interfieren en el análisis y cuantificación del antraceno, esto se debe a que las señales de las impurezas se encuentran en los tiempos de retención comprendidos entre 1.5 a 6 min. y mientras que el compuesto de interés se encuentra a t_r mayores de 10 min.

Adicionalmente, en la figura 3.3 se muestra el espectro UV del compuesto que eluye con un $t_r = 13.199$ minutos (figura 3.3c) este espectro es idéntico al de Beach mostrado en la figura 1.9.

De manera complementaria, la figura 3.4 muestra el cromatograma obtenido en el análisis de 0.4344 μg de antraceno empleando el detector de fluorescencia.

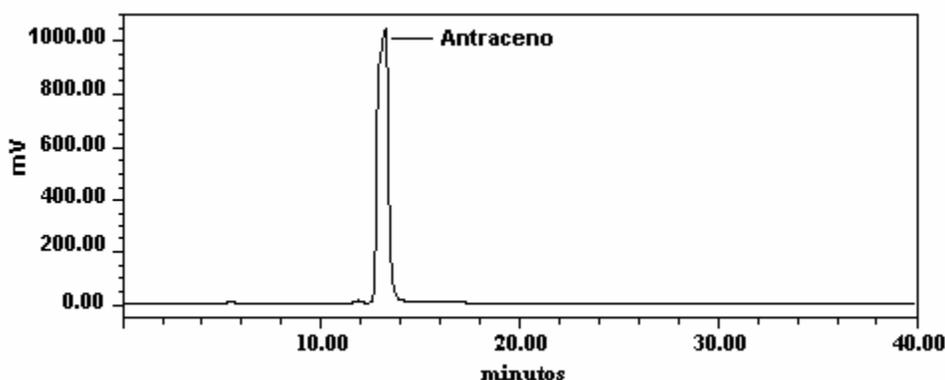


Figura 3.4. Cromatograma obtenido con el detector de fluorescencia durante el análisis de 0.4344 μg de antraceno, adsorbidos en 0.091 g de dióxido de silicio.

Todos los valores experimentales de cada corrida se pueden encontrar en el apéndice F.

3.1.3 Extracción del antraceno con agua subcrítica

Una vez cuantificada la señal cromatográfica generada por los 0.4344 μg de antraceno cargados en el soporte sólido se procedió a analizar la capacidad del agua subcrítica para

extraer el hidrocarburo poliaromático. Para realizar esta evaluación se empleó el procedimiento descrito en la sección 2.3.2. Es decir, después de impregnar el antraceno en el soporte sólido dicho hidrocarburo se extrajo con agua a condiciones subcríticas.

Las condiciones de presión y temperatura iniciales para evaluar la eficiencia de extracción fueron 250 °C y 3.9 MPa. Estas condiciones de temperatura y presión se seleccionaron tomando en consideración trabajos reportados en la literatura (Hawthorne, 1995). Se ha establecido que las condiciones reportadas por estos autores son altamente adecuadas para evaluar diversos HAPs presentes en muestras de suelo contaminadas.

A fin de evaluar la eficiencia del proceso de extracción se efectuaron 8 experimentos independientes, empleando columnas diferentes.

Las condiciones a las que se efectuaron estas pruebas se presentan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Condiciones experimentales empleadas para la extracción de antraceno con agua subcrítica.

Cantidad de antraceno cargada en la columna	0.4344 µg ± 0.0050 %.
Cantidad de dióxido de silicio en la columna	0.0910 g ± 0.001 %.
Concentración del HAP/dióxido de silicio µg/g	4.7736
Flujo del agua durante la extracción / cm ³ ·min ⁻¹	0.2
Presión / kPa	3902 ± 91
Temperatura / °C	250.76 ± 0.02
Masa de agua empleada / g	13.1236
Numero de experimentos realizados	7

3.1.3.1 Análisis de las trazas de antraceno remanente en la columna

Como se describió en la sección 2.4, el cromatograma obtenido después de analizar las trazas de antraceno remanente en la columna de extracción, una vez concluido el proceso de extracción empleando agua a condiciones subcríticas, se presenta en la figura 3.5.

Como se puede apreciar en los cromatogramas de las figuras 3.5 y 3.6 ya no se observa la señal correspondiente al antraceno, únicamente aparecen las señales que corresponden al proceso de conmutación de válvulas. Esto indicó en un principio que el proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas era muy eficiente.

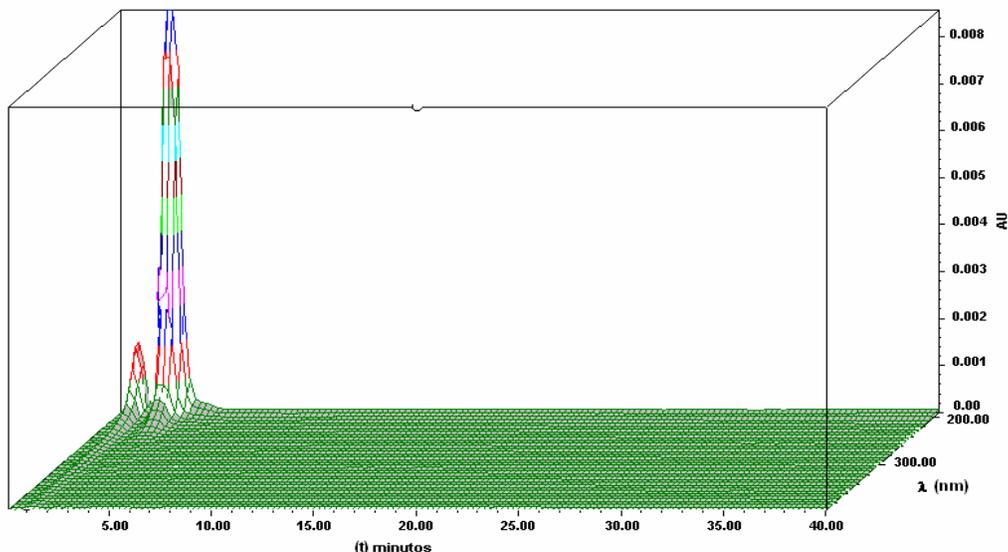


Figura 3.5. Cromatograma obtenido con un detector UV en el análisis de la muestra de antraceno impregnada en el dióxido de silicio después de efectuado el proceso de extracción con agua subcrítica (comparar con la figura 3.2).

En la figura 3.6 se muestra el cromatograma

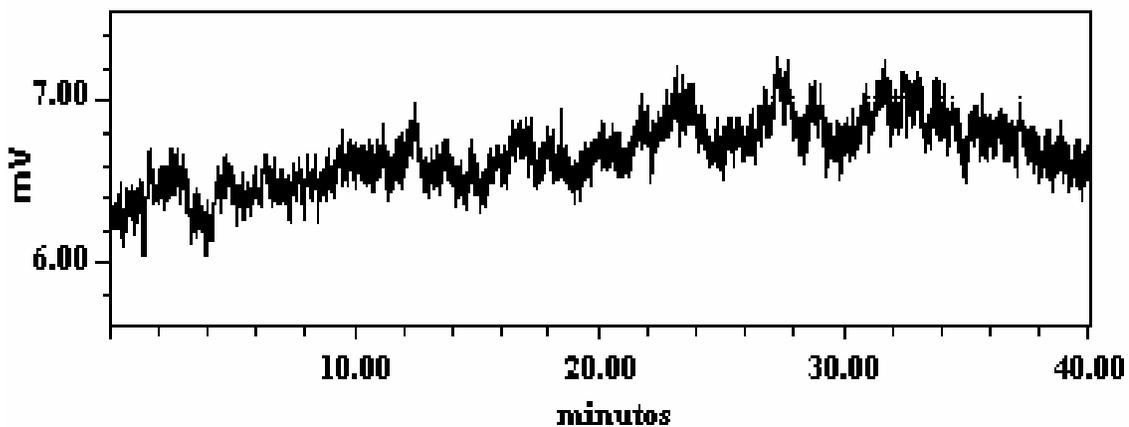


Figura 3.6. Cromatograma obtenido con el detector de fluorescencia en el análisis de la muestra de antraceno impregnada en el dióxido de silicio después de efectuado el proceso de extracción con agua subcrítica.

Si se comparan los resultados presentados en los cromatogramas presentados en las Figuras 3.2, y 3.4 (los cuales representan, la señal cromatográfica generada en el análisis de 0.4 μg de antraceno adsorbidos sobre 0.0910 g de dióxido de silicio en los detectores UV y de fluorescencia, respectivamente), con los cromatogramas presentados en las Figuras 3.5 y 3.6 (los cuales representan los resultados del análisis cromatográfico después de efectuar la respectivamente) es evidente que el proceso de extracción es muy eficiente ya que como se

observa en las figuras 3.5 y 3.6 después del proceso de extracción ya no se detecta la presencia de antraceno en la matriz de dióxido de silicio analizada.

3.1.3.2 Prueba para corroborar el efecto de arrastre del agua sobre el antraceno adsorbido sobre la matriz de dióxido de silicio, utilizando la columna analítica

Para verificar que el antraceno no era extraído del soporte sólido, debido únicamente a un proceso de desorción ocasionado por el efecto de arrastre del flujo de agua que circulaba a través de la columna de extracción se efectuó un experimento, en el cual se cargó la columna con 0.4344 μg de antraceno en 0.910 g de dióxido de silicio y se conectó al sistema HPLC como si se fuera a analizar las trazas remanentes en la columna de extracción. Entonces se hizo circular agua a través de ésta a condiciones de presión de 20,000 kPa y temperatura ambiente. Se colocó la columna igual que como se indicó en la sección 2.3.3, posteriormente se hizo circular agua a un flujo de 1 cm^3/min durante 210 minutos, a temperatura ambiente y a una presión de 20,000 kPa. Los resultados obtenidos en este experimento se presentan en el cromatograma de la figura 3.8.

Para una mejor comprensión del experimento, en la figura 3.7a se muestra cómo se conectó la columna de extracción en el dispositivo experimental.

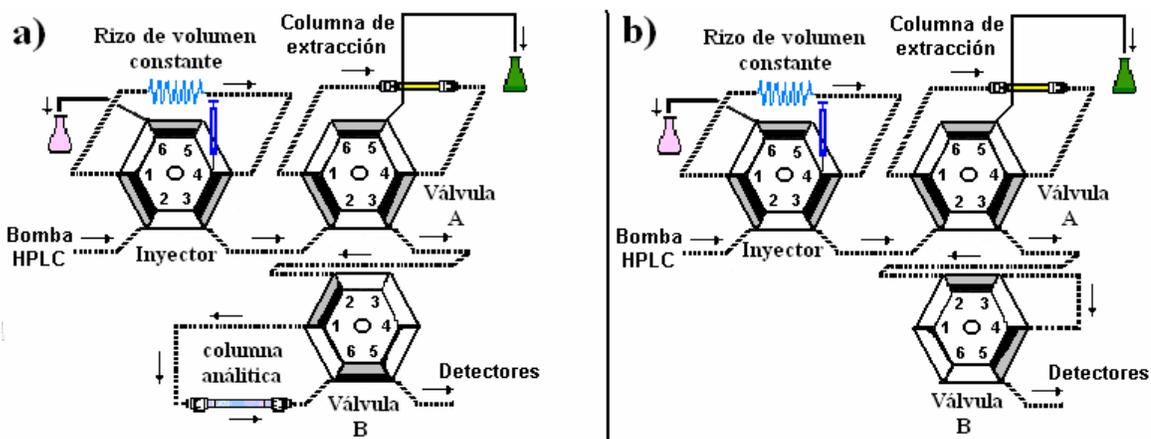


Figura 3.7. a) El lado izquierdo muestra el arreglo del experimento para corroborar el efecto de arrastre del agua sobre el antraceno con la columna analítica; y, b) Del lado derecho se muestra el arreglo del experimento para corroborar el efecto de arrastre del agua sobre el antraceno sin la columna analítica.

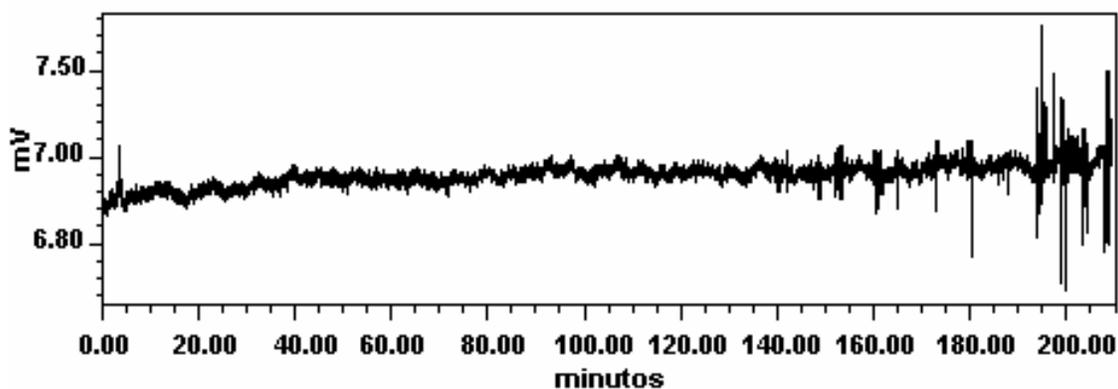


Figura 3.8. Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis de 0.4344 μg de antraceno, desorbido del dióxido de silicio con agua, a condiciones de temperatura ambiente y presión de 20,000 kPa.

Como se observa en la figura 3.8, únicamente se detecta la línea base del disolvente, sin apreciarse la presencia de ninguna traza de antraceno. Así se demostró que el antraceno no es desorbido del soporte sólido únicamente por el efecto de arrastre del agua que circulaba por la columna de extracción a presión y temperatura conocidas.

3.1.3.3 Prueba para corroborar el efecto de arrastre del agua sobre el antraceno sin la columna analítica

Con el propósito de corroborar que la columna analítica no provocaba ningún efecto de interferencia en el proceso antes mencionado; por ejemplo, reteniendo parte del antraceno posiblemente adsorbido de la columna de extracción por efecto del arrastre del agua, se efectuó un segundo experimento, en el cual se cargó nuevamente la columna con el compuesto bajo estudio a las condiciones anteriormente descritas, se colocó en el sistema de extracción, se hizo circular agua a través de ésta y se monitoreó la señal obtenida en los detectores cromatográficos. Sin embargo, la diferencia con respecto al experimento descrito en la sección 3.1.3.2, en esta segunda prueba se retiró del dispositivo experimental la columna analítica. Es decir, la columna de extracción se conectó directamente hacia los detectores cromatográficos tal y como se muestra en la figura 3.7 b.

Los resultados obtenidos en este segundo experimento, al hacer circular agua a temperatura ambiente y presión de 20,000 kPa, a través de la columna de extracción (a un flujo de 1 cm³/min) se presentan en la figura 3.9.

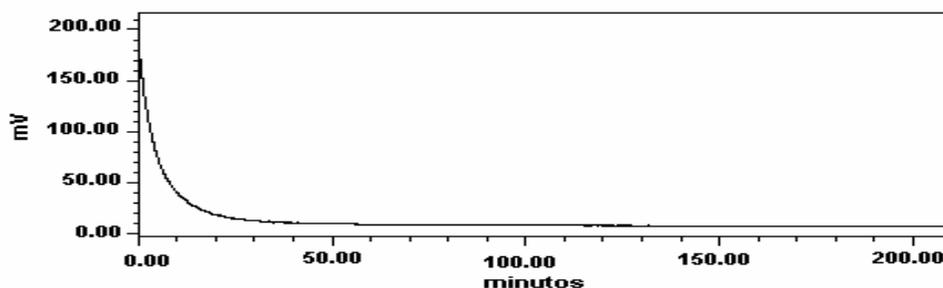


Figura 3.9. Cromatograma obtenido con el detector de fluorescencia sin la columna analítica obtenido durante el análisis de 0.4344 µg de antraceno, adsorbidos en 0.09 g de dióxido de silicio con agua.

Al igual que lo observado en la figura 3.8, en la figura 3.9 no se observa la presencia de ninguna traza de antraceno. La caída de la señal en los primeros minutos del análisis es originada debido a que es necesario detener el flujo del agua por los detectores a fin de conectar la columna de extracción, ésta provoca una inestabilidad la cual gradualmente se va desapareciendo a medida que transcurre el análisis.

Este segundo experimento corroboró que el antraceno no es extraído del soporte únicamente por efecto del agua que circula a temperatura ambiente y presión de 20,000 kPa a través de la celda de extracción.

Las condiciones bajo las cuales se realizaron los dos experimentos antes descritos se presentan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Condiciones para el análisis de la extracción de antraceno con agua a presión de 20,000 kPa y temperatura ambiente.

Cantidad de antraceno cargada en la columna	0.4344 µg ± 0.0050 %
Cantidad de dióxido de silicio en la columna	0.0910 g ± 0.001 %
Concentración del HAP/dióxido de silicio µg / g	4.7736
Flujo del agua durante la extracción / cm ³ ·min ⁻¹	1.0
Presión / kPa	20000 ± 191
Temperatura / °C	23.54 ± 0.02
Masa de agua empleada / g	210
Numero de experimentos realizados	2

3.1.3.4. Evaluación de la eficiencia de extracción del antraceno

La eficiencia de extracción se determinó calculando la fracción extraída del soluto estudiado. La fracción extraída (generalmente por el disolvente) de la cantidad total de una sustancia estudiada, bajo condiciones experimentales dadas, se define como (McNaught y Wilkinson, 1997):

$$E_A = \frac{Q_A}{Q_A'} \quad 3.1$$

Donde Q_A es la masa de A extraída y Q_A' es la masa total de A presente al inicio del proceso, E_A puede ser expresada como un valor porcentual, $\%E_A$. La fracción extraída también es conocida como el factor de recobro.

Para calcular la eficiencia del proceso de extracción de los HAPs estudiados empleando agua a condiciones subcríticas fue necesario determinar los límites de detección y cuantificación del método cromatográfico empleado.

El límite de detección, definido como la concentración o cantidad más baja del analito que se puede *detectar*, pero *no cuantificar* (McNaught y Wilkinson, 1997) se determinó a partir de los resultados presentados en la tabla 3.4.

Para ver con detalle la manera de cómo se prepararon las disoluciones de la tabla 3.4 se debe revisar el apéndice B, en él se describe la preparación de las curvas de calibración que se realizaron para este trabajo experimental.

Tabla 3.4 Datos empleados para determinar el límite de detección y de cuantificación de antraceno empleando el método de análisis cromatográfico descrito.

Disolución	Antraceno / g	Detector de fluorescencia / Cuentas de área
1	9.574×10^{-11}	10828
2	1.237×10^{-10}	12327
3	1.514×10^{-10}	13839
4	1.707×10^{-10}	14979
5	2.144×10^{-10}	17212
6	2.506×10^{-9}	98816

Estos datos representan los resultados obtenidos después de analizar 6 disoluciones de antraceno (disuelto en acetonitrilo) altamente diluidas. Las cantidades de antraceno empleadas se eligieron con base en un estudio preliminar en el cual se analizó la capacidad del detector más sensible (detector de fluorescencia) para detectar concentraciones cada vez más pequeñas del compuesto de interés. Como resultado de este estudio se estableció que las cantidades de antraceno mostradas en la tabla 3.4 podrían estar cercanas al límite de detección del método cromatográfico de cuantificación empleado.

Cada una de las lecturas de cuentas de área mostradas en la tabla 3.4 corresponde al promedio de cuatro determinaciones realizadas de manera independiente.

Cada una de las determinaciones experimentales de la tabla 3.4 se realizaron de la forma descrita en la sección 2.3.2.

Una vez generados los resultados antes mostrados estos se ajustaron a una curva del tipo:

$$y = a + bx$$

donde b es la pendiente de la recta de ajuste, a es el valor de su ordenada en el origen, x es la masa en gramos del compuesto en estudio y y es la señal cromatográfica generada durante el análisis del compuesto bajo estudio.

Una vez obtenida la recta de regresión ésta se empleó 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 se puede calcular a través de la ecuación 3.2 (Miller y Miller, 2000; Danzer y Currie, 1998).

$$S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad 3.2$$

donde,

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n - 2}} \quad 3.3$$

y_0 es la señal cromatográfica generada durante el análisis del soluto, x_0 es la concentración del hidrocarburo, x_i es el conjunto de datos de la concentración del hidrocarburo

y y_i es el conjunto de datos de la señal cromatográfica del hidrocarburo bajo estudio (Tabla 3.4).

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, n es el número de puntos empleados para construir dicha recta y m es el número de las lecturas realizadas para obtener el valor de y_0 .

De acuerdo con la ecuación 3.3 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; por otra parte, 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) corresponde a un punto próximo al centro de la recta de regresión generada.

Después de efectuar el ajuste de los datos mostrados en la tabla 3.4 se obtuvo la siguiente ecuación:

$$y = 5658 + 5.41 \times 10^{13} x \quad 3.4$$

A partir de la ecuación 3.3 y de los datos mostrados en la tabla 3.4 se determinó que:

$$S_{y/x} = 58.22 \text{ cuentas de área}$$

Se ha establecido (Mocak et al., 1997; Miller y Miller, 2000) que el límite de detección puede estimarse como la cantidad o concentración del analito que proporciona una señal igual a la señal generada por una muestra blanco, y_B , más tres veces la desviación estándar generada en el análisis de dicho blanco s_B , es decir:

$$\text{Límite de detección (LDD)} = y_B + 3s_B \quad 3.5$$

Capítulo 3. Resultados Experimentales y Discusión

En la práctica es apropiado utilizar a $S_{y/x}$ como un estimador de s_B ; asimismo, el valor de a , la ordenada en el origen calculada se puede utilizar como una estimación de y_B (Miller y Miller, 2000). A partir de las consideraciones anteriores se establece que:

$$3s_B = 3S_{y/x} = 174.66 \text{ cuentas de área}$$

además

$$y_B + 3s_B = a + 3S_{y/x} = 5832.66 \text{ cuentas de área}$$

Este valor de cuentas de área (5832.66), junto con la ecuación 3.4, se emplearon para calcular el valor de la cantidad de antraceno correspondiente al límite de detección del método. El valor obtenido fue el siguiente:

$$\text{Limite de detección} = (5832.66 - 5658) / 5.41 \times 10^{13} = 3.23 \times 10^{-12} \text{ g}$$

De donde:

$$\text{Límite de detección (LDD)} = 3.23 \times 10^{-12} \text{ g}$$

Los cálculos para la determinación del límite de detección (LDD) se describen de manera esquemática en la figura 3.10.

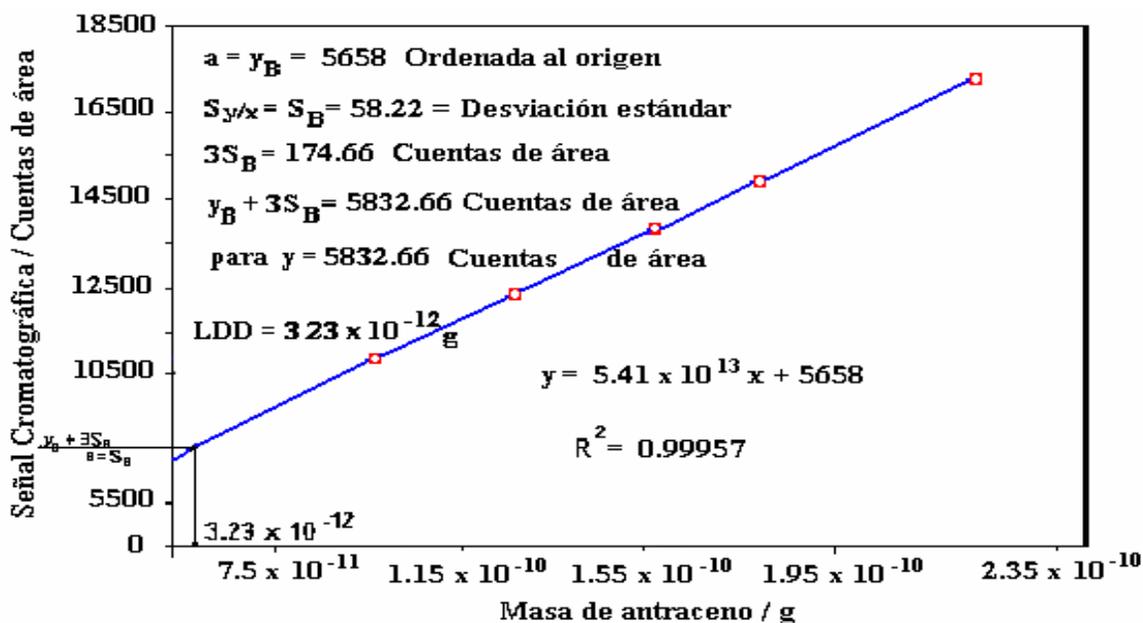


Figura 3.10. Curva de calibración empleada para la determinación del límite de detección en el análisis cuantitativo de antraceno. El cálculo del límite de detección se efectuó de acuerdo con el método propuesto por Miller y Miller (2000).

Mocak et al. (1997) han propuesto algunos criterios adicionales para calcular el límite de detección, estos criterios se resumen en la tabla 3.5:

Tabla 3.5. Criterios propuestos por Mocak et al. (1997) para determinar el límite de detección de un método analítico de cuantificación.

Criterio	Ecuación de cálculo
1	$t_{(n-2, \alpha)} S_B (1+1/n + \overline{C} / \sum_{i=0}^{ns} (C_i - \overline{C})^2)^{1/2}$,
2	$t_{(n-1, \alpha)} S_B$

Donde S_B es la desviación estándar del blanco, $t_{(n-2, \alpha)}$ y $t_{(n-1, \alpha)}$ representan el valor de la t de Student con n-2 y n-1, grados de libertad respectivamente, y un nivel de significancia α del 95%. \overline{C} es la concentración o cantidad media de los estándares de calibración y C_i corresponde a la concentración o cantidad del i-esimo estándar de calibración.

Por otra parte, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos también ha propuesto otro método para el cálculo del límite de detección. Este método está basado en el uso de la ecuación siguiente (USEPA, 1984c):

$$\text{Límite de detección} = t_{(n-1, \alpha=0.99)} S_B \quad 3.6$$

donde $t_{(n-1, \alpha=0.99)}$ representa el valor de la t de Student con n-1 grados de libertad y un nivel de significancia del 99 %.

Los valores de límite de detección calculados a partir de las propuestas sugeridas por Miller y Miller (2000), Mocak et al. (1997) y la USEPA (1984c) se presentan en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Valores de límite de detección de antraceno calculados a partir de las propuestas sugeridas por Miller y Miller (2000), Mocak et al. (1997) y la USEPA (1984c).

Límite de detección / g	Criterio			USEPA (1984c)
	Miller y Miller, 2000	Mocak et al. (1997)		
		Criterio 1 ^(*)	Criterio 2 ^(*)	
	3.23×10^{-12}	3.23×10^{-12}	2.99×10^{-12}	4.34×10^{-12}

^(*)Ver tabla 3.5

Como se observa en la tabla 3.6 los valores de límite de detección calculados mediante los cuatro criterios presentados son muy similares. Así, se estableció que el límite de detección

del método cromatográfico de análisis empleado para cuantificar antraceno fuera de 3.45×10^{-12} g. Este valor representa el promedio de los cuatro valores mostrados en la tabla 3.6.

Por otra parte, para poder determinar la eficiencia del proceso de extracción, es también necesario conocer la cantidad mínima del compuesto de interés que se podía cuantificar de manera confiable y precisa. Esta cantidad mínima se estableció a partir del conocimiento del límite de determinación o cuantificación (LDC). Este límite se define (Miller y Miller, 2000) como el límite inferior de cantidad o concentración que permite efectuar mediciones cuantitativamente precisas, y puede determinarse a partir de la expresión

$$\text{Límite de determinación o cuantificación (LDC)} = y_B + 10 S_B \quad 3.7$$

Haciendo uso de esta consideración el límite de determinación en la cuantificación del antraceno empleando el método cromatográfico ya descrito se estimó a partir de los parámetros a y $S_{y/x}$ previamente determinados, asumiendo que: $y_B + 10 S_B = a + 10 S_{y/x}$.

Así, el límite de determinación en la cuantificación del antraceno fue de:

$\text{Límite de Cuantificación (LDC)} = 1.08 \times 10^{-11} \text{ g}$
--

Como se observa en los cromatogramas de las figuras 3.5 y 3.6, aparentemente no se detectó la presencia de antraceno en las muestras analizadas que dieron origen a los cromatogramas antes mencionados. Sin embargo, como se ha establecido el método de análisis y cuantificación empleado, únicamente puede detectar en principio, de manera confiable y precisa, hasta 1.08×10^{-11} g de antraceno. Con base en esta consideración se tomó a esta cantidad de antraceno como la cantidad base para efectuar el cálculo de la eficiencia de la extracción.

Así, se consideró que, si inicialmente se depositaron en el soporte sólido 4.3440×10^{-7} g de antraceno, y una vez concluido el proceso de extracción sólo podían detectarse, de manera cuantitativa y precisa, en el soporte sólido contenido en la columna de acero inoxidable 1.08×10^{-11} g, entonces el proceso de extracción con agua subcrítica había extraído 4.3439×10^{-7} g del HAP, o bien 99.998 % del hidrocarburo depositado originalmente en el soporte sólido.

El cálculo de la eficiencia de la extracción también se efectuó considerando que la cantidad mínima que se podía cuantificar de manera precisa correspondía a la cantidad de muestra más baja empleada para construir la curva de calibración (tabla 3.4) es decir 9.574×10^{-11} g de antraceno. A partir de este valor, y tomando en consideración que inicialmente se cargaron en la columna de extracción 4.3440×10^{-7} g del HAP, la eficiencia del proceso de extracción calculada para este caso fue de 99.978 %. Aunque este valor es ligeramente menor que la eficiencia de extracción estimada a partir del valor del límite de determinación, es evidente que la eficiencia alcanzada durante el proceso de extracción fue excelente.

La incertidumbre en la determinación de la cantidad de antraceno extraída empleando agua a condiciones subcríticas fue de ± 1.10 %. Esta incertidumbre se obtuvo a partir de la curva de calibración, al realizar el análisis estadístico (Miller y Miller, 2000) tal y como se puede ver de manera más detallada en el apéndice B, donde se pueden corroborar los datos y cálculos estadísticos.

Es importante establecer que debido al empleo del sistema de análisis en línea se evitó que parte del soluto analizado pudiera perderse durante dicho proceso de análisis y que dicha pérdida provocara que la eficiencia del proceso de extracción se incrementara de manera superficial.

Así, se puede resumir que para el caso del antraceno la eficiencia de su extracción a partir de la matriz de dióxido de silicio, empleando agua a condiciones subcríticas fue de:

Eficiencia de extracción = (99.99 \pm 1.10) %

3.2 Caracterización de 9,10-dihidroantraceno en la matriz sólida de dióxido de silicio.

Con el propósito de evaluar la eficiencia de extracción del 9,10-dihidroantraceno por agua a condiciones subcríticas se siguió un esquema experimental similar al descrito para el caso del antraceno en la sección 3.1. Es decir, primero se cuantificó de manera precisa y exacta el tamaño de la señal cromatográfica generada por una cantidad dada de 9,10-dihidroantraceno.

Al igual que en el caso del antraceno esta cantidad sirvió como base para analizar la eficiencia del proceso de extracción.

Al igual que con el antraceno para la realización de evaluar la extracción del 9,10-dihidroantraceno se siguió el procedimiento igual al descrito en la sección 3.3.3.

La intensidad registrada de la señal cromatográfica generada por los 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno, tanto por el detector UV como por el detector de fluorescencia, se presenta en la Tabla 3.7. Es importante establecer que se trabajó con esta cantidad de 9,10-dihidroantraceno, debido a que los detectores fueron menos sensibles que hacia el antraceno. Los resultados mostrados en esta tabla 3.7 representan el valor promedio obtenido en 8 determinaciones independientes. La incertidumbre se estimó con base en procedimientos estadísticos bien definidos (Miller y Miller, 1988, Reza y Trejo, 2002).

Tabla 3.7. Intensidad de la señal cromatográfica producida por los detectores ultravioleta y de fluorescencia durante el análisis de 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno adsorbidos sobre 0.0910 g de dióxido de silicio.

Cantidad de 9,10-dihidroantraceno cargada en la columna: 2.835×10^{-4} g \pm 0.0050 %.

Detector Ultravioleta		
	Incertidumbre	
Cuentas de área	Cuentas área	%
76 390 076	1 439 076	1.86

Detector de fluorescencia		
	Incertidumbre	
Cuentas de área	Cuentas área	%
146 367 579	2 727 023	1.88

En la Figura 3.11 se presenta el cromatograma correspondiente al análisis de una muestra de 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno desorbido del dióxido de silicio, empleando el detector UV. Las condiciones a las cuales se realizó este trabajo se indican en la tabla 3.8.

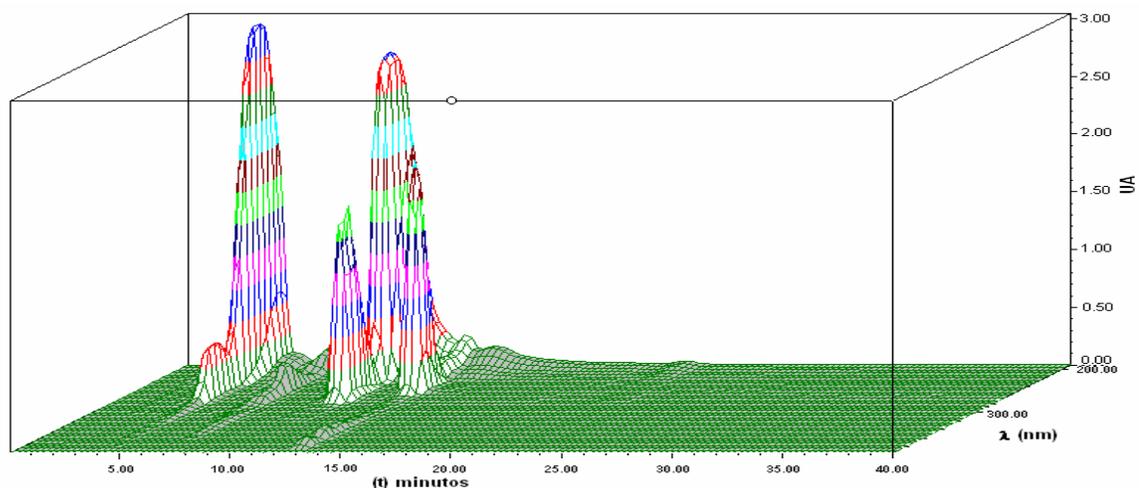


Figura 3.11. Cromatograma obtenido con un detector UV durante el análisis de 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno, desorbido del dióxido de silicio.

Como se observa en la Figura 3.11, 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 genera adicionalmente el espectro UV de cada compuesto detectado durante el análisis (intensidad de la señal como función de la longitud de onda). Adicionalmente, es posible obtener una representación de la información cromatográfica en una superficie tiempo de retención vs. longitud de onda (λ).

En la Figura 3.12 se presenta el cromatograma correspondiente al análisis de una muestra de 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno desorbido del dióxido de silicio, empleando el detector de fluorescencia.

Las condiciones de análisis del 9,10-dihidroantraceno para obtener los cromatogramas presentados en las figuras 3.11 y 3.12 se presentan en la tabla 3.8.

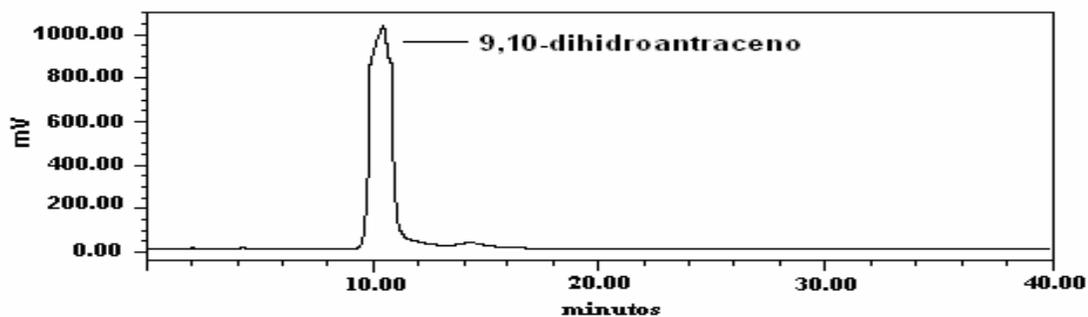


Figura 3.12. Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis de 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno, desorbido de una matriz de dióxido de silicio.

Tabla 3.8. Condiciones para el análisis de 9,10-dihidroantraceno.

Cantidad de 9,10-dihidroantraceno cargada y desorbida de la columna:	$2.835 \times 10^{-4} \text{g} \pm 0.0050 \%$
Cantidad de dióxido de silicio en la columna de extracción:	$0.0910 \text{g} \pm 0.001 \%$
Fase Móvil de desorción:	Acetonitrilo-Agua 70-30 (V/V)
Longitud de onda en el detector UV / nm	195 – 400
Longitudes de onda en el detector de fluorescencia / nm	Excitación: 250 Emisión: 280
Columna analítica	Fase reversa C ₁₈
Numero de experimentos realizados	8

Los valores experimentales correspondientes a cada corrida se incluyen en el apéndice G.

3.2.1. Extracción de 9,10-dihidroantraceno con agua subcrítica

Una vez caracterizada perfectamente la señal cromatográfica generada por los 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno cargados en el soporte sólido se procedió a analizar la capacidad del agua subcrítica para extraer a este hidrocarburo poliaromático. Para realizar esta evaluación se empleó el procedimiento descrito en la sección 2.3.2. Es decir, después de impregnar el 9,10-dihidroantraceno en el soporte sólido se aplicó el proceso de desorción con agua bajo las condiciones de presión y temperatura previamente indicadas (sección 2.3.3). Para el caso de este hidrocarburo se efectuaron siete experimentos independientes.

3.2.2 Análisis de las trazas de 9,10-dihidroantraceno remanente en la columna

Después de efectuar el proceso de extracción se analizó, mediante el procedimiento *en línea*, el residuo de 9,10-dihidroantraceno presente en la columna de extracción. El resultado obtenido después de analizar el residuo en cada uno de los siete experimentos de extracción condujo a un cromatograma similar al mostrado en la figura 3.13 (cromatograma obtenido empleando el detector UV).

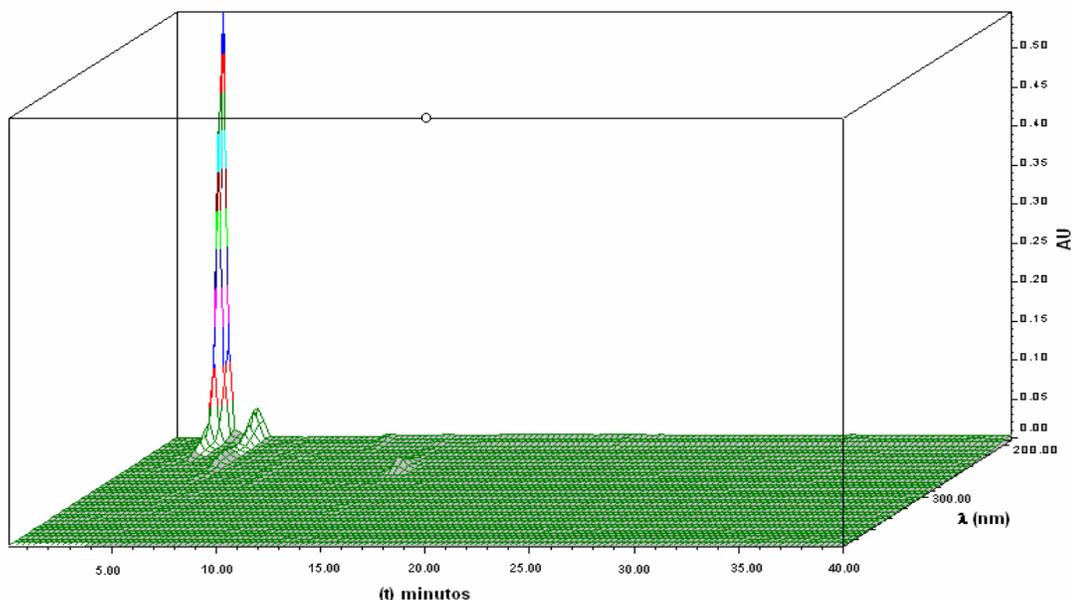


Figura 3.13. Cromatograma obtenido con un detector UV en el análisis de la muestra de 9,10-dihidroantraceno impregnada en el dióxido de silicio después de efectuado el proceso de extracción con agua subcrítica.

El cromatograma mostrado en la figura 3.14, contiene los resultados obtenidos al cuantificar las trazas de 9,10-dihidroantraceno remanente en la columna de acero inoxidable, una vez concluido el proceso de extracción; pero empleando ahora el detector de fluorescencia. Como se puede apreciar en esta figura, al igual que lo observado en el cromatograma de la figura 3.13, no se observa la presencia de trazas del 9,10-dihidroantraceno.

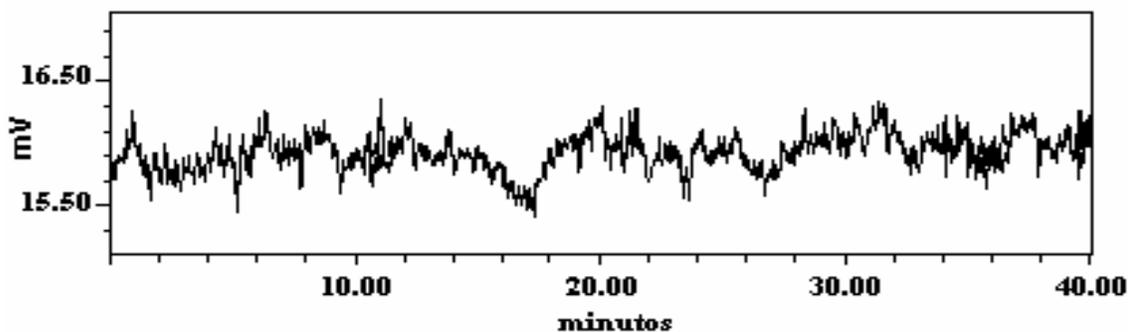


Figura 3.14. Cromatograma obtenido con por el detector de fluorescencia en el análisis de la muestra de 9,10-dihidroantraceno impregnada en el dióxido de silicio después de efectuado el proceso de extracción con agua subcrítica.

