

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Estudios Superiores

Cuautitlán



“Desarrollo de un método analítico para la determinación de trazas de compuestos aromáticos ligeros, alcohol *ter*-butílico e hidroperóxido de *ter*-butilo en muestras de gas propelente por cromatografía de gases”

Tesis

Que para Obtener el Título de:

Química

Presenta:

Sandra Lucio Maldonado

Asesores:

Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez

M. en C. Pablo Hernández Matamoros

Cuautitlán Izcalli, 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*“Hacer o no hacer algo sólo depende
de nuestra voluntad y perseverancia”*

A. Einstein

Agradecimientos

Esta tesis está dedicada a mis padres, les agradezco con todo mi corazón su esfuerzo por hacerme mejor cada día y por brindarme su apoyo incondicional a través de mi vida, los amo. Igualmente amo y agradezco a mis dos hermanos por ayudarme e impulsarme en mi carrera. Gracias también a Dios por darme todo lo que tengo en la vida.

Gracias a la UNAM por la oportunidad de estudiar y por todos los recursos que se suministraron en mi carrera. Gracias a mis maestros de la carrera por darme los conocimientos necesarios para presentar esta tesis y para aportar más investigaciones a la industria.

Agradezco la dedicación de mis asesores la Dra. Alma Revilla y el M. Pablo Hernández, gracias por su apoyo, trabajo y opiniones.

Se reconoce y aprecia también el apoyo de la empresa en la cual se llevó a cabo el estudio, por brindar los medios para el progreso de la investigación. Así mismo agradezco a todos aquellos quienes ayudaron en la investigación, a Carlos Cortés, Carlos Martínez, Fabiola, Irais C. Aguilar, Alejandro Cordero, Jorge Pallares y Jesús Santiago por compartir más tiempo conmigo que con sus familias y por sus opiniones profesionales.

Se agradece el apoyo al proyecto PAPIME PE201310, ya que sin el mismo, la investigación no se hubiese llevado a cabo.

Índice

<i>1. Introducción</i>	4
<i>2. Generalidades</i>	7
<i>2.1. Aerosoles</i>	7
2.1.1. Ventajas del envase en aerosol	7
2.1.2. Mercado actual del aerosol en México	7
2.1.3. Formulación de aerosoles	9
2.1.4. Propelentes	9
2.1.5. Concentrado del producto	13
<i>2.2. Gas licuado de petróleo</i>	15
2.2.1. Propiedades	15
2.2.2. Purificación	16
2.2.3. Almacenamiento y transporte	18
2.2.4. Transporte	19
2.2.5. Aspectos de seguridad	20
<i>2.3. Propiedades físicas, químicas de los reactivos utilizados</i>	21
2.3.1. Propiedades físicas	22
2.3.2. Propiedades químicas	22
<i>2.4. Cromatografía de gases</i>	25
2.4.1. El gas portador y regulador del caudal	26
2.4.2. Inyección de la muestra	27
2.4.3. Recinto termostatzado	30
2.4.4. Columnas	31
2.4.5. Fases estacionarias	32
2.4.6. Principales detectores	34
<i>2.5. Manejo de muestras gaseosas</i>	36

3. Objetivos	38
4. Desarrollo experimental	39
4.1. Equipo, material y reactivos	39
4.2. Procedimientos empleados	41
4.3. Diagrama de flujo para el trabajo realizado	42
5. Resultados y análisis de resultados	43
5.1. Condiciones cromatográficas iniciales	43
5.2. Selección de la fase estacionaria	43
5.3. Condiciones cromatográficas definitivas	46
5.4. Curva de calibración de los estándares en gas de referencia	48
5.5. Límites de detección de los analitos	55
5.6. Linealidad del sistema	63
6. Conclusiones	71
7. Referencias	72
8. Anexo: Aspectos de seguridad	74

Abreviaciones

GLP – Gas Licuado de Petróleo	TCD – Detector de conductividad térmica
TBA – Alcohol <i>ter</i> -butílico	NPD – Detector termoiónico
TBHP – Hidroperóxido de <i>ter</i> -butilo	ECD – Detector de captura de electrones
BTEX – Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos	PID – Detector de fotoionización
B – Benceno	CFC – Clorofluorocarbonos
T – Tolueno	r^2 – Coeficiente de correlación
E – Etilbenceno	Tr – Tiempo de retención
X – Xilenos	C. V. – Coeficiente de variación
GC – Cromatografía de gases	Rs – Resolución
MS – Espectrometría de masas	σ - Desviación estándar
FID- Detector de ionización de flama	N ₂ – Nitrógeno
	DI – Diámetro interno

1. Introducción

La gran aceptación del consumidor y la diversidad de productos que se envasan en aerosol son ejemplos claros de lo importante que es esta industria a nivel nacional y mundial. Según las estimaciones del Instituto Mexicano de Aerosol A. C. (IMAAC), México tiene el tercer lugar como productor de aerosoles en América Latina con aproximadamente 281 millones de unidades vendidas en 2009. (Mercado del aerosol en México, 2010)

El término aerosol se refiere a los productos envasados en recipientes presurizados y sellados, que contienen gases licuados o comprimidos y permiten que el producto (principio activo) pueda dosificarse en forma automática simplemente al abrir una válvula (Propelentes el espíritu del aerosol - Primera parte, 2008). Las características significativas de los aerosoles son facilidad de manejo, prevención de la contaminación, eficiencia en el uso y buena dispersión de los principios activos. Los tres componentes de un envase en aerosol son el producto que se dosifica, el propelente y el recipiente necesario para contenerlo y dosificarlo. (Kirk R. E., 1991)

El propelente es la parte esencial del aerosol ya que éste impulsa y dosifica los activos contenidos al presurizar el bote; es por lo anterior que los propelentes deben cumplir con las siguientes características: tener un punto de ebullición por debajo de la temperatura de la habitación para que la presión de vapor en el aerosol sea suficiente para expulsar el contenido cuando la válvula es abierta; debe de ser puro para no afectar el olor del principio activo; debe ser estable a la formulación del aerosol, esto es, debe de ser inerte a los ingredientes activos, al material de contenedor y al disolvente; es deseable que no sea inflamable (aunque en la mayoría de los casos esto no ocurre); debe tener un bajo nivel de toxicidad debido al contacto que tiene con el consumidor; y debe tener muy bajo nivel de olores indeseables o bien ser completamente inodoros, debido a que muchas veces son utilizados en perfumes, desodorantes, aromatizantes, etc. (Propelentes el espíritu del aerosol - Primera parte, 2008).

En la actualidad se ha utilizado como propelente al gas licuado de petróleo (GLP), que es una mezcla de hidrocarburos ligeros que a temperatura y presión ambientales son gases fáciles de condensar y cumplen con la mayoría de las características de un buen propelente (McMurry, 2000). Sin embargo, el GLP contiene diversas impurezas como son mercaptanos, compuestos aromáticos, alcoholes y peróxidos, los cuales afectan la calidad del propelente, sobre todo en la toxicidad y olor.

Existen procedimientos que permiten la remoción de las impurezas en el GLP, tales como mercaptanos, alcohol *ter*-butílico (TBA), hidroperóxido de *ter*-butilo (TBHP) y algunos aromáticos ligeros como: benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX). El proceso más sencillo es mediante la utilización de una malla de zeolita de diámetro pequeño con el propósito de llevar a cabo la adsorción selectiva de las impurezas. La ventaja de este proceso es que cuando la malla de zeolita se satura se realiza fácilmente un proceso de regeneración que permite utilizar nuevamente la malla. (Ullmann, 1990).

Existen empresas mexicanas se dedican a la purificación y producción de gases propelentes basadas en el proceso descrito anteriormente. Estas han impulsado la investigación enfocándose en el desarrollo de métodos analíticos que permitan determinar la cantidad de las impurezas que quedan en GLP después de someterlo a la remoción de impurezas. Hasta el momento no existen especificaciones o normas sobre las cantidades mínimas de impurezas sin que sea afectada la calidad de los propelentes.

En la literatura se reportan algunos métodos de determinación de BTEX mediante la cromatografía de gases en diversas matrices y técnicas como son: en gasolina por Cromatografía de Gases -Espectrometría de Masas (GC-MS) (Mathiesen M. D., 1998), con detector de ionización de flama (GC-FID), bidimensional (Frysiner G. S., 1999) y unidimensional (Martines C., 1996); en aire por (GC-FID) (Periago J. F., 1997) y GC-sistema acoplado de reenfoque (Lo J. G., 1994); y en diesel por GC-MS (Morgan S. L., 1995). Sin embargo, no se han encontrado artículos sobre desarrollos analíticos o aplicaciones en matrices de gas licuado de petróleo.

Es por lo anterior que en el presente trabajo se desarrolla un método analítico para determinar algunas de las impurezas a niveles de trazas presentes en propelente, en particular los compuestos aromáticos (BTEX), alcohol *ter*-butílico (TBA), hidroperóxido de *ter*-butilo (TBHP) mediante la cromatografía de gases (CGC-FID). El método resultante tiene la finalidad de ser utilizado para control del proceso de purificación, análisis de materia prima y producto terminado, verificar la eficiencia y saturación de la malla, y como trabajo previo para implementar normas sobre la calidad del propelente, etc.

Inicialmente se seleccionan las condiciones cromatográficas (columna, flujo de fase móvil, programa de temperatura, etc.) que permitan la separación de los analitos de interés, posteriormente se elaboran diversas curvas de calibración a partir de estándares con fin de evaluar la linealidad en el intervalo de concentraciones de trabajo, además de evaluar algunos parámetros de desempeño de la metodología y con ello determinar la confiabilidad de la misma.