Si se comparan los resultados de los cromatogramas presentados en las Figuras 3.11 y 3.12 (los cuales representan, la señal cromatográfica generada en el análisis de 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno adsorbidos sobre 0.0910 g de dióxido de silicio empleando los detectores UV y de fluorescencia, respectivamente), con los cromatogramas presentados en las Figuras 3.13 y 3.14 (los cuales representan los resultados del análisis cromatográfico después de efectuar la extracción con agua subcrítica del 9,10-dihidroantraceno y analizar las trazas de dicho hidrocarburo presente en la columna de extracción empleando los detectores UV y de fluorescencia, respectivamente) es evidente que el proceso de extracción es muy eficiente ya que como se observa después del proceso de extracción ya no se detecta la presencia de 9,10-dihidroantraceno en la matriz de dióxido de silicio analizada.

Las condiciones experimentales para efectuar el proceso de extracción del 9,10-dihidroantraceno adsorbido sobre la matriz de dióxido de silicio se presentan en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Condiciones experimentales para efectuar el proceso de extracción del 9,10-dihidroantraceno adsorbido sobre la matriz de dióxido empleando agua a condiciones subcríticas.

Cantidad de antraceno cargada en la columna	$2.835 \times 10^{-4} \text{ g} \pm 0.0050 \%$
Cantidad de dióxido de silicio en la columna	$0.0910 \text{ g} \pm 0.001 \%$
Concentración del HAP/dióxido de silicio $\mu\text{g} / \text{g}$	3115.385
Disolvente de extracción	Agua a condiciones subcríticas
Flujo del disolvente de extracción / $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	0.2
Presión / kPa	3908 ± 93
Temperatura / $^{\circ}\text{C}$	250.56 ± 0.02
Masa de disolvente empleado / g	19
Numero de experimentos realizados	7

3.2.2.1. Prueba para corroborar el efecto de arrastre del agua sobre el 9,10-dihidroantraceno con la columna analítica

Al igual que con el antraceno, también se realizó una prueba para verificar que el 9,10-dihidroantraceno no era desorbido del soporte sólido, únicamente por el efecto de arrastre de flujo de agua que circulaba a través de la columna de extracción. Esta prueba consistió en cargar la columna con 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno en 0.910 g de dióxido de

silicio los cuales están dentro de la columna, dicha columna se conectó al sistema HPLC como se indica en la sección 3.1.3.2, posteriormente se hizo circular agua a través de la columna a condiciones de presión de 20,000 kPa y temperatura ambiente. El arreglo experimental empleado en este experimento se indica en la figura 3.7b. Al analizar la disolución acuosa que emerge de la columna empleando el detector de fluorescencia no se detectó la presencia del HAP bajo estudio tal y como se observa en el cromatograma de la figura 3.15.

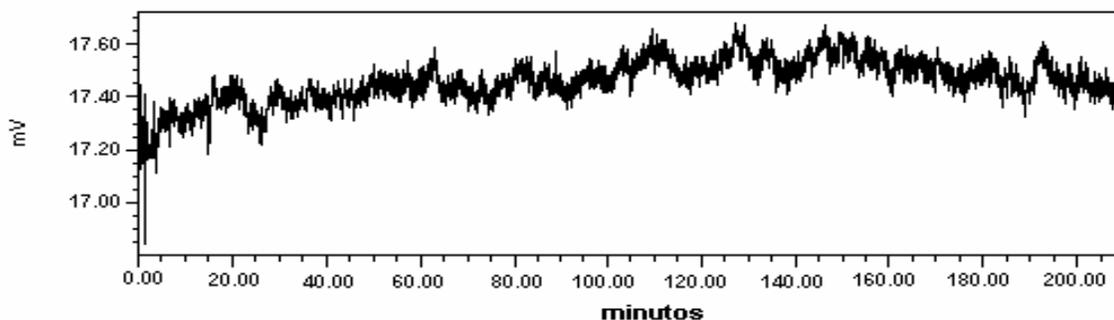


Figura 3.15. Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia al analizar la fase acuosa resultante de hacer pasar agua (a temperatura y presión ambiente) a través de la columna de extracción cargada con 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno adsorbidos sobre dióxido de silicio.

Al analizar el cromatograma de la figura 3.15 se encontró que la disolución acuosa que emerge de la columna de extracción (cargada con el 9,10-Dihidroantraceno) no exhibía la presencia de dicho hidrocarburo, aún después de pasar por dicha columna aproximadamente 210 cm^3 de agua.

En el cromatograma de la figura 3.16 se presentan los resultados obtenidos al repetir el experimento que condujo a la obtención del cromatograma presentado en la figura 3.15, con la diferencia que en este caso se retiró del sistema cromatográfico a la columna analítica. Al igual que en el caso anterior la columna analítica se conectó al HPLC como en la sección 3.1.3.2, es decir, como si se fuera a analizar las trazas remanentes en la columna de extracción, y se hizo circular agua a través de ésta a una presión de 20,000 kPa y temperatura ambiente. El arreglo experimental utilizado en este caso se indica en la figura 3.7a. La disminución de la señal obtenida al inicio del cromatograma es ocasionada por el desequilibrio del sistema cromatográfico originado por el hecho de que para retirar la columna analítica fue necesario detener la bomba del cromatógrafo. Sin embargo, como puede observarse y en congruencia

con los resultados presentados en la figura 3.15 no se detecta la presencia de 9,10-dihidroantraceno. De donde se concluye que el agua a presión de 20,000 kPa y temperatura ambiente no tiene por sí sola la capacidad para desorber al hidrocarburo aromático del soporte sólido.

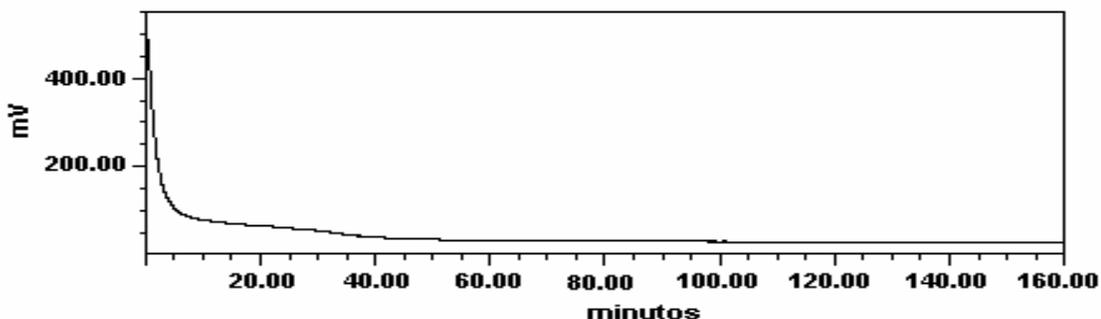


Figura 3.16. Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia al hacer pasar por la columna cargada con 2.835×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno, en 0.0910 g de dióxido de silicio con agua a presión y temperatura ambiente, pero retirando del sistema cromatográfico la columna analítica. El agua se hizo circular por el sistema a un flujo de $1 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Las condiciones experimentales de operación para obtener los resultados presentados en las figuras 3.15 y 3.16 se muestran en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Condiciones para el análisis de la desorción de 9,10-dihidroantraceno con agua.

Cantidad de antraceno cargada en la columna	$2.835 \times 10^{-4} \text{ g} \pm 0.0050 \%$
Cantidad de dióxido de silicio en la columna	$0.0910 \text{ g} \pm 0.001 \%$
Concentración del HAP/dióxido de silicio $\mu\text{g} / \text{g}$	3115.385
Disolvente de extracción	Agua
Flujo del disolvente de extracción / $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	1.0
Presión / kPa	20000 ± 191
Temperatura / $^{\circ}\text{C}$	23.70 ± 0.02
Tiempo / minutos	170 a 210
Numero de experimentos realizados	2

3.2.2.2. Evaluación de la eficiencia de extracción del 9,10-dihidroantraceno

El límite de detección para 9,10-dihidroantraceno, tal y como se definió en la sección 3.1.3, se determinó a partir de los resultados presentados en la tabla 3.11.

Tabla 3.11. Datos empleados para determinar el límite de detección y de cuantificación de 9,10-dihidroantraceno empleando el método de análisis cromatográfico descrito.

Disolución	9,10-Dihidroantraceno / g	Detector de fluorescencia / Cuentas de área
1	3.240×10^{-9}	26287
2	5.551×10^{-9}	40325
3	1.055×10^{-8}	68913
4	3.850×10^{-8}	246516
5	4.070×10^{-8}	261901
6	4.990×10^{-8}	317218
7	5.790×10^{-8}	372149

Estos datos representan los resultados obtenidos después de analizar 7 disoluciones de 9,10-dihidroantraceno (disuelto en acetonitrilo) altamente diluidas. Las cantidades de 9,10-dihidroantraceno empleadas se eligieron con base en un estudio preliminar en el cual se analizó la capacidad del detector más sensible (detector de fluorescencia) para detectar concentraciones cada vez más pequeñas del compuesto de interés. Como resultado de este estudio se estableció que las cantidades de 9,10-dihidroantraceno mostradas en la tabla 3.10 podrían estar cercanas al límite de detección del método cromatográfico de cuantificación empleado.

Cada una de las lecturas de cuentas de área mostradas en la tabla 3.10 corresponde al promedio de cuatro determinaciones realizadas de manera independiente con ayuda del detector de fluorescencia.

Al igual que en el caso del antraceno, una vez generados los resultados antes mostrados estos se ajustaron a una curva del tipo:

$$y = a + bx$$

Capítulo 3. Resultados Experimentales y Discusión

donde b es la pendiente de la recta de ajuste, a es el valor de su ordenada al origen, x es la cantidad en gramos del hidrocarburo bajo estudio y y son las cuentas de área de la señal cromatográfica del detector de fluorescencia.

Después de efectuar el ajuste de los datos mostrados en la tabla 3.12 se obtuvo la siguiente ecuación:

$$y = 4411 + 6.31 \times 10^{12} x \quad (3.8)$$

Empleando la ecuación 3.8 y los datos de la tabla 3.12 se determinó que:

$$S_{y/x} = 1907 \text{ cuentas de área}$$

además

$$3s_B = 3S_{y/x} = 5721 \text{ cuentas de área}$$

de donde

$$y_B + 3s_B = a + 3S_{y/x} = 10132 \text{ cuentas de área}$$

Este valor de cuentas de área (10132) se empleó para calcular el valor del límite de detección: Límite de detección = $(10132-4410)/6312037389414 = 9.06 \times 10^{-10}$ g.

Así, para el caso del 9,10-dihidroantraceno:

Límite de detección (LDD) = 9.06×10^{-10} g
--

Los cálculos para la determinación del límite de detección se muestran de manera esquemática en la figura 3.17.

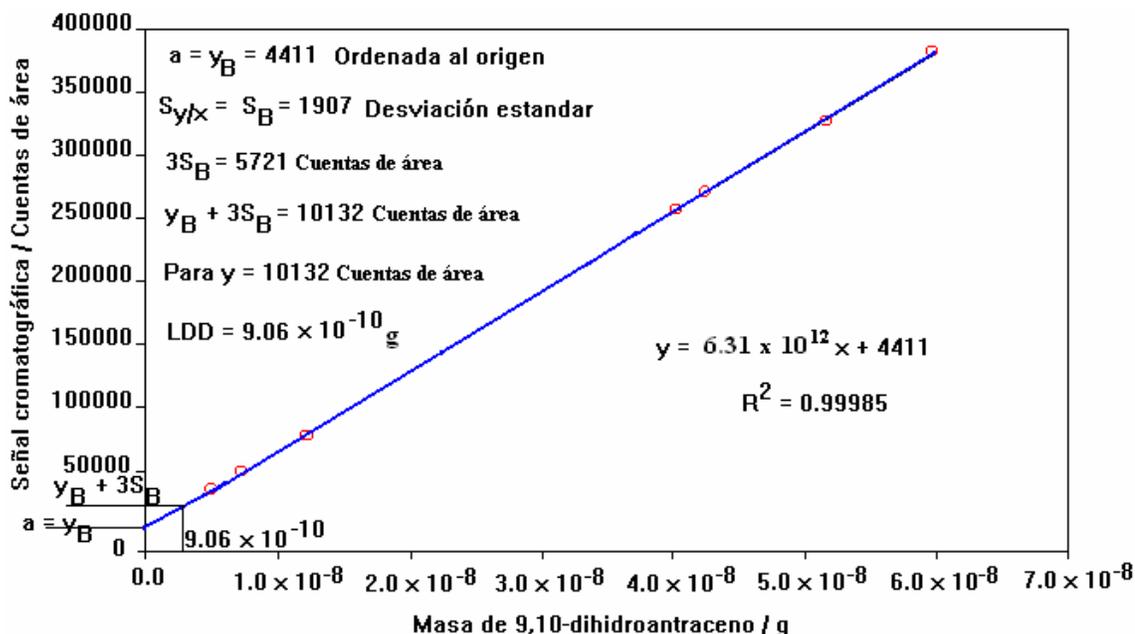


Figura 3.17. Curva de calibración empleada para la determinación del límite de detección de en el análisis cuantitativo de 9,10-dihidroantraceno. El cálculo del límite de detección se efectuó de acuerdo con el método propuesto por (Miller y Miller, 2000).

Al igual que en el caso de antraceno, para el caso de 9,10-dihidroantraceno también se emplearon de manera adicional los criterios sugeridos por Mocak et al. (1997) y la USEPA (1984c) para determinar los límites de detección. Los valores obtenidos en estas determinaciones se muestran en la tabla 3.12.

Tabla 3.12. Valores de límite de detección de 9,10-dihidroantraceno calculados a partir de las propuestas sugeridas por Miller y Miller (2000), Mocak et al. (1997) y la USEPA (1984c).

Límite de detección / g	Criterio			
	Miller y Miller, 2000	Mocak et al. (1997)		USEPA (1984c)
		Criterio 1	Criterio 2	
	9.06×10^{-10}	8.39×10^{-10}	7.77×10^{-10}	1.12×10^{-9}

Como se observa en la tabla 3.12 el valor del límite de detección calculado mediante los cuatro criterios presentados es muy similar. Así se estableció que el límite de detección del método cromatográfico de análisis empleado para cuantificar 9,10-dihidroantraceno fue de 9.11×10^{-10} g, el cual es el promedio de los cuatro valores mostrados en la tabla 3.12. Sin

embargo, al igual que en el caso del antraceno, para poder determinar la eficiencia del proceso de extracción del 9,10-dihidroantraceno era necesario conocer la cantidad mínima del compuesto de interés que se podía cuantificar de manera confiable y precisa. Esta cantidad mínima se estableció a partir de la determinación del límite de determinación o cuantificación, empleando la ecuación 3.7. Para este caso también se asumió que: $y_B + 10 S_B = a + 10 S_{y/x}$.

Así, el límite de determinación en la cuantificación del 9,10-dihidroantraceno fue:

$$\text{Límite de Cuantificación (LDC)} = 3.02 \times 10^{-9} \text{ g.}$$

Como se observa en los cromatogramas de las figuras 3.13 y 3.14, aparentemente no se detectó la presencia de 9,10-dihidroantraceno en las muestras analizadas que dieron origen a los cromatogramas antes mencionados. Sin embargo, como se ha establecido el método de análisis y cuantificación empleado únicamente podía detectar, de manera confiable y precisa, hasta 3.02×10^{-9} g de 9,10-dihidroantraceno. Con base en este planteamiento se tomó esta cantidad de 9,10-dihidroantraceno como la cantidad base para efectuar el cálculo de la eficiencia de la extracción.

Así se consideró que si inicialmente se depositaron en el soporte sólido 2.83500×10^{-4} g de 9,10-dihidroantraceno, y una vez concluido el proceso de extracción solo podían detectarse, de manera cuantitativa y precisa, en el soporte sólido contenido en la columna de acero inoxidable 3.02×10^{-9} g, entonces el proceso de extracción con agua subcrítica había extraído 2.83497×10^{-4} g del HAP, o bien 99.999 % del hidrocarburo depositado originalmente en el soporte sólido.

El cálculo de la eficiencia de la extracción también se efectuó considerando que la cantidad mínima que se podía cuantificar de manera precisa correspondía a la cantidad de muestra más baja empleada para construir la curva de calibración es decir 3.240×10^{-9} g de 9,10-dihidroantraceno (ver tabla 3.11) a partir de este valor tomando en consideración que inicialmente se cargaron en la columna de extracción 2.83500×10^{-4} g del HAP, la eficiencia del proceso de extracción calculada para este caso fue de 99.99 %. Este valor es prácticamente igual que la eficiencia de extracción estimada a partir del valor del límite de determinación. Es

evidente que la eficiencia alcanzada durante el proceso de extracción de 9,10-dihidroantraceno fue excelente también.

La incertidumbre en la determinación de la cantidad de antraceno extraída empleando agua a condiciones subcríticas fue de ± 1.10 %. Esta incertidumbre se obtuvo a partir de la curva de calibración, al realizar el análisis estadístico bien definido (Miller y Miller, 2000) tal y como se puede ver de manera más detallada en el apéndice B, donde se pueden corroborar los datos y cálculos estadísticos.

Es importante establecer, al igual que en el caso de antraceno, que debido al empleo del sistema de análisis en línea se evitó que parte del soluto analizado pudiera perderse durante dicho proceso de análisis y que dicha pérdida provocará que la eficiencia del proceso de extracción se incrementara de manera superficial.

Así, se puede resumir que para el caso del 9,10-dihidroantraceno la eficiencia de su extracción a partir de la matriz de dióxido de silicio, empleando agua a condiciones subcríticas fue de:

$$\text{Eficiencia de extracción} = (99.99 \pm 1.10) \%$$

3.3 Extracción de la mezcla binaria de antraceno y 9,10-dihidroantraceno

Una vez establecida la alta eficiencia del método descrito en este trabajo para efectuar la extracción, de manera individual, de antraceno y 9,10-dihidroantraceno se evaluó la capacidad de dicho método para extraer mezclas binarias de estos dos hidrocarburos.

Las mezclas binarias de antraceno y 9,10-dihidroantraceno estudiadas fueron mezclas en las cuales la concentración de cada uno de los componentes varió en el intervalo comprendido entre (5 y 95) g / por cada 100 g de muestra. Las mezclas binarias fueron las siguientes:

- a) Una mezcla con una concentración de 5g de antraceno / 100g de mezcla (Mezcla 5 % de Antraceno y 95 % de 9,10-dihidroantraceno),
- b) Una mezcla con una concentración de 50g de antraceno / 100g de mezcla (Mezcla 50 % de Antraceno y 50 % de 9,10-dihidroantraceno) y,

c) Una mezcla con una concentración de 95g de antraceno / 100g de mezcla (Mezcla 95 % de Antraceno y 5 % de 9,10-dihidroantraceno).

En cualesquiera de los tres casos antes mencionados, la suma de las masas de antraceno y 9,10-dihidroantraceno depositada en el soporte sólido nunca fue mayor de 2.835×10^{-4} g, la cual corresponde a la cantidad máxima del hidrocarburo aromático polinuclear que fue cargado de manera individual durante los estudios de extracción de los HAPs puros.

El procedimiento para analizar la eficiencia de extracción de los HAPs en las mezclas binarias fue el mismo que el descrito para el caso de los hidrocarburos puros. Es decir, la mezcla binaria de antraceno y 9,10-dihidroantraceno se depositó sobre la matriz de dióxido de silicio y se sometió al proceso de extracción. Una vez concluido este proceso, se desorbió de la matriz sólida los solutos no extraídos, empleando como fase de desorción una mezcla binaria acetonitrilo-agua 70:30 (v/v). Las trazas de HAPs desorbidos se analizaron y cuantificaron por el método cromatográfico ya descrito. Finalmente la eficiencia del proceso de extracción se determinó con base en un conocimiento de la cantidad de HAPs cargada en la columna de extracción y la cantidad de HAPs remanentes en esta columna una vez concluido dicho proceso.

Es importante establecer que puesto que la máxima sensibilidad del detector de fluorescencia para detectar al antraceno y al 9,10-dihidroantraceno se obtiene a diferentes condiciones de operación de dicho detector, para el análisis cromatográfico de las mezclas binarias fue necesario efectuar dicho análisis empleando un programa de longitudes de onda (emisión y excitación) en el detector.

En este programa, las longitudes de onda de excitación y emisión se mantuvieron en 260 nm y 380 nm, desde el inicio del análisis cromatográfico hasta los 11.8 min. En este intervalo de tiempo se efectuó el análisis con una sensibilidad alta, hacia el 9,10-dihidroantraceno. Posteriormente las longitudes de excitación y emisión se modificaron y se fijaron en 250 nm y 280 nm, respectivamente, a fin de analizar al antraceno con una sensibilidad apropiada.

El resultado obtenido después de analizar la fracción no extraída de una mezcla antraceno-9,10-dihidroantraceno (con una concentración inicial de 50g de antraceno / 100g de

mezcla) sometida al proceso de extracción empleando agua a condiciones subcríticas se presenta en el cromatograma de la figura 3.18.

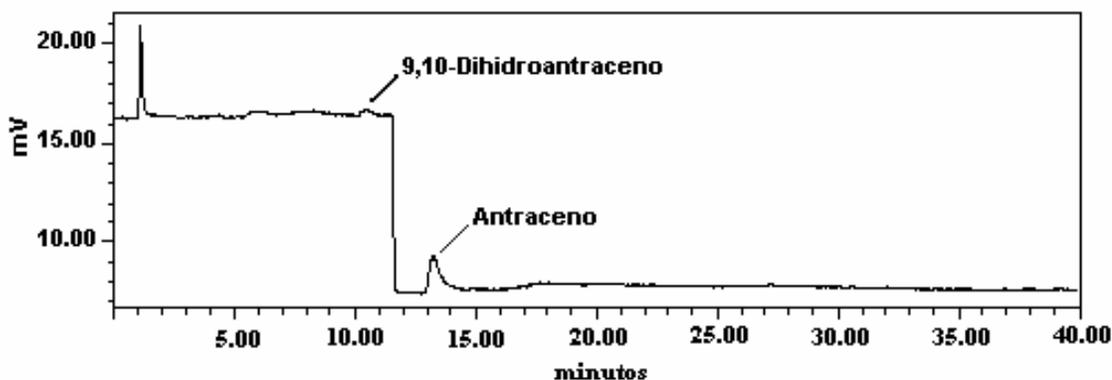


Figura 3.18. Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia después de analizar la fracción no extraída de una mezcla antraceno-9,10-dihidroantraceno (con una concentración inicial de 50g de antraceno / 100g de mezcla) sometida al proceso de extracción empleando agua a condiciones subcríticas.

Como se puede observar en esta figura, el cambio en las longitudes de onda del detector durante en análisis cromatográfico provoca una “inestabilidad” temporal en la señal cromatográfica. Sin embargo, como puede apreciarse dicha inestabilidad no afecta el proceso de análisis de los compuestos bajo estudio.

Las condiciones para efectuar la extracción de la mezcla 50 % de antraceno y 50 % de 9,10-dihidroantraceno, que condujo a los resultados mostrados en la figura 3.18, se representan en la tabla 3.13.

Tabla 3.13. Condiciones para efectuar la extracción de una mezcla 50 % de Antraceno y 50 % de 9,10-dihidroantraceno empleando agua a condiciones subcríticas.

Cantidad de 9,10-dihidroantraceno cargada en la columna	$2.17 \times 10^{-7} \text{g} \pm 0.0050 \%$
Cantidad de antraceno cargada en la columna	$2.17 \times 10^{-7} \text{g} \pm 0.0050 \%$
Cantidad de dióxido de silicio en la columna	$0.0910 \text{g} \pm 0.001 \%$
Concentración de los HAPs/dióxido de silicio $\mu\text{g} / \text{g}$	4.7692
Disolvente de extracción	Agua
Flujo del disolvente de extracción / $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	0.2
Presión / kPa	3902 ± 91
Temperatura / $^{\circ}\text{C}$	250.55 ± 0.02

Tiempo / minutos	90
Masa del disolvente empleado	19.1234
Numero de experimentos realizados	2

Como se observa en la figura 3.18 el proceso de extracción de la mezcla binaria antraceno y 9,10-dihidronatraceno pareció en un principio ser menos eficiente que el proceso de extracción de cada uno de los HAPs por separado, debido a que a simple vista las señales cromatográficas de los HAPs se aprecian grandes, sin embargo al hacerles el análisis correspondiente las eficiencias para ambos es buena.

Es importante establecer que, puesto que el proceso de calibración para la cuantificación de cada uno de los HAPs estudiados se efectuó empleando únicamente un valor fijo de las longitudes de onda de emisión y excitación y no empleando un programa de longitudes de onda (como el mostrado en la figura 3.18), los experimentos de cuantificación para determinar la eficiencia de la extracción de las mezclas binarias también se efectuaron de manera individual. Es decir después de que se efectuó el proceso de extracción con agua subcrítica, la fracción no extraída de cada compuesto se analizó sin emplear el programa de longitudes de onda antes mencionado sino únicamente los valores de λ_{ex} y λ_{em} adecuados para el análisis de cada uno de los dos componentes de la mezcla binaria por separado. Evidentemente, en este tipo de análisis fue necesario efectuar cada experimento de extracción por duplicado; uno para determinar la eficiencia de la extracción del antraceno y el segundo para determinar la eficiencia de la extracción del 9,10-dihidroantraceno. Sin embargo, un análisis comparativo mostró que ambos tipos de análisis cromatográfico conducen a resultados idénticos.

3.3.1 Eficiencia de la extracción de la mezcla binaria 5 % de Antraceno y 95 % de 9,10-dihidroantraceno

Después de aplicar el método ya descrito a la extracción de la mezcla binaria antraceno-9,10-dihidroantraceno, con una concentración de 5g de antraceno / 100g de mezcla, y de analizar la fracción no extraída de estos HAPs se obtuvieron resultados como los mostrados en los cromatogramas de las figuras 3.19 y 3.20.

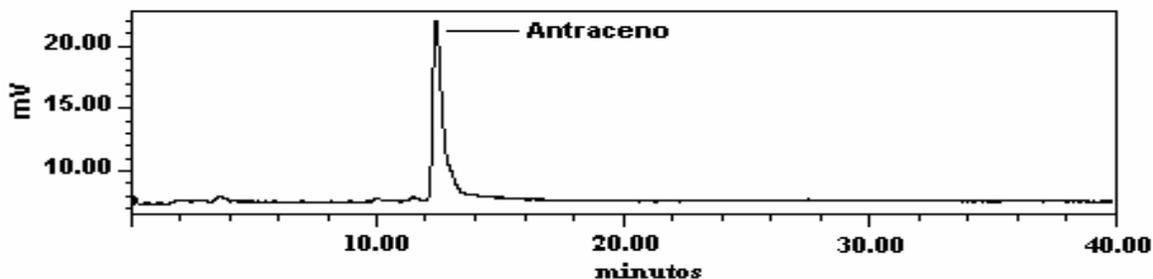


Figura 3.19. Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis del contenido de antraceno en la fracción no extraída de una mezcla 5 % de Antraceno y 95 % de 9,10-dihidroantraceno (3.24×10^{-6} g antraceno + 7.11×10^{-5} g de 9,10-dihidroantraceno) después de someter a dicha mezcla al proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas.

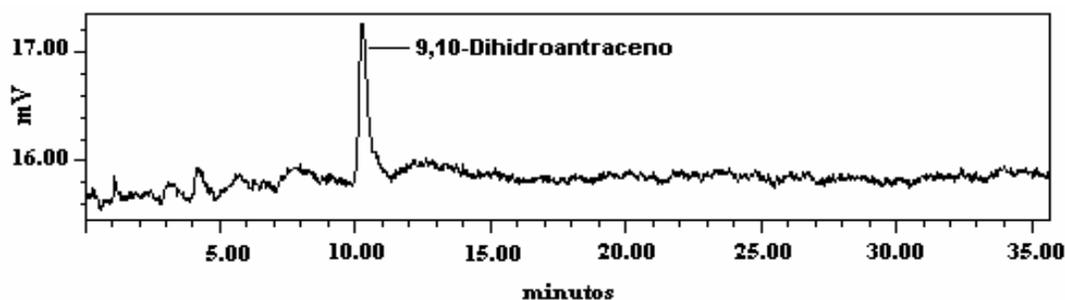


Figura 3.20. Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis del contenido de 9,10-dihidroantraceno en la fracción no extraída de una mezcla 5 % de Antraceno y 95 % de 9,10-dihidroantraceno (3.24×10^{-6} g antraceno + 7.11×10^{-5} g de 9,10-dihidroantraceno) después de someter a dicha mezcla al proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas.

Como se observa en las figuras 3.19 y 3.20, a diferencia de lo observado en el caso de los compuestos individuales, en el caso de la extracción de la mezcla binaria 5 % de Antraceno y 95 % de 9,10-dihidroantraceno, una pequeña fracción de cada uno de los dos HAPs estudiados no fue extraída por el agua a condiciones subcríticas.

En la tabla 3.15 se establece la cantidad de antraceno y 9,10-dihidroantraceno no extraído por el agua a condiciones subcríticas y esta representado en los cromatogramas de las figuras 3.19 y 3.20. Con base en esta cantidad, así como del conocimiento de la cantidad de cada uno de los HAPs que se cargaron inicialmente en el soporte sólido de la columna de extracción se estimó la eficiencia del proceso de extracción para esta mezcla binaria. Los resultados promedio obtenidos en el análisis de tres mezclas independientes (5 % de Antraceno y 95 % de 9,10-dihidroantraceno), también se muestran en la tabla 3.14.

Tabla 3.14. Condiciones de operación y eficiencia del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de mezclas binarias antraceno-9,10-dihidroantraceno, con una concentración de 5g de antraceno / 100g de mezcla.

a) Condiciones de operación

Cantidad de dióxido de silicio en la columna de extracción	0.0927 g ± 0.001 %
Cantidad de antraceno cargada en la columna	3.240 x 10 ⁻⁶ g ± 0.0050 %
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno cargada en la columna	7.11 x 10 ⁻⁵ g ± 0.0050 %
Masa antraceno + 9,10-dihidroantraceno cargada en la columna	7.344 x 10 ⁻⁵ g ± 0.0071 %
Concentración de los HAPs/dióxido de silicio µg / g	792.233
Flujo del agua durante el proceso de extracción / cm ³ .min ⁻¹	0.2
Tiempo de extracción / minutos	120
Masa de disolvente empleado / g	24.7458
Presión de la extracción / kPa	3867 ± 87
Temperatura de la extracción / °C	250.04 ± 0.02
Valor de la señal cromatográfica de antraceno no extraído / cuentas de área	291440
Valor de la señal cromatográfica de 9,10-dihidroantraceno no extraído / cuentas de área	9111

b) Eficiencia de la extracción.

Cantidad de antraceno no extraído / g	7.391x10 ⁻⁹ g ± 1.3 %
Cantidad de antraceno extraído / g	3.233x10 ⁻⁶ ± 1.3 %
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno no extraído / g	1.123x10 ⁻⁹ ± 1.3 %
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno extraído / g	7.11x10 ⁻⁵ ± 1.3 %
Eficiencia en la extracción del antraceno:	(99.78 ± 1.30)%
Eficiencia en la extracción del 9,10-dihidroantraceno:	(99.99 ± 1.30)%
Número de muestras estudiadas para antraceno	3
Número de muestras estudiadas para 9,10-dihidroantraceno	3

Para calcular las eficiencias de extracción de los compuestos bajo estudio, se utilizó la curva de calibración de cada hidrocarburo, es decir, después de analizar las trazas del compuesto bajo estudio en la columna de extracción a las condiciones cromatográficas de cada componente, se interpoló el valor de la señal cromatográfica de dicho compuesto para así

obtener la cantidad en gramos. A partir de este valor, se resta al valor inicial que se cargó en la columna y con ello se determina la cantidad del hidrocarburo extraído, así como, la cantidad remanente en la columna, posteriormente se realiza el cálculo de la eficiencia de extracción, las incertidumbres son obtenidas a partir de métodos estadísticos bien definidos (Miller y Miller, 2000). Este tipo de procedimiento se le realizó a cada compuesto por separado.

3.3.2 Eficiencia de la extracción de la mezcla binaria 50 % de Antraceno y 50 % de 9,10-dihidroantraceno

Después de aplicar el método ya descrito a la extracción de la mezcla binaria antraceno-9,10-dihidroantraceno, con una concentración de 50g de antraceno / 100g de mezcla, y de analizar la fracción no extraída de estos HAPs se obtuvieron resultados como los mostrados en los cromatogramas de las figuras 3.21 y 3.22.

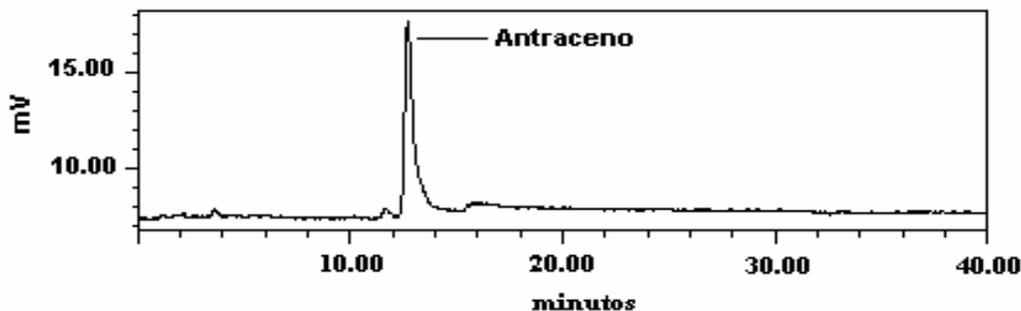


Figura 3.21. Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis del contenido de antraceno en la fracción no extraída de una mezcla 50 % de Antraceno y 50 % de 9,10-dihidroantraceno (2.22×10^{-7} g antraceno + 2.17×10^{-7} g de 9,10-dihidroantraceno) después de someter a dicha mezcla al proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas.

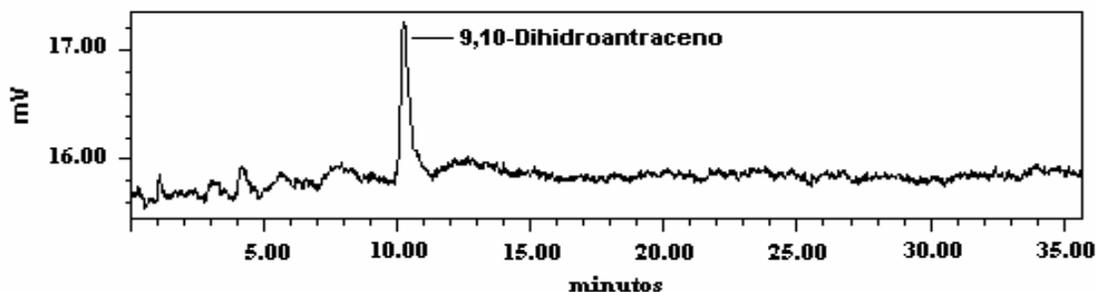


Figura 3.22. Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis del contenido de 9,10-dihidroantraceno en la fracción no extraída de una mezcla 50 % de Antraceno y 50 % de 9,10-dihidroantraceno (2.22×10^{-7} g antraceno + 2.17×10^{-7} g de 9,10-dihidroantraceno) después de someter a dicha mezcla al proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas.

Como se observa en las figuras 3.21 y 3.22, al igual que lo observado en el caso de la extracción de la mezcla binaria 5 % de Antraceno y 95 % de 9,10-dihidroantraceno, para el caso de la mezcla binaria 50 % de Antraceno y 50 % de 9,10-dihidroantraceno una pequeña cantidad de cada uno de los dos HAPs estudiados no fue extraída por el agua a condiciones subcríticas.

En la tabla 3.15 se indica la cantidad de antraceno y 9,10-dihidroantraceno no extraído por el agua a condiciones subcríticas y se representa en los cromatogramas de las figuras 3.21 y 3.22. Con base en esta cantidad, así como del conocimiento de la cantidad original de cada uno de los HAPs que se cargaron inicialmente en el soporte sólido cargado en la columna de extracción se estimó la eficiencia del proceso de extracción para esta mezcla binaria. Los resultados promedio obtenidos en el análisis de dos mezclas independientes del tipo 50 % de Antraceno y 50 % de 9,10-dihidroantraceno también se muestran en la tabla 3.15.

Tabla 3.15. Condiciones de operación y eficiencia del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de mezclas binarias antraceno-9,10-dihidroantraceno, con una concentración de 50g de antraceno / 100g de mezcla (Mezclas tipo 50 % de Antraceno y 50 % de 9,10-dihidroantraceno).

c) Condiciones de operación

Cantidad de dióxido de silicio en la columna de extracción	0.0927 g ± 0.001 %
Cantidad de antraceno cargada en la columna	2.23×10^{-7} g ± 0.0050 %
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno cargada en la columna	2.18×10^{-7} g ± 0.0050 %
Masa antraceno + 9,10-dihidroantraceno cargada en la columna	4.41×10^{-7} g ± 0.0071 %
Concentración de los HAPs/dióxido de silicio µg / g	4.7573
Flujo del agua durante el proceso de extracción / cm ³ ·min ⁻¹	0.2
Tiempo de extracción / minutos	90
Masa de disolvente empleado / g	18.7642
Presión de la extracción / kPa	3895 ± 91
Temperatura de la extracción / °C	250.27 ± 0.02
Valor de la señal cromatográfica de antraceno no extraído / cuentas de área	58443
Valor de la señal cromatográfica de 9,10-dihidroantraceno no extraído / cuentas de área	15581

Al igual que en el caso anterior también se calcularon las eficiencias de extracción de los compuestos bajo estudio.

d) *Eficiencia de la extracción.*

Cantidad de antraceno no extraído / g	$7.28 \times 10^{-10} \pm 1.3 \%$
Cantidad de antraceno extraído / g	$2.21 \times 10^{-7} \pm 1.3 \%$
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno no extraído / g	$6.88 \times 10^{-10} \pm 1.3 \%$
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno extraído / g	$2.16 \times 10^{-7} \pm 1.3 \%$
Eficiencia en la extracción del antraceno:	(99.67 ± 1.30)%
Eficiencia en la extracción del 9,10-dihidroantraceno:	(99.68 ± 1.30)%
Número de muestras estudiadas para antraceno	2
Número de muestras estudiadas para 9,10-dihidroantraceno	2

3.3.3 *Eficiencia de la extracción de la mezcla binaria 95 % de Antraceno y 5 % de 9,10-dihidroantraceno*

Después de aplicar el método ya descrito a la extracción de la mezcla binaria antraceno-9,10-dihidroantraceno, con una concentración de 95g de antraceno / 100g de mezcla, y de analizar la fracción no extraída de estos HAPs se obtuvieron resultados como los mostrados en los cromatogramas de las figuras 3.23 y 3.24.

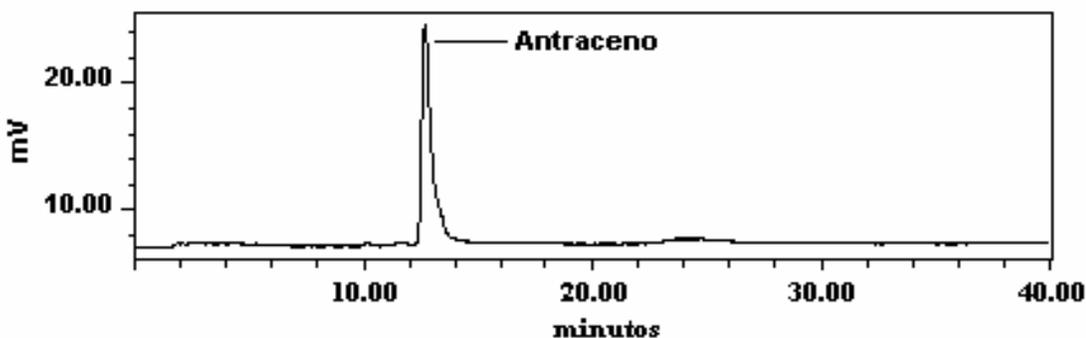


Figura 3.23. Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis del contenido de antraceno en la fracción no extraída de una mezcla 95 % de Antraceno y 5 % de 9,10-dihidroantraceno (4.155×10^{-7} g antraceno + 1.86×10^{-8} g de 9,10-dihidroantraceno) después de someter a dicha mezcla al proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas.

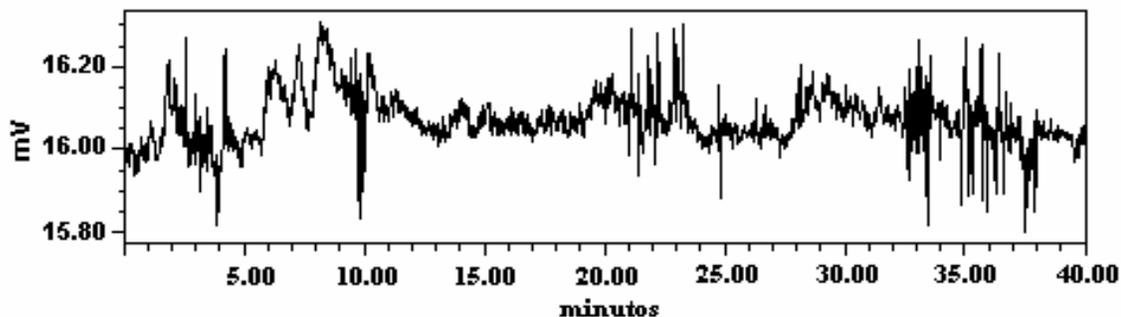


Figura 3.24. Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis del contenido de 9,10-dihidroantraceno en la fracción no extraída de una mezcla 95 % de Antraceno y 5 % de 9,10-dihidroantraceno (4.155×10^{-7} g antraceno + 1.86×10^{-8} g de 9,10-dihidroantraceno) después de someter a dicha mezcla al proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas.

Como se observa en la figura 3.23, al igual que lo observado en el caso de la extracción de la mezclas binarias 5 % de Antraceno y 95 % de 9,10-dihidroantraceno y 50 % de Antraceno y 50 % de 9,10-dihidroantraceno, para el caso de la mezcla binaria 95 % de Antraceno y 5 % de 9,10-dihidroantraceno una pequeña cantidad de antraceno no fue extraída por el agua a condiciones subcríticas. Sin embargo, como se observa en la figura 3.24, prácticamente todo el 9,10-dihidroantraceno se extrajo.

En la tabla 3.16 se indica la cantidad de antraceno y 9,10-dihidroantraceno no extraído por el agua a condiciones subcríticas y se muestran en los cromatogramas de las figuras 3.21 y 3.22. Con base en esta cantidad, así como del conocimiento de la cantidad de cada uno de los HAPs que se cargaron inicialmente en el soporte sólido cargado en la columna de extracción se estimó la eficiencia del proceso de extracción para esta mezcla binaria. Los resultados promedio obtenidos en el análisis de dos mezclas independientes del tipo 95 % de Antraceno y 5 % de 9,10-dihidroantraceno también se muestran en la tabla 3.16.

Tabla 3.16. Condiciones de operación y eficiencia del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de mezclas binarias antraceno-9,10-dihidroantraceno, con una concentración de 95g de antraceno / 100g de mezcla (Mezclas tipo 95 % de Antraceno y 5 % de 9,10-dihidroantraceno).

e) *Condiciones de operación*

Cantidad de dióxido de silicio en la columna de extracción	$0.0927 \text{ g} \pm 0.001 \%$
Cantidad de antraceno cargada en la columna	$4.15 \times 10^{-7} \text{ g} \pm 0.0050 \%$
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno cargada en la columna	$1.86 \times 10^{-8} \text{ g} \pm 0.0050 \%$
Masa antraceno + 9,10-dihidroantraceno cargada en la	$4.336 \times 10^{-7} \text{ g} \pm 0.0071 \%$

columna	
Concentración de los HAPs/dióxido de silicio $\mu\text{g} / \text{g}$	4.6775
Flujo del agua durante el proceso de extracción / $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	0.2
Tiempo de extracción / minutos	90
Masa de disolvente empleado / g	19.6322
Presión de la extracción / kPa	3888 ± 91
Temperatura de la extracción / $^{\circ}\text{C}$	250.87 ± 0.02
Valor de la señal cromatográfica de antraceno no extraído / cuentas de área	362772
Valor de la señal cromatográfica de 9,10-dihidroantraceno no extraído / cuentas de área	24502

Al igual que en los casos anteriores, también se calcularon las eficiencias de extracción de los compuestos bajo estudio (Miller y Miller, 2000). Este tipo de procedimiento se le realizó a cada compuesto por separado.

f) Eficiencia de la extracción.

Cantidad de antraceno no extraído / g	$9.20 \times 10^{-9} \text{g} \pm 1.3 \%$
Cantidad de antraceno extraído / g	$4.06 \times 10^{-7} \pm 1.3 \%$
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno no extraído / g	$3.02 \times 10^{-9} \pm 1.3 \%.^{(*)}$
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno extraído / g	$1.558 \times 10^{-8} \pm 1.3 \%$
Eficiencia en la extracción del antraceno:	$(99.27 \pm 1.30)\%$
Eficiencia en la extracción del 9,10-dihidroantraceno:	$(83.76 \pm 1.30)\%$
Número de muestras estudiadas para antraceno	2
Número de muestras estudiadas para 9,10-dihidroantraceno	2

^(*) Este valor corresponde al límite de cuantificación del 9,10-dihidroantraceno empleando el método de análisis cromatográfico descrito.

Como se observa en la tabla 3.16, la eficiencia de la extracción del 9,10-dihidroantraceno parece ser baja en comparación con las eficiencias de extracción mostradas en las tablas 3.14 y 3.15. Sin embargo, es importante observar que como lo indica el cromatograma de la figura 3.24 prácticamente todo el 9,10-dihidroantraceno es extraído de la muestra bajo estudio. De donde se establece que la aparente baja eficiencia del proceso de extracción es originada por una falta de sensibilidad en el detector cromatográfico empleado en el análisis y cuantificación, ya que como se observa en la tabla 3.16 la cantidad de 9,10-dihidroantraceno

cargada a fin de generar la mezcla 95 % de Antraceno y 5 % de 9,10-dihidroantraceno fue apenas un orden de magnitud mayor que el límite de cuantificación del método de análisis hacia este HAP. Por ejemplo, si se toma como base el límite de detección del método hacia el 9,10-dihidroantraceno, la eficiencia del proceso de extracción se incrementa hasta (95.10 ± 3.10) %. Puesto que con base en los resultados mostrados en las tablas 3.14 y 3.15 se demostró que el 9,10-dihidroantraceno (mezclado con antraceno) puede extraerse con eficiencias mayores del 99 %, aún y cuando se encuentra presente en mayor cantidad que la exhibida en la mezcla 95 % de Antraceno y 5 % de 9,10-dihidroantraceno, se puede establecer que la eficiencia de extracción en esta última aún es aceptable.

Es importante establecer que además de la temperatura, se estudiaron otros parámetros operacionales a fin de establecer las condiciones óptimas del proceso de extracción. Estos parámetros incluyeron:

- a) El tiempo de extracción, y consecuentemente la masa del disolvente (agua) empleado: se estudiaron dos condiciones 90 minutos y 120 minutos que condujeron al empleo de aproximadamente 18.5 g y 25.5 g de disolvente de extracción.
- b) La presión del proceso de extracción: se estudiaron dos condiciones de operación: 3900 kPa y 7000 kPa

Sin embargo, después de analizar los resultados obtenidos modificando las condiciones de operación en los intervalos señalados en los incisos a y b, no se encontró diferencia significativa con respecto a los resultados mostrados en las tablas 3.14 a 3.16. Por lo que se recomienda trabajar a 250 °C de temperatura, 3900 kPa de presión, un flujo de $0.2 \text{ cm}^3/\text{min}$ y con una masa del disolvente de extracción (agua) no mayor de 18.5 g.

Los resultados experimentales obtenidos para los HAPs así como sus mezclas, indican que es factible efectuar la extracción de solutos hidrofóbicos presentes en matrices sólidas empleando agua a condiciones subcríticas. También estos resultados obtenidos son de relevancia para desarrollar un método general que permita definir las condiciones óptimas para extraer diversos hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) presentes en matrices sólidas (suelo y sedimentos) contaminadas.

3.4 Evaluación de la capacidad del agua a condiciones subcríticas para extraer hidrocarburos presentes en muestras de suelo.

Un objetivo adicional de este trabajo de investigación fue el de evaluar la capacidad del agua a condiciones subcríticas para extraer hidrocarburos de matrices sólidas reales tales como muestras de suelo contaminado.

Para efectuar la evaluación antes mencionada se emplearon muestras de suelo obtenidas de diversas zonas geográficas del país. Las muestras de suelo empleadas, así como su procedencia se indican en la tabla 3.17.

Tabla 3.17. Muestras de Suelo empleadas en el estudio.

Muestra	Procedencia	Características
Suelo_Limpio	Tuxpan, Veracruz localizada a 1 km de una terminal de distribución de hidrocarburos de PEMEX-Refinación. Latitud norte: 20°58.942'. Longitud oeste: 97°18.955'.	Suelo arenoso sin evidencia de contaminación.
Suelo_8,000 µg/g	Tuxpan, Veracruz localizada dentro de la terminal de distribución de hidrocarburos de PEMEX-Refinación. Latitud norte: 20°58.177'. Longitud oeste: 97°19.087'.	Suelo arcilloso con evidencia de contaminación. Concentración de hidrocarburos totales del petróleo: 8,522 µg/g (Método USEPA 3540C) ⁽¹⁾ .
Suelo_120,000 µg/g	Tuxpan, Veracruz localizada dentro de la terminal de distribución de hidrocarburos de PEMEX-Refinación. Latitud norte: 20°58.669'. Longitud oeste: 97°18.852'.	Suelo arcilloso con evidencia de contaminación. Concentración de hidrocarburos totales del petróleo: 118,447 µg/g (Método USEPA 3540C) ⁽¹⁾ .

⁽¹⁾La concentración de hidrocarburos totales del petróleo en las muestras de suelo fueron determinadas en el Área de Investigación en Termofísica, del Instituto Mexicano del Petróleo, por el M. en C. Marco Antonio Ávila Chávez, empleando el método USEPA 3540C.

La muestra Suelo_Limpio, corresponde a una muestra de suelo, en principio, libre de contaminantes. Las muestras Suelo_8,000 µg/g y Suelo_120,000 µg/g fueron muestras obtenidas de una zona aledaña a una terminal de distribución de hidrocarburos de PEMEX-Refinación, las cuales fueron estudiadas por personal del Área de Investigación en Termofísica, del Instituto Mexicano del Petróleo, encontrándose que contenían una concentración de 8,522 y 118,447 µg/g de contaminantes orgánicos, de acuerdo con el método 3540C de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, 1996).

Es importante tener en cuenta que el método 3540C de la USEPA es un procedimiento para extraer compuestos orgánicos semivolátiles y no volátiles a partir de sólidos tales como suelos, lodos y desechos. El proceso de extracción se efectúa empleando extracción Soxhlet con cloruro de metileno y la cuantificación del material extraído se efectúa a partir de un proceso gravimétrico. Por tanto, el método 3540C, es un método que únicamente efectúa una cuantificación global de todos los compuestos susceptibles de ser extraídos por el disolvente sin efectuar una separación y cuantificación de cada uno de los compuestos presentes en la matriz estudiada.

Otras propiedades físicas de la muestra de Suelo_Limpio se presentan en la tabla 3.18. Estas propiedades fueron determinadas en el Laboratorio Central Universitario, del Departamento de Suelos, de la Universidad Autónoma de Chapingo.

Tabla 3.18. Propiedades de la muestra Suelo_Limpio.

Propiedad	Valor
Arena / % masa	88.9
Limo / % masa	8.0
Arcilla / % masa	3.1
Textura	Franco arenoso
pH ⁽¹⁾	8.38
Ni ⁽²⁾ /mg·kg ⁻¹	0.35
Densidad ⁽³⁾ /g·cm ⁻³	2.52
Color en seco ⁽⁴⁾	Café grisáceo

⁽¹⁾ Determinado por un método potenciométrico, relación suelo-agua 1:2. ⁽²⁾ Determinado por espectrofotometría de absorción atómica. ⁽³⁾ Determinada por un método picnométrico. ⁽⁴⁾ De acuerdo a la tabla de Munsell.

A las muestras de Suelo_8,000 µg/g y Suelo_120,000 µg/g no se les evaluaron las propiedades indicadas en la tabla 3.18 debido a su alto contenido de contaminantes.

Es importante mencionar que se ha establecido (Hawthorne y Kubátová, 2000) que el agua a condiciones subcríticas tiene una selectividad mayor que el dióxido de carbono supercrítico para extraer diferentes tipos de compuestos orgánicos, cuando éstos se encuentran presentes en matrices sintéticas (por ejemplo dióxido de silicio). Sin embargo, el agua subcrítica es mucho menos selectiva que el CO₂ supercrítico en lo relativo a la extracción de

los componentes presentes en matrices reales complejas, especialmente en el caso de suelos y sedimentos (Hawthorne et al., 2000; Hawthorne y Kubátová, 2000).

Por ejemplo, los extractos obtenidos de muestras de suelo empleando agua a condiciones subcríticas muestran a menudo un color café, especialmente los obtenidos de extracciones efectuadas a alta temperatura. Por otra parte, los extractos obtenidos con CO₂ supercrítico, a partir de los mismos suelos, presentan sólo un color ligeramente amarillo (Hawthorne y Kubátová, 2000).

Un estudio reciente (Hawthorne et al., 2000) para evaluar la capacidad de diversos métodos de extracción para extraer diversos hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) de suelo demostró que tanto el agua subcrítica, a 250 °C, como el CO₂ supercrítico pueden extraer aproximadamente 8 mg del material orgánico (propio de la matriz), por cada gramo de la matriz (suelo). Sin embargo, cuando las extracciones con agua se efectuaron a 300 °C el material orgánico que fue extraído de la matriz se incrementó a 13 mg/g. Es importante enfatizar que ambas técnicas extraen menos material orgánico de la matriz que la extracción Soxhlet, la cual es capaz de remover aproximadamente 100 mg de material por cada gramo de suelo.

Con base en la información antes mencionada, la primera etapa del estudio con suelos consistió en determinar, de manera cualitativa, la capacidad del agua a condiciones subcríticas para extraer la materia orgánica presente en dicha matriz. Para efectuar este estudio la primera etapa del proceso consistió en colocar la columna empacada con 0.0546 gramos de la muestra de Suelo_Limpio en el sistema de válvulas de conmutación y efectuar la desorción del material orgánico empleando una mezcla acetonitrilo-agua, 70:30 (v/v), con un flujo de 1 cm³·min⁻¹. Los resultados obtenidos en este proceso se muestran en los cromatogramas de la figura 3.25.

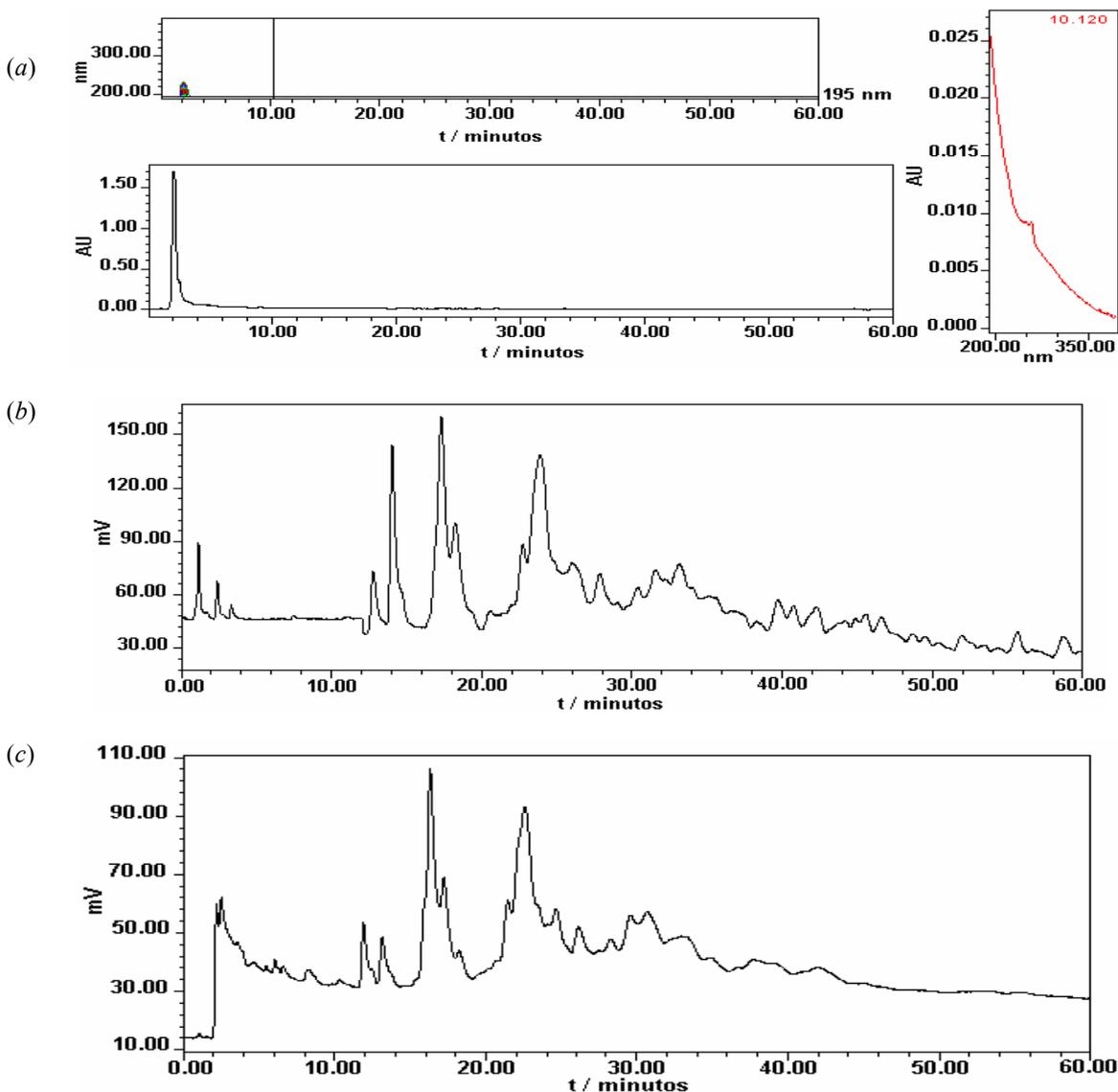


Figura 3.25. Cromatogramas obtenidos al desorber la materia orgánica presente en una muestra de 0.0546 g de Suelo_Limpio. Fase móvil: acetonitrilo-agua 70-30 (v/v), flujo $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. *a)* Detector Arreglo de diodos-UV, *b)* Detector de fluorescencia ($\lambda_{\text{emisión}} = 250$, $\lambda_{\text{excitación}} = 280$). *c)* Detector de fluorescencia ($\lambda_{\text{emisión}} = 260$, $\lambda_{\text{excitación}} = 380$).

Los cromatogramas de la figura 3.25 muestran una gran cantidad de picos correspondientes a la materia orgánica presente en la muestra de suelo, extraída por la mezcla acetonitrilo-agua. Es importante establecer que aún y cuando se aprecia una gran cantidad de compuestos en los cromatogramas mostrados, las señales observadas pueden no presentar todos los compuestos presentes, debido a que ni el detector UV ni el detector de fluorescencia son detectores universales.

Una vez caracterizada de manera cualitativa la cantidad de materia orgánica presente en el suelo de interés (Suelo_Limpio), una muestra de 0.0621 gramos de este suelo se sometió a un procedimiento de extracción con agua a condiciones subcríticas (empleando el procedimiento experimental descrito en la sección 2.3). Las condiciones experimentales bajo las cuales se efectuó este proceso se presentan en la tabla 3.19. Es importante establecer que debido al diámetro de partícula pequeño de las muestras de suelo estudiadas, fue necesario colocar en la parte inferior de la columna de extracción una capa pequeña de dióxido de silicio, a fin de evitar el taponamiento de los filtros porosos de dicha columna.

Tabla 3.19. Condiciones experimentales empleadas en la extracción de la materia orgánica en una muestra de 0.0621 g del Suelo_Limpio.

Cantidad de muestra / g	Suelo: 0.0621 g \pm 0.001 %
	SiO ₂ : 0.0209 g \pm 0.001 %
Masa total de la matriz sólida / g	0.0830 g \pm 0.0014 %
Disolvente	Agua
Masa de disolvente / g	19.8987
Presión / kPa	3902 \pm 91
Temperatura / °C	250.76 \pm 0.02
Flujo / cm ³ ·min ⁻¹	0.2

Después de concluido el proceso de extracción, se analizó la materia orgánica remanente en la columna de extracción. La desorción de dicha materia orgánica empleando una fase móvil de acetonitrilo-agua, 70:20 (v/v) condujo a los cromatogramas mostrados en la figura 3.26.

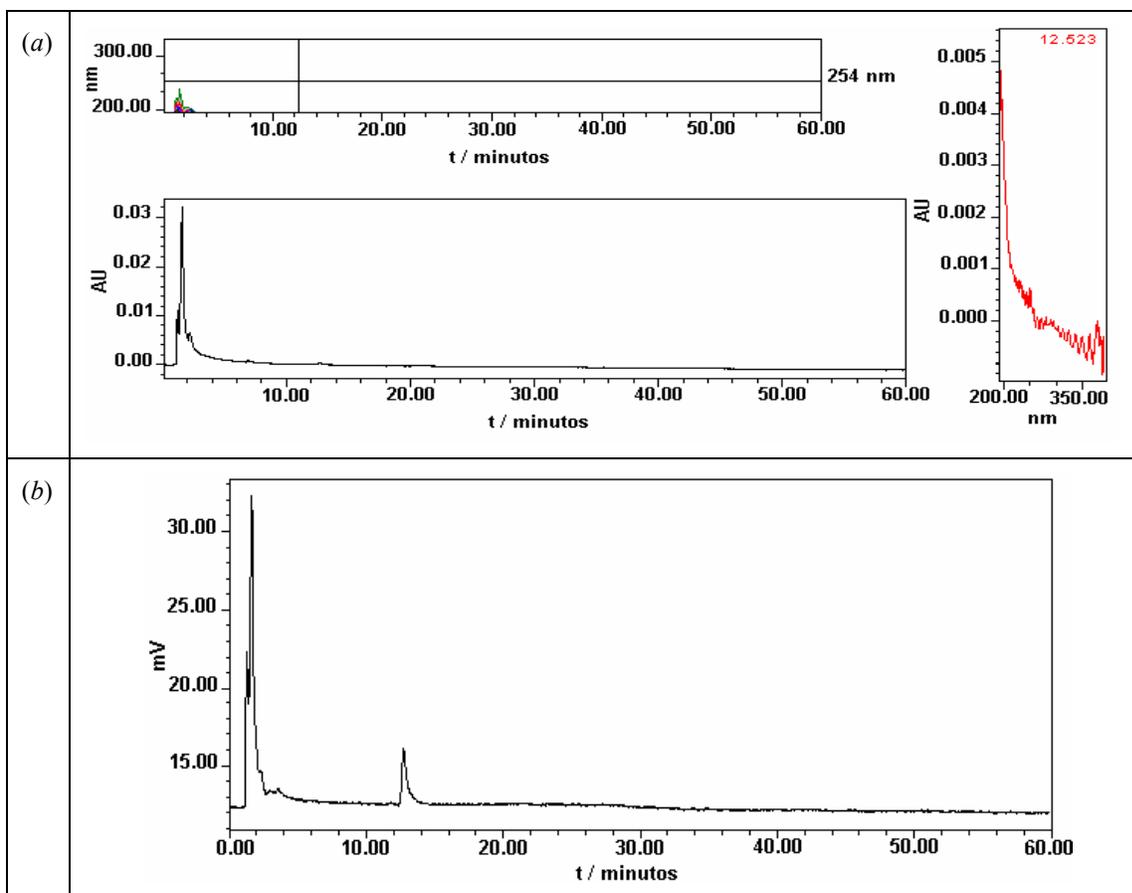


Figura 3.26. Cromatogramas obtenidos al desorber la materia orgánica remanente en una muestra de 0.0621 g del Suelo_Limpio, una vez que la materia orgánica de dicho suelo se extrajo empleando las condiciones experimentales descritas en la tabla 3.19. Fase móvil: de desorción acetonitrilo-agua 70-30 (v/v), flujo $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. *a*) Detector Arreglo de diodos-UV, *b*) Detector de fluorescencia ($\lambda_{\text{emisión}} = 260$, $\lambda_{\text{excitación}} = 380$).

A partir de un análisis comparativo de los resultados mostrados en las figuras 3.25 y 3.26 es evidente que el agua a condiciones subcríticas tiene una alta capacidad para extraer la materia orgánica presente en las muestras de suelo. Esto se corroboró de manera adicional al verificar la coloración de los extractos obtenidos al final del proceso de extracción. Una fotografía de dichos extractos se presenta en la figura 3.27.

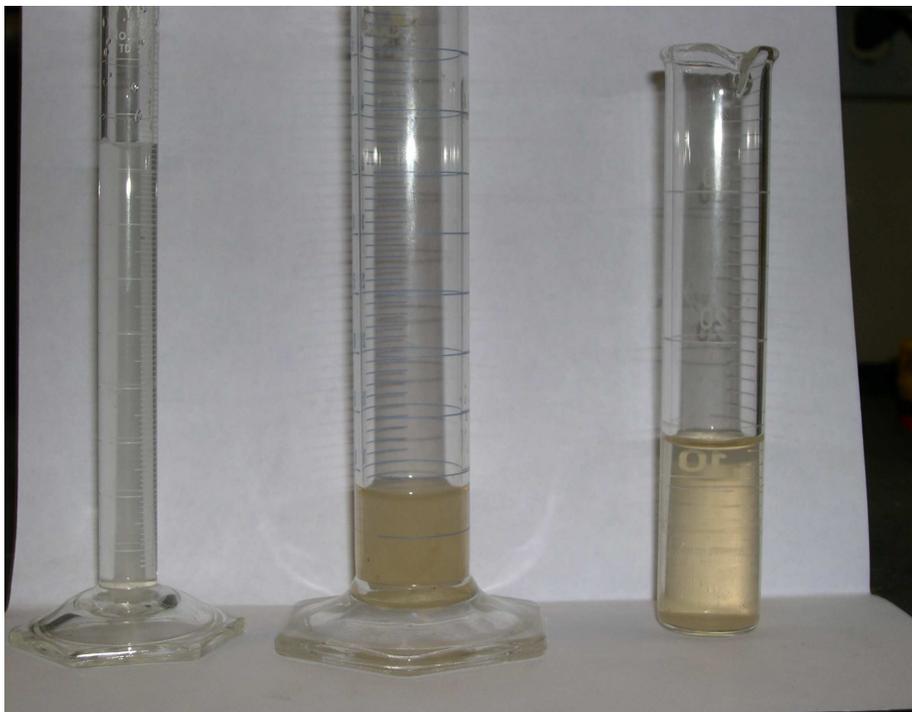


Figura 3.27. Coloración de los extractos obtenidos al finalizar la extracción de la materia orgánica presente en diferentes matrices sólidas. La probeta de la izquierda representa el extracto obtenido después de extraer una mezcla de antraceno y 9,10 dihidroantraceno adsorbida sobre SiO_2 . Las probetas del centro y de la derecha muestran el extracto obtenido después de extraer una muestra de Suelo_Limpio, bajo las condiciones experimentales mostradas en la tabla 3.19.

Los experimentos anteriores demostraron, tal y como ha sido establecido previamente por Hawthorne et al. (2000) y Hawthorne y Kubátová (2000), que el agua a condiciones subcríticas tiene una baja selectividad de extracción, es decir no discrimina entre los contaminantes orgánicos (hidrocarburos) y la materia orgánica o limo (es la descomposición de plantas, animales y microorganismos) propia de la matriz sólida durante el proceso de extracción. Sin embargo, podría ser altamente eficiente para el tratamiento de matrices sólidas altamente contaminadas.

3.4.1 Extracción de la mezcla binaria 5 % Antraceno y 95 % 9,10-dihidroantraceno adsorbida sobre la muestra de Suelo_Limpio.

Una vez que se evaluó la capacidad del agua subcrítica para extraer la materia orgánica del suelo, se decidió fortificar una muestra del Suelo_Limpio, con una concentración conocida

de antraceno y 9,10-dihidroantraceno, y evaluar la capacidad del agua para extraer estos hidrocarburos de una matriz sólida mucho mas compleja que el dióxido de silicio.

Para efectuar esta prueba se empleó como referencia una mezcla 5 % antraceno-95 % 9,10-dihidroantraceno. Las condiciones experimentales bajo las cuales se efectuó la prueba antes mencionada se muestran en la tabla 3.20.

Tabla 3.20. Condiciones experimentales del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de una mezclas binaria antraceno-9,10-dihidroantraceno, adsorbida sobre una muestra del Suelo_Limpio.

Cantidad de Suelo_Limpio en la columna de extracción	0.0575 g ± 0.001 %
Cantidad de dióxido de silicio en la columna de extracción	0.0216 g ± 0.001 %
Masa total de la matriz sólida / g	0.0791 g ± 0.0014 %
Cantidad de antraceno cargada en la columna	2.67×10^{-6} g ± 0.005 %
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno cargada en la columna	5.07×10^{-5} g ± 0.005 %
Masa de antraceno + 9,10-dihidroantraceno cargada en la columna	5.337×10^{-5} g ± 0.0071 %
Concentración de los HAPs en la matriz sólida / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	674.71
Flujo del agua durante el proceso de extracción / $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$	0.2
Tiempo de extracción / min.	90
Masa de disolvente empleado / g	20.1973
Presión de la extracción / kPa	3903 ± 91
Temperatura de la extracción / °C	250.60 ± 0.02

Los resultados obtenidos al concluir el proceso de extracción se presentan en la figura 3.28.

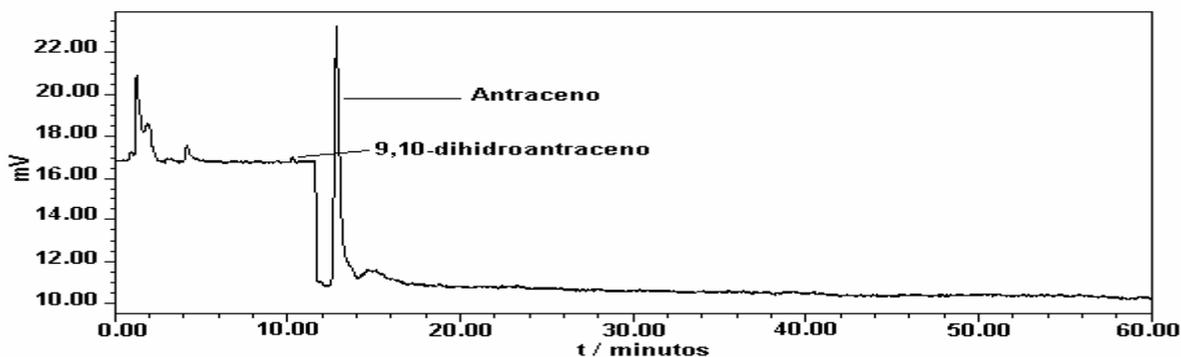


Figura 3.28. Cromatograma obtenido al efectuar el análisis de la fracción de antraceno y de 9,10-dihidroantraceno no extraída por agua bajo las condiciones experimentales descrita en la tabla 3.20. Condiciones de análisis: Fase móvil: acetonitrilo-agua 70-30 (v/v), flujo $1 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Detector fluorescencia con un programa de longitudes de onda; de 0 a 11.9 min $\lambda_{\text{emisión}} = 250$, $\lambda_{\text{excitación}} = 280$; de 11.9 min a 60 min, $\lambda_{\text{emisión}} = 260$, $\lambda_{\text{excitación}} = 380$.

Con base en la cantidad de antraceno y 9,10-dihidroantraceno no extraída, determinada a partir de la información del cromatograma de la figura 3.28, así como del conocimiento de la cantidad original de cada uno de los HAPs que se cargaron inicialmente en el suelo (tabla 3.20) y a los datos de las calibraciones que se muestran en la sección 3.1.3.4 para antraceno y la sección 3.2.2.2 para 9,10-dihidroantraceno, se estimó la eficiencia del proceso de extracción para esta mezcla binaria. Los resultados de esta estimación se muestran en la tabla 3.21.

Tabla 3.21. Eficiencia del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de la mezclas antraceno-9,10-dihidroantraceno, presentada en la tabla 3.20.

Cantidad de antraceno no extraído / g	$4.463 \times 10^{-9} \pm 1.0 \%$
Cantidad de antraceno extraído / g	$2.666 \times 10^{-6} \pm 1.0 \%$
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno no extraído / g	$3.02 \times 10^{-9} \pm 1.2 \%$ ^[a]
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno extraído / g	$5.070 \times 10^{-5} \pm 1.2 \%$
Eficiencia en la extracción del antraceno:	$(99.83 \pm 1.0)\%$
Eficiencia en la extracción del 9,10-dihidroantraceno:	$(99.99 \pm 1.2)\%$
Número de muestras estudiadas	1

^[a] Este valor corresponde al límite de cuantificación del 9,10-dihidroantraceno, debido a que la concentración derivada a partir del pico mostrado en la figura 3.20 es inferior a la concentración correspondiente al límite antes mencionado.

Después de verificar que el agua a condiciones subcríticas también era eficiente para extraer al antraceno y al 9,10-dihidroantraceno del suelo estudiado, se decidió incrementar la concentración de los HAPs en las muestras de suelo estudiadas a fin de tener una idea más amplia de la capacidad de extracción del agua. Para esto se preparó una disolución de 9,10-dihidroantraceno, disuelta en acetonitrilo, a partir de la cual se pudo generar una carga con una concentración de 8020 μg de 9,10-dihidroantraceno por cada gramo de matriz (suelo). Esta es una concentración aproximadamente 10 veces más alta que la empleada en los estudios con dióxido de silicio presentados en la sección 3.2 (ver Tabla 3.14).

Las condiciones experimentales bajo las cuales se efectuó el proceso de extracción de la matriz fortificada con la cantidad de soluto antes mencionada se muestra en la tabla 3.22. Es importante mencionar que el antraceno ya no se incorporó en estos estudios debido a que por su solubilidad limitada en disolventes de polaridad moderada como el acetonitrilo, fue imposible preparar una disolución con la concentración requerida para el experimento.

Tabla 3.22. Condiciones experimentales del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de 9,10-dihidroantraceno, adsorbida sobre una muestra del Suelo_Limpio.

Cantidad de suelo en la columna de extracción	0.0696 g ± 0.001 %
Cantidad de dióxido de silicio en la columna de extracción	0.0223 g ± 0.001 %
Masa total de la matriz sólida / g	0.0919 g ± 0.0014 %
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno cargada en la columna	7.537×10^{-4} g ± 0.0050 %
Concentración del HAP en la matriz sólida / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	8201.3 ± 0.0052 %
Flujo del agua durante el proceso de extracción / $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$	0.2
Tiempo de extracción / minutos	90
Masa de disolvente empleado / g	19.7315
Presión de la extracción / kPa	4021 ± 99
Temperatura de la extracción / °C	250.11 ± 0.02

Los resultados obtenidos al concluir el proceso de extracción se presentan en el cromatograma de la figura 3.29.

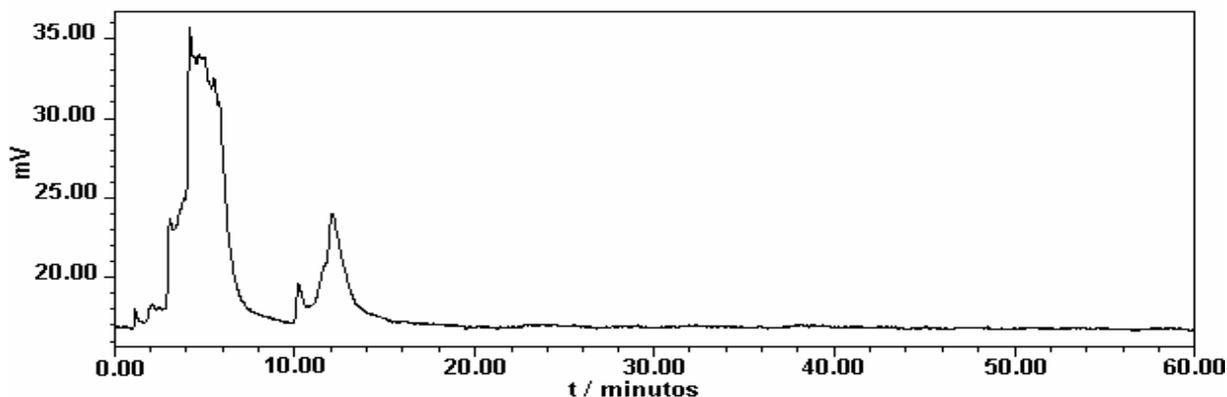


Figura 3.29. Cromatograma obtenido empleando un detector de fluorescencia durante el análisis de la cantidad de 9,10-dihidroantraceno no extraído por el agua subcrítica bajo las condiciones experimentales descritas en la tabla 3.22. Condiciones de análisis: Fase móvil: acetonitrilo-agua 70-30 (v/v), flujo $1 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Longitudes de onda de detector fluorescencia $\lambda_{\text{emisión}} = 250$, $\lambda_{\text{excitación}} = 280$.

Con base en la cantidad de 9,10-dihidroantraceno no extraída, determinada a partir de la información del cromatograma de la figura 3.29, así como del conocimiento de la cantidad original del HAPs cargado originalmente en la muestra de suelo (Suelo_Limpio) (tabla 3.22) y la curva de calibración de la sección 3.2.2.2 para 9,10-dihidroantraceno, se estimó la eficiencia

del proceso de extracción para este hidrocarburo. Los resultados de esta estimación se muestran en la tabla 3.23.

Tabla 3.23. Eficiencia del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de 9,10-dihidroantraceno fortificado en una muestra de Suelo_Limpio.

Cantidad de 9,10-dihidroantraceno no extraído / g	$1.044 \times 10^{-8} \pm 1.30 \%$
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno extraído / g	$7.5339 \times 10^{-4} \pm 1.33 \%$
Eficiencia en la extracción del 9,10-dihidroantraceno:	$(100.00 \pm 1.30)\%$
Número de muestras estudiadas	1

Se puede observar en la tabla anterior que la eficiencia del proceso de extracción bajo las condiciones experimentales descritas en la tabla 3.22 es excelente.

Se observa en el cromatograma de la figura 3.29, que la señal correspondiente al 9,10-dihidroantraceno está ligeramente traslapada con la señal de uno de los componentes no extraídos de la matriz de suelo estudiada. Así, con el propósito de verificar que la señal de interferencia mostrada en el cromatograma de la figura 3.29 no afectaba de manera negativa la cuantificación del 9,10-dihidroantraceno no extraído por el agua a condiciones subcríticas, se efectuó un experimento adicional, bajo las condiciones de operación mostradas en la tabla 3.22, pero en el cual la matriz empleada no fue el Suelo_Limpio, sino una muestra de dióxido de silicio. Las condiciones experimentales bajo las que se realizó esta segunda prueba se muestran en la tabla 3.24.

Tabla 3.24. Condiciones experimentales del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de 9,10-dihidroantraceno, adsorbida sobre una matriz de dióxido de silicio. Concentración de HAP en la matriz sólida 7667 mg / kg.

Cantidad de dióxido de silicio en la columna de extracción	$0.0983\text{g} \pm 0.001 \%$
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno cargada en la columna	$7.537 \times 10^{-4}\text{g} \pm 0.0050 \%$
Concentración del HAP en la matriz sólida / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$7667.3 \pm 0.0052 \%$
Flujo del agua durante el proceso de extracción / $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$	0.2
Tiempo de extracción / minutos	90
Masa de disolvente empleado / g	18.9585
Presión de la extracción / kPa	3965 ± 97
Temperatura de la extracción / °C	250.57 ± 0.02

Una vez concluido el proceso de extracción se analizó la cantidad de 9,10-dihidroantraceno remanente en la columna. Los resultados obtenidos en este proceso de análisis se presentan en el cromatograma de la figura 3.30.

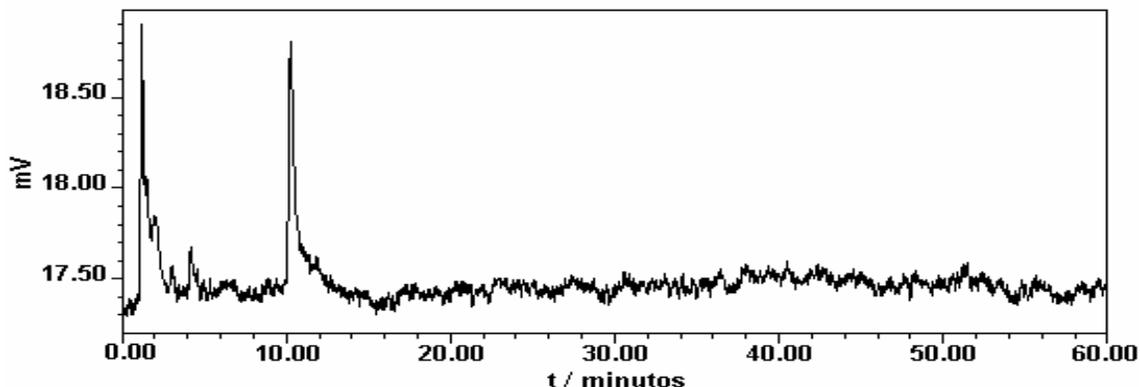


Figura 3.30. Cromatograma obtenido con un detector de fluorescencia durante el análisis del contenido de 9,10-dihidroantraceno en la fracción no extraída de una solución de 8,000ppm adsorbidos en dióxido de silicio después del proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas, a un tiempo de extracción de 90 minutos.

A partir de la información cuantitativa proporcionada por la calibración correspondiente (sección 3.2.2.2) así como por el cromatograma de la figura 3.30, se determinó la cantidad de 9,10-dihidroantraceno no extraída en el proceso. Posteriormente, a partir del conocimiento de la cantidad del HAPs cargada originalmente en la matriz sólida (dióxido de silicio; tabla 3.24) se estimó la eficiencia del proceso de extracción para este hidrocarburo. Los resultados de esta estimación se muestran en la tabla 3.25.

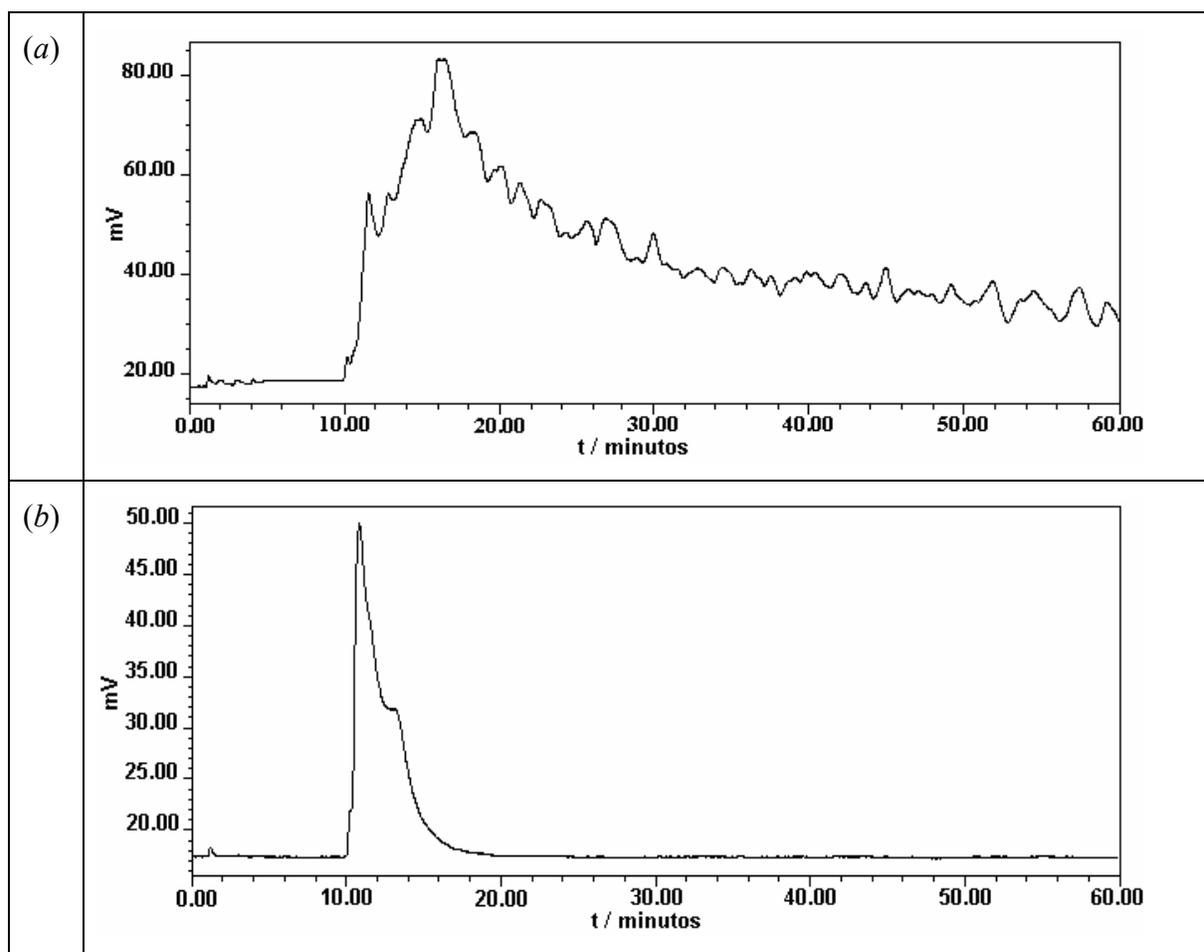
Tabla 3.25. Eficiencia del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de 9,10-dihidroantraceno fortificado en una muestra de dióxido de silicio.