2. Generalidades

2.1. Aerosoles

Existen dos definiciones de aerosol, la primera describe a los aerosoles como partículas o gotas finas de entre 0.15 y 5 μm que están dispersas o suspendidas en un medio gaseoso; la segunda definición se refiere a un gran número de productos líquidos o semisólidos que son dispensados a presión de diferentes formas como vapor, rocío ligeramente seco, rocío húmedo, polvo o incluso espuma. Ésta última definición de aerosol se enfoca en el envase y el método de dispersión, más que en la forma del producto y es la más apropiada para describir los fines de esta investigación. (Kirk R. E., 1991)

Los aerosoles tienen gran importancia en el consumo de varios productos por sus diversas ventajas y aplicaciones, su producción se ha incrementado en el mundo a pesar de una caída sustancial a finales de los años 70's, cuando se restringió severamente el uso de los clorofluorocarbonos como propelentes. Desde entonces los hidrocarburos reemplazaron a los clorofluorocarbonos como propelentes, y los aerosoles continuaron utilizándose por el público en general. (Kirk R. E., 1991)

2.1.1. Ventajas del envase de aerosol

Los productos en aerosol se encuentran herméticamente sellados, asegurando que el producto no se derrame o contamine. Los envases se pueden considerar a prueba de adulteración y liberan el producto de una manera eficiente generando poco desperdicio y alcanzando lugares de difícil acceso. Por medio del control de tamaño de partícula, patrón de rocío y liberación volumétrica por segundo, el producto puede aplicarse además de manera directa sin contacto con el usuario. (Kirk R. E., 1991)

Por ejemplo, el uso de pesticidas en aerosol minimiza la exposición con el usuario y los productos de primeros auxilios pueden calmar el dolor sin aplicar presión a la herida. Los lubricantes en aerosoles pueden ser utilizados en maquinaria en operación. Algunas preparaciones como las espumas sólo pueden ser envasadas como aerosoles, por ejemplo la crema para afeitarse. (Kirk R. E., 1991)

2.1.2. Mercado actual del aerosol en México

En el año 2009 el desarrollo industrial en México sufrió dos golpes muy fuertes que desajustaron sus cimientos económicos: el primero fue la epidemia causada por el virus N1H1, el cual provocó un verdadero estado de tensión en la sociedad mexicana durante los meses de abril y mayo del 2009, causando la clausura de comercios pequeños y cierre temporal de fábricas en el DF, Estado de México y Veracruz, principalmente, con el fin de evitar una pandemia a nivel nacional. Posteriormente, los efectos de la crisis financiera de los Estados Unidos repercutieron en la industria de esta nación, provocando estragos en armadoras de automóviles y maquiladoras. Sin embargo, el sector aerosol pasó casi ileso. México permaneció en el tercer puesto como productor de aerosoles de América Latina con un total de 280.76 millones producidos en ese año, un 4.10% más en comparación al año 2008 que registró 269.69 millones de aerosoles, según las estimaciones del Instituto Mexicano del Aerosol -IMAAC. De acuerdo con el mismo Instituto, en el año 2009 los productos para el cuidado personal consiguieron 99.63 millones de unidades, siguiéndoles los insecticidas con 64.79 millones y en tercer puesto pinturas con 31.88 millones de aerosoles. También reporta que de los 280.76 millones, el 22.50% fueron maquilados. La tabla 2.1 muestra la comparación de la producción de aerosoles en México entre los años 2008 y 2009. El IMAAC estima que para el 2010 la producción de aerosoles aumentará a 299.6 millones, de los cuales 109.7 serán productos para el cuidado personal, 70.5 millones insecticidas y 35.1 millones serán pinturas. (Mercado del aerosol en México, 2010)

Tabla 2.1. Comparación de la producción total de aerosol en México en 2008 y 2009

<i>Sector</i>	Millones de unidades		Incremento / -Decremento
	<i>Año 2008</i>	<i>Año 2009</i>	
<i>Personales</i>	87.14	99.63	14.33%
<i>Insecticidas</i>	68.00	64.79	-4.72%
<i>Hogar</i>	23.50	27.96	18.98%
<i>Industriales</i>	22.20	24.84	11.89%
<i>Pinturas</i>	33.90	31.88	-5.96%
<i>Medicamentos</i>	4.26	4.88	14.55%
<i>Diversión</i>	24.60	20.35	-17.28%
<i>Otros</i>	6.09	6.43	5.58%
TOTAL	269.69	280.76	4.10%

(Mercado del aerosol en México, 2010)

2.1.3. Formulación de aerosoles

Los aerosoles son únicos, todos sus componentes son parte del producto, y en la industria del aerosol, el químico que formula debe estar familiarizado con el ensamblaje del envase y cada uno de sus componentes, incluyendo tipos y disponibilidad de propelentes, limitaciones de presión y características de construcción así como otros componentes necesarios para el concentrado del producto. Todos los aerosoles consisten en el concentrado del producto, el propelente, el envase, y la válvula (incluyendo el accionador y el tubo sumergido). Hay muchas variaciones de estos componentes, y sólo cuando cada componente es seleccionado y ensamblado correctamente se forma un apropiado producto en aerosol. El típico sistema de aerosol es mostrado en la figura 2.1. (Kirk R. E., 1991)

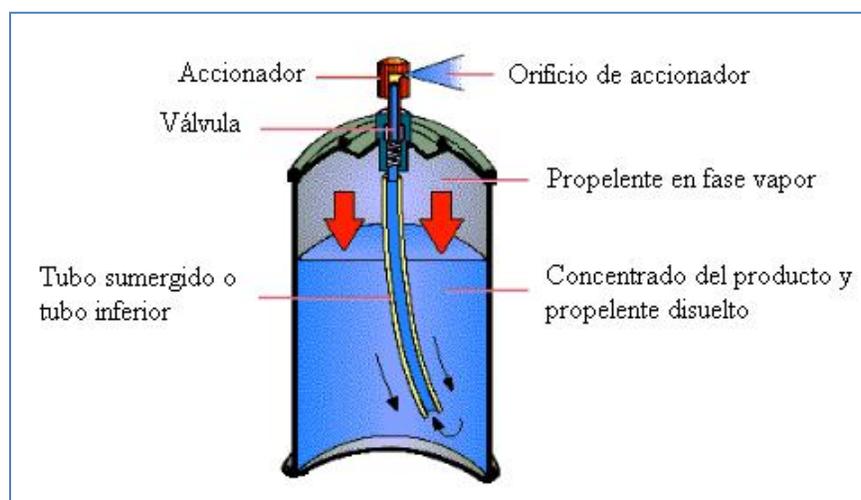


Figura 2.1. Sistema de aerosol para una formulación en solución (Kirk R. E., 1991)

2.1.4. Propelentes

Se suele decir que los propelentes son el corazón del sistema de aerosol, mantienen la presión adecuada en el envase y liberan el producto una vez que la válvula se abre. (Kirk R. E., 1991)

El propelente es definido básicamente como un fluido capaz de ejercer presión al estar contenido en un recipiente cerrado a temperatura ambiente. Los propelentes proveen la energía capaz de expeler el contenido, influyendo en la forma en la cual el producto es descargado. (Propelentes el espíritu del aerosol - Primera parte, 2008)

Las características más deseables al elegir un propelente son:

- Inodoro, que no modifique el aroma de las esencias.
- Presión adecuada al producto y envase (entre 20 y 115 psi).
- Soluble en el concentrado (para la mayoría de los usos).
- Adecuado poder solvente. Los solventes débiles no disuelven los activos, los solventes fuertes atacan el barniz interior de las latas y agreden los polímeros de las válvulas.
- Disponible comercialmente.
- Económicamente viable.
- Toxicológicamente aceptable.
- Impacto ambiental aceptable (mínimo efecto en el ozono estratosférico, mínima contribución al efecto invernadero y mínima contribución al ozono troposférico y al smog).
- La menor inflamabilidad posible.
- Estable (evitar polimerizaciones, hidrólisis y alcoholisis).
- Puro.
- No corrosivo.
- Reducida variación de la tensión de vapor durante el uso del aerosol.
- Es deseable que no pueda ser usado para intoxicarse (por inhalación).
- Es deseable que se pueda incorporar al aerosol en proporciones importantes.

(Propelentes el espíritu del aerosol - Primera parte, 2008)

La característica de pureza deseable en un aerosol radica en el hecho de que las impurezas puedan presentar o aumentar otras características no deseadas en el propelente, por ejemplo agregar un olor al propelente o presentar toxicidad inaceptable que pueda causar un daño al usuario. Las impurezas que se encuentran en el propelente a base de hidrocarburos derivados del gas licuado de petróleo son algunos mercaptanos; benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos (BTEX); TBHP; TBA; como se describirá detalladamente en la sección de purificación del gas licuado de petróleo. Estos compuestos adicionan características no deseables en un propelente (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Características no deseables en propelentes de los compuestos de interés

<i>Característica indeseables</i>	B	T	E	X	TBA	TBHP	n-Butano	n-Hexano
<i>Olor característico</i>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Inflamable</i>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Tóxico o riesgoso para la salud</i>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Carcinogénico</i>	✓	-	-	-	-	-	-	-
<i>Forma mezclas explosivas en aire</i>	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Corrosivo</i>	-	-	-	-	-	✓	-	-
<i>Presenta daño cromosómico</i>	-	✓	-	-	-	-	-	✓

Los propelentes pueden ser de clorofluorocarbonos, gases comprimidos (como dióxido de carbono, nitrógeno u óxido de nitrógeno) o hidrocarburos licuados (que son de gran interés en la presente investigación).

Hidrocarburos

Los hidrocarburos como propano, butano e isobutano, se utilizan como propelentes, pueden obtenerse a partir del gas licuado de petróleo (GLP) y una de las ventajas del uso de un gas licuado es que la presión en el envase de aerosol permanece constante hasta que el contenido se libera por completo. (Kirk R. E., 1991)

A estos hidrocarburos se les asignan números basados en su presión de vapor en psi a 21°C. Por ejemplo el propano de grado aerosol es conocido como A-108, y el n-butano es conocido como A-17. El mayor problema asociado a los propelentes a base de hidrocarburos es su inflamabilidad. (Kirk R. E., 1991)

Sin embargo, los hidrocarburos han reemplazado en su mayor parte a los clorofluorocarbonos como propelentes. La mayoría de los productos personales como spray para el cabello, desodorantes, y antitranspirantes, así como aerosoles de uso doméstico son formulados usando hidrocarburos o una mezcla de halocarburo-hidrocarburo. (Kirk R. E., 1991)

Los halocarburos son hidrocarburos clorados o fluoroclorohidrocarburos. Las mezclas halocarburo-hidrocarburo brindan presiones de vapor personalizadas y si se utilizan halocarburos decrece la inflamabilidad. Algunas mezclas forman azeótropos con una presión de vapor constante que no se dividen mientras el contenido se agota. (Kirk R. E., 1991)

Clorofluorocarbonos

Antes de 1978 la mayoría de los productos en aerosol contenían propelentes a base de clorofluorocarbonos; sin embargo, a partir de esa fecha el uso de estos compuestos fue restringido severamente en algunos países desarrollados como EUA. Estos compuestos están implicados en la disminución de la capa de ozono y son considerados gases de efecto invernadero. (Kirk R. E., 1991)