Cantidad de 9,10-dihidroantraceno no extraído / g	$5.494 \times 10^{-9} \pm 1.30 \%$
Cantidad de 9,10-dihidroantraceno extraído / g	$7.53394 \times 10^{-4} \pm 1.30 \%$
Eficiencia en la extracción del 9,10-dihidroantraceno:	$(100.00 \pm 1.30)\%$
Número de muestras estudiadas	1

Como se observa en esta tabla, la eficiencia del proceso de extracción es estadísticamente igual a la eficiencia obtenida en el proceso de extracción empleando la muestra Suelo_Limpio, presentada en la tabla 3.23. Con base en estos resultados se concluyó que tanto en la matriz de

suelo como en la de dióxido de silicio, el agua a condiciones subcríticas es eficiente para extraer al 9,10-dihidroantraceno adsorbido, aun a concentraciones del orden de 8000 μg de hidrocarburo por cada g de matriz.

Adicionalmente, con el fin de verificar el efecto que tendría sobre la eficiencia del proceso de extracción, el hecho de reducir la cantidad de disolvente empleado en dicho proceso, se repitió el proceso de extracción bajo las condiciones descritas en la tabla 3.22, pero modificando la cantidad de disolvente empleado en dicho proceso. En esta etapa se realizaron tres experimentos independientes. La cantidad de disolvente empleado en cada uno de los tres experimentos mencionados fue de a) 5.4041 g, b) 8.3781 g, y c) 13.4406 g. Los resultados obtenidos en estos experimentos se presentan en la figura 3.31.



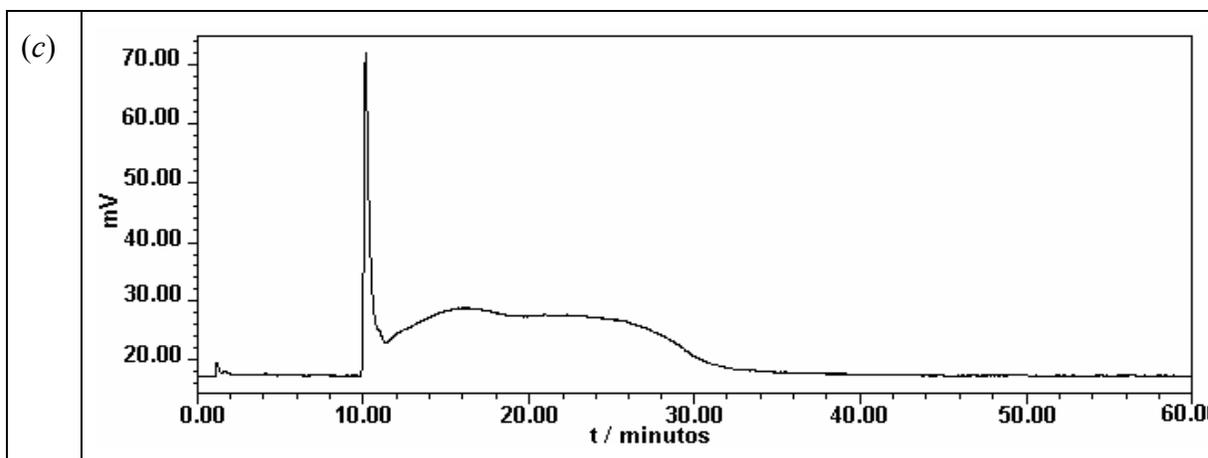


Figura 3.31. Cromatograma obtenido al analizar la cantidad de 9,10-dihidroantraceno no extraído después de someter a extracción una muestra de Suelo_Limpio fortificada con una concentración de 8000 $\mu\text{g/g}$ del HAP, empleando diferentes volúmenes del disolvente de extracción. (a) 5.4041 g de disolvente (flujo de $0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), (b) 8.3781 g de disolvente (flujo de $0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), (c) 13.4406 g de disolvente (flujo de $0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Condiciones de análisis: Fase móvil: acetonitrilo-agua 70-30 (v/v), flujo $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Longitudes de onda de detector fluorescencia $\lambda_{\text{emisión}} = 250 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{excitación}} = 280 \text{ nm}$.

Como puede observarse en los cromatogramas de la figura 3.31, cuando se emplean 5.4041 g y 8.3781 g de disolvente en el proceso de extracción, la materia orgánica del suelo dificulta la identificación del 9,10-dihidroantraceno. Por otra parte, cuando el volumen del disolvente de extracción se incrementa hasta 13.4406 g la identificación del 9,10-dihidroantraceno (con base en su espectro UV) ya es fácil; sin embargo su cuantificación precisa y exacta aún se dificulta debido al efecto de interferencia provocado por los constituyentes de la matriz. Aunque en el caso del cromatograma de la figura 3.31c no se cuantificó la cantidad de 9,10-dihidroantraceno no extraído, debido a la interferencia observada, se estima que la eficiencia de extracción en el proceso empleando 13.4406 g es mayor del 90 %.

3.4.2 Extracción de los compuestos orgánicos a partir de las muestras de suelo Suelo_8,000 $\mu\text{g/g}$ Suelo_120,000 $\mu\text{g/g}$

Una vez verificada la capacidad del agua a condiciones subcríticas para extraer HAPs presentes en muestras de suelo, a concentraciones de hasta $8,000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, se decidió probar este disolvente para extraer los hidrocarburos del petróleo presentes en muestras de suelo contaminadas con estos compuestos.

Las muestras de suelo estudiadas fueron las muestras Suelo_8,000 $\mu\text{g/g}$ Suelo_120,000 $\mu\text{g/g}$, presentadas en la tabla 3.17. Antes de efectuar el proceso de extracción empleando agua a condiciones subcríticas se cargó, por separado, una muestra de cada uno de los suelos estudiados en la columna de extracción, y la materia orgánica presente (incluidos los contaminantes) en cada muestra se desorbió empleando una mezcla acetonitrilo-agua 70-30 (v/v). Es importante mencionar que esta prueba no pudo efectuarse con la muestra de Suelo_8,000 $\mu\text{g/g}$ debido a que la matriz poseía un tamaño de poro sumamente pequeño (con una consistencia similar al talco) el cual provocó que los filtros de la columna de extracción (diámetro de poro = 2 μm) se taparan e impidieran su análisis. Debido al taponamiento de los filtros, la presión dentro del sistema cromatográfico se incrementó hasta aproximadamente 27 MPa ($\sim 3,916$ psi), la cual corresponde a la presión máxima de trabajo de sistema HPLC empleado. Al llegar a esta presión el sistema de seguridad del equipo provocó el paro inmediato de éste.

A diferencia del Suelo_8,000 $\mu\text{g/g}$ el tamaño de partícula del Suelo_120,000 $\mu\text{g/g}$, no provocó ningún inconveniente que impidiera la desorción de la materia orgánica de éste. Así después de efectuar dicha desorción empleando la mezcla acetonitrilo-agua ya mencionada se obtuvo el cromatograma mostrado presentadas en la figura 3.32.

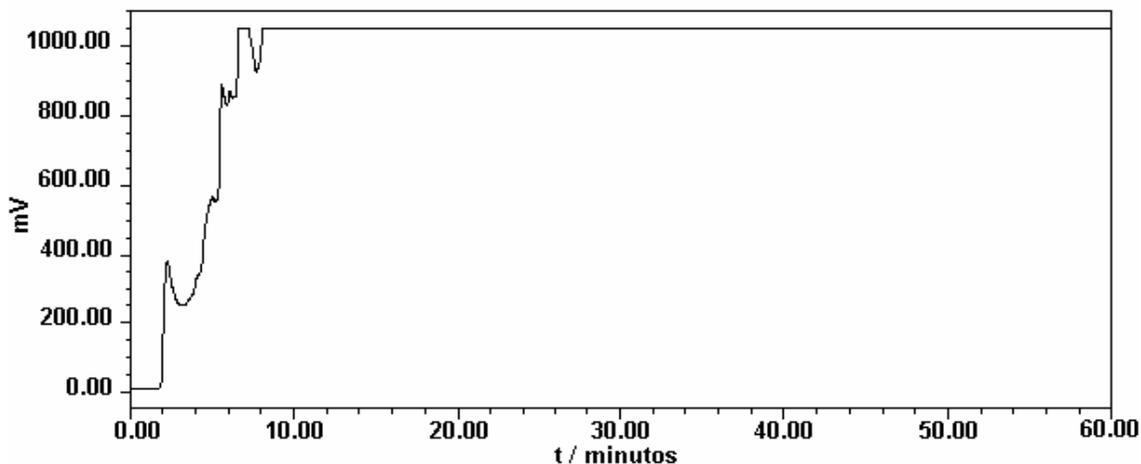


Figura 3.32. Cromatograma obtenido al efectuar la desorción de la materia orgánica presente (incluidos los contaminantes) en una muestra de 0.0438 g del Suelo_120,000 $\mu\text{g/g}$, empleando una mezcla acetonitrilo-agua 70-30 (v/v). Flujo de la fase móvil de desorción: $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Longitudes de onda de detector fluorescencia: $\lambda_{\text{emisión}} = 250 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{excitación}} = 280 \text{ nm}$.

Como se observa en la figura 3.32, a partir de aproximadamente 7 minutos, se genera una señal de saturación en el cromatograma, la cual es una prueba de la alta concentración de compuestos orgánicos desorbidos de la matriz sólida analizada.

Sin embargo, es importante tener en cuenta, que los compuestos registrados en el cromatograma de la figura 3.32 pueden representar a todos los compuestos presentes originalmente en la matriz sólida, debido a que como ya se ha mencionado, el detector de fluorescencia empleado en el análisis no es un detector universal

Es importante mencionar que una vez concluido el tiempo de captura del cromatograma mostrado en la figura 3.32 (60 minutos), fue necesario emplear aproximadamente otros 400 cm³ de acetonitrilo puro para limpiar completamente el sistema cromatográfico. Debido a esta complicación experimental la desorción de la materia orgánica (empleando la mezcla acetonitrilo-agua) presente en la muestra de Suelo_120,000 µg/g, únicamente se efectuó una vez.

Una vez que se tuvo una idea cualitativa del contenido de materia orgánica (incluidos los contaminantes) presentes la muestra de Suelo_120,000 µg/g, se procedió a efectuar la extracción, con agua a condiciones subcríticas, de esta materia. Las condiciones experimentales bajo las cuales se efectuó dicho proceso de extracción se presentan en la tabla 3.26.

Tabla 3.26. Condiciones de operación del proceso de extracción, empleando agua a condiciones subcríticas, de una muestra del Suelo_120,000 µg / g.

Cantidad de suelo cargado en la columna	0.0498 g ± 0.001 %
Cantidad de dióxido de silicio en la columna de extracción	0.0202 g ± 0.001 %
Masa total de la matriz sólida / g	0.07 g ± 0.0014 %
Concentración de HTP en la matriz sólida / µg·g ⁻¹	118,447
Flujo del agua durante el proceso de extracción / cm ³ ·min ⁻¹	0.2
Tiempo de extracción / min.	180
Masa de disolvente empleado / g	38.5256
Presión de la extracción / kPa	3921 ± 93
Temperatura de la extracción / °C	250.86 ± 0.02

Una vez concluido el proceso de extracción se analizó la materia orgánica no extraída, remanente en la columna, obteniéndose los resultados mostrados en el cromatograma de la figura 3.33.

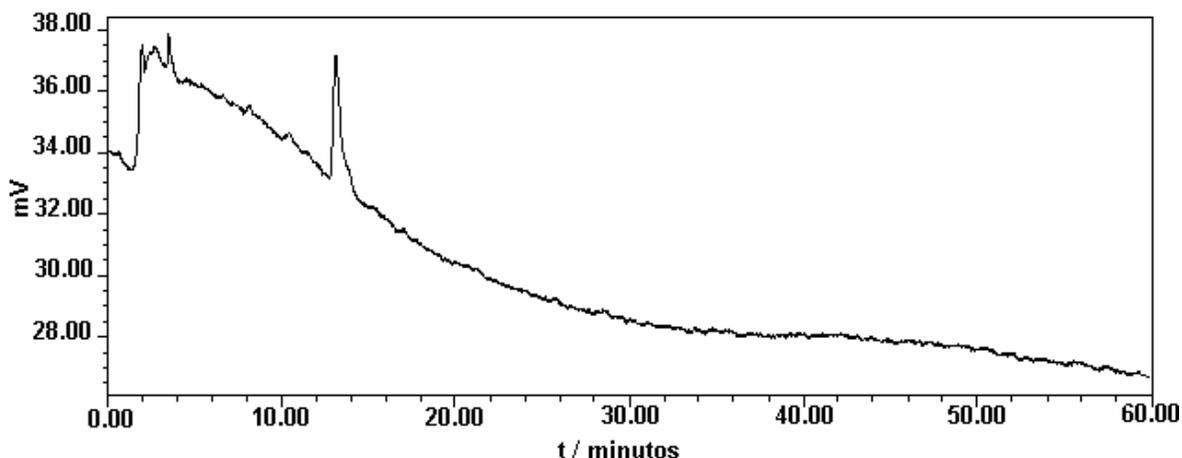


Figura 3.33. Cromatograma obtenido al analizar la materia remanente en la columna de extracción, después de extraer una muestra del Suelo_120,000 $\mu\text{g/g}$ con agua a condiciones subcríticas, bajo las condiciones experimentales mostradas en la tabla 3.26. Condiciones de análisis: Fase móvil: acetonitrilo-agua 70-30 (v/v), flujo $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Longitudes de onda del detector fluorescencia $\lambda_{\text{emisión}} = 250 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{excitación}} = 280 \text{ nm}$.

En este caso no fue posible calcular la eficiencia del proceso de extracción, debido a que no se conocía la concentración exacta de los diferentes compuestos de interés presentes en la matriz original. Sin embargo, a partir de una comparación cualitativa entre los cromatogramas de las figuras 3.32 y 3.33. En la figura 3.32 se puede apreciar de manera gráfica que la señal cromatográfica alcanza valores de 1050 mV (antes del proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas), mientras que en la figura 3.33 (después del proceso de extracción con agua a condiciones subcríticas) los valores de la señal cromatográfica alcanzan valores de 37.5 mV. Es evidente que el agua a condiciones subcríticas es capaz de lograr una alta extracción de la materia orgánica (incluidos los contaminantes) de la muestra de suelo que posee una concentración de 118,447 $\mu\text{g/g}$ de hidrocarburos totales del petróleo (de acuerdo con el método EPA 3540c).

Es importante indicar que, con base en el espectro UV, la señal mostrada en el cromatograma de la figura 3.33, a un tiempo de retención de 13.5 min, no parece corresponder a algún HAP. El espectro UV de la señal antes mencionada no concuerda con el espectro UV de alguno de los 51 HAPs registrados en la base de datos de Jinno (2005).

3.5. Comparación de algunas técnicas de extracción con la de este trabajo

Existen varias técnicas de extracción para tratar muestras de matrices sólidas (suelos y sedimentos) contaminadas con hidrocarburos, en este trabajo de investigación se realizó una comparación entre algunas técnicas de extracción y la realizada en este trabajo.

Algunas de estas técnicas son: extracción soxhlet, extracción supercrítica, extracción con ultrasonido, etc. Este tipo de técnicas son aplicadas como un método rápido (a excepción de la extracción soxhlet que es un poco más lenta) para la extracción de hidrocarburos, los cuales se encuentran como contaminantes de matrices sólidas (suelos y sedimentos) contaminadas. (Ventura et al. 2003).

Algunos trabajos que se reportan en la literatura que utilizan estas técnicas nos ayudaron para realizar dicha comparación.

Esta técnica utiliza un equipo soxhlet de 100 mL, con 3 muestras de 1g, 1g y 5g y utiliza 1,2,2-triclorotrifluoroetano como disolvente, durante un tiempo de extracción de 12 h. Los resultados reportados se muestran en la tabla 3.27.

Tabla 3.27. Resultados de extracción soxhlet. (Ventura et al. 2003)

Muestra	Muestra / g	Tipo de extracción	Cantidad extraída en $\mu\text{g} / \text{g}$	Eficiencia / %
1	1	soxhlet	32.80 ± 0.59	97.08
2	1	soxhlet	32.45 ± 0.58	96.04
3	1	soxhlet	31.83 ± 0.57	94.21

Extracción supercrítica (ESC) con CO_2 y se le adicionó 5% de metanol a una temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ y presión de 25 MPa con un tiempo de extracción de 45 min. Se trataron 3 muestras, los resultados reportados se muestran el la tabla 3.28.

Capítulo 3. Resultados Experimentales y Discusión

Tabla 3.28. Resultados de extracción con disolvente supercrítico CO₂ y 5% de metanol (Ventura et al. 2003)

Muestra	Muestra / g	Tipo de extracción	Cantidad extraída en µg / g	Eficiencia / %
1	1	ESC	28.75 ± 1.00	78.31
2	1	ESC	22.92 ± 0.80	62.43
3	1	ESC	26.64 ± 0.93	72.56

Extracción supercrítica (ESC) con puro CO₂ a una temperatura de 50 °C y presión de 25 MPa con un tiempo de extracción de 60 min. Se trataron 3 muestras, los resultados reportados se muestran en la tabla 3.29.

Tabla 3.29. Resultados de extracción con disolvente supercrítico CO₂ (Ventura et al. 2003)

Muestra	Muestra / g	Tipo de extracción	Cantidad extraída en µg / g	Eficiencia / %
1	1	ESC	33.40 ± 1.27	96.35
2	1	ESC	31.93 ± 1.21	92.11
3	1	ESC	31.02 ± 1.18	89.48

En el caso particular para HAPs revisando la bibliografía se obtuvieron estos resultados

En el caso de Soxhlet la muestra fue de 30 g con 300 mL de n-pentano con un tiempo de 8 h de extracción a la temperatura del punto de ebullición del disolvente.

Para la extracción con ultrasonido se colocaron 10 g de muestra en 100 mL del disolvente (mezcla acetona-tolueno 50-50 % (V/V)), durante 40 min en un baño de ultrasonido (20 KHz, Branson, Danbury, USA) en un cuarto de temperatura a 25 °C.

La extracción supercrítica utilizó CO₂ y 10 % de pentano como disolvente a una muestra de 5 g a temperatura de 90 °C y presión de 24 MPa durante 40 min de extracción. Los resultados se muestran en la tabla 3.30.

Tabla 3.30 Resultados de varias técnicas de extracción (Hollender et al. 2002)

Tipo de HAP	Extracción soxhlet µg / g	Extracción ultrasónica µg / g	Extracción supercrítica µg / g
Naftaleno	0.6 ± 0.2	0.05	0.05
Acenafteno	1.1 ± 0.1	0.05	0.05
Fluoreno	16.1 ± 0.2	0.05	5.2 ± 0.1
Fenantreno	59.5 ± 0.4	75.4 ± 15.2	38.8 ± 1.9
Antraceno	64.1 ± 0.2	51.8 ± 3.0	27.4 ± 2.5
Fluoranteno	82.0 ± 1.8	125.4 ± 71.0	107.3 ± 8.1
Pireno	233.2 ± 0.2	374.1 ± 44.7	141.4 ± 9.2
Benzoantraceno	106.7 ± 0.2	85.2 ± 1.6	55.4 ± 3.0
Cryseno	85.7 ± 0.2	64.5 ± 1.5	43.8 ± 3.7
Benzo[b]fluoranteno	84.3 ± 0.2	81.3 ± 6.8	37.9 ± 4.9
Benzo[k]fluoranteno	39.8 ± 0.2	44.2 ± 2.7	13.3 ± 0.8
Benzo[a]pireno	113.4 ± 0.2	81.3 ± 5.9	37.4 ± 3.3
Dibenzo[a,h]antraceno	8.4 ± 0.2	0.05	6.5 ± 0.7
Benzo[g,h,i]pirileno	77.2 ± 0.2	64.2 ± 3.6	15.6 ± 2.9
Indeno[1,2,3-cd]pireno	66.6 ± 0.2	96.7 ± 5.8	14.7 ± 2.4
Eficiencias / %	98	98.5	96

Como podemos observar existen diferentes tipos de extracción para hidrocarburos y en este caso en particular para HAPs.

Comparando la extracción con agua a condiciones subcríticas con otras técnicas de extracción resulta muy efectiva ya que como se observa en las tablas 3.18, 3.19, 3.20 y 3.21 las eficiencias de extracción son muy parecidas.

La técnica de extracción desarrollada en este trabajo es muy eficiente ya que requiere de poco disolvente (18 g), el tiempo de extracción es relativamente corto (90 min), se obtienen eficiencias de hasta un 99.99 % y las condiciones a las cuales opera el equipo son aceptables, es decir, que no es difícil obtenerlas (temperatura de 250 °C y presión de 3.9 MPa).

Por consiguiente podemos decir que la técnica de extracción con agua a condiciones subcríticas desarrollada en este trabajo es una muy buena alternativa, la cual puede ser aplicada para solucionar problemas reales, como la regeneración de matrices sólidas (suelos y sedimentos) contaminadas con hidrocarburos como diesel, petróleo, etc.

Cabe resaltar que los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, son sólo el inicio para instrumentar esta técnica, ya que se requiere trabajar con otros sólidos (matrices sólidas), así como otros hidrocarburos e incluso otras condiciones de presión y temperatura para poder fundamentar una tecnología.

También se requieren de modelos de adsorción-desorción entre los hidrocarburos y matrices sólidas (suelos y sedimentos). Con ayuda de todo esto, se complementarán tecnologías existentes para la regeneración de suelos.

3.6. Limpieza de las aguas generadas de la remediación con agua a condiciones subcríticas

Como ya se ha mencionado anteriormente, si se controlan adecuadamente la presión y la temperatura, el agua puede cambiar dramáticamente su capacidad de extraer compuestos orgánicos e inorgánicos de las matrices sólidas (suelos y sedimentos).

El centro de energía e investigación ambiental (EERC) de E.E.U.U., ha demostrado que los residuos orgánicos peligrosos tales como pesticidas, hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) y los policlorobencenos (PCBs) se pueden quitar totalmente de suelos, de lodos, y de sedimentos a temperatura alrededor de los 250 °C y presión alrededor de 5065 kPa. Típicamente en los procesos de agua a condiciones subcríticas se utilizan parámetros de temperatura >374 °C y presión > 22 400 kPa.

Hoy en día, el agua subcrítica ha demostrado ser un líquido eficaz en la extracción para quitar una variedad de compuestos orgánicos de suelos y los lodos contaminados con estos, como los productos del combustible fósil y los residuos, incluyendo HAPs de los suelos ejemplos: sitios de gas, los catalizadores refinadores, y los lodos del fondo del tanque del petróleo. (Hawthorne et al., 1999).

Sin embargo, la necesidad obvia de limpiar las aguas residuales de procesos con agua subcrítica, condujo a experimentos preliminares con el carbón activado. Los experimentos

iniciales fueron realizados antes y después de enfriar el agua del proceso de extracción. La capacidad del carbón activado de quitar los compuestos orgánicos del agua es mejor a una temperatura alta que a la temperatura ambiente. Puesto que la solubilidad de los compuestos orgánicos está sobre 100,000, ppm, con agua caliente aumenta al doble. Actualmente, los mecanismo para estos resultados es desconocida; sin embargo, es posible que la baja tensión superficial y la baja viscosidad del agua subcrítica (comparado con el agua en condiciones ambientales) incrementa ampliamente el área disponible del carbón en varias órdenes de magnitud. (Hawthorne et al., 1999).

Evidentemente, el uso óptimo del carbón activado para limpiar las aguas generadas después del proceso de extracción con agua subcrítica dependerá de obtener una comprensión mejor de los parámetros que se controlan.

Esta técnica se centra en la limpieza de las aguas generadas de la remediación del agua subcrítica, Sin embargo también se aplican a la de compuestos orgánicos no polares y moderadamente polares tales como las aguas residuales del proceso del carbón y del petróleo.

Otro tipo de limpieza de este tipo de aguas residuales es la adición de un oxidante fuerte, como permanganato de potasio o peróxido de hidrogeno, y aumentando presión y temperatura, con ello se consigue que los contaminantes orgánicos del agua residual se degraden e incluso puedan llegar hasta formar CO₂ y agua. (Croiset et al., 1997).

Las aguas generadas después del proceso de extracción en este trabajo fueron almacenadas y confinadas, después el Instituto Mexicano del Petróleo se encargó de darles un tratamiento adecuado.

CONCLUSIONES

Se ha instrumentado un dispositivo experimental aplicado al estudio de la extracción de compuestos orgánicos presentes en matrices sólidas, empleando agua líquida a alta temperatura (condiciones subcríticas).

La implementación de esta técnica de extracción con agua subcrítica para eliminar contaminantes orgánicos de matrices sólidas ha permitido obtener eficiencias de hasta 99.9 %

Los resultados obtenidos para antraceno nos indican que la técnica de extracción con agua a condiciones subcríticas es excelente ya que este tipo de compuesto ha sido muy estudiado, y para poder comparar esta técnica con otras se requiere de compuestos reportados en la literatura, tal es el caso del antraceno.

Los resultados obtenidos para 9,10-dihidroantraceno son datos únicos, ya que jamás se habían reportado datos en la literatura para este compuesto.

Los resultados obtenidos para mezclas binarias de antraceno y 9,10-dihidroantraceno también son datos originales. Este tipo de resultados permiten iniciar la aplicación de esta técnica para realizar pruebas de extracción de mezclas multicomponentes.

Las condiciones óptimas, de acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, son presión de 3900 kPa y temperatura de 250 °C, para este tipo de hidrocarburos. El incremento de la presión (6900 kPa) para este tipo de experimentos no tiene un efecto significativo, por ello se recomienda trabajar a presiones de 3900 kPa ya que prácticamente se obtienen los mismos resultados.

Los tiempos de extracción así como la cantidad de disolvente empleados para la extracción son bajos, lo cual indica que éste tipo de técnica es una muy buena alternativa comparándola con respecto a otras técnicas de extracción.

Los resultados obtenidos son de relevancia para desarrollar un método general que permita definir las condiciones óptimas para extraer diversos contaminantes orgánicos hidrofóbicos, como los hidrocarburos aromáticos polinucleares, presentes en matrices sólidas (suelo y sedimentos) contaminadas.

Esta técnica puede ser de utilidad y contribuirá a resolver problemas de contaminación ambiental, a consecuencia de derrames.

La eficiencia del proceso de extracción, tanto de los compuestos puros como de sus mezclas varía entre el 95.10 y el 99.99 % con una incertidumbre promedio de 1.30 %.

Referencias Bibliográficas

- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). 1995. Reseña Toxicológica de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). División de Toxicología, <http://www.atsdr.cdc.gov/es/>
- Alcántara, M. C. (1992). Química de hoy. McGraw – Hill Interamericana de México, S.A. Sosa, Sergio. Caracas (1999). Química2000. Hill Interamericana de Venezuela, S.A.
- Aldrich-Sigma, 2003. Catálogo de productos Químicos. *Sigma-Aldrich Biotechnology, L. P.* 235, 931.
- Beach, L. H., (Editor) 1982. Selected ultraviolet spectral data. Thermodynamic Research Center. Hydrocarbon proyect. Thermodynamic Research Center. Texas A y M. College Station, Texas. USA.
- Boehm D. P. Loreti P. C. Rury M. P. 2002. Guide polycyclic aromatic hydrocarbons for the non-specialist. *American Petroleum Institute* 4717.
- Crescenzi C. di Corcia A. Nazzari M., 2000. Hot Phosphate-Buffered Water Extraction Coupled On-Line with Liquid Chromatography/Mass Spectrometry for Analyzing Contaminants in Soil. *Anal. Chem.* **72**, 3050-3055.
- Croiset E. Rice S. Hanush R., 1997. Hydrogen peroxide decomposition in supercritical water. *AIChE Journal* **43**, No. 9, 2343-2352.
- Curren S. S. M. and King W. J. 2001. Ethanol-Modified subcritical water extraction combined with solid-phase microextraction for determining atrazine in beef kidney. *J. Agric. Food Chem.* **49**, 2175-2180.
- Dabrio M. V. Gracia P. B. Cifuentes A., 2000. Cromatografía y electroforesis en columna: prólogo del profesor Miguel Gassiot Matas. Springer-Verlag Ibérica, Barcelona.
- Danzer K., Currie L. A., 1998. Guidelines for calibration in analytical chemistry. Part 1. Fundamentals and single component calibration. *Pure y Appl. Chem.* **70**, 993-1014.
- Draisci R., Marchiafava C. 2001. Peculiarities of gradient ion-exchange high-performance liquid chromatography of proteins. *J. Chromatogr. A.* **753**, 217-225.

- Drake B. D., Smith R. L. Jr. 1990. Measurement of static dielectric constants of supercritical fluid solvents and cosolvents: carbon dioxide and argon, carbon dioxide, and methanol at 323 K and pressures to 25 MPa. *J. Supercrit. Fluids*, **3**, 162-168.
- EPA. Environmental Protection Agency., 2003. Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report. 10th Edition. Office of Solid Waste and Emergency Response.
- Fernández-Pérez V., Luque de Castro M. D. 2000. Micelle formation for improvement of continuous extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil prior to high-performance liquid chromatography-fluorescence detection. *J. Chromatogr. A.*, **902**, 357-367.
- Frank E. U. 1970. Water and aqueous solutions at high pressures and temperatures. *Pure Appl. Chem.*, **24**, 13-30.
- Goewie C. E., Nielen M. W. F., Frei R. W., Brinkman U. A. Th. 1984. Optimization of precolumn desing in liquid chromatography. *J. Chromatogr.* **301**, 325-334.
- Gómez-Ariza J. L., Bujalance M., 2002. Determination of polychlorinated biphenyls in biota samples using simultaneous pressurized liquid extraction and purification. *J. Chromatogr. A.* **946**, 209-219.
- Haar L., Gallagher J. S., Kell G. S. 1984. National Bureau of Standards. National Research Council Steam Tables. Hemisphere Publishing Corp. Bristol, PA.
- Hageman K. J., Mazeas L., Hawthorne. 1996. Coupled subcritical water extraction with solid-phase microextraction for determining semivolatile organics in environmental solids. *Anal. Chem.*, **68**, 3892-3898.
- Hartonen K., Inkala K., Kangas M., Riekkola M-L. 1997. Extraction of polychlorinated biphenyls with water under subcritical conditions. *J. Chromatogr. A.*, **785**, 219-226.
- Hawthorne S. B., Yang Y., Miller D. J. 1994. Extraction of organic pollutants from environmental solids with sub- and supercritical water. *Anal. Chem.*, **66**, 2912-2920.
- Hawthorne S. B. 1995. Energy and environmental research emphasizing low-rank coal. Task 1.7 hot water extraction of nonpolar organic pollutants from soils. Topical Report. DE-FC21-93MC30097. U.S. Department of Energy. Morgantown, WV.
- Hawthorne S. B. 1998. Method for determining the solubilities of hydrophobic organics in subcritical water. *Anal. Chem.* **70**, 1618-162.
- Hawthorne S. B., Lagadec Arnaud., 1999. Removal of organic pollutants from subcritical water with activated carbon. *Energy and Environmental Research Center. University of North Dakota, USA*

Hawthorne S. and Kubátová, 2002. Hot (Subcritical) Water Extraction. *Anal. Chem.*, 37, 587-608.

Hawthorne S. B., Kubátová A. (2002) Hot (subcritical water) water extraction. In. Sampling and Sample Preparation for Field and Laboratory. Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry. Volume XXXVII. J. Pawliszyn (Ed). Chapter 18. pp 587-608. Elsevier, Amsterdam

Hawthorne S., Hot –Water Extraction of Nonpolar organic Pollutants from soils. Energy and Environmental Research Emphasizing Low-Rank Coal-Task 1.7, January 1995 Topical Report, USA

Hyotylainen, T., Anderson T., Hartonen., 2000. Pressurized Hot Water Extraction Coupled On-line with LC-GC: Determination of Polyaromatic Hydrocarbons in Sediment. *Anal. Chem.*, 72, 3070-3076.

Hollender J. Koch B. Lutermann C. 2002. Efficiency of different methods and solvents for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils. *Anal. Chem.*, 83, 21-32

Jiménez-Carmona M. M., Luque de Castro M. D., 1997. Sub- and supercritical fluid extraction of trichloropyridinol from soil prior to immunoassay. *J. Chromatogr. A.*, 785, 329-336.

Jiménez-Carmona M. M., Luque de Castro M. D., 1997. An approach for monitoring subcritical water extraction kinetics of fluorescent analytes. *Anal. Chim. Acta.* 342, 215-221.

Jinno Laboratory Home Page. Jinno Laboratory, School of Materials Science, Toyohashi University of Technology. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Data Base in Alphabetical Order. 2005.

<http://www.eui.upv.es/tele/ffi/LECCION3/d13.htm>

<http://www.atsdr.cdc.gov/es/>

http://www.juntadeandalucia.es/averroes/recursos_informaticos/concurso98/accesit8/chr.htm

<http://chrom.tutms.tut.ac.jp/JINNO/DATABASE/00alphabet.html> (Base de datos consultada por última vez septiembre de 2005).

http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/mec/11/solvat.html.

<http://www.mse.vt.edu/faculty/hendrick/mse4206/projects97/group01/solidstate/dielectric.htm>

INEGI-INE. Instituto Nacional de Geografía, Estadística e Informática., 2000. Indicadores de desarrollo sustentable en México. INEGI, México

Kubátová A., Jansen B., Vaudoisot J-P., Hawthorne S. B. 2002. Thermodynamic and kinetic models for the extraction of essential oil from savory and polycyclic aromatic hydrocarbons from soil with hot (subcritical) water and supercritical CO₂. *J. Chromatograph. A.*, 975, 175-188.

- Li B., Yang Y., Gan Y., 2000. On-line coupling of subcritical water extraction with high-performance liquid chromatography via solid-phase trapping. *J. Chromatogr. A.*, 873, 175-184.
- 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.
- McNaught A. D., Wilkinson A., 1997. *Compendium of chemical terminology-IUPAC recommendations*. Second edition. Blackwell Science. Oxford, UK.
- Meredith S.S. Curren, and J. W. King., 2001 Solubility of Triazine Pesticides in Pure and Modified Subcritical Water. *Anal. Chem.*, 73 , 740-745.
- Miller J. C., Miller J. N. 2000. *Statistics for analytical chemistry*. 2nd ed. Ellis Horwood, London. UK.
- Miller D. J., S. B. Hawthorne, 1998 Solubility of polycyclic aromatic Hydrocarbons in Subcritical Water from 298 K to 498 K. *J. Chem. Eng. Data*, 43, 1043-1047.
- Mocak Jan, Bond A. M., Mitchell S., Scollary G., 1997. International Union of Pure and Applied Chemistry: A statical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltmmetric and stripping techniques. *Pure y Appl. Chem.* 69, No 2, 297-328.
- Obana H., Kikuchi M., 1997. Determination of Organophosphorus Pesticides in Foods Using an Accelerated Solvent Extraction System. *Analist.* 122, 217-220.
- Pawlowski. T. M., Poole C. F., 1998. Extraction of Thiabendazole and Carbendazim from Foods Using Pressurized Hot (Subcritical) Water for Extraction: A Feasibility Study. *J. Agric. Food Chem.* 46, 3124-3132.
- PEMEX. Petróleos Mexicanos., 2001. Informe 2003: Seguridad, salud y medio ambiente. Dirección Corporativa de Seguridad Industrial y protección ambiental, PEMEX, México.
- PROFEPA. Procuraduría Federal de Protección del Ambiente. 2003. Dirección General de Fuentes de Contaminación, México.
- Reza J.**, Trejo A., Vera-Avila L. E. 1999 Generator column determination of water solubilities for saturated C₆ to C₈ hydrocarbons. **International Journal of Environmental Anal. Chem.**, 73, 281-295.

- Reza J. 2000. Estudio de la Solubilidad en Agua de Hidrocarburos: Análisis Termodinámico del Proceso de Solución. Tesis de Doctorado en Química (Química Analítica). Facultad de Química. UNAM. México, D. F., México.
- 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**, 933-941.
- Reza J., Trejo A. 2002a. Estimación y reducción del error experimental asociado a la determinación de concentraciones, por medio del empleo de curvas de calibración instrumentales. Registro de derecho de autor número 03-2002-060614034100-01. Instituto Nacional del Derecho de Autor, Secretaría de Educación Pública. México D.F., 12 de Junio.
- Reza J., Trejo A. 2004b. Temperature dependence of the infinite dilution activity coefficient and Henry's law constant of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Chemosphere*, **56**, 537-547.
- Richter B. E., Jones B. A., Ezzell J. L., 1996. Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation. *Anal. Chem.* **68**, 1033-1039.
- 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.
- Schantz M. M., Nichols J. J. Wise S. A., 1997. Evaluation of pressurized fluid extraction for the extraction of environmental matrix reference materials. *Anal. Chem.* **69**, 4210-4225.
- (SEMARNAT) Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales., 2002. México.
- Shiu, W-Y., Ma, K-C., 2000. Temperatura 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.
- Smith J. M., Van Ness H. C., Abbott M. M. 1996. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. 5^a edición, Ed. McGraw-Hill/ Interamericana editores.
- Steciow Monica., 1999. Hallazgo de *Blastocladia globosa* y *B. pringsheimii* (Blastocladiales, Chytridiomycota). En el arroyo Vitel Sur (Provincia de Buenos Aires, Argentina). *Revista del Instituto de Botánica Darwinion*. TOMO **37**(3-4)
- 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.
- Timmermans J. 1950. Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. Elsevier. New York, NY. USA.

- Tomy G. T., Stern G. A., 1999. Analysis of C₁₄-C₁₇ Polychloro-*n*-alkanes in environmental matrixes by accelerated solvent extraction-high-resolution gas chromatography/electron capture negative ion high-resolution mass spectrometry. *Anal. Chem.* **71**, 4860-4865.
- Uematsu M., Frank E. U. 1980. Static dielectric constant of water and steam. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **9**, 1291-1305.
- USEPA Appendix B to part 136- Definition and procedure for the determination of the method detection limit revision 1.11. *Fed. Regist.* **49**, 43430 (1984c).
- Van Bavel B., Hartonen K., 1999. Pressurised hot water/steam extraction of polychlorinated dibenzofurans and naphthalenes from industrial soil. *Analist.* **124**, 1351-1354.
- Van Deuren, J. Z. Wang., 1997. Remediation technologies screening matrix and reference guide. 3^a Ed. Technology Innovation Office, EPA.
- Vazquez-Contreras Interacción ion-dipolo. <http://bq.unam.mx/~evazquez> , Octubre 2003.
- Ventura K., Adam M., Dostaálek J. 2003. Comparison of modern extracction techniquesw in analysis of soil contaminated with fuel and crude oils splills. *J. Chromatogr.* **26** No. 2 pp 247-259.
- Vera-Avila L. E., **Reza** J., Covarrubias R. 1996 On-line trace enrichment, cleanup and determination of the most hydrophilic priority pollutant phenols in water. *International Journal of Environmental Anal. Chem.*, **63**, 301-314.
- Weerich L., Popp P., Moder M., 2001. Enantioselective Analysis of (R)- and (S)-Atenolol in Urine Samples by an HPLC Column Switching Set-up. *Chromatographia Suppl.* **53**, 380-388.
- Wenzel K. D., Hubert A., 1998. Accelerated solvent extraction of semivolatile organic compounds from biomonitoring samples of pine needles and mosses. *Anal. Chem.* **70**, 4827-4835.
- 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**, 2509-255.
- Williams J. R., Morgan E. D. 1996. Comparison of supercritical, subcritical, hot, pressurized and cold solvent extraction of four drugs from rodent food. *Anal. Commun.* **33**, 15-18.
- Yang Y., Bøwadt S., Hawthorne S. B., Miller D. J. 1995. Subcritical water extraction of polychlorinated biphenyls from soil and sediment. *Anal. Chem.*, **67**, 4571-4576.
- Yu Y., Bowadt S., 1995. Subcritical water extraction of polychlorinated biphenyls from soil and sediment. *Anal Chem.* **67**, 4571-4576.

APENDICE A

A.1 La Constante Dieléctrica

La capacitancia, Se define como la capacidad de dos conductores para almacenar una carga Q cuando se aplica un potencial V a través de ellos. Si la región entre los dos conductores está en un vacío, entonces la capacitancia esta dada por:

$$C_0 = Q/V = \epsilon_0 A/d.$$

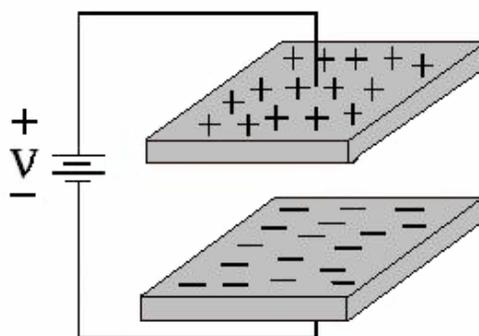


Figura A1. Diagrama de la estructura básica de un capacitor

donde ϵ_0 es la permitividad del espacio libre, A es el área de las placas conductoras y d es la distancia entre las dos placas (www.mse.vt.edu/faculty/hendricks/mse).

A través del proceso de almacenamiento de cargas, los capacitores han encontrado aplicación en dispositivos de almacenaje de memoria donde las cargas almacenadas pueden representar "unos" y "ceros." Algunos problemas se presentan debido a los tiempos de conmutación de un condensador para cargar y para descargar esta carga almacenada. Para compensar esto, los capacitores están siendo incorporados directamente sobre los substratos. Sin embargo, a fin de almacenar una cantidad apreciable de carga, se debe incrementar el área superficial de las placas lo cual disminuye el número de capacitores que pueden ser incorporados sobre un substrato dado.

Para contrarrestar esto, se han insertado materiales entre las placas del conductor. Estos materiales, o dieléctricos, funcionan como aislantes para incrementar las capacidades de

almacenamiento de carga del capacitor. Esto se origina porque los dieléctricos contienen moléculas cargadas que se orientan aleatoriamente. Cuando se aplica un campo externo, alimentando un potencial a través de las dos placas, las moléculas cargadas se alinean con el campo eléctrico (ver figura A2). Esta alineación de cargas produce dipolos donde las cargas positivas de cada molécula están en la dirección del campo aplicado y las cargas negativas se oponen el campo. Así, resultara un campo eléctrico interno, que se opone a la dirección del campo eléctrico externo. Por lo tanto ocurre una reducción del campo eléctrico promedio.

Refiriéndose nuevamente a la definición de la capacitancia, si el potencial a través de las dos placas se reduce, se incrementa la capacitancia (www.mse.vt.edu/faculty/hendricks/mse).