Tras el descubrimiento del agujero de ozono en la Antártida a fines de 1985, los gobiernos reconocieron la necesidad de adoptar medidas más estrictas para reducir la producción y el consumo de una serie de CFC (CFC 11, 12, 113, 114 y 115). El Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono se adoptó el 16 de septiembre de 1987 en la sede de la Organización de Aviación Civil Internacional en Montreal. El Protocolo entró en vigor el 1º de enero de 1989, cuando fue ratificado por 29 países y la CEE. Desde entonces lo han ratificado varios países más, entre ellos México. (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente) 09/2010

El protocolo de Montreal dispone que “las partes signantes del convenio de Viena proveerán medidas que reduzcan el consumo, entendido dentro de este concepto a la producción e importación, de las sustancias que agotan la capa de ozono, entre las que se encuentran los clorofluorocarbonos, ello mediante el establecimiento de un calendario de reducción”. (Quesada, 2007)

Así mismo el 11 de septiembre de 1987 el Senado de la República aprobó el convenio de Viena para la protección de la capa de ozono, el cual dispone que “las partes tomarán las medidas apropiadas para proteger la salud humana y el medio ambiente contra los efectos adversos resultantes o que puedan resultar de las actividades humanas que modifiquen o puedan modificar la capa de ozono, sujetándose al propio convenio y a los protocolos en vigor de los que sean parte”. (Quesada, 2007)

En la actualidad se ha reducido el consumo de Clorofluorocarbonos (CFCs) en un 99% en relación al consumo presentado en 1992, lo anterior debido a que desde 1990, los productos en aerosol distribuidos en México utilizan propelentes alternativos, y a partir de 1997, todos los refrigeradores domésticos y comerciales producidos en nuestro país se encuentran libres de CFC's. (Quesada, 2007)

En el año 2005, 5 años antes de lo establecido en el Protocolo de Montreal, México cerró de manera definitiva la producción de CFC, cuya planta era la más grande de América Latina, por ello se logró una reducción del 12% en la producción mundial y del 60% en la producción continental. En 2009 se inició el desarrollo de las nuevas formulaciones de Inhaladores de Dosis Medida sin CFC, para dar atención al mercado nacional, este proceso se estima que termine en 2010, y con ello evitar el uso de dichas sustancias en este sector tan sensible. (SEMARNAT) 2010

Gases comprimidos

Los propelentes de gases comprimidos son inertes, no tóxicos, no inflamables, y de bajo costo. Sin embargo, cuando se utilizan en aerosoles, la presión en el envase disminuye a medida que la cantidad de producto se reduce. A pesar de que el problema se reduce cuando el contenido es un material en el que el propelente es soluble, la disminución en la presión del envase puede cambiar el nivel y características del aerosol. (Kirk R. E., 1991)

2.1.5. Concentrado del producto

El concentrado de un producto en aerosol es aquél que contiene el ingrediente activo en cualquier solvente o relleno necesario y está mezclado con el propelente en la mayoría de los formulados. Varios propelentes y sistemas de válvulas pueden ser usados para liberar el producto del envase, y para ello se debe considerar la solubilidad y viscosidad de la mezcla de concentrado y propelente. Estos sistemas pueden ser formulados como soluciones, emulsiones, dispersiones o pastas. (Kirk R. E., 1991)

Solución

Para liberar un spray, el concentrado debe ser tan homogéneo como sea posible. Es decir que los ingredientes activos, el solvente, y el propelente deben formar una solución. Como los propelentes de hidrocarburos no siempre tienen las características de solubilidad

deseada para todos los componentes en el concentrado el producto, se encuentran técnicas especiales de formulación que utilizan solventes como alcoholes, cetonas, y glicoles. El flujo de spray es determinado por la concentración del propelente, el solvente utilizado, la presión de vapor y la presión de la válvula. (Kirk R. E., 1991)

La presión debe ser lo suficientemente alta para liberar el producto en la cantidad necesaria y requerida bajo las condiciones de operación. La humedad de spray y el tamaño de las gotas dependen de la concentración del propelente. (Kirk R. E., 1991)

Emulsión

Las emulsiones en aerosol pueden ser de aceite en agua (como cremas para afeitar), o agua en aceite (como aromatizantes y ceras). Estos aerosoles consisten en ingredientes activos, un vehículo acuoso o no acuoso, un surfactante y un propelente; y pueden ser dispensados como un spray o una espuma. (Kirk R. E., 1991)

Dispersiones

Si se requiere liberar polvo por medio de un aerosol, el polvo es dispersado o suspendido en el propelente usando agentes dispersores (excipiente de aceite) y agentes de suspensión. El contenido de humedad debe ser debajo de 300 partes por millón, la aglomeración, sedimentación y densidad deben ser minimizadas para que un fino polvo pueda ser uniformemente dispensado sin que se atore en la válvula. El polvo debe tener un tamaño de partícula de menos de 40 μm para pasar a través de los orificios de la válvula. El grado de sedimentación puede ser sustancialmente reducido ajustando la densidad tanto del propelente como del polvo. Las técnicas incluyen el uso de una mezcla de propelentes de varias densidades y agregar polvo inerte a los ingredientes activos. El uso de agentes surfactantes y dispersores también puede servir para lubricar la válvula y evitar que ésta se tape. (Kirk R. E., 1991)

Pastas

Los aerosoles que utilizan una pasta como concentrado del producto difieren de otras formulaciones porque el producto y el propelente no tienen contacto uno con el otro. La pasta es colocada en una bolsa que se sujeta a la válvula y se ajusta al envase. El propelente se coloca entre la bolsa y la otra pared para que este presione la parte exterior de la bolsa, dispensando el contenido a través de la válvula. (Kirk R. E., 1991)

2.2. Gas licuado de petróleo

Los propelentes de interés para este estudio constan de butano y propano, provenientes del gas licuado de petróleo (GLP), razón por la cual se presentan la obtención, las propiedades, tipos de purificación, el manejo (en almacén y transporte) y aspectos de seguridad del GLP. El término gas licuado de petróleo describe una mezcla de hidrocarburos en los cuales los componentes principales son propano, butano, isobutano, propeno y butenos. Estos componentes y mezclas son gaseosos a temperatura y presión normal pero pueden ser licuados por refrigeración, compresión o una combinación de los dos procesos. (Ullmann, 1990)

Las impurezas de los propelentes a base de GLP se derivan de la obtención del GLP. El GLP es producido de dos distintas maneras. La primera es en refinerías, el proceso se inicia cuando el petróleo crudo procedente de los pozos petroleros llega a una refinación primaria, donde se obtienen diferentes cortes (destilados) entre los cuales se tienen gas húmedo, naftas o gasolinas, queroseno, gasóleos atmosféricos o diesel, y gasóleos de vacío. Estos últimos son llevados a una planta fraccionadora de craqueo catalítico (planta FCC) y, mediante un reactor primario a base de un catalizador a alta temperatura, se obtiene el GLP, gasolinas y otros productos más pesados; esta mezcla luego se separa en trenes de destilación. La segunda manera es a partir de gas natural, el cual tiene cantidades variables de propano y butano que pueden ser extraídos por procesos consistentes en la reducción de la temperatura del gas hasta que estos componentes y otros más pesados se condensen. Los procesos usan refrigeración o turboexpansores para lograr temperaturas menores de -40 °C necesarias para recuperar el propano. Subsecuentemente estos líquidos son sometidos a un proceso de purificación usando trenes de destilación para producir propano y butano líquido o directamente GLP. (Gas Licuado de Petróleo, 2009)

2.2.1. Propiedades

Las propiedades físicas de los componentes principales de GLP se enlistan en la tabla 2.3. En adición a estos componentes, otras especies pueden estar representadas en trazas. Normalmente los compuestos de azufre, agua y ocasionalmente aceites residuales y alquitrán pueden encontrarse en el GLP. Dependiendo del uso destinado del GLP, estos

contaminantes pueden reducirse a un nivel aceptable, de acuerdo con las especificaciones de GLP aplicadas en el país de uso. (Gas Licuado de Petróleo, 2009)

Tabla 2.3. Propiedades físicas de los componentes principales del GLP

<i>Nombre del compuesto</i>	Punto de ebullición a 101.3 kPa (°C)	Presión de vapor a 37.8 °C (kPa)	Densidad a presión de saturación a 15.6 °C (kg/m³)	Poder calorífico bruto a 25 °C (kJ/kg)
<i>Propano</i>	-42.1	1310	506	50014
<i>Propeno</i>	-47.7	1561	520.4	48954*
<i>n-Butano</i>	-0.5	356	583	49155
<i>Isobutano</i>	-11.8	498	561.5	49051
<i>1-Buteno</i>	-6.3	435	599.6	48092
<i>cis-2-Buteno</i>	3.7	314	625.4	47941
<i>trans-2-Buteno</i>	0.9	343	608.2	47878
<i>Isobuteno</i>	-6.9	435	600.5	47786

*Poder calorífico a 15 °C. Fuente [Ullmann's]

2.2.2. Purificación

Como se dijo en la introducción existen algunas empresas en México que se dedican a purificar los componentes principales del GLP (pentano y butano en su mayoría), para posteriormente vender los mismos como propelentes a otras empresas productoras de aerosoles. El proceso de purificación del GLP más común para estas empresas consiste en la adsorción selectiva sobre una malla de zeolita. (Ullmann, 1990)

Los contaminantes más comunes son TBA, TBHP, BTEX, agua y compuestos de azufre, incluyendo ácido sulfúrico, mercaptanos, y azufre elemental. La eliminación de estos contaminantes es necesaria para satisfacer las especificaciones de calidad aplicadas en la industria.

La primera fase de secado del GLP se alcanza normalmente separando el agua que no está disuelta en un contenedor, que separa hidrocarburos líquidos por medio de filtros. Si el GLP es butano de grado comercial, el cual es almacenado a temperatura ambiente debajo de su presión de vapor, esto es suficiente para cubrir la especificación con respecto al agua. De cualquier manera, si el butano se almacenará refrigerado a presión ambiente, se necesitará un mejor secado para remover el agua disuelta. Esto puede hacerse antes de que el butano se enfríe, de otra manera se pueden causar problemas por el agua congelada. (Ullmann, 1990)

Purificación Adsorbtiva

En la purificación adsorbtiva se utiliza una malla de zeolita contenida dentro de columnas de acero inoxidable (Figura 2.3).



Figura 2.3. Fotografías de las columnas rellenas de zeolita utilizadas para la purificación del GLP y producción de gas n-butano y n-propano limpio

La deshidratación del GLP puede efectuarse usando un adsorbente sólido como zeolitas, alúmina, gel de sílice, o cloruro de calcio. Con la excepción del cloruro de calcio, estos son procesos regenerativos que funcionan en una base cíclica. El GLP seco se vaporiza por calentamiento, posteriormente pasa por una cama de regeneración la cual contiene el adsorbente sólido con agua adsorbida, el vapor de GLP calienta la cama y de esta manera el agua se desorbe. El vapor resultante se enfría para condensar al agua y al GLP, separándolos por diferencia de puntos de ebullición; el GLP seco regresa a la cámara de regeneración. (Ullmann, 1990)

Las zeolitas pueden eliminar simultáneamente agua, ácido sulfúrico y pequeñas cantidades de mercaptanos. La absorción y regeneración ocurre de la misma manera que el secado del GLP, aunque el agua regenerada durante el enfriamiento y el gas de regeneración se contamina con azufre. El tratamiento con zeolitas se ve favorecido cuando la cantidad de contaminante que se requiere eliminar es pequeña. (Ullmann, 1990)

2.2.3. Almacenamiento y transporte

El almacenamiento del GLP puede clasificarse de la siguiente manera: almacenamiento presurizado a temperatura ambiente, almacenamiento refrigerado a presión ambiente, y almacenamiento semirefrigerado parcialmente presurizado. Asimismo, el GLP puede almacenarse tanto encima de la tierra como por debajo de ella. (Ullmann, 1990)

Almacenamiento por encima de la tierra

La presión diseñada para el almacenaje en tanques a presión es normalmente de 1724 kPa para contenedores de propano y 860 kPa para contenedores de butano. Estos valores corresponden al valor de las presiones de vapor de los dos compuestos a la máxima temperatura ambiente esperada. Para inventarios menores, los contenedores son usualmente cilindros montados verticalmente u horizontalmente con cabezas hemisféricas (Figura 2.4). Para mayores inventarios se utilizan contenedores esféricos. (Ullmann, 1990)



Figura 2.4. Fotografías de los contenedores de almacenamiento de materia prima y producto terminado

Las esferas presurizadas más grandes contienen 1500 ton; por lo tanto, para cantidades mayores, se necesitan varias esferas o un almacenamiento refrigerado. El almacenamiento refrigerado está diseñado para guardar productos de GLP a su temperatura de ebullición ($-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ para propano y $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ para butano), los tanques se encuentran aislados y tienen una presión de 110 kPa; los vapores que se liberan por la fuga de calor son comprimidos, licuados y regresados al tanque de almacenamiento. Generalmente el vapor que se libera de la ebullición es licuado por el sistema de refrigeración que se proporciona para enfriar el producto de GLP. El almacenamiento semirefrigerado puede utilizarse también; el propano se mantiene a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, en el cual su presión de vapor es de 320 kPa. (Ullmann, 1990)

Almacenamiento por debajo de la tierra

El GLP puede ser almacenado debajo de la tierra en cavernas de sal o cantera que pueden soportar las presiones de vapor a temperatura subterránea. El almacenamiento se da en zonas congeladas, la tierra que rodea la excavación se encuentra congelada y encima se construye un techo aislado. Los vapores liberados del gas almacenado (generalmente propano por su baja temperatura de ebullición) se comprimen, refrigeran y regresan a la cavidad en forma de líquido. (Ullmann, 1990)

2.2.4. Transporte

Dependiendo de la ubicación de las plantas de producción de GLP en relación al mercado, el GLP puede ser transportado por ductos, mar, carreteras y vías de tren. Tradicionalmente, ha sido trasladado en tanques presurizados instalados en camiones y trenes (Figura 2.5) (Ullmann, 1990)



Figura 2.5. Fotografías de las pipas de transporte. A la izquierda se observa la pipa de 45,000Lt de capacidad máxima y a la derecha la pipa de 17,000Lt de capacidad máxima

Los ductos se han utilizado para el transporte de grandes volúmenes por distancias pequeñas en tierra. Para transportar al consumidor, el GLP es llevado en tanques de uso personal o en vehículos con un tanque de mayor tamaño integrado, los hay de varios tamaños. La capacidad máxima del tanque de un camión se limita a 2000 m³ debido al elevado costo manufacturero. (Ullmann, 1990)

Camiones con producto semirefrigerado usualmente soportan 2500-5000 m³, los camiones con refrigeración completa tienen capacidades arriba de 100,000 m³. Mientras mayor sea la cantidad de GLP a transportar, es más económico transportarlo completamente refrigerado. (Ullmann, 1990)

2.2.5. Aspectos de seguridad

A través del proceso manufacturero de GLP, el almacenaje, el transporte y su consumo son necesarios altos estándares de seguridad porque el GLP es una sustancia peligrosa. Es inflamable y, en caso de fuga, puede liberar grandes cantidades de gas inflamable el cual puede migrar a distancias considerables de la fuente de fuga antes de ser percibido. Siendo más pesado que el aire, el GLP que se escapa se acumula en lugares bajos, incluyendo desagües y alcantarillas abiertas o cerradas. (Ullmann, 1990)

Generalmente, deben tomarse precauciones para minimizar la probabilidad de una fuga incontrolable y eliminar las fuentes de ignición. El equipo utilizado en el almacén y la planta de GLP es fabricado de acuerdo a procedimientos establecidos, los cuales especifican los materiales de construcción apropiados, el grosor requerido en las paredes, necesidades de inspección, dispositivos de protección como válvulas de escape, sistemas de riego de agua y válvulas de cierre de emergencia, etc. Las fuentes de ignición también son retiradas de las áreas como la planta o el almacén donde existe el riesgo de escape de GLP. Asimismo la electricidad estática se previene asegurándose que todo el equipo se encuentre conectado a tierra. (Ullmann, 1990)

Seguridad ocupacional

El gas licuado de petróleo es un asfixiante, causando sofoco por la exclusión de una atmósfera oxigenada. Aunque no es una sustancia tóxica, las precauciones que se requieren se centran en asegurarse que las personas no se encuentren en una atmosfera sofocante. Por ejemplo, en la planta el personal no puede entrar a un contenedor al menos que el ambiente en el mismo sea apropiado para entrar, es decir, se ha desconectado de otras emisiones de GLP y no contiene sustancias inflamables, esto se alcanza por medio de una purga con gas inerte (normalmente nitrógeno), seguido del reemplazo de gas inerte por una atmósfera respirable de oxígeno. (Ullmann, 1990)

2.3. Propiedades físicas y químicas de los reactivos utilizados

En esta sección se pretende abundar en el conocimiento de los reactivos con los que se trabajó. Las propiedades físicas mencionadas a continuación, describen el estado de la materia en el que se encontraban los reactivos al momento de su utilización. Las propiedades químicas explican el comportamiento que tienen los analitos y disolventes utilizados con algunas sustancias en las condiciones de trabajo, ello explica aspectos importantes de la discusión de la investigación, presentada en el análisis de resultados. Finalmente los aspectos de seguridad mencionan la importancia de eliminar las impurezas como BTEX, TBA y TBHP de los propelentes debido al peligro que representan para la salud.

2.3.1. Propiedades físicas

A continuación se presenta una tabla con las principales propiedades físicas de los analitos de interés, así como el grupo funcional al que pertenece cada uno de los mismos. En el anexo se revisan con más detalle las propiedades físicas de cada uno de los reactivos químicos utilizados en la investigación.

Tabla 2.4. Propiedades físicas de los compuestos de interés en ésta investigación

Nombre del compuesto	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad a 20 °C (g/mL)	Grupo funcional
<i>n-Butano</i>	-138	0	-	Alcano
<i>n-Hexano</i>	-95	69	0.659	
<i>Alcohol ter-butílico</i>	25.5	83	0.789	Alcohol
<i>Hidroperóxido de ter-butilo</i>	-8	35	0.896	Hidroperóxido
<i>Benceno</i>	5.5	80	0.879	Benceno y derivados
<i>Etilbenceno</i>	-95	136	0.867	
<i>Tolueno</i>	-95	111	0.866	
<i>m-Xileno</i>	-48	139	0.864	
<i>o-Xileno</i>	-25	144	0.88	
<i>p-Xileno</i>	13	138	0.861	

(Merck, 2001) (Morrison R. T., 2002)

2.3.2. *Propiedades químicas*

Los compuestos de interés se clasifican en grupos funcionales, mismos que se describen a continuación con el propósito de mencionar las características y el comportamiento químico que tienen los compuestos de interés en el medio de trabajo.

Alcoholes

El alcohol *ter*-butílico de fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ tiene las propiedades químicas propias de un alcohol terciario.

El grupo funcional de los alcoholes (hidroxilo) condiciona las propiedades químicas principales de estos compuestos. Los alcoholes se caracterizan por tener una gran actividad química. Los enlaces carbono-oxígeno en oxígeno y en hidrógeno C-O-H están polarizados, con la particularidad de que el extremo negativo del dipolo es el oxígeno, por ser el elemento más electronegativo. En los átomos de carbono-hidrógeno se encuentran cargas parciales positivas. (Potapov V. M., 1983)

Este carácter electrónico de grupo hidroxilo predetermina su inclinación hacia las reacciones de tipo heterolítico, en el transcurso de las cuales puede romperse el enlace C-O o el O-H. (Potapov V. M., 1983)

Los alcoholes son sustancias prácticamente neutrales, sin embargo, en determinadas reacciones revelan propiedades de ácidos y bases muy débiles o sea son anfóteros como el agua. Las propiedades ácidas de los alcoholes son menos expresadas que en el agua, aunque el enlace oxígeno-hidrógeno está polarizado. En los alcoholes terciarios las propiedades ácidas están manifestadas más débilmente, como sucede con el alcohol *ter*-butílico con respecto al alcohol metílico. (Potapov V. M., 1983)

Hidroperóxidos

Se mencionarán las propiedades principales del grupo funcional al que pertenece el hidroperóxido de *ter*-butilo o TBHP.