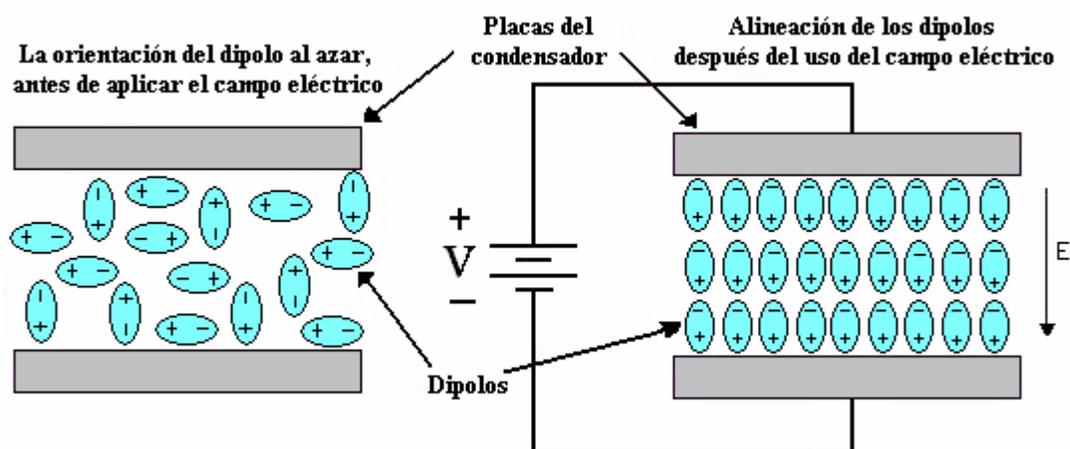


Figura A2. Orientación de los momentos de dipolo

La capacitancia resultante puede entonces ser medida debido al dieléctrico:

$$C = \epsilon_r A/d.$$

donde ϵ es la permitividad del material dieléctrico.

La comparación de las dos capacitancias, C/C_0 , da lugar a una relación llamada la constante dieléctrica, ϵ_r :

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$$

de esta manera, la constante dieléctrica, o permitividad relativa, es el cociente de la permitividad del material y la permitividad del espacio libre. La constante dieléctrica es directamente proporcional a la capacitancia.

Apéndice B

Curvas de calibración de los hidrocarburos bajo estudio.

Para efectuar una buena cuantificación de los compuestos de interés en este estudio es muy importante contar con las herramientas adecuadas, con el propósito de reducir los errores de cuantificación. Para ello una de las herramientas de gran utilidad son las curvas de calibración las cuales permiten conocer la concentración de los solutos de interés.

Como es sabido, debido a la forma en que varían los límites de confianza de una curva de calibración (Miller y Miller, 2000; 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 analítico, se localiza en un punto cercano al centro de la curva 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_{x0} , en el valor de x es compleja; sin embargo, se puede calcular a través de la ecuación B1.1 (Miller y Miller, 2000; Danzer y Currie, 1998).

$$S_{x0} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{B1.1}$$

donde,

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n-2}} \quad \text{B1.2}$$

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 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 es el número de las lecturas realizadas para obtener el valor de y_0 .

De acuerdo con la ecuación B1.2 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; por otra parte, 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) corresponde a un punto próximo al centro de la recta de regresión generada.

Con el propósito de ejemplificar la forma en la cual se tomaron en cuenta las consideraciones antes planteadas relativas al análisis cromatográfico, a continuación se representan los resultados obtenidos al efectuar la determinación de la eficiencia de extracción de los HAPs con agua a condiciones subcríticas, empleando dos curvas de calibración (una para cada hidrocarburo).

Para generar la primera curva de calibración empleada en la cuantificación del antraceno, se prepararon seis disoluciones de concentración conocida, partiendo de una solución que llamamos madre 1 de masa 0.0038g de antraceno en un matraz aforado de 10 ml con acetonitrilo, a la cual se le hizo una disolución con acetonitrilo para llegar a una solución de concentración $1.00386 \times 10^{-6} \pm 0.035\%$ de antraceno en $8.0867 \text{ g} \pm 0.012\%$ de acetonitrilo (solución madre 3), a partir de esta disolución se tomaron las alícuotas para preparar la curva de calibración. A continuación se presentan los resultados y su análisis estadístico para la curva de calibración del antraceno.

B.1 Curva de calibración para antraceno

Disolución	matraz / g	Incertidumbre %	matraz + alicuota de solución madre / g	Incertidumbre %	temperatura alicuota °C	Incertidumbre %
1	7.0644		7.2147		25.65	
	7.0639	0.018	7.2142	0.018	25.79	0.039
2	6.8556		7.0510		25.67	
	6.8551	0.019	7.0505	0.018	25.73	0.039
3	7.0039		7.2389		25.61	
	7.0034	0.018	7.2384	0.018	25.67	0.039
4	6.9911		7.2611		25.73	
	6.9906	0.019	7.2606	0.018	25.79	0.039
5	7.0302		7.3703		25.79	
	7.0297	0.018	7.3698	0.018	25.85	0.039
6	7.0502		9.0852		25.73	
	7.0497	0.019	9.0847	0.018	25.79	0.039

Los valores de masas en (negritas) representan los datos leídos directamente en la balanza analítica. Los valores de masas en negro representan los datos corregidos a partir de la calibración de la balanza. Los valores de incertidumbre corresponden a las incertidumbres asociadas a las masas corregidas.

temperatura disolución °C	Incertidumbre %	Masa alicuota solución madre / g	Incertidumbre %	Masa acetónitrilo en la disolución g	Incertidumbre %	Masa antraceno en la disolución g	Incertidumbre %
25.40		0.1398		7.8824			
25.46	0.039	0.1398	0.013	7.8824	0.009	1.735x10 ⁻⁸	0.039
25.64		0.1954		3.9553			
25.7	0.039	0.1954	0.026	3.9553	0.018	2.426x10 ⁻⁸	0.045
25.63		0.2350		3.9690			
25.69	0.039	0.2350	0.025	3.9690	0.018	2.917x10 ⁻⁸	0.045
25.76		0.2700		3.9599			
25.82	0.039	0.2700	0.026	3.9599	0.018	3.352x10 ⁻⁸	0.045
25.88		0.3401		3.9714			
25.94	0.039	0.3401	0.025	3.9714	0.018	4.222x10 ⁻⁸	0.045
25.60		2.035		3.8515			
25.66	0.039	2.035	0.014	3.8515	0.009	2.527x10 ⁻⁶	0.040

Los valores de temperatura en (negritas) representan los datos leídos directamente del termómetro. Los valores de temperatura en negro representan los datos corregidos a partir de la calibración del termómetro.

Los valores de incertidumbre corresponden a las incertidumbres asociadas a las temperaturas corregidas.

Los valores de masas en (negritas) representan los datos leídos directamente en la balanza analítica.

Los valores de masas en negro representan los datos corregidos a partir de la calibración de la balanza.

Los valores de incertidumbre corresponden a las incertidumbres asociadas a las masas corregidas.

Densidad * acetronitrilo a T corr/gcm ⁻³	Volumen de disoln./cm ³ .	Concentrac ión Antra. Disoln/ g cm ⁻³	Incertidum bre %	Masa Antraceno en 26 µl g	Incertidum bre %	Masa Antraceno en 26 µl pg	Incertidum bre ± pg
0.77572	5.06665	3.6825x10 ⁻⁹	0.048	9.57441x10 ⁻¹¹	1.15	95.74	1.20
0.77578	5.09848	4.7576x10 ⁻⁹	0.049	1.23697x10 ⁻¹⁰	1.15	123.70	0.93
0.77582	5.11588	5.7023x10 ⁻⁹	0.048	1.48259x10 ⁻¹⁰	1.15	14.83	7.76
0.77572	5.10481	6.5658x10 ⁻⁹	0.049	1.7071x10 ⁻¹⁰	1.15	170.71	0.67
0.77565	5.12009	8.2457x10 ⁻⁹	0.048	2.14389x10 ⁻¹⁰	1.15	214.39	0.54
0.77592	5.11896	4.9349x10 ⁻⁷	0.041	2.50599x10 ⁻⁹	1.15	2505.99	1.75

*Los datos de densidad se estimaron con base en una correlación obtenida a partir de diversos datos de literatura (Timmermans, 1950; Riddick y Bunger, 1970).

La incertidumbre en el volumen (26 µl) del loop del cromatógrafo es de ± 1.15%.

Tabla B1. Valores empleados para construir la curva de calibración empleada para la cuantificación de antraceno en las muestras estudiadas, para el análisis de extracción con agua subcrítica de compuestos hidrofóbicos presentes en matrices sólidas.

Disolución	Antraceno / g	Detector de fluorescencia / cuentas de área
1	9.574 x 10 ⁻¹¹	10828
2	1.237 x 10 ⁻¹⁰	12327
3	1.514 x 10 ⁻¹⁰	13839
4	1.707 x 10 ⁻¹⁰	14979
5	2.144 x 10 ⁻¹⁰	17212
6	2.506 x 10 ⁻⁹	98816

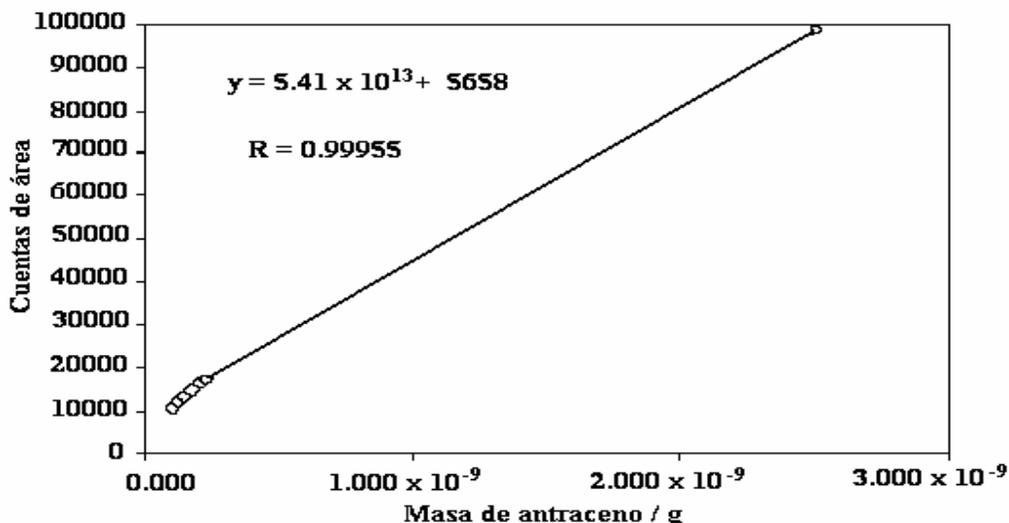


Figura B1. Curva de calibración del antraceno, para el análisis de extracción con agua subcrítica de compuestos hidrofóbicos presentes en matrices sólidas.

A partir de los datos de la tabla B1, se derivaron los parámetros estadísticos presentados en la tabla B2.

Tabla B2. Parámetros estadísticos para la curva de calibración de antraceno.

Solución	x_i g	y_i cuentas área	y_{ical} cuentas area	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$	$(x_i - x_{iprom})^2$	x_i^2
1	9.574×10^{-11}	10828	10837	-9	86.2	-5.546×10^{-11}	3.076×10^{-21}	9.166×10^{-21}
2	1.237×10^{-10}	12327	12350	-23	524.8	-2.750×10^{-11}	7.563×10^{-22}	1.530×10^{-20}
3	1.514×10^{-10}	13839	13848	-9	89.7	2.000×10^{-13}	4.000×10^{-26}	2.292×10^{-20}
4	1.707×10^{-10}	14979	14893	86	7466.3	1.950×10^{-11}	3.802×10^{-22}	2.914×10^{-20}
5	2.144×10^{-10}	17212	17257	-45	2002.2	6.320×10^{-11}	3.994×10^{-21}	4.597×10^{-20}
6	2.506×10^{-9}	98816	98902	-86	7396	2.235×10^{-18}	5.545×10^{-18}	6.280×10^{-18}
Promedio=	1.512×10^{-10}	28000	Sumas =		10169.2		8.21×10^{-21}	1.22×10^{-19}

La ecuación obtenida en el ajuste de datos experimentales es:

$$y = 5658 + 5.41 \times 10^{13} x$$

Con un coeficiente de correlación, $r = 0.99955$

Cálculo de S_{yx}

$$n = 5$$

$$10169.2 / 3 = 3389.74$$

$$S_{yx} = \text{Raiz} (1.512 \times 10^{-10}) = 58.22 \text{ cuentas de área}$$

$$y = 5.41 \times 10^{13} x + 5658$$

Cálculo de S_b y S_a

$$\text{Raiz} (8.21 \times 10^{-21}) = 9.059 \times 10^{-11}$$

$$S_b = 58.22 / 9.059 \times 10^{-11} = 6.43 \times 10^{11} \text{ Cuentas de área / g}$$

$$1.22 \times 10^{-19} / (8.21 \times 10^{-21} \times 5) = 2.99$$

$$\text{Raiz} (2.99) = 1.73$$

$$S_a = (58.22 / 1.73) = 100.59 \text{ Cuentas de área}$$

$$t(n-2) = 3.18$$

$$t Sa = (100.59 \times 3.18) = 319.89 \text{ Cuentas de área}$$

$$a = 5658$$

$$a = 5658 \pm 320$$

$$(320 \times 100) / 5658 = 5.66\%$$

$$a = 5658 \pm 5.66 \%$$

$$t Sb = (643 \times 10^{11} \times 3.18) = 2.044 \times 10^{12} \text{ Cuentas de área / g}$$

$$b = 5.41 \times 10^{13}$$

$$b = 5.41 \times 10^{13} \pm 2.044 \times 10^{12}$$

$$(2.044 \times 10^{12} \times 100) / 5.41 \times 10^{13} = 3.78$$

$$b = 5.41 \times 10^{13} \pm 3.78 \%$$

Para generar la curva de calibración empleada en la cuantificación del 9,10-dihidroantraceno, se prepararon siete disoluciones de concentración conocida, partiendo de una solución que llamamos madre 1 de masa 0.038g de 9,10-dihidroantraceno, a la cual se le hicieron un par de diluciones con acetonitrilo para llegar a una solución (Madre 3) de concentración $2.835 \times 10^{-4} \text{g} \pm 0.035\%$ de 9,10-dihidroantraceno en $10.3665 \text{g} \pm 0.022\%$ de acetonitrilo, a partir de esta disolución (Madre 3), se tomaron las alícuotas para preparar la curva de calibración.

B.2 Curva de calibración para 9,10-dihidroantraceno

Disolución	matraz	Incertidumbre	matraz + alícuota de solución	Incertidumbre	temperatura alícuota	Incertidumbre
	g	%	madre3 / g	%	°C	%
1	13.2862		13.6436		25.40	
	13.2857	0.01	13.6431	0.009	25.46	0.039
2	13.1397		13.7451		25.55	
	13.1392	0.01	13.7446	0.01	25.61	0.039
3	7.0039		7.1511		25.61	
	7.0034	0.018	7.1506	0.018	25.67	0.039
4	7.0644		7.5913		25.65	
	7.0639	0.018	7.5908	0.018	25.79	0.039
5	6.8556		7.4233		25.67	
	6.8551	0.019	7.4228	0.018	25.73	0.039
6	6.9911		7.6896		25.73	
	6.9906	0.019	7.6891	0.018	25.79	0.039
7	7.0302		7.8480		25.79	
	7.0297	0.018	7.8475	0.018	25.85	0.039

Los valores de masas en (negritas) representan los datos leídos directamente en la balanza analítica.

Los valores de masas en negro representan los datos corregidos a partir de la calibración de la balanza.

Los valores de incertidumbre corresponden a las incertidumbres asociadas a las masas corregidas

temperatura disolución	Incertidumbre	Masa alícuota solución madre 3	Incertidumbre	Masa acetonitrilo en la disolución	Incertidumbre	Masa de 9,10 DHA	Incertidumbre
°C	%	g	%	g	%	g	%
25.40		0.3574		7.8824			
25.46	0.039	0.3574	0.013	7.8824	0.009	1.2855x10 ⁻⁵	0.039
25.60		0.06054		7.8515			
25.66	0.039	0.6054	0.014	7.8515	0.009	2.1861x10 ⁻⁵	0.040
25.63		0.1472		3.9690			
25.69	0.039	0.1472	0.025	3.9690	0.018	1.0621x10 ⁻⁵	0.045
25.67		0.5269		3.9303			
25.73	0.039	0.5269	0.025	3.9303	0.018	3.8012x10 ⁻⁵	0.045
25.64		0.5677		3.9553			
25.7	0.039	0.5677	0.026	3.9553	0.018	4.0691x10 ⁻⁵	0.045
25.76		0.6985		3.9599			
25.82	0.039	0.6985	0.026	3.9599	0.018	5.0013x10 ⁻⁵	0.045
25.88		0.8178		3.9714			
25.94	0.039	0.8178	0.025	3.9714	0.018	5.8373x10 ⁻⁵	0.045

Los valores de temperatura en (negritas) representan los datos leídos directamente del termómetro.

Los valores de temperatura en negro representan los datos corregidos a partir de la calibración del termómetro.

Los valores de incertidumbre corresponden a las incertidumbres asociadas a las temperaturas corregidas.

Los valores de masas en (negritas) representan los datos leídos directamente en la balanza analítica.

Los valores de masas en negro representan los datos corregidos a partir de la calibración de la balanza.

Los valores de incertidumbre corresponden a las incertidumbres asociadas a las masas corregidas.

Densidad *	Volumen de	Concentración		Masa 9,10-DHA		Masa 9,10-DHA	
acetronitrilo a T	disoln. / cm ³	9,10DHA Disoln	Incertidumbre	en 26 µl	Incertidumbre	en 26 µl	Incertidumbre
corr/gcm ⁻³		g cm ⁻³	%	g	%	pg	± pg
0.77608	10.15668	1.2657x10 ⁻⁶	0.040	3.24001x10 ⁻⁸	1.15	32400.1	25.9
0.77592	10.11896	2.1604x10 ⁻⁶	0.041	5.55100x10 ⁻⁸	1.15	55510.0	17.5
0.77582	5.11588	2.0761x10 ⁻⁶	0.048	1.05511x10 ⁻⁸	1.15	10551.1	77.6
0.77572	5.06665	7.5025x10 ⁻⁶	0.048	3.84998x10 ⁻⁸	1.15	38499.8	12.0
0.77578	5.09848	7.9811x10 ⁻⁶	0.049	4.07001x10 ⁻⁸	1.15	40700.1	9.3
0.77572	5.10481	9.7973x10 ⁻⁶	0.049	4.98999x10 ⁻⁸	1.15	49899.9	6.7
0.77565	5.12009	1.1402x10 ⁻⁵	0.048	5.78997x10 ⁻⁸	1.15	57899.7	5.4

*Los datos de densidad se estimaron con base en una correlación obtenida a partir de diversos datos de literatura (Timmermans, 1950; Riddick y Bunger, 1970).

La incertidumbre en el volumen (26 μ l) del loop del cromatógrafo es de \pm 1.15%.

Tabla B3. Valores empleados para construir la curva de calibración empleada para la cuantificación de 9,10-dihidroantraceno en las muestras estudiadas, para el análisis de extracción con agua a condiciones subcríticas de compuestos hidrofóbicos presentes en matrices sólidas.

Disolución	9,10-Dihidroantraceno / g	Detector de fluorescencia / cuentas de área
1	3.240×10^{-9}	26287
2	5.551×10^{-9}	40325
3	1.055×10^{-8}	68913
4	3.850×10^{-8}	246516
5	4.070×10^{-8}	261901
6	4.990×10^{-8}	317218
7	5.790×10^{-8}	372149

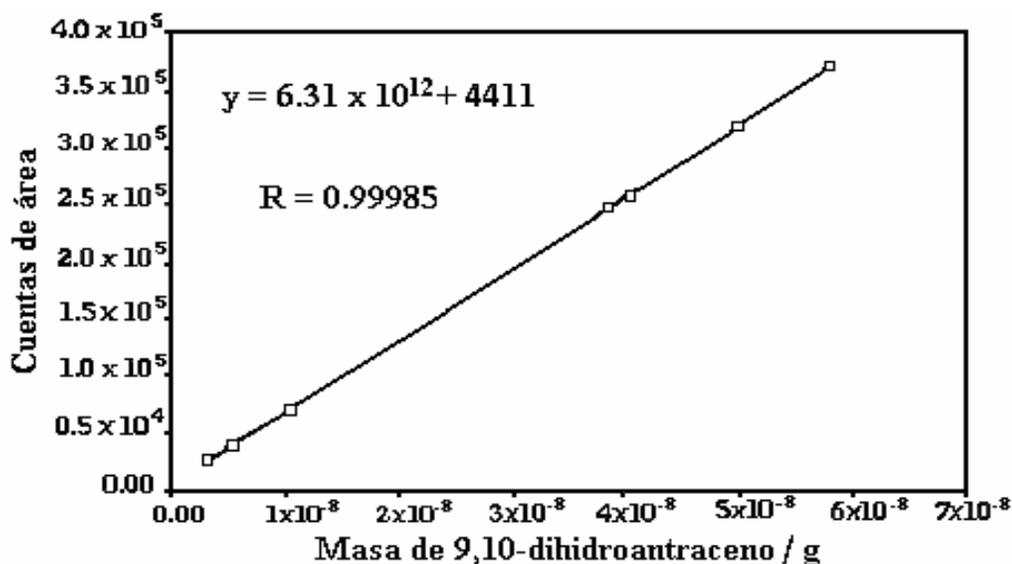


Figura B2. Curva de calibración del 9,10-dihidroantraceno, para el análisis de extracción con agua subcrítica de compuestos hidrofóbicos presentes en matrices sólidas.

A partir de los datos de la tabla B3, se derivaron los parámetros estadísticos presentados en la tabla B4.

Tabla B4. Parámetros estadísticos para la curva de calibración de 9,10-dihidroantraceno.

Solución	x_i g	y_i cuentas área	y_{ical} cuentas área	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$	$(x_i - x_{iprom})^2$	x_i^2
1	3.240×10^{-9}	26287	24862	1425	2030665.3	-2.624×10^{-8}	6.885×10^{-16}	1.050×10^{-17}
2	5.551×10^{-9}	40325	39449	876	767193.3	-2.393×10^{-8}	5.726×10^{-16}	3.081×10^{-17}
3	1.055×10^{-8}	68913	71003	-2090	4368013.0	-1.893×10^{-8}	3.583×10^{-16}	1.113×10^{-16}
4	3.85×10^{-8}	246516	247424	-908	825234.5	9.020×10^{-9}	8.136×10^{-17}	1.482×10^{-15}
5	4.070×10^{-8}	261901	261311	590	348210.4	1.122×10^{-8}	1.259×10^{-16}	1.656×10^{-15}
6	4.990×10^{-8}	317218	319382	-2164	4681383.3	2.042×10^{-8}	4.170×10^{-16}	2.490×10^{-15}
7	5.79×10^{-8}	372149	369878	2271	5157670.1	2.842×10^{-8}	8.077×10^{-16}	3.352×10^{-15}
Promedio=	2.948×10^{-8}	190473	Sumas =		18178369.9		3.05×10^{-15}	9.13×10^{-15}

La ecuación obtenida en el ajuste de datos experimentales es:

$$y = 4411 + 6.31 \times 10^{12}x$$

Con un coeficiente de correlación, $r = 0.99985$

Calculo de S_{yx}

$$n = 7$$

$$1.82 \times 10^7 / 5 = 3635673.9$$

$$S_{yx} = \text{Raiz } (3635673.9) = 1906.74 \text{ Cuentas de área}$$

$$y = 6.31 \times 10^{12}x + 4411$$

Cálculo de S_b y S_a

$$\text{Raiz } (3.05 \times 10^{-15}) = 5.52 \times 10^{-8}$$

$$S_b = 1906.74 / 5.52 \times 10^{-8} = 3.45 \times 10^{10} \text{ Cuentas de área / g}$$

$$9.13 \times 10^{-15} / (3.05 \times 10^{-15} \times 7) = 4.28 \times 10^{-1}$$

$$\text{Raiz } (4.28 \times 10^{-1}) = 0.654$$

$$S_a = 1906.74 / 0.654 = 1246.86 \text{ Cuentas de área}$$

$$t(n-2) = 2.57$$

$$t S_a = (1246.86 \times 2.57) = 3204.44 \text{ Cuentas de área}$$

$$a = 4411$$

$$a = 4411 \pm 3204$$

$$(3204 \times 100) / 4411 = 72.64 \%$$

$$a = 4411 \pm 72.64 \%$$

$$t S_b = (3.45 \times 10^{10} \times 2.57) = 8.87 \times 10^{10} \text{ Cuentas de área / g}$$

$$b = 6.31 \times 10^{12}$$

$$b = 6.31 \times 10^{12} \pm 8.87 \times 10^{10}$$

$$(8.87 \times 10^{10} \times 100) / 6.31 \times 10^{12} = 1.41$$

$$b = 6.31 \times 10^{12} \pm 1.41 \%$$

APÉNDICE C

C.1 ANÁLISIS DE PLATOS TEÓRICOS

La columna analítica empleada en este trabajo fue una columna comercial de 25 cm x 4.6 mm (di) empacada con una fase reversa C18 de 5 μm de diámetro de partícula.

Para la determinación de la eficiencia de la columna analítica se eligió al antraceno como soluto de prueba y una mezcla acetonitrilo-agua 70:30 (v/v) como fase móvil.

La eficiencia de la columna analítica se evaluó determinando su número de platos teóricos (N) así como la altura de un plato teórico (H). Los valores de estos parámetros se determinaron mediante las ecuaciones C2.1 y C2.2 respectivamente.

$$N \equiv 5.54 \left(\frac{t_r}{W_{1/2}} \right)^2 \quad \text{C2.1}$$

$$H \equiv \frac{L_c}{N} \quad \text{C2.2}$$

donde t_r es el tiempo de retención del soluto (antraceno), $W_{1/2}$ es el ancho del pico del soluto a la mitad de su altura y L_c es la longitud de la columna.

k' es el factor de capacidad, se define como la relación el tiempo de retención (t_r) y el tiempo muerto (t_0), desde el punto de vista físico es la relación entre los tiempos medios que una molécula de soluto reside en las fases estacionaria y móvil (Dabrio et al., 2000).

$$k' = \frac{t_r - t_0}{t_0}$$

Los resultados obtenidos en la determinación del análisis y eficiencia de la columna analítica C18 se presentan en la tabla C1.

Tabla C1. Condiciones de análisis y eficiencia de la columna analítica empleada en este trabajo para el análisis de los hidrocarburos aromáticos polinucleares estudiados.

CONDICIONES DE PRUEBA	
Muestra:	Disolución de antraceno (0.0038g /10 cm ³) en acetonitrilo
Detector:	UV-arrreglo de diodos a 254 nm
Volumen de la muestra:	26 µl ± 1.15 %
Fase móvil:	Acetonitrilo-agua, 70:30 (v/v)
RETENCION DE LA MUESTRA	
Tiempo de retención:	12.78 minutos
EFICIENCIA DE LA COLUMNA	
Factor de capacidad, k':	4.198
Número de platos / columna :	4,258
Número de platos por metro :	17,032
H / µm :	11.32
Lc / cm	25
W _{1/2}	0.461

Apéndice D

D.1 CALIBRACIÓN DEL SENSOR DE TEMPERATURA

La medición de temperatura durante las determinaciones experimentales es uno de parámetros más importantes a cuidar. Por esto fue necesario efectuar una calibración del termómetro a usar en las determinaciones.

El termómetro que se calibró fue un termómetro digital Sistemteknik S1220, modelo S1223 (Lindigo, Sweden), adaptado con un sensor de resistencia de platino. La calibración se efectuó empleando como referencia un termómetro de precisión con sensor de resistencia de platino, calibrado en el intervalo de $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una incertidumbre de $\pm 0.02\text{ }^{\circ}\text{C}$, con seis puntos para su calibración trazable al NIST (National Institute of Standard and Technology).

La calibración del termómetro en el intervalo de temperatura de 0°C a 50°C se realizó en un baño de recirculación (HAAKE 80).

Inicialmente fue necesario estabilizar la temperatura dentro del baño y para ello se tenía que esperar hasta que los termómetros permanecieran constantes en la temperatura, (dentro de $\pm 0.02\text{ }^{\circ}\text{C}$), una vez estabilizada la temperatura. Se tomaron 10 mediciones por 10 minutos, es decir que después que se logró estabilizar la temperatura se tomaba una medición cada minuto, utilizando un cronómetro.

Para realizar la calibración a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ se empleó agua desionizada congelada.

La calibración del termómetro en el intervalo de $(30 - 380)\text{ }^{\circ}\text{C}$ se realizó empleando el horno de un cromatógrafo de gases, colocando dentro de éste los sensores del termómetro de referencia y el termómetro utilizado en este trabajo, colocando alrededor de los orificios por donde entran los sensores en la parte superior del cromatógrafo, fibra de vidrio para evitar que se escape el calor y con ello se controla mejor la temperatura.

Los datos obtenidos se analizaron y graficaron en diferentes intervalos con el propósito de conocer la precisión y exactitud de la calibración en cada intervalo de temperatura estudiado.

El análisis de la incertidumbre de las diversas calibraciones se efectuó empleando las siguientes relaciones: Para realizar el siguiente tratamiento de errores de la pendiente y ordenada en el origen de la recta de regresión se consideran las ecuaciones, primero se deben calcular los datos estadísticos $S_{y/x}$ (Miller y Miller, 2000).

$S_{y/x} = \left\{ \frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n - 2} \right\}^{1/2}$	(1)
---	-----

Se comprueba que esta ecuación utiliza los residuos de y , $y_i - \hat{y}$ donde los valores de \hat{y} son los puntos sobre la recta de regresión calculada, correspondiente a los valores individuales de x es decir, los valores de y ajustados:

$y = a + bx$	(2)
--------------	-----

El valor de y para un valor de x dado se calcula rápidamente a partir de la ecuación de regresión.

En un cálculo de regresión lineal el número de grados de libertad es $(n - 2)$; esto refleja el hecho obvio de que para representar una línea recta sólo se necesitan dos puntos.

Después de calcular $S_{y/x}$, se calcula S_b y S_a , las desviaciones estándar para la pendiente (b) y la ordenada al origen (a) respectivamente. Estas están dadas por:

$S_b = \frac{S_{y/x}}{\left\{ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right\}^{1/2}}$	(3)
---	-----

$S_a = S_{y/x} \left\{ \frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2}$	(4)
--	-----

Los valores de S_b y S_a se pueden utilizar para estimar los límites de confianza para la pendiente y la ordenada en el origen. Así, los límites de confianza para la pendiente están dados por $b \pm tS_b$, donde el valor de t se obtiene para un nivel de confianza deseado y $(n - 2)$ grados de libertad. De igual forma, los límites de confianza para la ordenada en el origen están dados por $a \pm tS_a$.

Un análisis práctico, como un experimento de calibración de este tipo, proporcionará los resultados más precisos cuando la señal del instrumento medida corresponda a un punto próximo al centro de gravedad de la recta de regresión (Miller y Miller, 2000). También se puede aumentar n , número de puntos de calibración de la recta de regresión, y se puede hacer más de una medición y usar el valor medio de éstas para calcular x_o .

La nomenclatura utilizada en las tablas del apéndice D, se describe a continuación:

x_i = la lectura de la temperatura del termómetro que está calibrado trazable al NIST.

y_i = la lectura de la temperatura del termómetro que se utiliza en este estudio.

x_i^2 = la lectura de la temperatura del termómetro calibrado elevada al cuadrado.

y_{ical} = el ajuste de la temperatura real de la lectura del termómetro utilizado en este estudio (esta se ajusto con ayuda de la ecuación de la recta para cada intervalo de temperatura).

$(y_i - y_{ical})$ = la lectura de la temperatura del termómetro utilizado en este estudio menos el ajuste de la temperatura real a la que se esta trabajando.

$(y_i - y_{ical})^2$ = el valor del punto anterior elevado al cuadrado.

$x_i - x_{iprom}$ = la lectura de la temperatura del termómetro calibrado trazable al NIST menos el valor promedio de todas las lecturas del intervalo de temperatura en estudio.

$(x_i - x_{iprom})^2$ = el valor del punto anterior elevado al cuadrado.

T_{real} = Temperatura real del sistema

T_{term} = Temperatura del termómetro

Lec. Term = lectura del termómetro

Los resultados globales de la calibración del sensor de temperatura, en el intervalo de (0-50) °C en el baño de recirculación, se presentan a continuación.

Tabla D.1. Resultados globales de la calibración del sensor de temperatura en el intervalo de 0 – 50 °C en el baño de recirculación.

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
0.023	0.06	0.00	0.08	-0.02	0.0004	-5.20	27.01
0.02	0.06	0.00	0.08	-0.02	0.0004	-5.20	27.04
0.026	0.06	0.00	0.09	-0.03	0.0006	-5.19	26.98
0.011	0.06	0.00	0.07	-0.01	0.0001	-5.21	27.13
0.012	0.07	0.00	0.07	0.00	0.0000	-5.21	27.12
0.014	0.07	0.00	0.07	0.00	0.0000	-5.21	27.10
0.015	0.07	0.00	0.07	0.00	0.0000	-5.21	27.09
0.016	0.07	0.00	0.08	-0.01	0.0000	-5.20	27.08
0.018	0.07	0.00	0.08	-0.01	0.0001	-5.20	27.06
0.029	0.07	0.00	0.09	-0.02	0.0003	-5.19	26.95
0.027	0.07	0.00	0.09	-0.02	0.0003	-5.19	26.97
0.029	0.07	0.00	0.09	-0.02	0.0003	-5.19	26.95
0.028	0.07	0.00	0.09	-0.02	0.0003	-5.19	26.96
0.021	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.03
0.039	0.08	0.00	0.10	-0.02	0.0003	-5.18	26.84
0.023	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.01
0.023	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.01
0.025	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	26.99
0.025	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	26.99
0.025	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	26.99
0.024	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.00
0.023	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.01
0.024	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.00
0.024	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.00
0.024	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.00
0.023	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.01
0.017	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.07
0.009	0.08	0.00	0.07	0.01	0.0001	-5.21	27.15
0.017	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.07
0.01	0.08	0.00	0.07	0.01	0.0001	-5.21	27.14
0.023	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.01
0.013	0.08	0.00	0.07	0.01	0.0001	-5.21	27.11
0.013	0.08	0.00	0.07	0.01	0.0001	-5.21	27.11
0.016	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.08
0.03	0.08	0.00	0.09	-0.01	0.0001	-5.19	26.94
0.018	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.06
0.013	0.08	0.00	0.07	0.01	0.0001	-5.21	27.11
0.024	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.00
0.016	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.08
0.026	0.08	0.00	0.09	-0.01	0.0000	-5.19	26.98
0.025	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	26.99
0.029	0.08	0.00	0.09	-0.01	0.0001	-5.19	26.95

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
0.034	0.08	0.00	0.09	-0.01	0.0002	-5.19	26.89
0.031	0.08	0.00	0.09	-0.01	0.0001	-5.19	26.93
0.046	0.08	0.00	0.11	-0.03	0.0006	-5.17	26.77
0.027	0.08	0.00	0.09	-0.01	0.0000	-5.19	26.97
0.043	0.08	0.00	0.10	-0.02	0.0005	-5.18	26.80
0.011	0.08	0.00	0.07	0.01	0.0001	-5.21	27.13
0.02	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.04
0.023	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.01
0.022	0.09	0.00	0.08	0.01	0.0001	-5.20	27.02
0.03	0.08	0.00	0.09	-0.01	0.0001	-5.19	26.94
0.016	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.08
0.026	0.08	0.00	0.09	-0.01	0.0000	-5.19	26.98
0.024	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.00
0.023	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.01
0.027	0.08	0.00	0.09	-0.01	0.0000	-5.19	26.97
0.021	0.08	0.00	0.08	0.00	0.0000	-5.20	27.03
5.093	5.19	25.94	5.15	0.04	0.0012	-0.13	0.02
5.115	5.19	26.16	5.18	0.01	0.0002	-0.11	0.01
5.1	5.19	26.01	5.16	0.03	0.0008	-0.12	0.01
5.099	5.19	26.00	5.16	0.03	0.0008	-0.12	0.01
5.111	5.19	26.12	5.17	0.02	0.0003	-0.11	0.01
5.084	5.19	25.85	5.15	0.04	0.0019	-0.14	0.02
5.105	5.19	26.06	5.17	0.02	0.0005	-0.11	0.01
5.102	5.19	26.03	5.16	0.03	0.0007	-0.12	0.01
5.095	5.19	25.96	5.16	0.03	0.0011	-0.13	0.02
5.115	5.19	26.16	5.18	0.01	0.0002	-0.11	0.01
5.11	5.19	26.11	5.17	0.02	0.0003	-0.11	0.01
8.565	8.65	73.36	8.63	0.02	0.0005	3.35	11.19
8.565	8.65	73.36	8.63	0.02	0.0005	3.35	11.19
8.557	8.64	73.22	8.62	0.02	0.0004	3.34	11.14
8.566	8.65	73.38	8.63	0.02	0.0004	3.35	11.20
8.567	8.64	73.39	8.63	0.01	0.0001	3.35	11.20
8.559	8.64	73.26	8.62	0.02	0.0003	3.34	11.15
8.558	8.64	73.24	8.62	0.02	0.0003	3.34	11.14
8.556	8.65	73.21	8.62	0.03	0.0009	3.34	11.13
8.57	8.65	73.44	8.63	0.02	0.0003	3.35	11.22
8.571	8.65	73.46	8.63	0.02	0.0002	3.35	11.23
8.568	8.65	73.41	8.63	0.02	0.0003	3.35	11.21
13.343	13.36	178.04	13.41	-0.05	0.0024	8.12	65.98
13.42	13.46	180.10	13.49	-0.03	0.0007	8.20	67.24
13.413	13.47	179.91	13.48	-0.01	0.0001	8.19	67.13
13.413	13.47	179.91	13.48	-0.01	0.0001	8.19	67.13
13.416	13.47	179.99	13.48	-0.01	0.0002	8.20	67.17
13.415	13.47	179.96	13.48	-0.01	0.0001	8.20	67.16
13.422	13.47	180.15	13.49	-0.02	0.0003	8.20	67.27
13.423	13.47	180.18	13.49	-0.02	0.0004	8.20	67.29
13.419	13.47	180.07	13.49	-0.02	0.0002	8.20	67.22
13.42	13.47	180.10	13.49	-0.02	0.0003	8.20	67.24
13.412	13.47	179.88	13.48	-0.01	0.0001	8.19	67.11
18.362	18.46	337.16	18.43	0.03	0.0008	13.14	172.71

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
18.404	18.46	338.71	18.47	-0.01	0.0002	13.18	173.82
18.376	18.46	337.68	18.45	0.01	0.0002	13.16	173.08
18.408	18.46	338.85	18.48	-0.02	0.0003	13.19	173.92
18.38	18.46	337.82	18.45	0.01	0.0001	13.16	173.19
18.365	18.46	337.27	18.43	0.03	0.0007	13.15	172.79
18.424	18.45	339.44	18.49	-0.04	0.0019	13.20	174.35
18.423	18.46	339.41	18.49	-0.03	0.0010	13.20	174.32
18.371	18.47	337.49	18.44	0.03	0.0009	13.15	172.95
18.398	18.45	338.49	18.47	-0.02	0.0003	13.18	173.66
24.98	25.04	623.80	25.04	0.00	0.0004	-9.82	96.51
24.98	25.04	623.75	25.04	0.00	0.0004	-9.83	96.53
24.97	25.04	623.30	25.03	0.01	0.0004	-9.83	96.71
24.97	25.04	623.25	25.03	0.01	0.0004	-9.84	96.73
24.96	25.03	623.05	25.03	0.00	0.0004	-9.84	96.81
24.97	25.04	623.60	25.04	0.00	0.0004	-9.83	96.59
24.96	25.04	622.85	25.02	0.02	0.0004	-9.84	96.88
24.95	25.04	622.60	25.02	0.02	0.0004	-9.85	96.98
24.97	25.04	623.30	25.03	0.01	0.0004	-9.83	96.71
24.96	25.04	622.95	25.02	0.02	0.0004	-9.84	96.85
24.97	25.04	623.50	25.03	0.01	0.0004	-9.83	96.63
30.01	30.06	900.60	30.08	-0.02	0.0004	-4.79	22.94
30.07	30.06	904.20	30.14	-0.08	0.0004	-4.73	22.37
29.98	30.05	898.80	30.05	0.00	0.0004	-4.82	23.23
29.97	30.05	898.20	30.04	0.01	0.0004	-4.83	23.33
29.98	30.06	898.80	30.05	0.01	0.0004	-4.82	23.23
30.01	30.06	900.60	30.08	-0.02	0.0004	-4.79	22.94
30.01	30.06	900.60	30.08	-0.02	0.0004	-4.79	22.94
29.97	30.05	898.20	30.04	0.01	0.0004	-4.83	23.33
30.03	30.06	901.80	30.10	-0.04	0.0004	-4.77	22.75
29.99	30.07	899.40	30.06	0.01	0.0004	-4.81	23.14
29.97	30.05	898.20	30.04	0.01	0.0004	-4.83	23.33
35.05	35.10	1228.50	35.12	-0.02	0.0004	0.25	0.06
35.07	35.09	1229.90	35.14	-0.05	0.0004	0.27	0.07
34.99	35.09	1224.30	35.06	0.03	0.0004	0.19	0.04
35.05	35.08	1228.50	35.12	-0.04	0.0004	0.25	0.06
34.97	35.09	1222.90	35.04	0.05	0.0004	0.17	0.03
35.07	35.09	1229.90	35.14	-0.05	0.0004	0.27	0.07
35.08	35.08	1230.61	35.15	-0.07	0.0004	0.28	0.08
35.04	35.10	1227.80	35.11	-0.01	0.0004	0.24	0.06
35.01	35.09	1225.70	35.08	0.01	0.0004	0.21	0.04
35.05	35.09	1228.50	35.12	-0.03	0.0004	0.25	0.06
35.00	35.09	1225.00	35.07	0.02	0.0004	0.20	0.04
39.94	40.01	1595.20	40.02	-0.01	0.0004	5.14	26.42
39.94	40.01	1595.20	40.02	-0.01	0.0004	5.14	26.42
39.95	40.01	1596.00	40.03	-0.02	0.0004	5.15	26.52
39.94	40.01	1595.20	40.02	-0.01	0.0004	5.14	26.42
39.94	40.01	1595.20	40.02	-0.01	0.0004	5.14	26.42
39.94	40.01	1595.20	40.02	-0.01	0.0004	5.14	26.42
39.94	40.01	1595.20	40.02	-0.01	0.0004	5.14	26.42
39.93	40.01	1594.40	40.01	0.00	0.0004	5.13	26.32
39.94	40.01	1595.20	40.02	-0.01	0.0004	5.14	26.42

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
39.95	40.01	1596.00	40.03	-0.02	0.0004	5.15	26.52
39.93	40.01	1594.40	40.01	0.00	0.0004	5.13	26.32
45.08	45.17	2032.21	45.16	0.01	0.0004	10.28	105.68
45.09	45.18	2033.11	45.17	0.01	0.0004	10.29	105.88
45.09	45.18	2033.11	45.17	0.01	0.0004	10.29	105.88
45.09	45.18	2033.11	45.17	0.01	0.0004	10.29	105.88
45.09	45.18	2033.11	45.17	0.01	0.0004	10.29	105.88
45.10	45.19	2034.01	45.18	0.01	0.0004	10.30	106.09
45.10	45.19	2034.01	45.18	0.01	0.0004	10.30	106.09
45.11	45.20	2034.91	45.19	0.01	0.0004	10.31	106.30
45.14	45.20	2037.62	45.22	-0.02	0.0004	10.34	106.92
45.08	45.19	2032.21	45.16	0.03	0.0004	10.28	105.68
45.10	45.20	2034.01	45.18	0.02	0.0004	10.30	106.09
50.22	50.30	2522.05	50.31	-0.01	0.0004	15.42	237.78
50.21	50.30	2521.04	50.30	0.00	0.0004	15.41	237.47
50.20	50.30	2520.04	50.29	0.01	0.0004	15.40	237.16
50.22	50.30	2522.05	50.31	-0.01	0.0004	15.42	237.78
50.20	50.30	2520.04	50.29	0.01	0.0004	15.40	237.16
50.20	50.30	2520.04	50.29	0.01	0.0004	15.40	237.16
50.21	50.30	2521.04	50.30	0.00	0.0004	15.41	237.47
50.19	50.30	2519.04	50.28	0.02	0.0004	15.39	236.85
50.20	50.30	2520.04	50.29	0.01	0.0004	15.40	237.16
50.21	50.30	2521.04	50.30	0.00	0.0004	15.41	237.47
50.21	50.31	2521.04	50.30	0.01	0.0004	15.41	237.47

Tabla D.2. Resultados globales de la calibración del sensor de temperatura, en el intervalo de (30-380) °C en el horno eléctrico.