Los peróxidos orgánicos pueden considerarse como derivados orgánicos del peróxido de hidrógeno HO-OH, el cual tiene un hidrógeno (hidroperóxido) o ambos hidrógenos (peróxidos) sustituidos por radicales alquílicos. (Potapov V. M., 1983)

Tanto los peróxidos (ROOR) como los hidroperóxidos (ROOH) son inestables, e incluso a veces muy explosivos. Teniendo en cuenta que los derivados de oxígeno divalente tienen pares no compartidos disponibles, actuarán como bases de Lewis. (Allinger N. L., 1991)

En las reacciones del alcohol *ter*-butílico con el peróxido de hidrógeno en un medio ácido puede obtenerse el hidroperóxido de *ter*-butilo y el peróxido de *ter*-butilo. (Potapov V. M., 1983)

Los hidroperóxidos poseen propiedades ácidas más fuertes que los alcoholes. Así con las soluciones alcalinas concentradas ellos forman sales. En el medio acuoso en los hidroperóxidos se comportan como oxidantes. (Potapov V. M., 1983)

Los hidroperóxidos de los alquilos inferiores, son líquidos explosivos inestables. De esta forma, el hidroperóxido de *ter*-butilo al calentarlo hasta más de 100 °C se descompone con una explosión; al calentarlo con precaución, se forma un radical alcoxílico libre: (Potapov V. M., 1983)

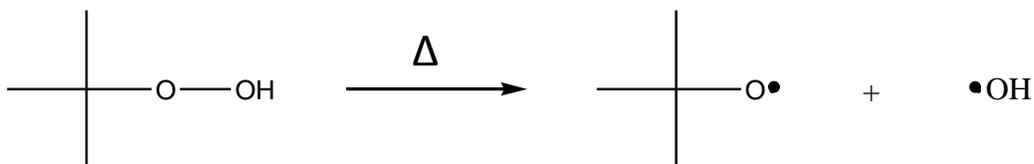


Figura 2.6. Reacción de descomposición del TBHP en radicales libres

Alcanos

Los dos alcanos de importancia para esta investigación son el n-hexano y el n-butano.

Los alcanos son poco reactivos por lo que han sido nombrados parafinas (del latín *parum affinis*, privados de afinidad). La conducta química de los hidrocarburos saturados se determina por el carácter y la estabilidad de sus enlaces en las moléculas. El enlace σ en las moléculas de los alcanos está poco polarizado a causa de la electronegatividad cercana del carbono y del hidrógeno. Por lo tanto, los hidrocarburos saturados son sustancias poco polares y difícilmente polarizables. Éstos no representan inclinaciones hacia las rupturas heterolíticas. Los ataques de los reactivos nucleofílicos y electrofílicos se dificultan, por esto los alcanos son estables ante los reactivos iónicos. Sobre ellos no actúan los ácidos y bases concentrados, los oxidantes y los metales, inclusive alcalinos, no desplazan al hidrógeno de estos compuestos. Para comenzar una reacción homolítica de sustitución del hidrógeno se necesita una considerable energía (350-400 kJ/mol) que se alcanza por

calentamiento o iluminación con luz ultravioleta. Después de comenzar la reacción radical, ella transcurre con gran velocidad por un mecanismo en cadena. (Potapov V. M., 1983)

Benceno y derivados

El benceno, tolueno, etilbenceno y los xilenos son derivados del benceno y sus propiedades químicas se describen a continuación.

El benceno y sus homólogos son líquidos incoloros con olor característico, poco solubles en agua, pero son miscibles en todas las proporciones con los disolventes orgánicos, el alcohol, el éter, acetona y los hidrocarburos líquidos. Los arenos líquidos mismos son buenos disolventes de las sustancias orgánicas. Son inflamables y arden con una llama luminosa y muy humeante. Los vapores y líquidos son tóxicos, algunas sustancias son cancerígenas, es por ello que se necesita de un especial cuidado a trabajar con éstos. (Potapov V. M., 1983)

Aunque tiene evidente composición no saturada, el benceno revela un carácter saturado. Esto se manifiesta en la inclinación hacia las reacciones de sustitución y la estabilidad hacia la acción de los oxidantes. Por el contrario, las reacciones de adición se dificultan y para su realización se necesitan condiciones especiales. Las reacciones más características para los compuestos aromáticos, son las de sustitución electrofílica aunque son conocidas también las reacciones de sustitución nucleofílica y reacciones radicales. (Potapov V. M., 1983)

2.4. Cromatografía de gases

La cromatografía es realmente una técnica de separación de los componentes de una mezcla y no una técnica analítica. Sin embargo, una vez separados todos los compuestos, resulta más fácil conectar un detector u otro equipo de análisis y realizar el análisis individual (cuantitativo y/o cualitativo) de cada uno de ellos. De hecho, casi todos los tipos de detectores y técnicas espectrométricas pueden ser utilizados en combinación con alguna de las técnicas cromatográficas. (Llamas B., 2000)

Entre todas las técnicas de separación (cromatografía, destilación, extracción con disolventes, intercambio iónico, cristalización fraccionada, precipitación selectiva), la cromatografía es la que mejor permite la separación de los componentes de una mezcla cuando sus propiedades físicas y químicas son muy similares. Siendo, en muchos casos, la única técnica que permite realizar la separación. (Llamas B., 2000)

La cromatografía de gases (GC) es una técnica muy extendida, cuyas primeras aplicaciones se remontan a principios de los años 40 y se aplicaron en el control de las fracciones ligeras de las refinerías de petróleo. Su desarrollo, que no ha parado desde entonces, se debe a su gran sensibilidad, a su polivalencia y a las posibilidades de automatización que acrecientan aún más su interés. Al requerirse que, para la separación de la columna, los compuestos deben estar en estado gaseoso, el análisis de los líquidos o sólidos implica poder transformarlos en vapor por calentamiento. Es, sin duda, el principal obstáculo antes de elegir esta técnica, puesto que limita su empleo al estudio de los compuestos moleculares termoestables y suficientemente volátiles. Las fases estacionarias comerciales son generalmente líquidos y raramente sólidos. (Rouessac F., 2003)

La cromatografía de gases surge como desarrollo lógico de la cromatografía en columna donde la fase móvil es sustituida por un gas lo que obliga a que el proceso se realice en una columna cerrada. El control de la temperatura, mediante la utilización de un horno, en el que se introduce la columna, así como el control de la velocidad del gas (presión en la cabeza de la columna) permiten actuar sobre la velocidad y eficiencia del proceso de separación. Esta técnica de separación exige que los componentes de la muestra atraviesen la columna en fase gaseosa. (Llamas B., 2000)

Desde un punto de vista funcional un equipo de cromatografía de gases está compuesto de tres módulos específicos: un inyector, una columna y un detector, reunidos en una única

instalación (Figura 2.7). La fase móvil que arrastra la muestra a través de la columna es un gas llamado gas portador. Los caudales, controlados con precisión, permiten una gran repetibilidad de los tiempos de retención. El análisis comienza en el momento en que se introduce una pequeña cantidad de muestra en forma líquida o gaseosa en el inyector que tiene la doble función de transformar a estado de vapor y de introducirlo en el seno de la corriente gaseosa en el principio de la columna. Esta última se representa como un tubo de sección delgada, enrollado sobre sí mismo en espiral, de uno o más de 100 m de longitud según los casos, y que contiene la fase estacionaria. La columna está situada en un recinto a temperatura controlada. La fase gaseosa a la salida de la columna pasa por el detector antes de salir al aire libre. (Rouessac F., 2003)

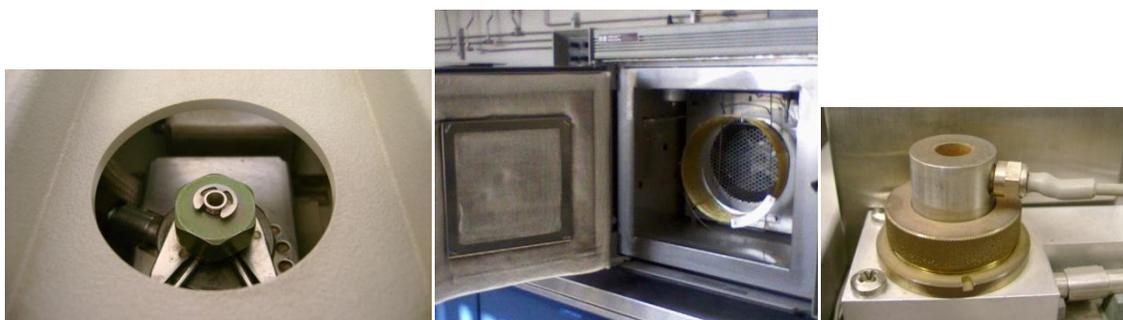


Figura 2.7. Principales partes del cromatógrafo (fotografías del cromatógrafo utilizado para la investigación). A la izquierda se observa el inyector, en la imagen de en medio el horno con la columna y a la derecha el detector FID

2.4.1. El gas portador y regulador del caudal

Como fase móvil se utiliza alguno de estos tres gases: helio, nitrógeno o hidrógeno, bien proveniente de un cilindro bajo presión u obtenido a partir de un generador, que tiene la ventaja de proporcionar un gas muy puro. Este gas portador, en particular, debe estar exento de trazas de hidrocarburos, de vapor de agua y de oxígeno, ya que se comportan como impurezas perjudiciales para las fases estacionarias y pueden reducir la sensibilidad de algunos detectores. Si el gas es de origen industrial hay que colocar un doble filtro, desecante y reductor, justo antes del cromatógrafo. La naturaleza del gas portador no modifica en forma significativa los valores de los coeficientes de distribución de los compuestos, como consecuencia de la ausencia de interacción entre gases y disoluciones, al ser la temperatura el único factor de modificación importante. Sin embargo, la viscosidad y la velocidad del gas en la columna tienen una influencia sobre la dispersión de los

compuestos en la fase estacionaria y sobre la difusión en la fase móvil, es decir, sobre el parámetro de eficiencia y sobre la sensibilidad de la detección. (Rouessac F., 2003)

La presión a la cabeza de la columna está estabilizada, bien con un sistema mecánico o bien controlada electrónicamente para que el caudal sea constante. De hecho para un análisis realizado en modo de programación de temperatura ascendente, la viscosidad de la fase estacionaria y como consecuencia la pérdida de carga, aumentan con el paso del tiempo. Es preferible que la presión se corrija para conservar una velocidad constante y óptima del gas portador. Así se obtiene un análisis más rápido y una mayor longevidad de las columnas. (Rouessac F., 2003)

2.4.2. Inyección de la muestra

La muestra se introduce en el equipo con una micro-jeringa, de la que existen numerosos modelos adaptados a los diversos inyectores y columnas, en cantidad muy pequeña y en disolución. Para las muestras gaseosas se usan válvulas rotatorias con bucles de inyección similares a las que se encuentran en cromatografía líquida (Figura 2.8). Para controlar mejor la reproducibilidad de las inyecciones (un simple cambio de operador puede conducir, en modo manual, a diferencias significativas), habitualmente se adapta un inyector automático, gracias al cual los movimientos de la jeringa se automatizan, asociado a un carrusel portamuestras. (Rouessac F., 2003)

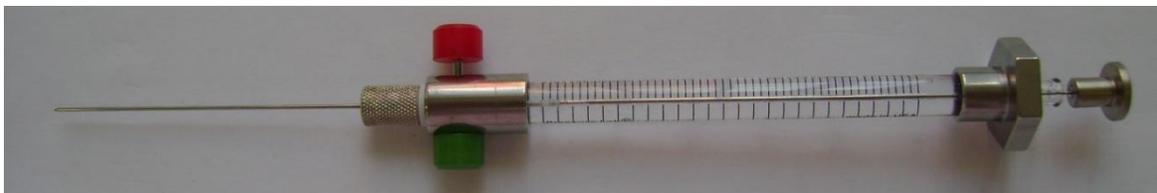


Figura 2.8. Fotografía de la jeringa utilizada para la inyección de muestras gaseosas. La válvula no permite el paso de gas cuando el cuerpo de la jeringa se desliza hacia la perilla roja. Por el contrario, si se desliza hacia la perilla verde, el gas puede entrar o salir

Inyectores

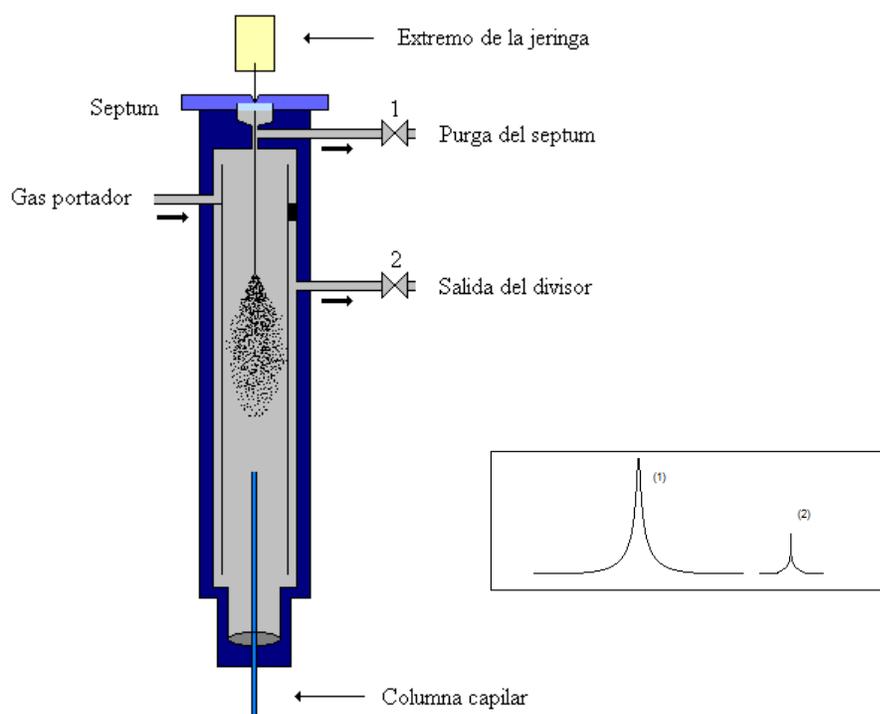
El inyector es la puerta de entrada de la muestra en el cromatógrafo. Tiene otras dos funciones: vaporizar y arrastrar a la cabeza de la columna la muestra mezclada con el gas portador. La calidad de las separaciones depende de esta fase del análisis. Las características de los inyectores, así como los modos de inyección, se diferencian según el tipo de columnas que se utilicen, existen varios tipos de inyectores como el inyector de

vaporización directa, el inyector a temperatura programable, y la inyección directa en la columna y el inyector con o sin división; a continuación se describe el inyector con el que se trabajó. (Rouessac F., 2003)

Inyector con o sin división

Para las columnas capilares, de poca capacidad de muestra, incluso los menores volúmenes que se conseguiría medir con una jeringa (0.1 μL) pueden saturar la columna. Se utilizan entonces inyectores que pueden funcionar según dos modos, con o sin división (denominados *split* o *splitless*). (Rouessac F., 2003)

Un caudal grande del gas portador llega a la cámara de vaporización, donde se mezcla con la muestra inyectada (Figura 2.9). Una válvula de fuga, normalmente ajustada entre 50 y 100 mL/min, divide este caudal en dos fracciones desiguales, la mayor es desechada de la cámara de inyección y con ella la mayor parte de la muestra introducida. (Rouessac F., 2003)



(Rouessac F., 2003)

Figura 2.9. Izquierda: Cámara de inyección con el divisor, la salida 2 regula el Split. Derecha: a la izquierda el pico 1 muestra el aspecto típico de un cromatograma obtenido en modo splitless y a la derecha el pico 2 muestra el aspecto de un cromatograma con división

La relación de división (*split-ratio*) puede variar en el intervalo de 20 a 500. Solamente la fracción más pequeña penetra en la columna. Contiene una fracción de la muestra que es igual a la relación de división. En análisis cuantitativo, el inyector con división puede conducir a errores de concentración debido a una gran discriminación entre los compuestos cuyas volatilidades son muy diferentes: la composición de la fracción que entra en la columna es diferente de la fracción eliminada, se evita este modo de inyección cuando se emplea el método de patrón externo. (Rouessac F., 2003)

Relación de división = (caudal de salida del divisor + caudal de salida de la columna)/(caudal de salida de la columna)

Este tipo de inyector puede también funcionar sin realizar la división (*splitless*). En ese modo de introducción, reservado a las muestras en disolución muy diluida, se inyecta lentamente el contenido de la microjeringa dejando la válvula 2 (Figura 2.9) en posición cerrada durante 0.5-1 min para que los compuestos vaporizadas con el disolvente se concentren en los primeros decímetros de la columna. Este modo de inyección, que requiere más experiencia, se hace a una temperatura más baja al principio para que el disolvente preceda a los compuestos en la columna. La apertura de la válvula 2 elimina del inyector el exceso de muestra. La discriminación entre los compuestos es muy débil. (Rouessac F., 2003)

2.4.3. Recinto termostatisado

El cromatógrafo incluye una cámara calentada de volumen suficiente y fácil acceso para instalar la columna, (habitualmente denominada horno), debe tener una baja inercia térmica para permitir una subida controlada y rápida de temperatura (la rampa puede ir hasta 100 °C/min) y una gran estabilidad (de 0.1 °C). Si se añade una válvula criogénica alimentada por N₂ o CO₂ líquidos, es posible también regular el recinto a baja temperatura (Figura 2.10). (Rouessac F., 2003)

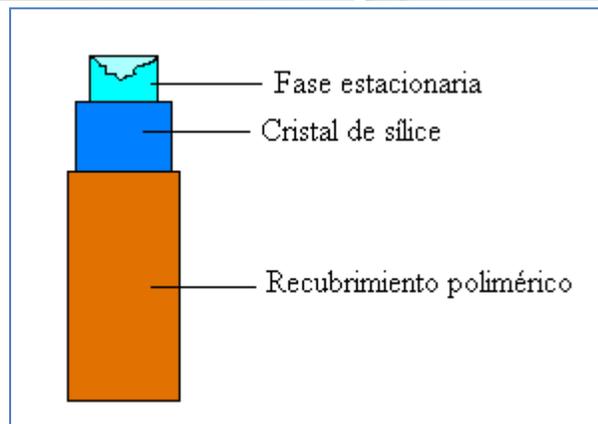
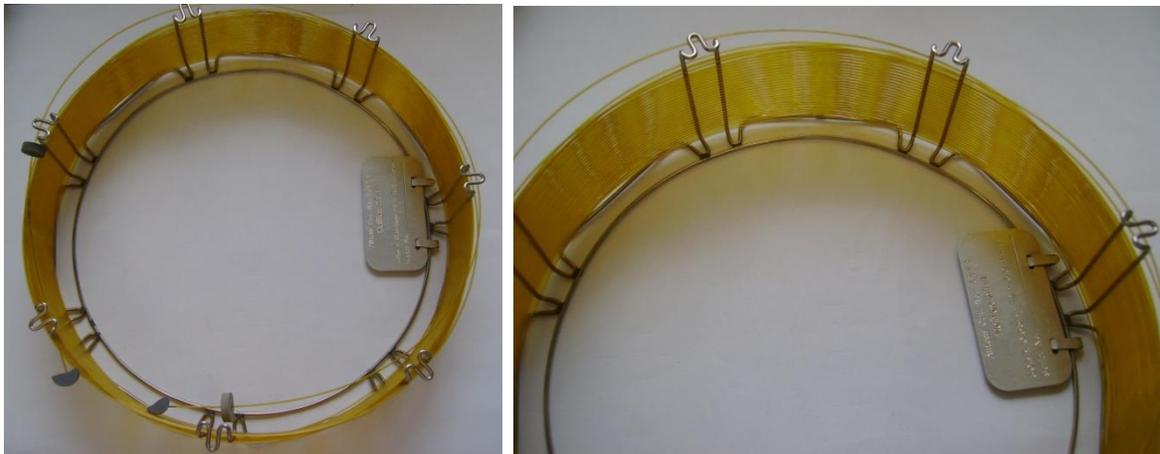


Figura 2.10. Fotografía del cromatógrafo de gases utilizado, se observa el horno abierto con la columna capilar enrollada dentro

2.4.4. Columnas

Existen dos tipos de columnas, las columnas empacadas (o columnas rellenas) y las columnas capilares (o columnas abiertas), y ambas tienen diferente eficacia. En las columnas empacadas, la fase estacionaria está inmobilizada por la impregnación o por reacción química con el soporte poroso, mientras que en las columnas capilares una fina capa de fase estacionaria es depositada o unida mediante un enlace químico en la superficie interna de la columna. Las columnas utilizadas en esta investigación son capilares, razón por la cual se describirán más a detalle a continuación. (Rouessac F., 2003)

Columnas capilares (abiertas)



(Rouessac F., 2003)

Figura 2.11. En la parte superior se observan fotografías de las columnas capilares con recubrimiento polimérico utilizadas para la investigación. En la figura de la parte inferior se observan las capas que componen una columna capilar

Son generalmente de sílice fundida muy pura de alta calidad obtenida por combustión de tetraclorosilano (SiCl_4) en una atmósfera de oxígeno. El diámetro interno del tubo que sirve

para fabricar estas columnas varía de 100 a 500 μm ($\pm 10\mu\text{m}$), su espesor es de 50 μm y su longitud de 12 a 100 m. (Rouessac F., 2003)

Estas columnas se hacen menos frágiles gracias a un revestimiento externo de un polímero térmicamente estable (poliimida $T_{\text{máx}} = 370^{\circ}\text{C}$), lo que permite enrollarlas en un soporte metálico ligero de forma circular. Algunos fabricantes proponen también columnas hechas a partir de un capilar metálico (aluminio, níquel o acero) que permiten, con ciertas fases estacionarias, temperaturas del orden de 450°C . La pared interna de la columna sufre varios tratamientos previos para acondicionarla para una buena inmovilización de la fase estacionaria. Se puede aplicar un ataque químico (HCl a 350°C), o realizar el depósito de una fina capa de aluminio o de gel de sílice para su uso como capa de fijación. (Rouessac F., 2003)

La fase estacionaria recubre la pared interna de un espesor controlado de 0.05 a 5 μm . Se puede tratar de un simple depósito o, mejor, de una unión por enlaces covalentes eventualmente seguidos de una reticulación del polímero sobre la pared interna. (Rouessac F., 2003)

2.4.5. Fases estacionarias

La técnica de impregnación para las columnas empaquetadas es muy sencilla y permite elegir numerosos compuestos orgánicos poco volátiles para su uso como fase estacionaria, pero las dificultades de la fabricación de las columnas capilares imponen una elección muy limitada. Las fases actuales corresponden a dos tipos principales de compuestos: los polisiloxanos y los polietilenglicoles, cada categoría puede ser objeto de modificaciones estructurales menores. (Rouessac F., 2003)

Todas estas fases son utilizables entre dos temperaturas, una mínima bajo las interacciones químicas ocurren demasiado lento y otra define el límite superior de utilización sin degradación, que depende de la naturaleza y del espesor de la película. (Rouessac F., 2003)

Las fases estacionarias descritas a continuación son las utilizadas en la investigación.