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
30.23	30.15	913.85	30.20	-0.05	0.00242999	-12.69	161.0361
30.39	30.36	923.55	30.36	0.00	1.39238x10 ⁻⁸	-12.53	157.0009
30.36	30.34	921.73	30.33	0.01	0.000100728	-12.56	157.7536
30.36	30.34	921.73	30.33	0.01	0.000100728	-12.56	157.7536
30.37	30.34	922.34	30.34	0.00	2.28524x10 ⁻¹⁰	-12.55	157.5025
30.38	30.34	922.94	30.35	-0.01	0.000101336	-12.54	157.2516
30.39	30.35	923.55	30.36	-0.01	0.000102374	-12.53	157.0009
30.41	30.37	924.77	30.38	-0.01	0.000104466	-12.51	156.5001
35.25	35.22	1242.56	35.25	-0.03	0.00063093	-7.67	58.8289
35.24	35.2	1241.86	35.24	-0.04	0.001229686	-7.68	58.9824
35.23	35.19	1241.15	35.23	-0.04	0.001226081	-7.69	59.1361
35.24	35.2	1241.86	35.24	-0.04	0.001229686	-7.68	58.9824
35.24	35.2	1241.86	35.24	-0.04	0.001229686	-7.68	58.9824
35.24	35.2	1241.86	35.24	-0.04	0.001229686	-7.68	58.9824
35.25	35.2	1242.56	35.25	-0.05	0.002035663	-7.67	58.8289
35.24	35.2	1241.86	35.24	-0.04	0.001229686	-7.68	58.9824
35.25	35.21	1242.56	35.25	-0.04	0.001233297	-7.67	58.8289
40.36	40.43	1628.93	40.38	0.05	0.002361506	-2.56	6.5536
40.36	40.43	1628.93	40.38	0.05	0.002361506	-2.56	6.5536

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
40.36	40.43	1628.93	40.38	0.05	0.00236	-2.56	6.5536
40.36	40.43	1628.93	40.38	0.05	0.00236	-2.56	6.5536
40.38	40.44	1630.54	40.40	0.04	0.00148	-2.54	6.4516
40.37	40.44	1629.74	40.39	0.05	0.00236	-2.55	6.5025
40.39	40.44	1631.35	40.41	0.03	0.00081	-2.53	6.4009
45.47	45.54	2067.52	45.52	0.02	0.00049	2.55	6.5025
45.46	45.53	2066.61	45.51	0.02	0.00049	2.54	6.4516
45.46	45.53	2066.61	45.51	0.02	0.00049	2.54	6.4516
45.45	45.53	2065.70	45.50	0.03	0.00105	2.53	6.4009
45.48	45.54	2068.43	45.53	0.01	0.00015	2.56	6.5536
45.45	45.53	2065.70	45.50	0.03	0.00105	2.53	6.4009
45.46	45.53	2066.61	45.51	0.02	0.00049	2.54	6.4516
45.46	45.53	2066.61	45.51	0.02	0.00049	2.54	6.4516
50.51	50.58	2551.26	50.58	0.00	0.00001	7.59	57.6081
50.51	50.58	2551.26	50.58	0.00	0.00001	7.59	57.6081
50.51	50.58	2551.26	50.58	0.00	0.00001	7.59	57.6081
50.51	50.58	2551.26	50.58	0.00	0.00001	7.59	57.6081
50.5	50.58	2550.25	50.57	0.01	0.00004	7.58	57.4564
50.5	50.58	2550.25	50.57	0.01	0.00004	7.58	57.4564
50.5	50.58	2550.25	50.57	0.01	0.00004	7.58	57.4564
50.51	50.58	2551.26	50.58	0.00	0.00001	7.59	57.6081
55.58	55.65	3089.14	55.68	-0.03	0.00088	12.66	160.2756
55.58	55.66	3089.14	55.68	-0.02	0.00038	12.66	160.2756
55.59	55.67	3090.25	55.69	-0.02	0.00039	12.67	160.5289
55.59	55.67	3090.25	55.69	-0.02	0.00039	12.67	160.5289
55.6	55.67	3091.36	55.70	-0.03	0.00088	12.68	160.7824
55.6	55.67	3091.36	55.70	-0.03	0.00088	12.68	160.7824
55.59	55.67	3090.25	55.69	-0.02	0.00039	12.67	160.5289
55.6	55.67	3091.36	55.70	-0.03	0.00088	12.68	160.7824
60.63	60.7	3676.00	60.70	-0.003	0.00001	-17.8	316.84
60.64	60.71	3677.21	60.71	-0.003	0.00001	-17.79	316.48
60.64	60.71	3677.21	60.71	-0.003	0.00001	-17.79	316.48
60.65	60.71	3678.42	60.72	-0.013	0.00017	-17.78	316.13
60.64	60.71	3677.21	60.71	-0.003	0.00001	-17.79	316.48
60.63	60.71	3676.00	60.70	0.007	0.00005	-17.8	316.84
60.65	60.72	3678.42	60.72	-0.003	0.00001	-17.78	316.13
60.65	60.72	3678.42	60.72	-0.003	0.00001	-17.78	316.13
65.76	65.84	4324.38	65.84	0.001	0.00000	-12.67	160.53
65.76	65.84	4324.38	65.84	0.001	0.00000	-12.67	160.53
65.76	65.84	4324.38	65.84	0.001	0.00000	-12.67	160.53
65.75	65.84	4323.06	65.83	0.011	0.00011	-12.68	160.78
65.75	65.84	4323.06	65.83	0.011	0.00011	-12.68	160.78
65.75	65.84	4323.06	65.83	0.011	0.00011	-12.68	160.78
65.76	65.84	4324.38	65.84	0.001	0.00000	-12.67	160.53
65.76	65.84	4324.38	65.84	0.001	0.00000	-12.67	160.53
70.8	70.88	5012.64	70.89	-0.006	0.00003	-7.63	58.22
70.81	70.89	5014.06	70.90	-0.006	0.00003	-7.62	58.06
70.82	70.89	5015.47	70.91	-0.016	0.00024	-7.61	57.91
70.81	70.89	5014.06	70.90	-0.006	0.00003	-7.62	58.06
70.8	70.89	5012.64	70.89	0.004	0.00002	-7.63	58.22

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
70.81	70.89	5014.06	70.90	-0.006	0.00003	-7.62	58.06
70.81	70.89	5014.06	70.90	-0.006	0.00003	-7.62	58.06
75.88	75.97	5757.77	75.97	-0.002	0.00000	-2.55	6.50
75.88	75.97	5757.77	75.97	-0.002	0.00000	-2.55	6.50
75.89	75.98	5759.29	75.98	-0.002	0.00000	-2.54	6.45
75.86	75.97	5754.74	75.95	0.018	0.00033	-2.57	6.60
75.87	75.98	5756.26	75.96	0.018	0.00033	-2.56	6.55
75.89	75.97	5759.29	75.98	-0.012	0.00014	-2.54	6.45
75.88	75.97	5757.77	75.97	-0.002	0.00000	-2.55	6.50
75.86	75.96	5754.74	75.95	0.008	0.00007	-2.57	6.60
81.06	81.14	6570.72	81.16	-0.018	0.00034	2.63	6.92
81.04	81.13	6567.48	81.14	-0.008	0.00007	2.61	6.81
81.04	81.13	6567.48	81.14	-0.008	0.00007	2.61	6.81
81.05	81.13	6569.10	81.15	-0.018	0.00034	2.62	6.86
81.04	81.13	6567.48	81.14	-0.008	0.00007	2.61	6.81
81.03	81.13	6565.86	81.13	0.002	0.00000	2.6	6.76
81.04	81.13	6567.48	81.14	-0.008	0.00007	2.61	6.81
81.04	81.13	6567.48	81.14	-0.008	0.00007	2.61	6.81
86.11	86.2	7414.93	86.21	-0.015	0.00022	7.68	58.98
86.11	86.21	7414.93	86.21	-0.005	0.00002	7.68	58.98
86.12	86.21	7416.65	86.22	-0.015	0.00022	7.69	59.14
86.1	86.21	7413.21	86.20	0.005	0.00003	7.67	58.83
86.1	86.21	7413.21	86.20	0.005	0.00003	7.67	58.83
86.1	86.21	7413.21	86.20	0.005	0.00003	7.67	58.83
86.09	86.2	7411.49	86.19	0.005	0.00003	7.66	58.68
86.1	86.21	7413.21	86.20	0.005	0.00003	7.67	58.83
91.13	91.22	8304.68	91.24	-0.021	0.00044	12.7	161.29
91.14	91.24	8306.50	91.25	-0.011	0.00012	12.71	161.54
91.15	91.24	8308.32	91.26	-0.021	0.00044	12.72	161.80
91.14	91.24	8306.50	91.25	-0.011	0.00012	12.71	161.54
91.14	91.24	8306.50	91.25	-0.011	0.00012	12.71	161.54
91.13	91.24	8304.68	91.24	-0.001	0.00000	12.7	161.29
91.13	91.24	8304.68	91.24	-0.001	0.00000	12.7	161.29
91.13	91.24	8304.68	91.24	-0.001	0.00000	12.7	161.29
96.2	96.31	9254.44	96.32	-0.007	0.00005	17.77	315.77
96.2	96.31	9254.44	96.32	-0.007	0.00005	17.77	315.77
96.18	96.3	9250.59	96.30	0.003	0.00001	17.75	315.06
96.2	96.31	9254.44	96.32	-0.007	0.00005	17.77	315.77
96.2	96.31	9254.44	96.32	-0.007	0.00005	17.77	315.77
96.19	96.31	9252.52	96.31	0.003	0.00001	17.76	315.42
96.19	96.31	9252.52	96.31	0.003	0.00001	17.76	315.42
96.2	96.31	9254.44	96.32	-0.007	0.00005	17.77	315.77
101.11	101.25	10223.23	101.23	0.017	0.00028	22.68	514.38
101.12	101.26	10225.25	101.24	0.017	0.00028	22.69	514.84
101.13	101.26	10227.28	101.25	0.007	0.00004	22.7	515.29
101.1	101.25	10221.21	101.22	0.027	0.00071	22.67	513.93
101.1	101.25	10221.21	101.22	0.027	0.00071	22.67	513.93
101.12	101.26	10225.25	101.24	0.017	0.00028	22.69	514.84
101.13	101.26	10227.28	101.25	0.007	0.00004	22.7	515.29
101.11	101.25	10223.23	101.23	0.017	0.00028	22.68	514.38

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
106.19	106.3	11276.32	106.31	-0.01	0.0001	-19.35	374.42
106.18	106.3	11274.19	106.30	0.00	0.0000	-19.36	374.81
106.18	106.3	11274.19	106.30	0.00	0.0000	-19.36	374.81
106.2	106.3	11278.44	106.32	-0.02	0.0004	-19.34	374.04
106.21	106.31	11280.56	106.33	-0.02	0.0004	-19.33	373.65
106.18	106.3	11274.19	106.30	0.00	0.0000	-19.36	374.81
106.17	106.29	11272.07	106.29	0.00	0.0000	-19.37	375.20
111.18	111.31	12360.99	111.30	0.01	0.0000	-14.36	206.21
111.2	111.31	12365.44	111.32	-0.01	0.0002	-14.34	205.64
111.19	111.31	12363.22	111.31	0.00	0.0000	-14.35	205.92
111.22	111.32	12369.89	111.34	-0.02	0.0006	-14.32	205.06
111.21	111.32	12367.66	111.33	-0.01	0.0002	-14.33	205.35
111.18	111.31	12360.99	111.30	0.01	0.0000	-14.36	206.21
111.18	111.31	12360.99	111.30	0.01	0.0000	-14.36	206.21
111.22	111.32	12369.89	111.34	-0.02	0.0006	-14.32	205.06
115.24	115.36	13280.26	115.37	-0.01	0.0001	-10.3	106.09
115.24	115.36	13280.26	115.37	-0.01	0.0001	-10.3	106.09
115.23	115.36	13277.95	115.36	0.00	0.0000	-10.31	106.30
115.21	115.35	13273.34	115.34	0.01	0.0002	-10.33	106.71
115.23	115.36	13277.95	115.36	0.00	0.0000	-10.31	106.30
115.25	115.37	13282.56	115.38	-0.01	0.0001	-10.29	105.88
115.22	115.36	13275.65	115.35	0.01	0.0002	-10.32	106.50
115.23	115.36	13277.95	115.36	0.00	0.0000	-10.31	106.30
120.26	120.39	14462.47	120.39	0.00	0.0000	-5.28	27.88
120.28	120.38	14467.28	120.41	-0.03	0.0010	-5.26	27.67
120.27	120.38	14464.87	120.40	-0.02	0.0005	-5.27	27.77
120.3	120.4	14472.09	120.43	-0.03	0.0010	-5.24	27.46
120.28	120.39	14467.28	120.41	-0.02	0.0005	-5.26	27.67
120.27	120.38	14464.87	120.40	-0.02	0.0005	-5.27	27.77
120.28	120.39	14467.28	120.41	-0.02	0.0005	-5.26	27.67
120.27	120.38	14464.87	120.40	-0.02	0.0005	-5.27	27.77
125.27	125.41	15692.57	125.41	0.00	0.0000	-0.27	0.07
125.3	125.42	15700.09	125.44	-0.02	0.0002	-0.24	0.06
125.29	125.42	15697.58	125.43	-0.01	0.0000	-0.25	0.06
125.3	125.42	15700.09	125.44	-0.02	0.0002	-0.24	0.06
125.27	125.41	15692.57	125.41	0.00	0.0000	-0.27	0.07
125.27	125.41	15692.57	125.41	0.00	0.0000	-0.27	0.07
125.27	125.41	15692.57	125.41	0.00	0.0000	-0.27	0.07
125.3	125.42	15700.09	125.44	-0.02	0.0002	-0.24	0.06
130.28	130.43	16972.88	130.42	0.01	0.0001	4.74	22.47
130.31	130.42	16980.70	130.45	-0.03	0.0009	4.77	22.75
130.31	130.43	16980.70	130.45	-0.02	0.0004	4.77	22.75
130.3	130.43	16978.09	130.44	-0.01	0.0001	4.76	22.66
130.3	130.43	16978.09	130.44	-0.01	0.0001	4.76	22.66
130.3	130.43	16978.09	130.44	-0.01	0.0001	4.76	22.66
130.27	130.42	16970.27	130.41	0.01	0.0001	4.73	22.37
130.27	130.42	16970.27	130.41	0.01	0.0001	4.73	22.37
135.28	135.45	18300.68	135.42	0.03	0.0007	9.74	94.87
135.31	135.46	18308.80	135.45	0.01	0.0000	9.77	95.45
135.27	135.44	18297.97	135.41	0.03	0.0007	9.73	94.67

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
135.3	135.45	18306.09	135.44	0.01	0.0000	9.76	95.26
135.33	135.46	18314.21	135.47	-0.01	0.0002	9.79	95.84
135.32	135.46	18311.50	135.46	0.00	0.0000	9.78	95.65
135.33	135.46	18314.21	135.47	-0.01	0.0002	9.79	95.84
140.29	140.47	19681.28	140.44	0.03	0.0010	14.75	217.56
140.29	140.47	19681.28	140.44	0.03	0.0010	14.75	217.56
140.3	140.47	19684.09	140.45	0.02	0.0005	14.76	217.86
140.29	140.47	19681.28	140.44	0.03	0.0010	14.75	217.56
140.3	140.47	19684.09	140.45	0.02	0.0005	14.76	217.86
140.32	140.48	19689.70	140.47	0.01	0.0001	14.78	218.45
140.32	140.47	19689.70	140.47	0.00	0.0000	14.78	218.45
140.32	140.48	19689.70	140.47	0.01	0.0001	14.78	218.45
145.36	145.52	21129.53	145.51	0.01	0.0001	19.82	392.83
145.4	145.53	21141.16	145.55	-0.02	0.0005	19.86	394.42
145.44	145.54	21152.79	145.59	-0.05	0.0028	19.9	396.01
145.4	145.53	21141.16	145.55	-0.02	0.0005	19.86	394.42
145.39	145.53	21138.25	145.54	-0.01	0.0002	19.85	394.02
145.38	145.53	21135.34	145.53	0.00	0.0000	19.84	393.63
145.38	145.53	21135.34	145.53	0.00	0.0000	19.84	393.63
145.38	145.53	21135.34	145.53	0.00	0.0000	19.84	393.63
150.38	150.52	22614.14	150.54	-0.02	0.0003	24.84	617.03
150.39	150.54	22617.15	150.55	-0.01	0.0000	24.85	617.52
150.4	150.55	22620.16	150.56	-0.01	0.0000	24.86	618.02
150.36	150.54	22608.13	150.52	0.02	0.0005	24.82	616.03
150.36	150.54	22608.13	150.52	0.02	0.0005	24.82	616.03
150.38	150.54	22614.14	150.54	0.00	0.0000	24.84	617.03
150.36	150.54	22608.13	150.52	0.02	0.0005	24.82	616.03
150.36	150.54	22608.13	150.52	0.02	0.0005	24.82	616.03
155.38	155.56	24142.94	155.54	0.02	0.0006	-19.96	398.40
155.34	155.55	24130.52	155.49	0.06	0.0030	-20	400.00
155.36	155.55	24136.73	155.52	0.03	0.0012	-19.98	399.20
155.38	155.56	24142.94	155.54	0.02	0.0006	-19.96	398.40
155.33	155.54	24127.41	155.48	0.06	0.0030	-20.01	400.40
155.39	155.56	24146.05	155.55	0.01	0.0002	-19.95	398.00
155.34	155.55	24130.52	155.49	0.06	0.0030	-20	400.00
155.35	155.55	24133.62	155.51	0.04	0.0020	-19.99	399.60
160.4	160.54	25728.16	160.57	-0.03	0.0010	-14.94	223.20
160.34	160.55	25708.92	160.51	0.04	0.0015	-15	225.00
160.35	160.55	25712.12	160.52	0.03	0.0008	-14.99	224.70
160.34	160.55	25708.92	160.51	0.04	0.0015	-15	225.00
160.4	160.54	25728.16	160.57	-0.03	0.0010	-14.94	223.20
160.39	160.54	25724.95	160.56	-0.02	0.0005	-14.95	223.50
160.34	160.55	25708.92	160.51	0.04	0.0015	-15	225.00
160.32	160.56	25702.50	160.49	0.07	0.0047	-15.02	225.60
165.33	165.54	27334.01	165.52	0.02	0.0005	-10.01	100.20
165.3	165.53	27324.09	165.49	0.04	0.0017	-10.04	100.80
165.31	165.53	27327.40	165.50	0.03	0.0010	-10.03	100.60
165.36	165.54	27343.93	165.55	-0.01	0.0001	-9.98	99.60
165.4	165.54	27357.16	165.59	-0.05	0.0024	-9.94	98.80
165.32	165.53	27330.70	165.51	0.02	0.0005	-10.02	100.40

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
165.32	165.53	27330.70	165.51	0.02	0.0005	-10.02	100.40
170.33	170.51	29012.31	170.54	-0.03	0.0006	-5.01	25.10
170.37	170.52	29025.94	170.58	-0.06	0.0031	-4.97	24.70
170.35	170.52	29019.12	170.56	-0.04	0.0013	-4.99	24.90
170.34	170.52	29015.72	170.55	-0.03	0.0006	-5	25.00
170.34	170.52	29015.72	170.55	-0.03	0.0006	-5	25.00
170.31	170.51	29005.50	170.52	-0.01	0.0000	-5.03	25.30
170.35	170.52	29019.12	170.56	-0.04	0.0013	-4.99	24.90
170.34	170.52	29015.72	170.55	-0.03	0.0006	-5	25.00
175.33	175.53	30740.61	175.55	-0.02	0.0005	-0.01	0.00
175.32	175.53	30737.10	175.54	-0.01	0.0001	-0.02	0.00
175.32	175.53	30737.10	175.54	-0.01	0.0001	-0.02	0.00
175.32	175.53	30737.10	175.54	-0.01	0.0001	-0.02	0.00
175.3	175.52	30730.09	175.52	0.00	0.0000	-0.04	0.00
175.3	175.52	30730.09	175.52	0.00	0.0000	-0.04	0.00
175.34	175.53	30744.12	175.56	-0.03	0.0010	0	0.00
175.33	175.53	30740.61	175.55	-0.02	0.0005	-0.01	0.00
180.3	180.5	32508.09	180.54	-0.04	0.0015	4.96	24.60
180.33	180.52	32518.91	180.57	-0.05	0.0024	4.99	24.90
180.31	180.52	32511.70	180.55	-0.03	0.0008	4.97	24.70
180.32	180.52	32515.30	180.56	-0.04	0.0015	4.98	24.80
180.3	180.51	32508.09	180.54	-0.03	0.0008	4.96	24.60
180.31	180.51	32511.70	180.55	-0.04	0.0015	4.97	24.70
180.29	180.5	32504.48	180.53	-0.03	0.0008	4.95	24.50
180.31	180.51	32511.70	180.55	-0.04	0.0015	4.97	24.70
185.42	185.61	34380.58	185.68	-0.07	0.0044	10.08	101.61
185.45	185.63	34391.70	185.71	-0.08	0.0058	10.11	102.21
185.42	185.61	34380.58	185.68	-0.07	0.0044	10.08	101.61
185.42	185.61	34380.58	185.68	-0.07	0.0044	10.08	101.61
185.45	185.63	34391.70	185.71	-0.08	0.0058	10.11	102.21
185.44	185.63	34387.99	185.70	-0.07	0.0044	10.1	102.01
185.43	185.62	34384.28	185.69	-0.07	0.0044	10.09	101.81
185.43	185.62	34384.28	185.69	-0.07	0.0044	10.09	101.81
190.39	190.6	36248.35	190.66	-0.06	0.0039	15.05	226.50
190.43	190.61	36263.58	190.70	-0.09	0.0086	15.09	227.71
190.39	190.6	36248.35	190.66	-0.06	0.0039	15.05	226.50
190.39	190.6	36248.35	190.66	-0.06	0.0039	15.05	226.50
190.4	190.6	36252.16	190.67	-0.07	0.0053	15.06	226.80
190.41	190.61	36255.97	190.68	-0.07	0.0053	15.07	227.10
190.43	190.61	36263.58	190.70	-0.09	0.0086	15.09	227.71
190.42	190.62	36259.78	190.69	-0.07	0.0053	15.08	227.41
195.4	195.61	38181.16	195.69	-0.08	0.0063	20.06	402.40
195.43	195.62	38192.88	195.72	-0.10	0.0099	20.09	403.61
195.4	195.61	38181.16	195.69	-0.08	0.0063	20.06	402.40
195.4	195.61	38181.16	195.69	-0.08	0.0063	20.06	402.40
195.41	195.61	38185.07	195.70	-0.09	0.0080	20.07	402.80
195.38	195.6	38173.34	195.67	-0.07	0.0048	20.04	401.60
195.4	195.6	38181.16	195.69	-0.09	0.0080	20.06	402.40
195.4	195.61	38181.16	195.69	-0.08	0.0063	20.06	402.40
200.16	200.64	40064.03	200.47	0.17	0.0305	24.82	616.03

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
200.07	200.63	40028.00	200.38	0.25	0.0650	24.73	611.57
200.15	200.66	40060.02	200.46	0.20	0.0419	24.81	615.54
200.12	200.63	40048.01	200.43	0.20	0.0419	24.78	614.05
200.12	200.63	40048.01	200.43	0.20	0.0419	24.78	614.05
200.09	200.63	40036.01	200.40	0.23	0.0551	24.75	612.56
200.1	200.63	40040.01	200.41	0.22	0.0505	24.76	613.06
205.14	205.71	42082.42	205.63	0.08	0.0066	-23.39	547.09
205.12	205.71	42074.21	205.61	0.10	0.0102	-23.41	548.03
205.18	205.73	42098.83	205.67	0.06	0.0038	-23.35	545.22
205.17	205.73	42094.73	205.66	0.07	0.0051	-23.36	545.69
205.17	205.73	42094.73	205.66	0.07	0.0051	-23.36	545.69
205.14	205.71	42082.42	205.63	0.08	0.0066	-23.39	547.09
205.13	205.71	42078.32	205.62	0.09	0.0083	-23.4	547.56
205.2	205.72	42107.04	205.69	0.03	0.0010	-23.33	544.29
210.1	210.67	44142.01	210.56	0.11	0.0119	-18.43	339.66
210.11	210.67	44146.21	210.57	0.10	0.0098	-18.42	339.30
210.1	210.67	44142.01	210.56	0.11	0.0119	-18.43	339.66
210.16	210.68	44167.23	210.62	0.06	0.0035	-18.37	337.46
210.16	210.68	44167.23	210.62	0.06	0.0035	-18.37	337.46
210.1	210.67	44142.01	210.56	0.11	0.0119	-18.43	339.66
210.11	210.67	44146.21	210.57	0.10	0.0098	-18.42	339.30
210.11	210.67	44146.21	210.57	0.10	0.0098	-18.42	339.30
215.12	215.66	46276.61	215.55	0.11	0.0115	-13.41	179.83
215.08	215.64	46259.41	215.51	0.13	0.0161	-13.45	180.90
215.08	215.64	46259.41	215.51	0.13	0.0161	-13.45	180.90
215.12	215.66	46276.61	215.55	0.11	0.0115	-13.41	179.83
215.12	215.66	46276.61	215.55	0.11	0.0115	-13.41	179.83
215.12	215.66	46276.61	215.55	0.11	0.0115	-13.41	179.83
215.12	215.66	46276.61	215.55	0.11	0.0115	-13.41	179.83
215.12	215.66	46276.61	215.55	0.11	0.0115	-13.41	179.83
215.11	215.66	46272.31	215.54	0.12	0.0137	-13.42	180.10
220.13	220.6	48457.22	220.53	0.07	0.0043	-8.4	70.56
220.2	220.62	48488.04	220.60	0.02	0.0002	-8.33	69.39
220.2	220.62	48488.04	220.60	0.02	0.0002	-8.33	69.39
220.18	220.62	48479.23	220.58	0.04	0.0013	-8.35	69.72
220.15	220.6	48466.02	220.55	0.05	0.0021	-8.38	70.22
220.15	220.6	48466.02	220.55	0.05	0.0021	-8.38	70.22
220.14	220.6	48461.62	220.54	0.06	0.0031	-8.39	70.39
220.2	220.6	48488.04	220.60	0.00	0.0000	-8.33	69.39
225.29	225.6	50755.58	225.67	-0.07	0.0043	-3.24	10.50
225.24	225.59	50733.06	225.62	-0.03	0.0007	-3.29	10.82
225.21	225.58	50719.54	225.59	-0.01	0.0000	-3.32	11.02
225.24	225.59	50733.06	225.62	-0.03	0.0007	-3.29	10.82
225.29	225.6	50755.58	225.67	-0.07	0.0043	-3.24	10.50
225.21	225.58	50719.54	225.59	-0.01	0.0000	-3.32	11.02
225.21	225.58	50719.54	225.59	-0.01	0.0000	-3.32	11.02
225.21	225.58	50719.54	225.59	-0.01	0.0000	-3.32	11.02
230.49	230.56	53125.64	230.84	-0.28	0.0766	1.96	3.84
230.49	230.56	53125.64	230.84	-0.28	0.0766	1.96	3.84
230.42	230.54	53093.38	230.77	-0.23	0.0516	1.89	3.57
230.46	230.55	53111.81	230.81	-0.26	0.0660	1.93	3.72

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
230.49	230.56	53125.64	230.84	-0.28	0.0766	1.96	3.84
230.49	230.56	53125.64	230.84	-0.28	0.0766	1.96	3.84
230.38	230.53	53074.94	230.73	-0.20	0.0389	1.85	3.42
235.47	235.51	55446.12	235.79	-0.28	0.0778	6.94	48.16
235.46	235.51	55441.41	235.78	-0.27	0.0723	6.93	48.02
235.47	235.51	55446.12	235.79	-0.28	0.0778	6.94	48.16
235.46	235.51	55441.41	235.78	-0.27	0.0723	6.93	48.02
235.5	235.53	55460.25	235.82	-0.29	0.0833	6.97	48.58
235.5	235.53	55460.25	235.82	-0.29	0.0833	6.97	48.58
235.45	235.51	55436.70	235.77	-0.26	0.0671	6.92	47.89
235.46	235.51	55441.41	235.78	-0.27	0.0723	6.93	48.02
240.4	240.43	57792.16	240.69	-0.26	0.0682	11.87	140.90
240.4	240.43	57792.16	240.69	-0.26	0.0682	11.87	140.90
240.43	240.45	57806.58	240.72	-0.27	0.0735	11.9	141.61
240.43	240.45	57806.58	240.72	-0.27	0.0735	11.9	141.61
240.45	240.47	57816.20	240.74	-0.27	0.0734	11.92	142.09
240.45	240.47	57816.20	240.74	-0.27	0.0734	11.92	142.09
240.45	240.47	57816.20	240.74	-0.27	0.0734	11.92	142.09
240.48	240.48	57830.63	240.77	-0.29	0.0846	11.95	142.80
243.06	243.55	59078.16	243.34	0.21	0.0457	14.53	211.12
243.08	243.56	59087.89	243.36	0.20	0.0415	14.55	211.70
243.1	243.59	59097.61	243.38	0.21	0.0457	14.57	212.28
243.1	243.59	59097.61	243.38	0.21	0.0457	14.57	212.28
243.08	243.59	59087.89	243.36	0.23	0.0546	14.55	211.70
243.08	243.59	59087.89	243.36	0.23	0.0546	14.55	211.70
243.1	243.59	59097.61	243.38	0.21	0.0457	14.57	212.28
243.08	243.59	59087.89	243.36	0.23	0.0546	14.55	211.70
245.43	245.42	60235.88	245.69	-0.27	0.0746	16.9	285.61
245.43	245.43	60235.88	245.69	-0.26	0.0692	16.9	285.61
245.46	245.47	60250.61	245.72	-0.25	0.0640	16.93	286.62
245.46	245.45	60250.61	245.72	-0.27	0.0745	16.93	286.62
245.49	245.49	60265.34	245.75	-0.26	0.0690	16.96	287.64
245.49	245.49	60265.34	245.75	-0.26	0.0690	16.96	287.64
245.49	245.5	60265.34	245.75	-0.25	0.0639	16.96	287.64
245.5	245.52	60270.25	245.76	-0.24	0.0589	16.97	287.98
247.08	247.59	61048.53	247.33	0.26	0.0656	18.55	344.10
247.06	247.57	61038.64	247.31	0.26	0.0656	18.53	343.36
247.06	247.57	61038.64	247.31	0.26	0.0656	18.53	343.36
247.04	247.57	61028.76	247.29	0.28	0.0761	18.51	342.62
247.1	247.59	61058.41	247.35	0.24	0.0558	18.57	344.84
247.04	247.57	61028.76	247.29	0.28	0.0761	18.51	342.62
247.06	247.57	61038.64	247.31	0.26	0.0656	18.53	343.36
247.07	247.57	61043.58	247.32	0.25	0.0606	18.54	343.73
253	253.53	64009.00	253.22	0.31	0.0957	24.47	598.78
252.98	253.53	63998.88	253.20	0.33	0.1084	24.45	597.80
252.97	253.52	63993.82	253.19	0.33	0.1083	24.44	597.31
253.02	253.53	64019.12	253.24	0.29	0.0838	24.49	599.76
253	253.53	64009.00	253.22	0.31	0.0957	24.47	598.78
253.05	253.54	64034.30	253.27	0.27	0.0727	24.52	601.23
253.06	253.54	64039.36	253.28	0.26	0.0674	24.53	601.72

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
255.08	255.48	65065.81	255.59	-0.11	0.0121	-18.98	360.24
255.14	255.52	65096.42	255.65	-0.13	0.0168	-18.92	357.97
255.06	255.48	65055.60	255.57	-0.09	0.0081	-19	361.00
255.05	255.47	65050.50	255.56	-0.09	0.0082	-19.01	361.38
255.06	255.48	65055.60	255.57	-0.09	0.0081	-19	361.00
255.06	255.48	65055.60	255.57	-0.09	0.0081	-19	361.00
255.06	255.48	65055.60	255.57	-0.09	0.0081	-19	361.00
255.06	255.48	65055.60	255.57	-0.09	0.0081	-19	361.00
257.97	258.47	66548.52	258.45	0.02	0.0003	-16.09	258.89
257.99	258.47	66558.84	258.47	0.00	0.0000	-16.07	258.24
257.94	258.46	66533.04	258.42	0.04	0.0013	-16.12	259.85
257.96	258.46	66543.36	258.44	0.02	0.0003	-16.1	259.21
257.96	258.46	66543.36	258.44	0.02	0.0003	-16.1	259.21
257.96	258.46	66543.36	258.44	0.02	0.0003	-16.1	259.21
257.96	258.46	66543.36	258.44	0.02	0.0003	-16.1	259.21
257.95	258.46	66538.20	258.43	0.03	0.0007	-16.11	259.53
262.97	263.4	69153.22	263.41	-0.01	0.0001	-11.09	122.99
263.03	263.4	69184.78	263.47	-0.07	0.0046	-11.03	121.66
262.96	263.41	69147.96	263.40	0.01	0.0001	-11.1	123.21
262.97	263.41	69153.22	263.41	0.00	0.0000	-11.09	122.99
262.97	263.41	69153.22	263.41	0.00	0.0000	-11.09	122.99
262.94	263.4	69137.44	263.38	0.02	0.0004	-11.12	123.65
262.93	263.4	69132.18	263.37	0.03	0.0010	-11.13	123.88
262.93	263.4	69132.18	263.37	0.03	0.0010	-11.13	123.88
265.01	265.43	70230.30	265.43	0.00	0.0000	-9.05	81.90
265.01	265.43	70230.30	265.43	0.00	0.0000	-9.05	81.90
265	265.43	70225.00	265.42	0.01	0.0001	-9.06	82.08
265.02	265.43	70235.60	265.44	-0.01	0.0001	-9.04	81.72
264.95	265.4	70198.50	265.37	0.03	0.0009	-9.11	82.99
264.97	265.41	70209.10	265.39	0.02	0.0004	-9.09	82.63
265.08	265.44	70267.41	265.50	-0.06	0.0035	-8.98	80.64
265.01	265.43	70230.30	265.43	0.00	0.0000	-9.05	81.90
269.93	270.39	72862.20	270.31	0.08	0.0071	-4.13	17.06
269.94	270.39	72867.60	270.32	0.07	0.0056	-4.12	16.97
269.93	270.39	72862.20	270.31	0.08	0.0071	-4.13	17.06
269.94	270.39	72867.60	270.32	0.07	0.0056	-4.12	16.97
269.98	270.4	72889.20	270.36	0.04	0.0020	-4.08	16.65
269.93	270.39	72862.20	270.31	0.08	0.0071	-4.13	17.06
269.94	270.39	72867.60	270.32	0.07	0.0056	-4.12	16.97
269.88	270.36	72835.21	270.26	0.10	0.0108	-4.18	17.47
275.02	275.31	75636.00	275.35	-0.04	0.0015	0.96	0.92
275	275.31	75625.00	275.33	-0.02	0.0004	0.94	0.88
274.98	275.3	75614.00	275.31	-0.01	0.0001	0.92	0.85
275	275.31	75625.00	275.33	-0.02	0.0004	0.94	0.88
275.02	275.3	75636.00	275.35	-0.05	0.0024	0.96	0.92
275.01	275.31	75630.50	275.34	-0.03	0.0009	0.95	0.90
275.02	275.32	75636.00	275.35	-0.03	0.0009	0.96	0.92
275	275.31	75625.00	275.33	-0.02	0.0004	0.94	0.88
279.95	280.24	78372.00	280.23	0.01	0.0000	5.89	34.69
279.99	280.28	78394.40	280.27	0.01	0.0000	5.93	35.16

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
279.88	280.26	78332.81	280.17	0.09	0.0090	5.82	33.87
279.72	280.22	78243.28	280.01	0.21	0.0455	5.66	32.04
279.88	280.26	78332.81	280.17	0.09	0.0090	5.82	33.87
279.7	280.3	78232.09	279.99	0.31	0.0980	5.64	31.81
279.9	280.27	78344.01	280.19	0.08	0.0072	5.84	34.11
284.85	285.28	81139.52	285.09	0.19	0.0360	10.79	116.42
285.01	285.25	81230.70	285.25	0.00	0.0000	10.95	119.90
285	285.25	81225.00	285.24	0.01	0.0001	10.94	119.68
285.02	285.25	81236.40	285.26	-0.01	0.0001	10.96	120.12
285	285.25	81225.00	285.24	0.01	0.0001	10.94	119.68
285.06	285.26	81259.20	285.30	-0.04	0.0015	11	121.00
285.01	285.25	81230.70	285.25	0.00	0.0000	10.95	119.90
284.88	285.31	81156.61	285.12	0.19	0.0361	10.82	117.07
290.01	290.17	84105.80	290.20	-0.03	0.0011	15.95	254.40
289.98	290.16	84088.40	290.17	-0.01	0.0002	15.92	253.45
290.02	290.17	84111.60	290.21	-0.04	0.0019	15.96	254.72
290.01	290.17	84105.80	290.20	-0.03	0.0011	15.95	254.40
290.01	290.17	84105.80	290.20	-0.03	0.0011	15.95	254.40
289.98	290.16	84088.40	290.17	-0.01	0.0002	15.92	253.45
289.93	290.14	84059.40	290.12	0.02	0.0002	15.87	251.86
289.93	290.14	84059.40	290.12	0.02	0.0002	15.87	251.86
295.01	295.1	87030.90	295.16	-0.06	0.0034	20.95	438.90
294.97	295.09	87007.30	295.12	-0.03	0.0008	20.91	437.23
294.98	295.09	87013.20	295.13	-0.04	0.0015	20.92	437.65
295.05	295.11	87054.50	295.20	-0.09	0.0077	20.99	440.58
294.98	295.09	87013.20	295.13	-0.04	0.0015	20.92	437.65
294.85	295.05	86936.52	295.00	0.05	0.0025	20.79	432.22
295.01	295.1	87030.90	295.16	-0.06	0.0034	20.95	438.90
294.98	295.09	87013.20	295.13	-0.04	0.0015	20.92	437.65
299.93	299.98	89958.00	300.03	-0.05	0.0029	25.87	669.26
299.96	300.01	89976.00	300.06	-0.05	0.0028	25.9	670.81
299.96	300.02	89976.00	300.06	-0.04	0.0019	25.9	670.81
299.94	299.99	89964.00	300.04	-0.05	0.0029	25.88	669.77
299.93	299.98	89958.00	300.03	-0.05	0.0029	25.87	669.26
299.95	300	89970.00	300.05	-0.05	0.0029	25.89	670.29
299.94	299.99	89964.00	300.04	-0.05	0.0029	25.88	669.77
299.98	300.01	89988.00	300.08	-0.07	0.0054	25.92	671.85
304.75	304.79	92872.56	304.69	0.10	0.0099	-21.01	441.42
304.75	304.78	92872.56	304.69	0.09	0.0080	-21.01	441.42
304.81	304.85	92909.14	304.75	0.10	0.0102	-20.95	438.90
304.78	304.83	92890.85	304.72	0.11	0.0122	-20.98	440.16
304.78	304.83	92890.85	304.72	0.11	0.0122	-20.98	440.16
304.79	304.83	92896.94	304.73	0.10	0.0101	-20.97	439.74
304.78	304.83	92890.85	304.72	0.11	0.0122	-20.98	440.16
304.78	304.83	92890.85	304.72	0.11	0.0122	-20.98	440.16
310.91	310.66	96665.03	310.69	-0.03	0.0011	-14.85	220.52
310.91	310.66	96665.03	310.69	-0.03	0.0011	-14.85	220.52
310.94	310.67	96683.68	310.72	-0.05	0.0027	-14.82	219.63
310.88	310.65	96646.37	310.66	-0.01	0.0002	-14.88	221.41
310.9	310.66	96658.81	310.68	-0.02	0.0005	-14.86	220.82