Polisiloxanos

También conocidos por el nombre de siliconas, se forman por repetición de una unidad básica que incluye dos cadenas una por cada átomo de silicio (Figura 2.12). Las grandes compañías mundiales comercializan una veintena de composiciones diferentes con cadenas

alquilo o arilo que además pueden incluir funciones. Los monómeros, combinados en diferentes proporciones permiten matizar las propiedades de las fases estacionarias (polaridad y campo de estabilidad, a menudo de -50 °C a 325 °C para los dimetilpolisiloxanos, según el tipo de columna). (Rouessac F., 2003)

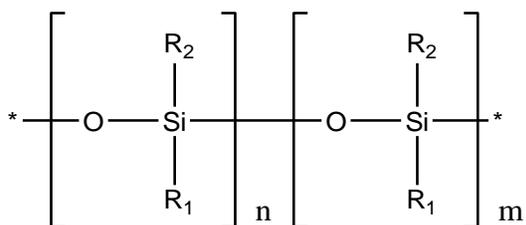


Figura 2.12. Estructura de polisiloxanos, ejemplo R_1 y $R_2 = \text{Ph}$, $m = 95\%$ y $n = 5\%$ (Rouessac F., 2003)

Columna utilizada para la investigación: DB 1: 100% dimetilpolisiloxano. Fase no polar de estabilidad térmica elevada ideal para análisis de productos petroquímicos y disolventes industriales. (Teknokroma)

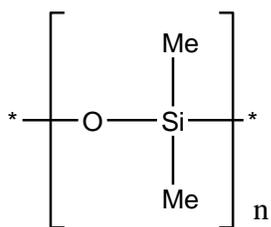


Figura 2.13. Estructura primaria del dimetilpolisiloxano (Teknokroma)

Polietilenglicoles (PEG)

Los representantes más conocidos de esta familia son los carbowax (Figura 2.14), polímeros polares ($M = 1,500 - 20,000$ para el carbowax 20M) que pueden ser utilizados en modo depositado, impregnado o enlazado ($40 < T < 240/260$ °C según el tipo de columna). (Rouessac F., 2003)

Columna utilizada para la investigación: WAX PEG: 100% polietilenglicol. Columna de polaridad alta de alto rango de temperatura y estabilidad térmica elevada, ideal para separaciones de alcoholes, aldehídos, cetonas e isómeros aromáticos (BTX). (Teknokroma)

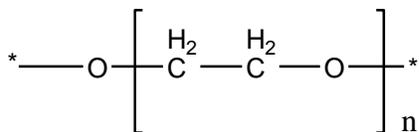


Figura 2.14. Estructura primaria del polietilenglicol (Teknokroma)

2.4.6. Principales detectores

Algunos detectores son universales, es decir, son sensibles a prácticamente todos los compuestos eluidos, y otros son mucho más sensibles a un tipo particular de moléculas. Un detector específico que sólo ve algunos tipos de productos, dará un cromatograma más sencillo. En el límite, para determinar un analito, lo ideal sería disponer de un detector que sólo vea este (específico). (Rouessac F., 2003)

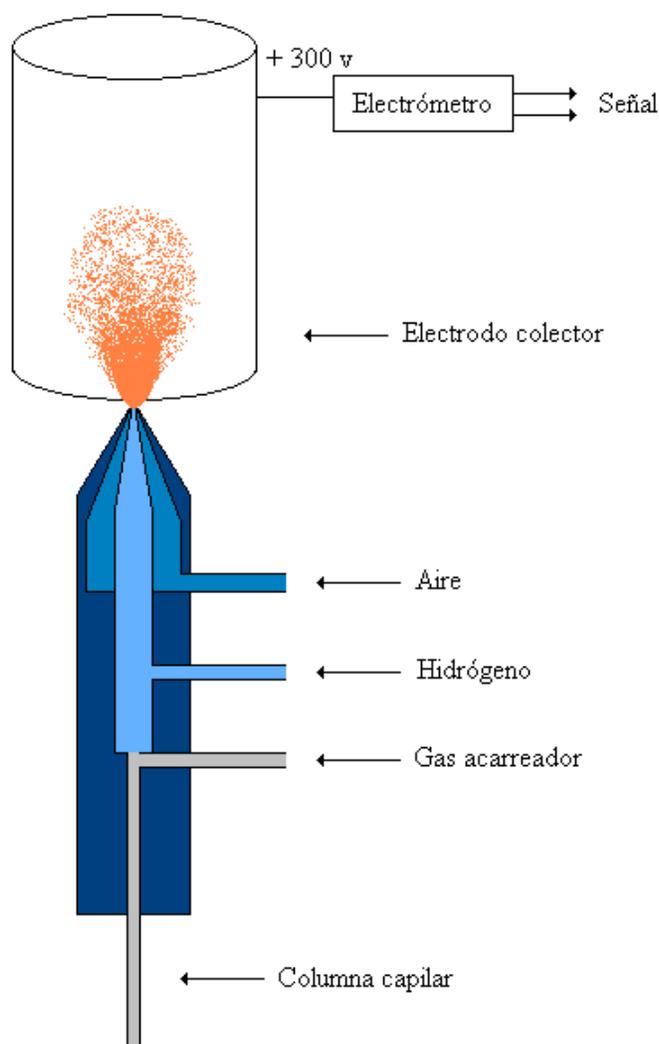
Se pueden dividir los detectores en dos grupos: los que sólo conducen a valores de tiempo de retención, y los que proporcionan, entre otras cosas, información estructural de los compuestos detectados. Todos los detectores dan una respuesta que depende de la concentración molar o másica de la disolución en el gas portador. Es posible conectar varios detectores en serie. (Rouessac F., 2003)

Dentro de los detectores más utilizados se encuentran el detector de conductividad térmica (TCD), el detector termoiónico (NPD), el detector de captura de electrones (ECD), el detector de fotoionización (PID) y el detector de ionización de llama (FID); éste último es utilizado en la investigación por lo que se describe con mayor detalle a continuación. (Rouessac F., 2003)

Detector de Ionizador de Flama (FID)

Prácticamente considerado universal para compuestos orgánicos, es el detector por excelencia de la GC actual. La corriente gaseosa que sale de la columna penetra en la llama de un pequeño quemador alimentado por la mezcla de hidrógeno y aire. Este detector destruye la muestra, cuya combustión produce iones y partículas cargadas responsables del paso de una corriente iónica extremadamente débil (10^{-12} A) entre dos electrodos (ddp de 100 a 300 V). La extremidad del quemador sirve de electrodo de polarización (masa) mientras que el segundo electrodo, de forma anular, rodea la llama. La señal está amplificada por un electrómetro de tensión medible (Figura 2.15). Para compuestos orgánicos, la intensidad de la señal es sensible al caudal másico de la muestra, sabiendo que

la presencia de ciertos heteroelementos, como los halógenos, pueden modificar notablemente la respuesta. En el área del pico refleja la masa del compuesto eluido (dm/dt integrado entre los instantes de inicio y final del pico cuya masa total es m). El FID está protegido de variaciones de caudal que pueden conducir a errores con los detectores del tipo TCD. Para compuestos orgánicos, la sensibilidad es muy elevada y se expresa en C/g de carbono elemental. El límite de detección es de 2-3 pg/s y el rango lineal alcanza 10^8 . Aunque este amplio intervalo de linealidad no debe hacernos olvidar que la resolución es siempre mejor con las disoluciones más diluidas. (Rouessac F., 2003)



(Rouessac F., 2003)

Figura 2.15. Detector FID. Los electrodos que se utilizan para estos detectores son dispositivos que permiten medir intensidades muy pequeñas, demasiado débiles para un galvanómetro.

2.5. Manejo de muestras gaseosas

El manejo de los gases licuados o comprimidos incluye el transporte (por carreteras públicas y dentro de las instalaciones de las empresas), almacenamiento, suministro, vaciado de los recipientes de gas comprimido y despliegue efectivo de los gases. (Messer Ibérica de Gases S. A.)

Antes de manejar cualquier gas se deben estudiar los datos específicos (por ejemplo si es inflamable, oxidante, tóxico, autoinflamable, corrosivo, asfixiante, etc.) sobre los respectivos gases en las correspondientes Fichas de Seguridad y Fichas de Datos Técnicos. (Messer Ibérica de Gases S. A.)

Almacenamiento

- Los recipientes de gas comprimido deberían almacenarse siempre en un lugar protegido contra accesos no autorizado y adecuadamente ventilado o preferentemente en el exterior.
- Si es inevitable su almacenaje en posición horizontal, los recipientes se deberían proteger a toda costa de rodar.
- Los recipientes de gas comprimido no deberían almacenarse cerca de sustancias inflamables (papel, madera, líquidos inflamables, etc.); en dichos casos deben mantenerse ciertas distancias de seguridad.
- Los recipientes de gas comprimido deberían protegerse de elementos naturales (lluvia, nieve, etc.). Aunque no se indica nada respecto a tomar medidas de protección contra radiación solar, sería aconsejable evitarla. Las distancias a los focos de calor deben ser suficientemente grandes para mantener la temperatura de la superficie de los recipientes de gas comprimido por debajo de 50°C.

(Messer Ibérica de Gases S. A.)