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
310.97	310.68	96702.34	310.75	-0.07	0.0051	-14.79	218.74
310.85	310.7	96627.72	310.63	0.07	0.0043	-14.91	222.31
315.95	315.54	99824.40	315.60	-0.06	0.0040	-9.81	96.24
315.94	315.54	99818.08	315.59	-0.05	0.0029	-9.82	96.43
315.94	315.54	99818.08	315.59	-0.05	0.0029	-9.82	96.43
315.96	315.54	99830.72	315.61	-0.07	0.0054	-9.8	96.04
315.94	315.54	99818.08	315.59	-0.05	0.0029	-9.82	96.43
316.21	315.6	99988.76	315.86	-0.26	0.0660	-9.55	91.20
316.01	315.56	99862.32	315.66	-0.10	0.0104	-9.75	95.06
315.94	315.54	99818.08	315.59	-0.05	0.0029	-9.82	96.43
320.95	320.43	103008.90	320.48	-0.05	0.0021	-4.81	23.14
320.98	320.44	103028.16	320.50	-0.06	0.0042	-4.78	22.85
320.96	320.43	103015.32	320.49	-0.06	0.0030	-4.8	23.04
320.93	320.43	102996.06	320.46	-0.03	0.0007	-4.83	23.33
320.98	320.44	103028.16	320.50	-0.06	0.0042	-4.78	22.85
320.95	320.44	103008.90	320.48	-0.04	0.0013	-4.81	23.14
320.75	320.4	102880.56	320.28	0.12	0.0143	-5.01	25.10
320.94	320.43	103002.48	320.47	-0.04	0.0013	-4.82	23.23
325.98	325.32	106262.96	325.38	-0.06	0.0032	0.22	0.05
325.98	325.32	106262.96	325.38	-0.06	0.0032	0.22	0.05
326	325.32	106276.00	325.40	-0.08	0.0058	0.24	0.06
325.98	325.32	106262.96	325.38	-0.06	0.0032	0.22	0.05
326.33	325.35	106491.27	325.72	-0.37	0.1351	0.57	0.32
325.96	325.32	106249.92	325.36	-0.04	0.0014	0.2	0.04
325.93	325.31	106230.36	325.33	-0.02	0.0003	0.17	0.03
325.98	325.32	106262.96	325.38	-0.06	0.0032	0.22	0.05
330.98	330.22	109547.76	330.25	-0.03	0.0008	5.22	27.25
330.93	330.21	109514.66	330.20	0.01	0.0001	5.17	26.73
330.99	330.22	109554.38	330.26	-0.04	0.0015	5.23	27.35
330.94	330.21	109521.28	330.21	0.00	0.0000	5.18	26.83
330.98	330.22	109547.76	330.25	-0.03	0.0008	5.22	27.25
330.98	330.22	109547.76	330.25	-0.03	0.0008	5.22	27.25
330.94	330.21	109521.28	330.21	0.00	0.0000	5.18	26.83
330.94	330.22	109521.28	330.21	0.01	0.0001	5.18	26.83
335.88	335.15	112815.37	335.02	0.13	0.0162	10.12	102.41
335.9	335.15	112828.81	335.04	0.11	0.0116	10.14	102.82
335.88	335.15	112815.37	335.02	0.13	0.0162	10.12	102.41
336.19	335.2	113023.72	335.32	-0.12	0.0156	10.43	108.78
335.88	335.15	112815.37	335.02	0.13	0.0162	10.12	102.41
335.86	335.14	112801.94	335.00	0.14	0.0187	10.1	102.01
335.9	335.15	112828.81	335.04	0.11	0.0116	10.14	102.82
335.9	335.15	112828.81	335.04	0.11	0.0116	10.14	102.82
340.77	340.01	116124.19	339.79	0.22	0.0495	15.01	225.30
340.75	340	116110.56	339.77	0.23	0.0538	14.99	224.70
340.75	340	116110.56	339.77	0.23	0.0538	14.99	224.70
340.79	340.02	116137.82	339.81	0.21	0.0453	15.03	225.90
340.75	340	116110.56	339.77	0.23	0.0538	14.99	224.70
340.75	339.99	116110.56	339.77	0.22	0.0492	14.99	224.70
340.75	339.99	116110.56	339.77	0.22	0.0492	14.99	224.70
340.76	340	116117.38	339.78	0.22	0.0494	15	225.00

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
346.1	344.89	119785.21	344.98	-0.09	0.0083	20.34	413.72
346.03	344.87	119736.76	344.91	-0.04	0.0018	20.27	410.87
346.05	344.88	119750.60	344.93	-0.05	0.0027	20.29	411.68
346.04	344.88	119743.68	344.92	-0.04	0.0018	20.28	411.28
346.13	344.9	119805.98	345.01	-0.11	0.0122	20.37	414.94
346.05	344.88	119750.60	344.93	-0.05	0.0027	20.29	411.68
346.02	344.87	119729.84	344.90	-0.03	0.0011	20.26	410.47
351.09	349.74	123264.19	349.84	-0.10	0.0106	25.33	641.61
351.06	349.73	123243.12	349.81	-0.08	0.0070	25.3	640.09
351.06	349.73	123243.12	349.81	-0.08	0.0070	25.3	640.09
351.05	349.73	123236.10	349.80	-0.07	0.0055	25.29	639.58
351.08	349.74	123257.17	349.83	-0.09	0.0087	25.32	641.10
351.06	349.73	123243.12	349.81	-0.08	0.0070	25.3	640.09
351.06	349.73	123243.12	349.81	-0.08	0.0070	25.3	640.09
351.17	349.76	123320.37	349.92	-0.16	0.0260	25.41	645.67
354.21	352.56	125464.72	352.79	-0.23	0.05	-11.9	141.61
354.08	352.61	125372.65	352.67	-0.06	0.00	-12.03	144.72
353.99	352.61	125308.92	352.58	0.03	0.00	-12.12	146.89
353.84	352.56	125202.75	352.44	0.12	0.02	-12.27	150.55
353.87	352.56	125223.98	352.46	0.10	0.01	-12.24	149.82
353.79	352.52	125167.36	352.39	0.13	0.02	-12.32	151.78
353.89	352.56	125238.13	352.48	0.08	0.01	-12.22	149.33
353.83	352.54	125195.67	352.43	0.11	0.01	-12.28	150.80
355.98	354.62	126721.76	354.51	0.11	0.01	-10.13	102.62
355.92	354.6	126679.05	354.45	0.15	0.02	-10.19	103.84
355.99	354.62	126728.88	354.52	0.10	0.01	-10.12	102.41
355.9	354.6	126664.81	354.43	0.17	0.03	-10.21	104.24
355.92	354.6	126679.05	354.45	0.15	0.02	-10.19	103.84
355.98	354.62	126721.76	354.51	0.11	0.01	-10.13	102.62
356.01	354.6	126743.12	354.54	0.06	0.00	-10.1	102.01
355.92	354.6	126679.05	354.45	0.15	0.02	-10.19	103.84
359.1	357.44	128952.81	357.54	-0.10	0.01	-7.01	49.14
359.03	357.43	128902.54	357.47	-0.04	0.00	-7.08	50.13
359.08	357.44	128938.45	357.52	-0.08	0.01	-7.03	49.42
359.09	357.46	128945.63	357.53	-0.07	0.00	-7.02	49.28
359.04	357.44	128909.72	357.48	-0.04	0.00	-7.07	49.98
359.12	357.46	128967.17	357.56	-0.10	0.01	-6.99	48.86
358.99	357.43	128873.82	357.43	0.00	0.00	-7.12	50.69
359.11	357.46	128959.99	357.55	-0.09	0.01	-7	49.00
361.01	359.39	130328.22	359.39	0.00	0.00	-5.1	26.01
361.04	359.4	130349.88	359.42	-0.02	0.00	-5.07	25.70
361.05	359.4	130357.10	359.43	-0.03	0.00	-5.06	25.60
361.04	359.4	130349.88	359.42	-0.02	0.00	-5.07	25.70
361.07	359.41	130371.54	359.45	-0.04	0.00	-5.04	25.40
361.06	359.41	130364.32	359.44	-0.03	0.00	-5.05	25.50
361.21	359.45	130472.66	359.59	-0.14	0.02	-4.9	24.01
360.98	359.4	130306.56	359.36	0.04	0.00	-5.13	26.32
363.06	361.33	131812.56	361.38	-0.05	0.00	-3.05	9.30
363.11	361.34	131848.87	361.43	-0.09	0.01	-3	9.00
363.09	361.34	131834.35	361.41	-0.07	0.01	-3.02	9.12

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
362.9	361.3	131696.41	361.23	0.07	0.01	-3.21	10.30
363.06	361.33	131812.56	361.38	-0.05	0.00	-3.05	9.30
363.1	361.34	131841.61	361.42	-0.08	0.01	-3.01	9.06
362.89	361.3	131689.15	361.22	0.08	0.01	-3.22	10.37
366.06	364.3	133999.92	364.29	0.01	0.00	-0.05	0.00
366.1	364.31	134029.21	364.33	-0.02	0.00	-0.01	0.00
366.1	364.31	134029.21	364.33	-0.02	0.00	-0.01	0.00
366.08	364.31	134014.57	364.31	0.00	0.00	-0.03	0.00
366.09	364.3	134021.89	364.32	-0.02	0.00	-0.02	0.00
366.06	364.3	133999.92	364.29	0.01	0.00	-0.05	0.00
366.07	364.3	134007.24	364.30	0.00	0.00	-0.04	0.00
366.06	364.3	133999.92	364.29	0.01	0.00	-0.05	0.00
367.97	366.17	135401.92	366.15	0.02	0.00	1.86	3.46
367.97	366.16	135401.92	366.15	0.01	0.00	1.86	3.46
368.21	366.21	135578.60	366.38	-0.17	0.03	2.1	4.41
368.12	366.19	135512.33	366.29	-0.10	0.01	2.01	4.04
367.97	366.16	135401.92	366.15	0.01	0.00	1.86	3.46
368.02	366.18	135438.72	366.20	-0.02	0.00	1.91	3.65
368.06	366.19	135468.16	366.24	-0.05	0.00	1.95	3.80
367.97	366.17	135401.92	366.15	0.02	0.00	1.86	3.46
370.87	369.03	137544.56	368.96	0.07	0.00	4.76	22.66
370.88	369	137551.97	368.97	0.03	0.00	4.77	22.75
371.09	369.01	137707.79	369.18	-0.17	0.03	4.98	24.80
371.04	369.03	137670.68	369.13	-0.10	0.01	4.93	24.30
370.99	369.02	137633.58	369.08	-0.06	0.00	4.88	23.81
371.06	369	137685.52	369.15	-0.15	0.02	4.95	24.50
371.1	368.99	137715.21	369.19	-0.20	0.04	4.99	24.90
371.1	369.01	137715.21	369.19	-0.18	0.03	4.99	24.90
374.02	372.06	139890.96	372.02	0.04	0.00	7.91	62.57
373.91	372.04	139808.69	371.91	0.13	0.02	7.8	60.84
373.95	372.05	139838.60	371.95	0.10	0.01	7.84	61.47
374.07	372.08	139928.36	372.07	0.01	0.00	7.96	63.36
374.12	372.09	139965.77	372.12	-0.03	0.00	8.01	64.16
374.1	372.09	139950.81	372.10	-0.01	0.00	7.99	63.84
373.89	372.04	139793.73	371.89	0.15	0.02	7.78	60.53
373.8	372.02	139726.44	371.81	0.21	0.05	7.69	59.14
375.82	374	141240.67	373.77	0.23	0.05	9.71	94.28
376.1	373.99	141451.21	374.04	-0.05	0.00	9.99	99.80
376.13	373.97	141473.78	374.07	-0.10	0.01	10.02	100.40
376.11	373.96	141458.73	374.05	-0.09	0.01	10	100.00
375.99	373.97	141368.48	373.93	0.04	0.00	9.88	97.61
376.13	373.99	141473.78	374.07	-0.08	0.01	10.02	100.40
376.04	373.96	141406.08	373.98	-0.02	0.00	9.93	98.60
375.87	373.99	141278.26	373.81	0.18	0.03	9.76	95.26
378.99	376.87	143633.42	376.84	0.03	0.00	12.88	165.89
379.06	376.84	143686.48	376.91	-0.07	0.00	12.95	167.70
378.97	376.86	143618.26	376.82	0.04	0.00	12.86	165.38
379.03	376.87	143663.74	376.88	-0.01	0.00	12.92	166.93
379.01	376.88	143648.58	376.86	0.02	0.00	12.9	166.41
379	376.88	143641.00	376.85	0.03	0.00	12.89	166.15

$x_i / ^\circ\text{C}$ Tem NIST	$y_i / ^\circ\text{C}$ Tem Term	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
379.02	376.87	143656.16	376.87	0.00	0.00	12.91	166.67
381.14	378.94	145267.70	378.93	0.01	0.00	15.03	225.90
381.11	378.93	145244.83	378.90	0.03	0.00	15	225.00
381.12	378.93	145252.45	378.91	0.02	0.00	15.01	225.30
381.1	378.92	145237.21	378.89	0.03	0.00	14.99	224.70
381.13	378.93	145260.08	378.92	0.01	0.00	15.02	225.60
381.13	378.93	145260.08	378.92	0.01	0.00	15.02	225.60
381.07	378.91	145214.34	378.86	0.05	0.00	14.96	223.80
381.09	378.91	145229.59	378.88	0.03	0.00	14.98	224.40

La calibración del termómetro se efectuó en el intervalo de temperatura comprendido entre 0 °C y 380 °C. Con el propósito de reducir la incertidumbre en las lecturas de temperatura se generaron diversas calibraciones en intervalos reducidos de temperatura. La exactitud y precisión de las lecturas de temperatura en los diferentes intervalos mencionados se presentan en la Tabla D.3. La exactitud y precisión se estimaron con base en procedimientos estadísticos bien definidos (Miller y Miller, 2000; Reza y Trejo, 2002b).

Tabla D.3. Resultados de la calibración del termómetro que se empleó en los estudios de extracción de HAPs con agua a condiciones subcríticas.

Intervalo de Temperatura / °C	Control de temperatura	Ecuación de ajuste $T = a + bx$	Exactitud/%	Precisión/°C
0 - 18	H/BR	5) $T_{real} = 1.000 (T_{term}) + 0.060$	± 0.05	± 0.01
18 - 50	BR	6) $T_{real} = 1.001 (T_{term}) + 0.043$	± 0.04	± 0.01
30 - 55	HC	7) $T_{real} = 1.005 (T_{term}) - 0.186$	± 0.04	± 0.01
55 -100	HC	8) $T_{real} = 1.001 (T_{term}) - 0.003$	± 0.01	± 0.01
100 -150	HC	9) $T_{real} = 1.001 (T_{term}) + 0.031$	± 0.01	± 0.01
150 -200	HC	10) $T_{real} = 1.003 (T_{term}) - 0.37$	± 0.06	± 0.01
200 -250	HC	11) $T_{real} = 0.994 (T_{term}) + 1.64$	± 0.12	± 0.01
250-300	HC	12) $T_{real} = 0.991 (T_{term}) + 2.85$	± 0.05	± 0.01
300-350	HC	13) $T_{real} = 0.974 (T_{term}) + 7.75$	± 0.08	± 0.01
350-380	HC	14) $T_{real} = 0.970 (T_{term}) + 9.04$	± 0.08	± 0.01

⁽¹⁾H/BR = Hielo y baño recirculador, BR= Baño recirculador, HC= Horno del cromatógrafo, T_{real} = Temperatura real, T_{term} = Temperatura leída en el termómetro.

Los parámetros $S_{y/x}$, S_a y S_b se estimaron con base en los datos presentados en esta tabla y en las ecuaciones 1, 2, 3 y 4

La incertidumbre en los valores de temperatura, calculados a partir de las ecuaciones 1-10 se estimaron a partir de la expresión $\pm S_{y/x} t$; donde t, es la t de student y viene reportada en la literatura. Como se observa en la tabla anterior la incertidumbre se estimó dentro de todo el intervalo de temperatura estudiado (30 – 380) °C y varió dentro de ± 0.02 °C; y_{ical} = el ajuste de la temperatura real de la lectura del termómetro utilizado en este estudio (ésta se ajustó con ayuda de la ecuación de la recta para cada intervalo de temperatura).

La ecuación de la recta es: $y = 1.000x + 0.060$ (□)

$S_{y/x} =$	0.01721671 °C	$n =$	102
$S_b =$	0.00026101 °C		
$S_a =$	0.0021 °C		
$t_{95} (n-2) =$	1.96		
$a =$	0.059115	$\pm 0.0021 \times 1.96$	0.004116
$b =$	1.00054	$\pm 0.00026 \times 1.96$	0.0005096
$a =$	0.0591 \pm 0.0041	\equiv	0.0591 \pm 8.40%
$b =$	1.000 \pm 0.00051	\equiv	1.000 \pm 0.22 %
Treal = 1.000 (Tterm) + 0.060			
Lec. Term/°C	Tem real / °C	No. Lecturas	Sxo Incert / °C
0.05	0.11	10	0.006 0.01
8.57	8.63	10	0.006 0.01
18.41	18.48	10	0.007 0.01

La ecuación de la recta es : $y= 1.001x + 0.043$ (6)

$S_{y/x} =$	0.02135125 °C	$n =$	76
$S_b =$	0.0002337 °C		
$S_a =$	0.0085 °C		
$t_{95} (n-2) =$	1.96		
$a =$	0.0423 \pm 0.0085 \times 1.96		0.01666
$b =$	1.000873 \pm 0.000234 \times 1.96		0.00045864
$a =$	0.042 \pm 0.017	\equiv	0.042 \pm 40.48%
$b =$	1.001 \pm 0.0005	\equiv	1.001 \pm 0.05 %
Treal = 1.001(Tterm) + 0.043			
Lec. Term/°C	Tem real / °C	No. Lecturas	Sxo Incert / °C
18.42	18.48	10	0.01 0.02
39.95	40.03	10	0.01 0.01
50.22	50.31	10	0.01 0.02

La ecuación de la recta es: $y = 1.005x - 0.186$ (7)

$S_{yx} = 0.02929011 \text{ } ^\circ\text{C}$	$n = 47$
$S_b = 0.00048939 \text{ } ^\circ\text{C}$	
$S_a = 0.0031 \text{ } ^\circ\text{C}$	
$t_{95} (n-2) = 2.03$	
$a = -0.1862 \pm 0.0217 \times 2.03$	0.044051
$b = 1.0051441 \pm 0.0004894 \times 2.03$	0.0009935
$a = -0.186 \pm 0.044 \equiv$	$-0.186 \pm 23.66\%$
$b = 1.005 \pm 0.001 \equiv$	$1.005 \pm 0.10 \%$

Treal = 1.005 (Tterm) - 0.186

Lec. Term/ $^\circ\text{C}$	Tem real / $^\circ\text{C}$	No. Lecturas	Sxo	Incert / $^\circ\text{C}$
45.53	45.58	10	0.01	0.02
30.23	30.2	10	0.01	0.02
55.6	55.7	10	0.01	0.02

La ecuación de la recta es: $y = 1.001x - 0.003$ (8)

$S_{yx} = 0.0104846 \text{ } ^\circ\text{C}$	$n = 79$
$S_b = 8.05 \times 10^{-05} \text{ } ^\circ\text{C}$	
$S_a = 0.0065 \text{ } ^\circ\text{C}$	
$t_{95} (n-2) = 1.96$	
$a = -0.0026 \pm 0.0065 \times 1.96$	0.01274
$b = 1.0012459 \pm 0.0000805 \times 1.96$	0.00015778
$a = -0.00259 \pm 0.01274 \equiv$	$-0.0025868 \pm 16.21\%$
$b = 1.0010 \pm 0.0002 \equiv$	$1.001 \pm 0.016 \%$

Treal = 1.001 (Tterm) - 0.003

Lec. Term/ $^\circ\text{C}$	Tem real / $^\circ\text{C}$	No. Lecturas	Sxo	Incert / $^\circ\text{C}$
55.60	55.67	10	0.004	0.01
60.63	60.70	10	0.004	0.01
101.13	101.25	10	0.004	0.01

La ecuación de la recta es: $y = 1.001x + 0.031$ (9)

$S_{y/x} = 0.0181702$ °C	$n = 87$
$S_b = 0.0001246$ °C	
$S_a = 0.0159$ °C	
$t_{95} (n-2) = 1.96$	
$a = 0.0308 \pm 0.0159 \times 1.96$	0.031164
$b = 1.001 \pm 0.0002 \times 1.96$	0.0002442
$a = 0.031 \pm 0.031 \equiv$	$0.031 \pm 100.00\%$
$b = 1.0010 \pm 0.0002 \equiv$	$1.001 \pm 0.02 \%$

Treal = 1.001 (Tterm) + 0.031

Lec. Term/°C	Tem real / °C	No. Lecturas	Sxo	Incert / °C
101.13	101.25	10	0.007	0.01
125.3	125.44	10	0.006	0.01
150.39	150.55	10	0.007	0.01

La ecuación de la recta es: $y = 1.003x - 0.370$ (10)

$S_{y/x} = 0.0818238$ °C	$n = 87$
$S_b = 0.0005525$ °C	
$S_a = 0.0978$ °C	
$t_{95} (n-2) = 1.96$	
$a = -0.3665 \pm 0.0978 \times 1.96$	0.191688
$b = 1.003357 \pm 0.0005525 \times 1.96$	0.0010829
$a = -0.37 \pm 0.19 \equiv$	$-0.43 \pm 51.35\%$
$b = 1.003 \pm 0.001 \equiv$	$1.003 \pm 0.11 \%$

Treal = 1.003 (Tterm) - 0.370

Lec. Term/°C	Tem real / °C	No. Lecturas	Sxo	Incert / °C
150.39	155.53	10	0.031	0.06
175.34	175.56	10	0.027	0.05
200.16	200.46	10	0.03	0.06

La ecuación de la recta es: $y = 0.994x + 1.640$ (11)

$S_{yx} = 0.2029953$ °C	$n = 103$			
$S_b = 0.001198$ °C				
$S_a = 0.2758$ °C				
$t_{95 (n-2)} = 1.96$				
$a = 1.6372 \pm 0.2758 \times 1.96$	0.540568			
$b = 0.9944 \pm 0.0012 \times 1.96$	0.0023481			
$a = 1.64 \pm 0.54 \equiv$	$1.64 \pm 33.02\%$			
$b = 0.994 \pm 0.001 \equiv$	$0.994 \pm 0.23 \%$			
 Treal = 0.994 (Tterm) + 1.640				
Lec. Term/°C	Tem real / °C	No. Lecturas	Sxo	Incert / °C
200.16	200.68	10	0.076	0.15
225.29	225.67	10	0.068	0.13
253.06	253.28	10	0.074	0.14

La ecuación de la recta es: $y = 0.991x + 2.850$ (12)

$S_{yx} = 0.0697106$ °C	$n = 95$			
$S_b = 0.0004658$ °C				
$S_a = 0.1285$ °C				
$t_{95 (n-2)} = 1.96$				
$a = 2.8216 \pm 0.1285 \times 1.96$	0.25186			
$b = 0.99094 \pm 0.0004658 \times 1.96$	0.000913			
$a = 2.82 \pm 0.25 \equiv$	$2.82 \pm 8.86\%$			
$b = 0.991 \pm 0.001 \equiv$	$0.991 \pm 0.09 \%$			
 Treal = 0.991 (Tterm) + 2.850				
Lec. Term/°C	Tem real / °C	No. Lecturas	Sxo	Incert / °C
253.06	253.58	10	0.025	0.05
275.02	275.34	10	0.023	0.05
299.98	300.07	10	0.026	0.05

La ecuación de la recta es: $y = 0.974x + 7.750$ (13)

$S_{y/x} = 0.1102868$ °C	$n = 87$	
$S_b = 0.0007298$ °C		
$S_a = 0.2394$ °C		
$t_{95} (n-2) = 1.96$		
$a =$	$7.7484 \pm 0.2394 \times 1.96$	0.469224
$b =$	$0.97438 \pm 0.00073 \times 1.96$	0.0014308
$a =$	$7.75 \pm 0.47 \equiv$	$7.75 \pm 6.06\%$
$b =$	$0.974 \pm 0.001 \equiv$	$0.974 \pm 0.15 \%$

Treal = 0.974 (Tterm) + 7.750

Lec. Term/°C	Tem real / °C	No. Lecturas	Sxo	Incert / °C
299.98	300.04	10	0.042	0.08
326.33	325.72	10	0.038	0.07
351.17	349.92	10	0.043	0.08

La ecuación de la recta es: $y = 0.970x + 9.042$ (14)

$S_{y/x} = 0.087482004$ °C	$n = 103$	
$S_b = 0.000915567$ °C		
$S_a = 0.3369$ °C		
$t_{95} (n-2) = 1.96$		
$a =$	$9.0426 \pm 0.3369 \times 1.96$	0.660324
$b =$	$0.97047 \pm 0.00092 \times 1.96$	0.0017934
$a =$	$9.04 \pm 0.66 \equiv$	$9.04 \pm 7.30\%$
$b =$	$0.9705 \pm 0.0018 \equiv$	$0.9705 \pm 0.18 \%$

Apéndice E

E.1 CALIBRACIÓN DEL SENSOR DE PRESIÓN

La medición de presión durante las determinaciones experimentales es otro de los parámetros más importantes a cuidar. Por esto fue necesario efectuar una calibración detallada del indicador de presión de la bomba a usar en las determinaciones.

El indicador de presión que se calibró fue un indicador de presión digital que se encuentra dentro de la bomba isocrática (LabAlliance series III) donde se regula la presión y el flujo a la cual se quiere trabajar, se puede alcanzar un flujo desde 0.01 cm³/min hasta 10.00 cm³/min y presión desde 0 hasta 6000 libra/pulgada². La calibración se efectuó empleando como referencia un indicador de presión multifuncional (DRUCK DPI 145) de precisión con sensor de 0 a 3000 libra/pulgada², número de serie: 14501318, con una incertidumbre de $\pm 0.018\%$, con once puntos para su calibración trazable al NIST (National Institute of Standard and Technology).

La calibración del indicador de presión se realizó en el intervalo de presión de 0 a 2000 libra/pulgada² (0 – 13790) kPa.

Inicialmente fue necesario estabilizar la presión y para ello se tenía que esperar hasta que los indicadores permanecieran casi constantes en la presión, es decir que la lectura solo variara $\pm 10\%$, esto es porque es muy difícil o casi imposible mantener la presión constante ya que este tipo de indicadores son muy sensibles a cualquier cambio de presión por muy pequeño que éste sea. Se tomaron 10 mediciones por 10 minutos, es decir que después que se logró estabilizar la presión se tomaba una medición cada minuto, utilizando un cronómetro.

Para la calibración del sensor a presión de (0 – 2000) psi ó (0 – 13790) kPa se realizó una conexión en línea de tubing de 1/16" a la cual se le colocó una conexión en T donde se colocó el sensor de presión de referencia y el sensor que se desea calibrar está dentro de la bomba,

simplemente se bombea a un determinado flujo por minuto y se toma la respuesta de ambos sensores y se anotan las lecturas y se les hace el siguiente tratamiento.

Los datos obtenidos se analizaron y graficaron en intervalos con el propósito de conocer la precisión y exactitud de la calibración en cada intervalo de presión estudiado

El análisis de la incertidumbre de las diversas calibraciones se efectuó empleando las siguientes relaciones: Para realizar el siguiente tratamiento de errores de la pendiente y ordenada en el origen de la recta de regresión, se consideran las ecuaciones, primero se deben calcular los datos estadísticos $S_{y/x}$ (Miller y Miller, 2000).

$$S_{y/x} = \left\{ \frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n - 2} \right\}^{1/2} \quad (2.1)$$

Se comprueba que esta ecuación utiliza los residuos de y , $y_i - \hat{y}$ donde los valores de \hat{y} son los puntos sobre la recta de regresión calculada, correspondiente a los valores individuales de x es decir, los valores de y ajustados:

$$y = a + bx \quad (2.2)$$

El valor de y para un valor de x dado se calcula rápidamente a partir de la ecuación de regresión.

En un cálculo de regresión lineal el número de grados de libertad es $(n - 2)$, esto refleja el hecho obvio de que para representar una línea recta sólo se necesitan dos puntos.

Después de calcular $S_{y/x}$, podemos calcular S_b y S_a , la desviación estándar para la pendiente (b) y la ordenada al origen (a) respectivamente. Estas están dadas por:

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\left\{ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right\}^{1/2}} \quad (2.3)$$

$$S_a = S_{y/x} \left\{ \frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \quad (2.4)$$

Los valores de S_b y S_a se pueden utilizar para estimar los límites de confianza para la pendiente y la ordenada en el origen. Así, los límites de confianza para la pendiente están dados por $b \pm tS_b$, donde el valor de t se obtiene para un nivel de confianza deseado y $(n - 2)$ grados de libertad. De igual forma, los límites de confianza para la ordenada en el origen están dados por $a \pm tS_a$. Un análisis práctico, como un experimento de calibración de este tipo, proporcionara los resultados más precisos cuando la señal del instrumento medida corresponda a un punto próximo al centro de gravedad de la recta de regresión (Miller y Miller, 2000). También se puede aumentar n , número de puntos de calibración de la recta de regresión, y se puede hacer más de una medición y usar el valor medio de éstas para calcular x_o .

La nomenclatura utilizada en las tablas del apéndice E, se describe a continuación:

x_i = la lectura de la presión del sensor que está calibrado trazable al NIST.

y_i = la lectura de la presión del sensor de la bomba que se utiliza en este estudio.

x_i^2 = la lectura de la presión del sensor calibrado elevada al cuadrado.

y_{ical} = el ajuste de la presión real de la lectura del sensor utilizado en este estudio (esta se ajusto con ayuda de la ecuación de la recta para cada intervalo de temperatura).

$(y_i - y_{ical})$ = la lectura de la presión del sensor utilizado en este estudio menos el ajuste de la presión real a la que se está trabajando.

$(y_i - y_{ical})^2$ = el valor del punto anterior elevado al cuadrado.

$x_i - x_{iprom}$ = la lectura de la presión del sensor calibrado trazable al NIST menos el valor promedio de todas las lecturas del intervalo de presión en estudio.

$(x_i - x_{iprom})^2$ = el valor del punto anterior elevado al cuadrado.

P_{real} = presión real del sistema

P_{sen} = presión del sensor

Lec. P_{sen} = lectura del sensor

Tabla E.1. Resultados globales de la calibración del sensor de presión, en el intervalo de (0-2000) psi ó de (0 – 3447) kPa.

x_i / psi	y_i / psi	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
Presión NIST	Presión bomba						
0	3	0.0000	1.83	1.17	1.37	-246.23	60629.21
0.04	4	0.0016	1.87	2.13	4.54	-246.19	60609.52
0.07	4	0.0049	1.90	2.10	4.41	-246.16	60594.75
0.04	3	0.0016	1.87	1.13	1.28	-246.19	60609.52
0.06	4	0.0036	1.89	2.11	4.45	-246.17	60599.67
0.07	4	0.0049	1.90	2.10	4.41	-246.16	60594.75
0.06	4	0.0036	1.89	2.11	4.45	-246.17	60599.67
0.06	4	0.0036	1.89	2.11	4.45	-246.17	60599.67
0	3	0.0000	1.83	1.17	1.37	-246.23	60629.21
0.01	3	0.0001	1.84	1.16	1.35	-246.22	60624.29
0.06	4	0.0036	1.89	2.11	4.45	-246.17	60599.67
0.04	3	0.0016	1.87	1.13	1.28	-246.19	60609.52
58.76	61	3452.74	61.10	-0.10	0.01	-187.47	35145.00
59.15	61	3498.72	61.50	-0.50	0.25	-187.08	34998.93
61.21	63	3746.66	63.58	-0.58	0.33	-185.02	34232.40
61.22	63	3747.89	63.59	-0.59	0.34	-185.01	34228.70
61.55	63	3788.40	63.92	-0.92	0.84	-184.68	34106.70
61.60	64	3794.56	63.97	0.03	0.00	-184.63	34088.24
61.69	64	3805.66	64.06	-0.06	0.00	-184.54	34055.01
61.76	64	3814.30	64.13	-0.13	0.02	-184.47	34029.18
61.81	64	3820.48	64.18	-0.18	0.03	-184.42	34010.74
61.91	64	3832.85	64.28	-0.28	0.08	-184.32	33973.86
62.05	64	3850.20	64.42	-0.42	0.18	-184.18	33922.27
98.52	100	9706.19	101.21	-1.21	1.47	-147.71	21818.24
98.70	100	9741.69	101.39	-1.39	1.94	-147.53	21765.10
99.42	102	9884.34	102.12	-0.12	0.01	-146.81	21553.18
99.56	102	9912.19	102.26	-0.26	0.07	-146.67	21512.09
100.40	102	10080.16	103.11	-1.11	1.23	-145.83	21266.39
100.55	102	10110.30	103.26	-1.26	1.59	-145.68	21222.66
100.89	103	10178.79	103.60	-0.60	0.36	-145.34	21123.72
100.99	103	10198.98	103.70	-0.70	0.49	-145.24	21094.66
101.60	103	10322.56	104.32	-1.32	1.74	-144.63	20917.84
102.52	105	10510.35	105.25	-0.25	0.06	-143.71	20652.56
102.86	105	10580.18	105.59	-0.59	0.35	-143.37	20554.96
146.45	150	21447.60	149.56	0.44	0.19	-99.78	9956.05
147.31	150	21700.24	150.43	-0.43	0.18	-98.92	9785.17
147.98	150	21898.08	151.10	-1.10	1.22	-98.25	9653.06
148.79	151	22138.46	151.92	-0.92	0.85	-97.44	9494.55
149.43	152	22329.32	152.57	-0.57	0.32	-96.8	9370.24
150.01	152	22503.00	153.15	-1.15	1.33	-96.22	9258.29
150.66	153	22698.44	153.81	-0.81	0.65	-95.57	9133.62
151.28	154	22885.64	154.43	-0.43	0.19	-94.95	9015.50
151.73	154	23021.99	154.89	-0.89	0.79	-94.5	8930.25
152.19	154	23161.80	155.35	-1.35	1.83	-94.04	8843.52
152.66	155	23305.08	155.83	-0.83	0.68	-93.57	8755.34
194.41	197	37795.25	197.94	-0.94	0.88	-51.82	2685.31
194.57	197	37857.48	198.10	-1.10	1.21	-51.66	2668.76

Apéndice E

x_i / psi	y_i / psi	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
Presión NIST	Presión bomba						
194.86	198	37970.42	198.39	-0.39	0.16	-51.37	2638.88
194.97	198	38013.30	198.51	-0.51	0.26	-51.26	2627.59
195.09	199	38060.11	198.63	0.37	0.14	-51.14	2615.30
195.20	199	38103.04	198.74	0.26	0.07	-51.03	2604.06
195.36	199	38165.53	198.90	0.10	0.01	-50.87	2587.76
195.50	199	38220.25	199.04	-0.04	0.00	-50.73	2573.53
195.64	199	38275.01	199.18	-0.18	0.03	-50.59	2559.35
195.81	199	38341.56	199.35	-0.35	0.12	-50.42	2542.18
242.89	246	58995.55	246.84	-0.84	0.71	-3.34	11.16
243.00	246	59049.00	246.96	-0.96	0.91	-3.23	10.43
243.17	246	59131.65	247.13	-1.13	1.27	-3.06	9.36
243.35	246	59219.22	247.31	-1.31	1.71	-2.88	8.29
243.69	246	59384.82	247.65	-1.65	2.73	-2.54	6.45
243.97	246	59521.36	247.93	-1.93	3.74	-2.26	5.11
244.17	247	59618.99	248.14	-1.14	1.29	-2.06	4.24
244.45	247	59755.80	248.42	-1.42	2.01	-1.78	3.17
244.88	247	59966.21	248.85	-1.85	3.43	-1.35	1.82
245.22	247	60132.85	249.20	-2.20	4.82	-1.01	1.02
245.66	247	60348.84	249.64	-2.64	6.97	-0.57	0.32
290.20	295	84216.04	294.57	0.43	0.19	43.97	1933.36
292.17	297	85363.31	296.56	0.44	0.20	45.94	2110.48
292.45	297	85527.00	296.84	0.16	0.03	46.22	2136.29
292.83	298	85749.41	297.22	0.78	0.61	46.6	2171.56
293.33	298	86042.49	297.73	0.27	0.07	47.1	2218.41
293.92	299	86388.97	298.32	0.68	0.46	47.69	2274.34
294.28	299	86600.72	298.68	0.32	0.10	48.05	2308.80
294.70	300	86848.09	299.11	0.89	0.80	48.47	2349.34
295.23	301	87160.75	299.64	1.36	1.84	49	2401.00
295.77	301	87479.89	300.19	0.81	0.66	49.54	2454.21
298.18	304	88911.31	302.62	1.38	1.91	51.95	2698.80
340.01	345	115606.80	344.81	0.19	0.03	93.78	8794.69
343.11	348	117724.47	347.94	0.06	0.00	96.88	9385.73
343.38	348	117909.82	348.21	-0.21	0.05	97.15	9438.12
343.60	349	118060.96	348.44	0.56	0.32	97.37	9480.92
344.28	350	118528.72	349.12	0.88	0.77	98.05	9613.80
344.75	351	118852.56	349.60	1.40	1.97	98.52	9706.19
345.37	351	119280.44	350.22	0.78	0.61	99.14	9828.74
345.98	351	119702.16	350.84	0.16	0.03	99.75	9950.06
348.18	354	121229.31	353.06	0.94	0.89	101.95	10393.80
349.18	354	121926.67	354.06	-0.06	0.00	102.95	10598.70
349.81	355	122367.04	354.70	0.30	0.09	103.58	10728.82
392.68	399	154197.58	397.95	1.05	1.11	146.45	21447.60
393.48	399	154826.51	398.75	0.25	0.06	147.25	21682.56
394.45	400	155590.80	399.73	0.27	0.07	148.22	21969.17
395.29	402	156254.18	400.58	1.42	2.02	149.06	22218.88
396.32	402	157069.54	401.62	0.38	0.15	150.09	22527.01
397.45	403	157966.50	402.76	0.24	0.06	151.22	22867.49
399.04	405	159232.92	404.36	0.64	0.41	152.81	23350.90
400.30	406	160240.09	405.63	0.37	0.14	154.07	23737.56
401.54	408	161234.37	406.88	1.12	1.25	155.31	24121.20

Apéndice E

x_i / psi	y_i / psi	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
Presión NIST	Presión bomba						
404.14	411	163329.14	409.51	1.49	2.23	157.91	24935.57
442.66	450	195947.88	448.36	1.64	2.68	196.43	38584.74
443.51	450	196701.12	449.22	0.78	0.61	197.28	38919.40
444.46	450	197544.69	450.18	-0.18	0.03	198.23	39295.13
445.67	451	198621.75	451.40	-0.40	0.16	199.44	39776.31
446.90	453	199719.61	452.64	0.36	0.13	200.67	40268.45
448.21	454	200892.20	453.96	0.04	0.00	201.98	40795.92
449.55	456	202095.20	455.31	0.69	0.47	203.32	41339.02
450.97	457	203373.94	456.75	0.25	0.06	204.74	41918.47
452.38	459	204647.66	458.17	0.83	0.69	206.15	42497.82
453.81	460	205943.52	459.61	0.39	0.15	207.58	43089.46
455.19	460	207197.94	461.00	-1.00	1.01	208.96	43664.28
492.02	498	242083.68	498.15	-0.15	0.02	245.79	60412.72
492.13	498	242191.94	498.27	-0.27	0.07	245.9	60466.81
492.47	498	242526.70	498.61	-0.61	0.37	246.24	60634.14
492.97	499	243019.42	499.11	-0.11	0.01	246.74	60880.63
493.53	499	243571.86	499.68	-0.68	0.46	247.3	61157.29
494.20	501	244233.64	500.35	0.65	0.42	247.97	61489.12
494.91	501	244935.91	501.07	-0.07	0.00	248.68	61841.74
495.75	501	245768.06	501.92	-0.92	0.84	249.52	62260.23
496.53	502	246542.04	502.70	-0.70	0.50	250.3	62650.09
497.36	504	247366.97	503.54	0.46	0.21	251.13	63066.28
498.21	504	248213.20	504.40	-0.40	0.16	251.98	63493.92
246.23	250.21	1.04 x 10⁷		suma=	120.44	suma=	2.98 x 10⁶

$$\text{La ecuación de la recta es } y = 1.009x + 1.830 \quad (2.5)$$

$S_{y/x} =$	1.0060122 psi	$n =$	121
$S_b =$	0.0005824 psi		
$S_a =$	0.1706 psi		
$t_{95} (n-2) =$	1.96		
$a =$	1.8296 \pm 0.1706 x 1.96		0.334376
$b =$	1.009 \pm 0.0001 x 1.96		0.0011415
$a =$	1.830 \pm 0.33		1.830 \pm 18.03%
$b =$	1.009 \pm 0.001		1.009 \pm 0.11 %

Los parámetros $S_{y/x}$, S_a y S_b se estimaron con base en los datos presentados en esta tabla y en las ecuaciones 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4.

La incertidumbre en los valores de presión, calculados a partir de la ecuación 2.5 se estimaron a partir de la expresión $\pm S_{y/x} t$; donde t es la t de student y viene reportada en la literatura. Como se observa en la tabla anterior la incertidumbre se estimó dentro de todo el

Apéndice E

intervalo de presión estudiado (0 – 500) psi y varió dentro de ± 0.7 psi. En kPa de (0 – 3447) y varió dentro de ± 4.8 kPa.

Tabla E.2. Resultados globales de la calibración del sensor de presión, en el intervalo de (500-1000) psi ó de (3447 - 6895) kPa.

x_i / psi Presión NIST	y_i / psi Presión bomba	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
492.02	498	242083.68	497.97	0.03	0.00	-251.25	63126.56
492.13	498	242191.94	498.08	-0.08	0.01	-251.14	63071.30
492.47	498	242526.70	498.42	-0.42	0.18	-250.8	62900.64
492.97	499	243019.42	498.93	0.07	0.01	-250.3	62650.09
493.53	499	243571.86	499.49	-0.49	0.24	-249.74	62370.07
494.20	501	244233.64	500.16	0.84	0.70	-249.07	62035.86
494.91	501	244935.91	500.88	0.12	0.01	-248.36	61682.69
495.75	501	245768.06	501.72	-0.72	0.52	-247.52	61266.15
496.53	502	246542.04	502.51	-0.51	0.26	-246.74	60880.63
497.36	504	247366.97	503.34	0.66	0.43	-245.91	60471.73
498.21	504	248213.20	504.20	-0.20	0.04	-245.06	60054.40
542.83	549	294664.41	549.09	-0.09	0.01	-200.44	40176.19
542.86	549	294696.98	549.12	-0.12	0.02	-200.41	40164.17
543.34	550	295218.36	549.61	0.39	0.15	-199.93	39972.00
543.97	550	295903.36	550.24	-0.24	0.06	-199.3	39720.49
544.51	550	296491.14	550.78	-0.78	0.61	-198.76	39505.54
545.31	552	297363.00	551.59	0.41	0.17	-197.96	39188.16
546.05	552	298170.60	552.33	-0.33	0.11	-197.22	38895.73
546.87	553	299066.80	553.16	-0.16	0.02	-196.4	38572.96
547.77	555	300051.97	554.06	0.94	0.88	-195.5	38220.25
548.60	555	300961.96	554.90	0.10	0.01	-194.67	37896.41
549.48	555	301928.27	555.78	-0.78	0.61	-193.79	37554.56
591.49	597	349860.42	598.05	-1.05	1.11	-151.78	23037.17
591.89	598	350333.77	598.45	-0.45	0.21	-151.38	22915.90
592.29	598	350807.44	598.86	-0.86	0.74	-150.98	22794.96
592.87	600	351494.84	599.44	0.56	0.31	-150.4	22620.16
593.46	600	352194.77	600.03	-0.03	0.00	-149.81	22443.04
594.07	601	352919.16	600.65	0.35	0.12	-149.2	22260.64
594.64	601	353596.73	601.22	-0.22	0.05	-148.63	22090.88
595.43	601	354536.88	602.02	-1.02	1.03	-147.84	21856.67
596.09	603	355323.29	602.68	0.32	0.10	-147.18	21661.95
596.91	604	356301.55	603.51	0.49	0.24	-146.36	21421.25
597.61	604	357137.71	604.21	-0.21	0.04	-145.66	21216.84
640.29	648	409971.28	647.15	0.85	0.72	-102.98	10604.88
640.44	648	410163.39	647.30	0.70	0.49	-102.83	10574.01
640.82	648	410650.27	647.69	0.31	0.10	-102.45	10496.00
641.23	648	411175.91	648.10	-0.10	0.01	-102.04	10412.16
641.76	649	411855.90	648.63	0.37	0.14	-101.51	10304.28
642.33	649	412587.83	649.21	-0.21	0.04	-100.94	10188.88
642.97	649	413410.42	649.85	-0.85	0.72	-100.3	10060.09

Apéndice E

x_i / psi	y_i / psi	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
Presión NIST	Presión bomba						
644.49	651	415367.36	651.38	-0.38	0.14	-98.78	9757.49
645.11	652	416166.91	652.00	0.00	0.00	-98.16	9635.39
645.82	654	417083.47	652.72	1.28	1.65	-97.45	9496.50
691.44	698	478089.27	698.62	-0.62	0.38	-51.83	2686.35
691.48	699	478144.59	698.66	0.34	0.12	-51.79	2682.20
691.71	699	478462.72	698.89	0.11	0.01	-51.56	2658.43
692.05	699	478933.20	699.23	-0.23	0.05	-51.22	2623.49
692.52	700	479583.95	699.70	0.30	0.09	-50.75	2575.56
693.02	700	480276.72	700.21	-0.21	0.04	-50.25	2525.06
693.63	701	481122.58	700.82	0.18	0.03	-49.64	2464.13
694.26	702	481996.95	701.45	0.55	0.30	-49.01	2401.98
694.97	702	482983.30	702.17	-0.17	0.03	-48.3	2332.89
695.63	703	483901.10	702.83	0.17	0.03	-47.64	2269.57
696.25	703	484764.06	703.46	-0.46	0.21	-47.02	2210.88
745.43	753	555665.88	752.94	0.06	0.00	2.16	4.67
745.46	753	555710.61	752.97	0.03	0.00	2.19	4.80
745.46	753	555710.61	752.97	0.03	0.00	2.19	4.80
745.53	753	555814.98	753.04	-0.04	0.00	2.26	5.11
745.73	753	556113.23	753.24	-0.24	0.06	2.46	6.05
746.07	753	556620.44	753.58	-0.58	0.34	2.8	7.84
746.44	753	557172.67	753.96	-0.96	0.91	3.17	10.05
746.77	754	557665.43	754.29	-0.29	0.08	3.5	12.25
747.14	754	558218.18	754.66	-0.66	0.44	3.87	14.98
747.48	755	558726.35	755.00	0.00	0.00	4.21	17.72
747.82	756	559234.75	755.34	0.66	0.43	4.55	20.70
789.34	798	623057.64	797.12	0.88	0.78	46.07	2122.44
789.54	798	623373.41	797.32	0.68	0.46	46.27	2140.91
789.90	798	623942.01	797.68	0.32	0.10	46.63	2174.36
790.30	798	624574.09	798.09	-0.09	0.01	47.03	2211.82
790.81	799	625380.46	798.60	0.40	0.16	47.54	2260.05
791.99	800	627248.16	799.79	0.21	0.05	48.72	2373.64
792.66	801	628309.88	800.46	0.54	0.29	49.39	2439.37
793.39	801	629467.69	801.19	-0.19	0.04	50.12	2512.01
794.07	802	630547.16	801.88	0.12	0.01	50.8	2580.64
794.87	802	631818.32	802.68	-0.68	0.47	51.6	2662.56
795.61	804	632995.27	803.43	0.57	0.33	52.34	2739.48
833.15	843	694138.92	841.20	1.80	3.24	89.88	8078.41
833.99	843	695539.32	842.04	0.96	0.91	90.72	8230.12
834.40	844	696223.36	842.46	1.54	2.38	91.13	8304.68
835.08	844	697358.61	843.14	0.86	0.74	91.81	8429.08
835.90	844	698728.81	843.97	0.03	0.00	92.63	8580.32
836.71	846	700083.62	844.78	1.22	1.49	93.44	8731.03
837.56	846	701506.75	845.64	0.36	0.13	94.29	8890.60
838.33	847	702797.19	846.41	0.59	0.35	95.06	9036.40
839.30	847	704424.49	847.39	-0.39	0.15	96.03	9221.76
840.21	849	705952.84	848.30	0.70	0.49	96.94	9397.36
841.16	850	707550.15	849.26	0.74	0.55	97.89	9582.45
889.85	898	791833.02	898.25	-0.25	0.06	146.58	21485.70

Apéndice E

x_i / psi	y_i / psi	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
Presión NIST	Presión bomba						
891.18	900	794201.79	899.59	0.41	0.17	147.91	21877.37
891.95	900	795574.80	900.36	-0.36	0.13	148.68	22105.74
892.60	901	796734.76	901.01	-0.01	0.00	149.33	22299.45
893.71	901	798717.56	902.13	-1.13	1.28	150.44	22632.19
894.70	903	800488.09	903.13	-0.13	0.02	151.43	22931.04
895.68	904	802242.66	904.11	-0.11	0.01	152.41	23228.81
896.67	904	804017.09	905.11	-1.11	1.23	153.4	23531.56
897.76	906	805973.02	906.21	-0.21	0.04	154.49	23867.16
898.77	907	807787.51	907.22	-0.22	0.05	155.5	24180.25
939.91	949	883430.81	948.62	0.38	0.15	196.64	38667.29
940.52	949	884577.87	949.23	-0.23	0.05	197.25	38907.56
941.79	950	886968.40	950.51	-0.51	0.26	198.52	39410.19
942.56	951	888419.35	951.28	-0.28	0.08	199.29	39716.50
943.04	952	889324.44	951.76	0.24	0.06	199.77	39908.05
944.29	952	891683.60	953.02	-1.02	1.04	201.02	40409.04
945.30	954	893592.09	954.04	-0.04	0.00	202.03	40816.12
947.97	954	898647.12	956.72	-2.72	7.42	204.7	41902.09
946.83	955	896487.05	955.58	-0.58	0.33	203.56	41436.67
947.75	957	898230.06	956.50	0.50	0.25	204.48	41812.07
948.60	957	899841.96	957.36	-0.36	0.13	205.33	42160.41
989.11	998	978338.59	998.12	-0.12	0.01	245.84	60437.31
989.56	999	979228.99	998.57	0.43	0.18	246.29	60658.76
990.02	1000	980139.60	999.03	0.97	0.93	246.75	60885.56
990.51	1000	981110.06	999.53	0.47	0.22	247.24	61127.62
991.11	1000	982299.03	1000.13	-0.13	0.02	247.84	61424.67
991.74	1000	983548.23	1000.76	-0.76	0.58	248.47	61737.34
992.35	1001	984758.52	1001.38	-0.38	0.14	249.08	62040.85
993.06	1002	986168.16	1002.09	-0.09	0.01	249.79	62395.04
993.78	1003	987598.69	1002.82	0.18	0.03	250.51	62755.26
994.72	1004	989467.88	1003.76	0.24	0.06	251.45	63227.10
995.67	1005	991358.75	1004.72	0.28	0.08	252.4	63705.76
743.27	750.77	6.98 x 10⁷		suma=	45.81	suma=	2.99 x 10⁶

La ecuación de la recta es $y = 1.006x + 2.924$

(2.6)

$S_{y/x} = 0.6230784$ psi	$n = 120$
$S_b = 0.0003602$ psi	
$S_a = 0.2748$ psi	
$t_{95} (n-2) = 1.96$	
$a = 2.9248 \pm 0.2748 \times 1.96$	0.538608
$b = 1.00615 \pm 0.00036 \times 1.96$	0.000706
$a = 2.924 \pm 0.54$	2.924 \pm 18.43%
$b = 1.006 \pm .0007$	1.006 \pm 0.07 %

Apéndice E

La incertidumbre en los valores de presión, calculados a partir de la ecuación 2.6 se estimaron a partir de la expresión $\pm S_{y/x} t$ donde t ; es la t de student y viene reportada en la literatura. Como se observa en la tabla anterior la incertidumbre se estimó dentro de todo el intervalo de presión estudiado (500 – 1000) psi y varió dentro de ± 0.44 psi. En kPa de (3447 - 6895) y varió dentro de ± 3.1 kPa.

Tabla E.3. Resultados globales de la calibración del sensor de presión, en el intervalo de (1000-1500) psi ó de (6895 - 10342) kPa.

x_i / psi	y_i / psi						
Presión NIST	Presión bomba	x_i^2	y_i cal	$(y_i - y_i \text{ cal})$	$(y_i - y_i \text{ cal})^2$	$x_i - x_i \text{ prom}$	$(x_i - x_i \text{ prom})^2$
989.11	998	978338.59	998.03	-0.03	0.00	-250.29	62645.08
989.56	999	979228.99	998.48	0.52	0.27	-249.84	62420.03
990.02	1000	980139.60	998.94	1.06	1.11	-249.38	62190.38
990.51	1000	981110.06	999.44	0.56	0.32	-248.89	61946.23
991.11	1000	982299.03	1000.04	-0.04	0.00	-248.29	61647.92
991.74	1000	983548.23	1000.68	-0.68	0.46	-247.66	61335.48
992.35	1001	984758.52	1001.29	-0.29	0.09	-247.05	61033.70
993.06	1002	986168.16	1002.01	-0.01	0.00	-246.34	60683.40
993.78	1003	987598.69	1002.73	0.27	0.07	-245.62	60329.18
994.72	1004	989467.88	1003.68	0.32	0.10	-244.68	59868.30
995.67	1005	991358.75	1004.64	0.36	0.13	-243.73	59404.31
1040.55	1050	1082744.30	1049.85	0.15	0.02	-198.85	39541.32
1041.30	1050	1084305.69	1050.61	-0.61	0.37	-198.10	39243.61
1041.95	1051	1085659.80	1051.26	-0.26	0.07	-197.45	38986.50
1042.65	1051	1087119.02	1051.97	-0.97	0.94	-196.75	38710.56
1043.32	1053	1088516.62	1052.65	0.35	0.13	-196.08	38447.37
1044.11	1053	1090165.69	1053.44	-0.44	0.19	-195.29	38138.18
1044.99	1053	1092004.10	1054.33	-1.33	1.76	-194.41	37795.25
1045.79	1055	1093676.72	1055.13	-0.13	0.02	-193.61	37484.83
1046.74	1056	1095664.63	1056.09	-0.09	0.01	-192.66	37117.88
1047.47	1057	1097193.40	1056.83	0.17	0.03	-191.93	36837.12
1048.33	1057	1098995.79	1057.69	-0.69	0.48	-191.07	36507.74
1088.49	1098	1184810.48	1098.15	-0.15	0.02	-150.91	22773.83
1088.92	1098	1185746.77	1098.59	-0.59	0.35	-150.48	22644.23
1089.36	1099	1186705.21	1099.03	-0.03	0.00	-150.04	22512.00
1089.88	1099	1187838.41	1099.55	-0.55	0.31	-149.52	22356.23
1090.48	1100	1189146.63	1100.16	-0.16	0.03	-148.92	22177.17
1091.11	1100	1190521.03	1100.79	-0.79	0.63	-148.29	21989.92
1091.73	1101	1191874.39	1101.42	-0.42	0.18	-147.67	21806.43
1092.30	1101	1193119.29	1101.99	-0.99	0.99	-147.10	21638.41
1092.95	1102	1194539.70	1102.65	-0.65	0.42	-146.45	21447.60
1093.55	1104	1195851.60	1103.25	0.75	0.56	-145.85	21272.22
1094.17	1104	1197207.99	1103.88	0.12	0.02	-145.23	21091.75
1138.74	1148	1296728.79	1148.78	-0.78	0.61	-100.66	10132.44
1138.77	1149	1296797.11	1148.81	0.19	0.04	-100.63	10126.40
1139.09	1149	1297526.03	1149.13	-0.13	0.02	-100.31	10062.10

Apéndice E

x_i / psi	y_i / psi	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
Presión NIST	Presión bomba						
1139.67	1149	1298847.71	1149.72	-0.72	0.52	-99.73	9946.07
1140.02	1150	1299645.60	1150.07	-0.07	0.01	-99.38	9876.38
1140.36	1150	1300420.93	1150.41	-0.41	0.17	-99.04	9808.92
1140.91	1150	1301675.63	1150.97	-0.97	0.94	-98.49	9700.28
1141.49	1152	1302999.42	1151.55	0.45	0.20	-97.91	9586.37
1141.93	1152	1304004.12	1152.00	0.00	0.00	-97.47	9500.40
1142.39	1153	1305054.91	1152.46	0.54	0.29	-97.01	9410.94
1187.06	1197	1409111.44	1197.46	-0.46	0.22	-52.34	2739.48
1187.31	1197	1409705.04	1197.72	-0.72	0.51	-52.09	2713.37
1187.68	1197	1410583.78	1198.09	-1.09	1.19	-51.72	2674.96
1188.04	1198	1411439.04	1198.45	-0.45	0.20	-51.36	2637.85
1188.36	1198	1412199.49	1198.77	-0.77	0.60	-51.04	2605.08
1188.72	1200	1413055.24	1199.14	0.86	0.74	-50.68	2568.46
1189.14	1200	1414053.94	1199.56	0.44	0.19	-50.26	2526.07
1189.50	1200	1414910.25	1199.92	0.08	0.01	-49.90	2490.01
1189.90	1201	1415862.01	1200.33	0.67	0.45	-49.50	2450.25
1190.37	1201	1416980.74	1200.80	0.20	0.04	-49.03	2403.94
1190.72	1202	1417814.12	1201.15	0.85	0.72	-48.68	2369.74
1235.89	1246	1527424.09	1246.66	-0.66	0.44	-3.51	12.32
1236.16	1248	1528091.55	1246.93	1.07	1.14	-3.24	10.50
1236.55	1248	1529055.90	1247.33	0.67	0.45	-2.85	8.12
1236.87	1248	1529847.40	1247.65	0.35	0.12	-2.53	6.40
1237.13	1248	1530490.64	1247.91	0.09	0.01	-2.27	5.15
1237.51	1249	1531431.00	1248.29	0.71	0.50	-1.89	3.57
1238.01	1249	1532668.76	1248.80	0.20	0.04	-1.39	1.93
1238.35	1249	1533510.72	1249.14	-0.14	0.02	-1.05	1.10
1238.66	1250	1534278.60	1249.45	0.55	0.30	-0.74	0.55
1239.00	1251	1535121.00	1249.79	1.21	1.45	-0.40	0.16
1239.27	1251	1535790.13	1250.07	0.93	0.87	-0.13	0.02
1285.45	1297	1652381.70	1296.59	0.41	0.17	46.05	2120.60
1285.51	1297	1652535.96	1296.65	0.35	0.12	46.11	2126.13
1285.76	1297	1653178.78	1296.91	0.09	0.01	46.36	2149.25
1285.93	1298	1653615.96	1297.08	0.92	0.85	46.53	2165.04
1286.23	1298	1654387.61	1297.38	0.62	0.39	46.83	2193.05
1286.56	1299	1655236.63	1297.71	1.29	1.66	47.16	2224.07
1286.91	1299	1656137.35	1298.06	0.94	0.88	47.51	2257.20
1287.33	1299	1657218.53	1298.49	0.51	0.26	47.93	2297.28
1287.60	1300	1657913.76	1298.76	1.24	1.54	48.20	2323.24
1287.95	1300	1658815.20	1299.11	0.89	0.79	48.55	2357.10
1288.52	1300	1660283.79	1299.69	0.31	0.10	49.12	2412.77
1335.23	1347	1782839.15	1346.75	0.25	0.06	95.83	9183.39
1335.59	1347	1783800.65	1347.11	-0.11	0.01	96.19	9252.52
1335.76	1347	1784254.78	1347.28	-0.28	0.08	96.36	9285.25
1336.13	1348	1785243.38	1347.65	0.35	0.12	96.73	9356.69
1336.38	1348	1785911.50	1347.91	0.09	0.01	96.98	9405.12
1336.72	1349	1786820.36	1348.25	0.75	0.56	97.32	9471.18
1337.22	1349	1788157.33	1348.75	0.25	0.06	97.82	9568.75
1337.70	1350	1789441.29	1349.24	0.76	0.58	98.30	9662.89

Apéndice E

x_i / psi	y_i / psi	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
Presión NIST	Presión bomba						
1338.55	1350	1791716.10	1350.09	-0.09	0.01	99.15	9830.72
1339.07	1351	1793108.46	1350.62	0.38	0.15	99.67	9934.11
1385.77	1398	1920358.49	1397.67	0.33	0.11	146.37	21424.18
1386.18	1398	1921494.99	1398.08	-0.08	0.01	146.78	21544.37
1386.51	1398	1922409.98	1398.41	-0.41	0.17	147.11	21641.35
1386.84	1399	1923325.19	1398.75	0.25	0.07	147.44	21738.55
1387.22	1399	1924379.33	1399.13	-0.13	0.02	147.82	21850.75
1387.65	1399	1925572.52	1399.56	-0.56	0.31	148.25	21978.06
1388.11	1400	1926849.37	1400.02	-0.02	0.00	148.71	22114.66
1388.61	1400	1928237.73	1400.53	-0.53	0.28	149.21	22263.62
1389.14	1401	1929709.94	1401.06	-0.06	0.00	149.74	22422.07
1389.65	1402	1931127.12	1401.58	0.42	0.18	150.25	22575.06
1390.11	1402	1932405.81	1402.04	-0.04	0.00	150.71	22713.50
1436.28	1449	2062900.24	1448.56	0.44	0.20	196.88	38761.73
1436.88	1449	2064624.13	1449.16	-0.16	0.03	197.48	38998.35
1437.4	1449	2066118.76	1449.68	-0.68	0.47	198.00	39204.00
1437.95	1450	2067700.20	1450.24	-0.24	0.06	198.55	39422.10
1438.55	1450	2069426.10	1450.84	-0.84	0.71	199.15	39660.72
1439.21	1452	2071325.42	1451.51	0.49	0.24	199.81	39924.04
1439.80	1452	2073024.04	1452.10	-0.10	0.01	200.40	40160.16
1440.45	1453	2074896.20	1452.76	0.24	0.06	201.05	40421.10
1441.11	1453	2076798.03	1453.42	-0.42	0.18	201.71	40686.92
1441.73	1453	2078585.39	1454.05	-1.05	1.10	202.33	40937.43
1442.39	1454	2080488.91	1454.71	-0.71	0.51	202.99	41204.94
1485.63	1498	2207096.50	1498.28	-0.28	0.08	246.23	60629.21
1486.22	1498	2208849.89	1498.87	-0.87	0.76	246.82	60920.11
1486.73	1500	2210366.09	1499.39	0.61	0.38	247.33	61172.13
1487.26	1500	2211942.31	1499.92	0.08	0.01	247.86	61434.58
1487.84	1500	2213667.87	1500.50	-0.50	0.25	248.44	61722.43
1488.48	1501	2215572.71	1501.15	-0.15	0.02	249.08	62040.85
1489.16	1501	2217597.51	1501.83	-0.83	0.69	249.76	62380.06
1489.87	1503	2219712.62	1502.55	0.45	0.20	250.47	62735.22
1490.64	1503	2222007.61	1503.32	-0.32	0.11	251.24	63121.54
1491.36	1503	2224154.65	1504.05	-1.05	1.10	251.96	63483.84
1492.10	1504	2226362.41	1504.80	-0.80	0.63	252.70	63857.29
1239.40	1250.20	1.89 x 10⁸		suma=	40.71	suma=	2.96 x 10⁶

La ecuación de la recta es $y = 1.007x + 1.490$ (2.7)

$S_{y/x} = 0.5873983$ psi	$n = 120$
$S_b = 0.0003411$ psi	
$S_a = 0.4279$ psi	
$t_{95} (n-2) = 1.96$	
$a =$	$1.4899 \pm 0.4279 \times 1.96$
$b =$	$1.00751 \pm 0.00034 \times 1.96$
	0.838684
	0.0006686
$a =$	1.49 ± 0.84
$b =$	1.007 ± 0.0007
	$1.490 \pm 56.37\%$
	$1.007 \pm 0.07\%$

Apéndice E

La incertidumbre en los valores de presión, calculados a partir de la ecuación 2.7 se estimaron a partir de la expresión $\pm S_{y/x} t$; donde t es la t de student y viene reportada en la literatura. Como se observa en la tabla anterior la incertidumbre se estimó dentro de todo el intervalo de presión estudiado (1000 – 1500) psi y varió dentro de ± 0.41 psi. En kPa de (6895 - 10342) y varió dentro de ± 2.83 kPa.

Tabla E.4. Resultados globales de la calibración del sensor de presión, en el intervalo de (1500-2000) psi ó de (10342 - 13790) kPa.

x_i / psi Presión NIST	y_i / psi Presión bomba	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
1485.63	1498	2207096.50	1498.30	-0.30	0.09	-247.64	61325.57
1486.22	1498	2208849.89	1498.90	-0.90	0.81	-247.05	61033.70
1486.73	1500	2210366.09	1499.41	0.59	0.34	-246.54	60781.97
1487.26	1500	2211942.31	1499.95	0.05	0.00	-246.01	60520.92
1487.84	1500	2213667.87	1500.54	-0.54	0.29	-245.43	60235.88
1488.48	1501	2215572.71	1501.18	-0.18	0.03	-244.79	59922.14
1489.16	1501	2217597.51	1501.87	-0.87	0.75	-244.11	59589.69
1489.87	1503	2219712.62	1502.59	0.41	0.17	-243.4	59243.56
1490.64	1503	2222007.61	1503.36	-0.36	0.13	-242.63	58869.32
1491.36	1503	2224154.65	1504.09	-1.09	1.19	-241.91	58520.45
1492.10	1504	2226362.41	1504.84	-0.84	0.70	-241.17	58162.97
1534.12	1548	2353524.17	1547.29	0.71	0.51	-199.15	39660.72
1534.72	1549	2355365.48	1547.89	1.11	1.22	-198.55	39422.10
1535.27	1549	2357053.97	1548.45	0.55	0.30	-198	39204.00
1535.84	1550	2358804.51	1549.03	0.97	0.95	-197.43	38978.60
1536.41	1550	2360555.69	1549.60	0.40	0.16	-196.86	38753.86
1537.08	1551	2362614.93	1550.28	0.72	0.52	-196.19	38490.52
1537.74	1551	2364644.31	1550.94	0.06	0.00	-195.53	38231.98
1538.44	1551	2366797.63	1551.65	-0.65	0.42	-194.83	37958.73
1539.01	1552	2368551.78	1552.23	-0.23	0.05	-194.26	37736.95
1539.65	1552	2370522.12	1552.87	-0.87	0.76	-193.62	37488.70
1540.33	1554	2372616.51	1553.56	0.44	0.19	-192.94	37225.84
1586.03	1600	2515491.16	1599.73	0.27	0.07	-147.24	21679.62
1586.36	1600	2516538.05	1600.06	-0.06	0.00	-146.91	21582.55
1586.61	1600	2517331.29	1600.31	-0.31	0.10	-146.66	21509.16
1586.92	1600	2518315.09	1600.63	-0.63	0.39	-146.35	21418.32
1587.31	1601	2519553.04	1601.02	-0.02	0.00	-145.96	21304.32
1587.70	1602	2520791.29	1601.41	0.59	0.34	-145.57	21190.62
1588.21	1602	2522411.00	1601.93	0.07	0.00	-145.06	21042.40
1588.61	1602	2523681.73	1602.33	-0.33	0.11	-144.66	20926.52
1589.13	1602	2525334.16	1602.86	-0.86	0.74	-144.14	20776.34
1589.71	1603	2527177.88	1603.45	-0.45	0.20	-143.56	20609.47
1590.21	1603	2528767.84	1603.95	-0.95	0.90	-143.06	20466.16
1635.55	1650	2675023.80	1649.75	0.25	0.06	-97.72	9549.20

Apéndice E

x_i / psi	y_i / psi	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
Presión NIST	Presión bomba						
1636.7	1651	2678786.89	1650.91	0.09	0.01	-96.57	9325.76
1637.22	1651	2680489.33	1651.44	-0.44	0.19	-96.05	9225.60
1637.72	1653	2682126.80	1651.95	1.05	1.11	-95.55	9129.80
1638.16	1653	2683568.19	1652.39	0.61	0.37	-95.11	9045.91
1638.75	1653	2685501.56	1652.99	0.01	0.00	-94.52	8934.03
1639.21	1654	2687009.42	1653.45	0.55	0.30	-94.06	8847.28
1639.69	1654	2688583.30	1653.94	0.06	0.00	-93.58	8757.22
1640.21	1654	2690288.84	1654.46	-0.46	0.21	-93.06	8660.16
1640.71	1655	2691929.30	1654.97	0.03	0.00	-92.56	8567.35
1683.02	1697	2832556.32	1697.71	-0.71	0.50	-50.25	2525.06
1683.64	1698	2834643.65	1698.33	-0.33	0.11	-49.63	2463.14
1683.94	1698	2835653.92	1698.64	-0.64	0.41	-49.33	2433.45
1684.27	1699	2836765.43	1698.97	0.03	0.00	-49	2401.00
1684.69	1699	2838180.40	1699.39	-0.39	0.16	-48.58	2360.02
1685.24	1700	2840033.86	1699.95	0.05	0.00	-48.03	2306.88
1685.55	1700	2841078.80	1700.26	-0.26	0.07	-47.72	2277.20
1685.98	1701	2842528.56	1700.70	0.30	0.09	-47.29	2236.34
1686.42	1701	2844012.42	1701.14	-0.14	0.02	-46.85	2194.92
1686.86	1701	2845496.66	1701.59	-0.59	0.34	-46.41	2153.89
1687.27	1702	2846880.05	1702.00	0.00	0.00	-46	2116.00
1733.01	1749	3003323.66	1748.21	0.79	0.63	-0.26	0.07
1733.10	1749	3003635.61	1748.30	0.70	0.49	-0.17	0.03
1733.23	1749	3004086.23	1748.43	0.57	0.32	-0.04	0.00
1733.30	1749	3004328.89	1748.50	0.50	0.25	0.03	0.00
1733.36	1749	3004536.89	1748.56	0.44	0.19	0.09	0.01
1733.49	1749	3004987.58	1748.69	0.31	0.09	0.22	0.05
1733.66	1749	3005577.00	1748.86	0.14	0.02	0.39	0.15
1733.79	1749	3006027.76	1749.00	0.00	0.00	0.52	0.27
1733.97	1750	3006651.96	1749.18	0.82	0.68	0.7	0.49
1734.21	1750	3007484.32	1749.42	0.58	0.34	0.94	0.88
1734.47	1750	3008386.18	1749.68	0.32	0.10	1.2	1.44
1780.45	1796	3170002.20	1796.13	-0.13	0.02	47.18	2225.95
1780.59	1797	3170500.75	1796.27	0.73	0.53	47.32	2239.18
1780.68	1797	3170821.26	1796.37	0.63	0.40	47.41	2247.71
1780.81	1797	3171284.26	1796.50	0.50	0.25	47.54	2260.05
1780.97	1797	3171854.14	1796.66	0.34	0.12	47.7	2275.29
1781.14	1797	3172459.70	1796.83	0.17	0.03	47.87	2291.54
1781.28	1797	3172958.44	1796.97	0.03	0.00	48.01	2304.96
1781.41	1797	3173421.59	1797.10	-0.10	0.01	48.14	2317.46
1781.52	1798	3173813.51	1797.21	0.79	0.62	48.25	2328.06
1781.65	1798	3174276.72	1797.34	0.66	0.43	48.38	2340.62
1781.80	1798	3174811.24	1797.50	0.50	0.25	48.53	2355.16
1829.25	1846	3346155.56	1845.43	0.57	0.32	95.98	9212.16
1829.34	1846	3346484.84	1845.52	0.48	0.23	96.07	9229.44
1829.44	1846	3346850.71	1845.62	0.38	0.14	96.17	9248.67
1829.49	1846	3347033.66	1845.67	0.33	0.11	96.22	9258.29
1829.58	1846	3347362.98	1845.76	0.24	0.06	96.31	9275.62
1829.71	1846	3347838.68	1845.90	0.10	0.01	96.44	9300.67

Apéndice E

x_i / psi	y_i / psi	x_i	y_i	y_{ical}	$y_i - y_{ical}$	$(y_i - y_{ical})^2$	$x_i - x_{iprom}$
Presión NIST	Presión bomba						
1829.97	1846	3348790.20	1846.16	-0.16	0.03	96.7	9350.89
1830.20	1846	3349632.04	1846.39	-0.39	0.15	96.93	9395.42
1830.39	1846	3350327.55	1846.58	-0.58	0.34	97.12	9432.29
1830.66	1847	3351316.04	1846.86	0.14	0.02	97.39	9484.81
1879.88	1896	3533948.81	1896.58	-0.58	0.33	146.61	21494.49
1879.92	1896	3534099.21	1896.62	-0.62	0.38	146.65	21506.22
1880.01	1897	3534437.60	1896.71	0.29	0.08	146.74	21532.63
1880.11	1897	3534813.61	1896.81	0.19	0.04	146.84	21561.99
1880.28	1897	3535452.88	1896.98	0.02	0.00	147.01	21611.94
1880.43	1897	3536016.98	1897.13	-0.13	0.02	147.16	21656.07
1880.61	1897	3536693.97	1897.32	-0.32	0.10	147.34	21709.08
1880.75	1897	3537220.56	1897.46	-0.46	0.21	147.48	21750.35
1880.94	1897	3537935.28	1897.65	-0.65	0.42	147.67	21806.43
1881.11	1898	3538574.83	1897.82	0.18	0.03	147.84	21856.67
1881.26	1898	3539139.19	1897.97	0.03	0.00	147.99	21901.04
1927.42	1944	3714947.86	1944.60	-0.60	0.36	194.15	37694.22
1927.42	1944	3714947.86	1944.60	-0.60	0.36	194.15	37694.22
1927.45	1944	3715063.50	1944.63	-0.63	0.40	194.18	37705.87
1927.47	1944	3715140.60	1944.65	-0.65	0.43	194.2	37713.64
1927.49	1944	3715217.70	1944.67	-0.67	0.45	194.22	37721.41
1927.51	1944	3715294.80	1944.69	-0.69	0.48	194.24	37729.18
1927.54	1944	3715410.45	1944.72	-0.72	0.52	194.27	37740.83
1927.57	1944	3715526.10	1944.75	-0.75	0.57	194.3	37752.49
1927.59	1944	3715603.21	1944.77	-0.77	0.60	194.32	37760.26
1927.63	1945	3715757.42	1944.82	0.18	0.03	194.36	37775.81
1927.65	1945	3715834.52	1944.84	0.16	0.03	194.38	37783.58
1975.21	1993	3901454.54	1992.88	0.12	0.01	241.94	58534.96
1975.33	1993	3901928.61	1993.00	0.00	0.00	242.06	58593.04
1975.47	1993	3902481.72	1993.14	-0.14	0.02	242.2	58660.84
1975.71	1993	3903430.00	1993.39	-0.39	0.15	242.44	58777.15
1975.90	1994	3904180.81	1993.58	0.42	0.18	242.63	58869.32
1976.19	1994	3905326.92	1993.87	0.13	0.02	242.92	59010.13
1976.47	1994	3906433.66	1994.15	-0.15	0.02	243.2	59146.24
1976.78	1995	3907659.17	1994.47	0.53	0.28	243.51	59297.12
1977.12	1995	3909003.49	1994.81	0.19	0.04	243.85	59462.82
1977.55	1996	3910704.00	1995.25	0.75	0.57	244.28	59672.72
1978.23	1996	3913393.93	1995.93	0.07	0.00	244.96	60005.40
1733.27	1748.46	3.66 x 10⁸		suma=	31.01	suma=	2.87 x 10⁶

La ecuación de la recta es $y = 1.01x - 2.50$ (2.8)

$S_{y/x} = 0.5125972$ psi		$n = 120$
$S_b = 0.0003026$ psi		
$S_a = 0.5287$ psi		
$t_{95 (n-2)} = 1.96$		
$a =$	$-2.4957 \pm 0.5287 \times 1.96$	1.036252
$b =$	$1.01021 \pm 0.00030 \times 1.96$	0.0005931
$a =$	-2.50 ± 1.04	$-2.50 \pm 41.60\%$
$b =$	1.01 ± 0.0006	$1.01 \pm 0.06 \%$

La incertidumbre en los valores de presión, calculados a partir de la ecuación 2.8 se estimaron a partir de la expresión $\pm S_{y/x} t$; donde t es la t de student y viene reportada en la literatura. Como se observa en la tabla anterior la incertidumbre se estimó dentro de todo el intervalo de presión estudiado (1500 – 2000) psi y varió dentro de ± 0.36 psi. En kPa de (10342 - 13790) y varió dentro de ± 2.48 kPa.

Apéndice F

F.1 Condiciones de análisis para antraceno en el detector UV con arreglo de diodos

corrida	tiem retenc / min	área /cuentas de área	% área	Altura / cuentas altura	Tipo integración
1	13.221	1630010	87.60	71601	BV
2	12.903	1648085	90.16	73658	BB
3	12.89	1718532	87.67	81509	BB
4	12.776	1663779	83.01	81917	BB
5	13.202	1676601	93.13	84373	BB
6	12.864	1649900	94.39	83995	BB
7	13.071	1609077	95.92	82716	BB
8	12.593	1627265	96.37	83368	BB

Corrida = es el número de veces que se realizó el experimento

Tiem retenc = es el tiempo de retención en minutos, es decir, el tiempo que tarda en salir el compuesto de la columna analítica y llega al detector para dar la señal cromatográfica.

Area = es el área del pico del compuesto en estudio (antraceno) en cuentas de área.

% área = es el porcentaje que ocupa el área del pico del compuesto en estudio.

Altura = es la altura del pico del compuesto en estudio en cuentas de altura.

Tipo de integración = es el inicio y el final del pico, en otros términos, (valle, valle),(V,V); (cresta, cresta), (B,B); (valle, cresta), (V,B); o (cresta, valle), (B,V).

A continuación se describe el análisis estadístico para el antraceno en el detector UV con arreglo de diodos

Corrida	Área / cuentas	Altura / cuentas
1	1630010	71601
2	1648085	73658
3	1718532	81509
4	1663779	81917
5	1676601	84373
6	1649900	83995
7	1609077	82716
8	1627265	83368
Promedio	1652906.13	80392.125
Desv. Est	34062	4918
t95(n-1)	2.36	2.36
ts/(raíz(n))	28421	4103
incert. Porcent	1.72	5.10
IncDevEst=	2.06	6.12
n =	8	8

F.2 Condiciones de análisis para antraceno en el detector de fluorescencia

corrida	tiem retenc / min	Área / cuentas de área	% área	Altura /cuentas de altura	Tipo integración
1	13.292	20673579	99.04	755115	BV
2	12.976	21191714	98.97	871964	BB
3	12.962	20748426	98.95	875757	BB
4	12.846	21264928	98.39	975097	BB
5	13.271	22181449	99.13	1034001	BB
6	12.933	20687633	99.06	970605	BB
7	13.141	21428133	99.11	1015080	BB
8	12.725	22854987	99.22	1047832	BB
9	13.046	19661239	99.18	931565	BB

Corrida = es el número de veces que se realizó el experimento

Tiem retenc = es el tiempo de retención en minutos, es decir, el tiempo que tarda en salir el compuesto de la columna analítica y llega al detector para dar la señal cromatográfica.

Area = es el área del pico del compuesto en estudio (antraceno) en cuentas de área.

% área = es el porcentaje que ocupa el área del pico del compuesto en estudio.

Altura = es la altura del pico del compuesto en estudio en cuentas de altura.

Tipo de integración = es el inicio y el final del pico, en otros términos, (valle, valle),(V,V); (cresta, cresta), (B,B); (valle, cresta), (V,B); o (cresta, valle), (B,V).

A continuación se describe el análisis estadístico para el antraceno en el detector de fluorescencia.

Corrida	Área / cuentas	Altura / cuentas
1	20673579	755115
2	21191714	871964
3	20748426	875757
4	21264928	975097
5	22181449	1034001
6	20687633	970605
7	21428133	1015080
8	22854987	1047832
9	19661239	931565
Promedio	21188009.8	928522.714
Desv. Est	926593	98986
t95(n-1)	2.31	2.45
ts/(raiz(n))	713477	97007
incert.	3.37	10.66
Porcent		
IncDevEst=	4.37	10.67
n =	9	9

Cuentas de área residual = 4.14

Porcentaje de muestra remanente en la columna = 0.02%

Cantidad depositada originalmente = 4344 µg ± 0.05%

cantidad de antraceno **no** extraída de la columna = 0.000006 µ = 0.106 ng = 106 pg

Eficiencia de la extracción = 99.98 %

Apéndice G

G.1 Condiciones de análisis para 9,10-dihidroantraceno en el detector UV con arreglo de diodos

corrida	tiem retenc / min	Cuentas de área	% área	Cuentas de Altura	Tipo integración
1	10.062	75796584	100	1056662	VB
2	9.912	76136788	100	1047471	BV
3	9.833	77114565	100	1054991	BV
4	9.934	73889545	100	1056843	BV
5	9.865	74085517	100	1044550	BB
6	9.830	78333161	100	1045339	BB
7	9.846	77677925	100	1048616	BB
8	10.100	78088129	100	10550229	BB

Corrida = es el número de veces que se realizó el experimento

Tiem retenc = es el tiempo de retención en minutos, es decir, el tiempo que tarda en salir el compuesto de la columna analítica y llega al detector para dar la señal cromatográfica.

Area = es el área del pico del compuesto en estudio (9,10-dihidroantraceno) en cuentas de área.

% área = es el porcentaje que ocupa el área del pico del compuesto en estudio.

Altura = es la altura del pico del compuesto en estudio en cuentas de altura.

Tipo de integración = es el inicio y el final del pico, en otros términos, (valle, valle),(V,V); (cresta, cresta), (B,B); (valle, cresta), (V,B); o (cresta, valle), (B,V).

A continuación se describe el análisis estadístico para el 9,10-dihidroantraceno en el detector UV con arreglo de diodos.

corrida	Área / cuentas	Altura / cuentas
1	75796584	1056662
2	76136788	1047471
3	77114565	1054991
4	73889545	1056843
5	74085517	1044550
6	78333161	1045339
7	77677925	1048616
8	78088129	10550229
Promedio	76390277	2238088
Desv. Est	1724713	3358616
t_{95(n-1)}	2.31	2.31
ts/(raiz(n))	1408587	2743010
incert. Porcent	1.84	122.56
IncDevEst=	2.26	150.07
n =	8	8

G.2 Condiciones de análisis para 9,10-dihidroantraceno en el detector de fluorescencia

corrida	tiem retenc	area	% area	Altura	Tipo integr
1	10.287	144130189	66.48	1751662	BV
2	10.17	142442578	100	1749379	BB
3	10.235	144667941	64.4	1791070	BB
4	10.176	149569131	62.27	1829420	BB
5	10.177	150117973	65.43	1759347	BB
6	10.211	145407507	63.54	1817559	BB
7	10.461	148237731	67.24	1759078	BB

Corrida = es el número de veces que se realizó el experimento

Tiem retenc = es el tiempo de retención en minutos, es decir, el tiempo que tarda en salir el compuesto de la columna analítica y llega al detector para dar la señal cromatográfica.

Area = es el área del pico del compuesto en estudio (9,10-dihidroantraceno) en cuentas de área.

% área = es el porcentaje que ocupa el área del pico del compuesto en estudio.

Altura = es la altura del pico del compuesto en estudio en cuentas de altura.

Tipo de integración = es el inicio y el final del pico, en otros términos, (valle, valle), (V,V); (cresta, cresta), (B,B); (valle, cresta), (V,B); o (cresta, valle), (B,V).

A continuación se describe el análisis estadístico para el 9,10-dihidroantraceno en el detector de fluorescencia

corrida	Área / cuentas	Altura / cuentas
1	144130189	1751662
2	142442578	1749379
3	144667941	1791070
4	149569131	1829420
5	150117973	1759347
6	145407507	1817559
7	148237731	1759078
Promedio	146367579	1779645
Desv. Est	2944908	33115
t95(n-1)	2.36	2.36
ts/(raiz(n))	2626847	29539
incert. Porcent	1.79	1.66
IncDevEst=	2.01	1.86
n =	7	7

Cuentas de área residual = 7014

Porcentaje de muestra remanente en la columna = 0.02 %

Cantidad depositada originalmente = $2.835 \times 10^{-4} \text{ g} \pm 0.0050\%$

cantidad de antraceno **no** extraída de la columna = $0.003060 \mu = 30.6 \text{ ng} = 3060 \text{ pg}$

Eficiencia de la extracción = 99.99 %

LOGROS Y DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Algunos de los resultados obtenidos en este trabajo han sido divulgados en congresos Internacionales y Nacionales, actualmente se están escribiendo dos artículos para ser publicados en revistas con arbitraje Internacional y Nacional, esto ha servido como base para intentar registrar una patente.

CONGRESOS:

XIX Congreso Nacional de Termodinámica, 6-10 septiembre, San Miguel Regla, Hidalgo, México., 2004. Construcción y prueba de un dispositivo Experimental para evaluar la capacidad del agua, a condiciones subcríticas, para extraer contaminantes hidrofóbicos presentes en matrices sólidas. ISBN-970-9728-60-8. Erick Moreno, Joel Reza y Arturo Trejo. Instituto Mexicano del Petróleo, México D.F.

AchemAmerica. 2^a Exposición Internacional sobre Tecnologías de Procesos, 2nd Internatinal Exhibition on Process Technologies. 12-15 April. World Trade Center, México City., 2005. Subcritical water extraction of hydrophobic compounds from solid matrices. E. Moreno, J. Reza, A. Trejo, Instituto Mexicano del Petróleo, México D.F.

Fue aceptado en el congreso internacional de fluidos supercríticos. International Exhibition on Supercritical Fluids. 2-6 May, Miami Fl., 2005. Subcritical water extraction of hydrophobic compounds from solid matrices. Erick Moreno, Joel Reza and Arturo Trejo, Instituto Mexicano del Petróleo, México D.F.

XX Congreso Nacional de Termodinámica, 5-9 septiembre, Apizaco, Tlaxcala, México., 2005. Extracción con agua a condiciones sucriticas de compuestos orgánicos hidrofóbicos presentes en matrices sólidas. ISBN-970-9728-01-6. Erick Moreno, Joel Reza y Arturo Trejo. Instituto Mexicano del Petróleo, México D.F.