Manejo

Sólo se debe permitir manejar recipientes de gas a presión a personal adecuadamente formado. La información más destacada la proporcionan las fichas técnicas y de seguridad, especificaciones del producto y normativas aplicables. (Messer Ibérica de Gases S. A.)

En particular se deben observar los siguientes códigos de conducta:

- Obtener información sobre parámetros individuales tales como presión, máxima cantidad descargable (por ejemplo, en el caso de los gases líquidos a presión), inflamabilidad, toxicidad, límites de explosión, compatibilidad del material y posibles reacciones.
- Utilizar equipos de protección personal apropiados tales como calzado de seguridad, guantes, lentes de seguridad, bata de laboratorio, etc.
- Transportar los recipientes de gas comprimido con sus válvulas cerradas y aseguradas. Utilizar sólo vehículos apropiados para el transporte.
- Sólo se deberían suministrar a la zona operativa, las cantidades y los tipos de gas necesarios.
- Proteger los recipientes contra un calentamiento excesivo por elementos productores de altas temperaturas o llamas.
- Asegurar los recipientes de gas comprimido contra vuelcos.
- Antes de iniciar cualquier operación (por ejemplo, conexiones a recipientes de gas comprimido), comprobar las etiquetas que indican los riesgos del producto con el objeto de aclarar completamente los tipos de gases y las concentraciones de las mezclas.
- Asegurar una ventilación adecuada. En caso de gases tóxicos, podría ser necesario utilizar un sistema de extracción dependiendo de la densidad del gas (más pesado o más ligero que el aire).
- Antes de la puesta en marcha inicial y a intervalos regulares más tarde, inspeccionar todo el sistema de suministro de gas buscando cualquier fuga.
- Tras finalizar un trabajo o una actividad, cerrar siempre las válvulas de los recipientes de gas comprimido y liberar el reductor de presión para evitar subidas de presión descontroladas o descargas de gas.

(Messer Ibérica de Gases S. A.)

3. Objetivos

Objetivo general

Desarrollar un método analítico que permita la determinación a niveles de trazas de compuestos aromáticos ligeros (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos), *ter*-butil alcohol e hidroperóxido de *ter*-butilo por cromatografía de gases, en gas propelente con la finalidad de establecer la calidad del mismo.

Objetivos particulares

- Seleccionar las condiciones cromatográficas óptimas que permitan la resolución de los compuestos bajo estudio.
- A partir de estándares comerciales desarrollar una metodología que permita la cuantificación a niveles de traza de los analitos seleccionados.
- Evaluar algunos parámetros de desempeño de la metodología establecida (como linealidad del método y linealidad del sistema) para determinar la confiabilidad de la misma.
- Cuantificar los compuestos aromáticos y *ter*-butílicos (BTEX, TBA y/o TBHP) en muestras de materia prima para la fabricación de gases propelentes (GLP), así como en el producto terminado con la finalidad de acreditar la metodología analítica desarrollada.

4. Desarrollo experimental

4.1. Equipo, material y reactivos

Equipo

Tabla 4.1. Equipo utilizado en la investigación

Descripción	Marca	Especificaciones
<i>Cromatógrafo de gases</i>	HP 5890 Series II	Con detector FID e inyector split/splitless
<i>Columna</i>	J & W Scientific	Tipo DB1 30m X 0.53mm X 5 μ m
<i>Columna</i>	Valco Bond	Tipo WAX PEG 60m X 0.53mm X 1 μ m
<i>Flujómetro</i>	J & W Scientific	ADM 1000
<i>Balanza granataria</i>	Scaltec	d = 0.1g
<i>Equipo de protección</i>	-	Bata, botas de uso industrial, lentes de seguridad, guantes de piel y látex

Material

Tabla 4.2. Material utilizado en la investigación

Descripción	Especificación
Vaso de precipitados	50mL
Matraz volumétrico	50mL
Micropipeta	100 μ L
Micropipeta	1000 μ L
Pipeta de transferencia	
Fascos viales	15mL
Soporte universal con nuez y pinzas	
Jeringa para muestras líquidas a alta presión	
Etiquetas	
Cinta teflón	
Llaves	11/16" y 15mm
Balas	Contenedores de gas de un volumen aproximado de 72mL

Reactivos

Tabla 4.3. Reactivos utilizados en la investigación y el ensayo de los mismos

Reactivo	Marca	Pureza
<i>n</i> -Butano	-	Gas de referencia
<i>n</i> -Hexano	Aldrich	98.50%
<i>ter</i> -Butanol		≥99.5%
Benceno		≥99.9%
Tolueno		≥99.9%
Etilbenecno		99.80%
<i>p</i> -Xileno		≥99%
<i>m</i> -Xileno		≥99%
<i>o</i> -Xileno		98%
<i>ter</i> -Butil hidroperóxido		90%
Aire _(g) purificado		Praxair
H ₂ (g)	≥99.5%	
N ₂ (g)	≥99.5%	

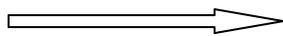
4.2. Procedimientos empleados

Preparación de soluciones disueltas en n-Hexano

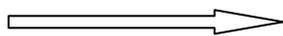
Preparación de soluciones estándar. Por separado se toman de manera exacta con una micropipeta los mililitros necesarios de estándar de alcohol *ter*-butílico, hidroperóxido de *ter*-butilo, benceno, tolueno, etilbenceno, p-xileno, m-xileno y o-xileno y se aforan a 10mL con n-hexano; la concentración de las soluciones depende del volumen de estándar tomado. En la investigación se utilizaron soluciones de 4mg/mL y de 5 a 10 ppm.

Preparación de estándares en n-butano

Se llena una bala (contenedor pequeño de metal para gases licuados con capacidad de aproximadamente 40g de butano) con butano de referencia. Se toma otra bala limpia, la cual se pesa previamente; en posición vertical, se le adicionan los mililitros necesarios de solución estándar (estándares disueltos en n-Hexano) para llegar a una concentración deseada (por ejemplo 0.05 mL), posteriormente las balas se conectan entre sí manteniendo la posición vertical de manera que el gas butano de referencia (por gravedad) pase a la bala con la solución estándar (Figura 4.1), se agita el sistema para homogenizar y se pesa la bala inferior. Por diferencia de pesos se determina la cantidad de butano de referencia y por lo tanto la concentración.



Bala que contiene gas de referencia



Bala que contiene sólo los mililitros de la solución preparada con estándares

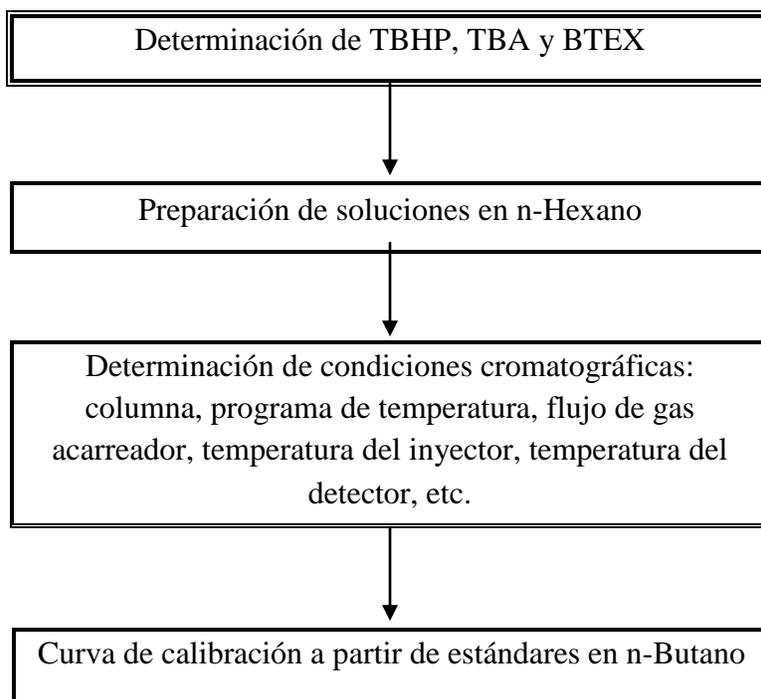
Figura 4.1. Fotografía que muestra la posición de las balas en la preparación de la curva de calibración, ambos extremos de cada bala tienen una válvula de salida del gas la cual se abre en posición vertical (como las dos del centro) y se cierra en posición horizontal (a los extremos).

El gas butano de referencia que se utilizó para la investigación es un gas que contiene en su mayoría n-butano, pero que puede contener pentano e isobutano, es adecuado para los fines de la investigación ya que no contiene compuestos aromáticos, alcoholes, peróxidos u otras moléculas polares que puedan interferir en el cromatograma.

Inyección de las muestras

Se le adiciona un septum a la bala de forma que se pueda introducir una jeringa especial para muestras líquidas a alta presión, se toman 2 μ L de los estándares y se inyectan en el cromatógrafo.

4.3. Diagrama de flujo para el trabajo realizado.



5. Resultados y análisis de resultados

5.1. Condiciones cromatográficas iniciales

Las condiciones se exponen en la tabla 5.1, el programa de temperatura es de 50° por 3min, incremento de 10°/min hasta llegar a 150° se mantiene por 2min.

Tabla 5.1. Condiciones cromatográficas iniciales de separación.

<i>Columna</i>	DB-1 dimensiones: 30m X 0.53 mm DI X 5 µm
<i>Flujo del gas portador (N₂)</i>	20.2 mL/min
<i>Temperatura de inyector</i>	150° C
<i>Inyección</i>	2 µm, Split 100:1
<i>Temperatura del inyector</i>	150°
<i>Temperatura del detector (FID)</i>	250°
<i>Programa de temperaturas</i>	50°C, 3 min; 10 °C/min; 150°C, 2 min

5.2. Selección de la Fase estacionaria

Se realiza el análisis cromatográfico de los analitos de interés inicialmente en la columna utilizada para determinación de composición principal (análisis de propano, iso-butano, n-butano y pentanos) del propelente. Según las referencias, esta columna no polar de dimetilpolisiloxano se utiliza principalmente para el análisis de productos petroquímicos y disolventes industriales, es por ello que se pensó que podía utilizarse en la investigación.

Se inyecta una muestra de TBA y TBHP disueltos en n-hexano para determinar la resolución entre dichos compuestos, los tiempos de retención se corroboran mediante la inyección de sus estándares individuales, se encuentra una buena resolución entre los compuestos TBA y TBHP de 37.86 con una desviación estándar menor a 0.02 y un coeficiente de variación menor a 0.6%.

A continuación se inyecta una solución, con estándares de TBA y TBHP, en las mismas condiciones cromatográficas en presencia de gas butano de referencia, el cromatograma se muestra en la figura 5.1.

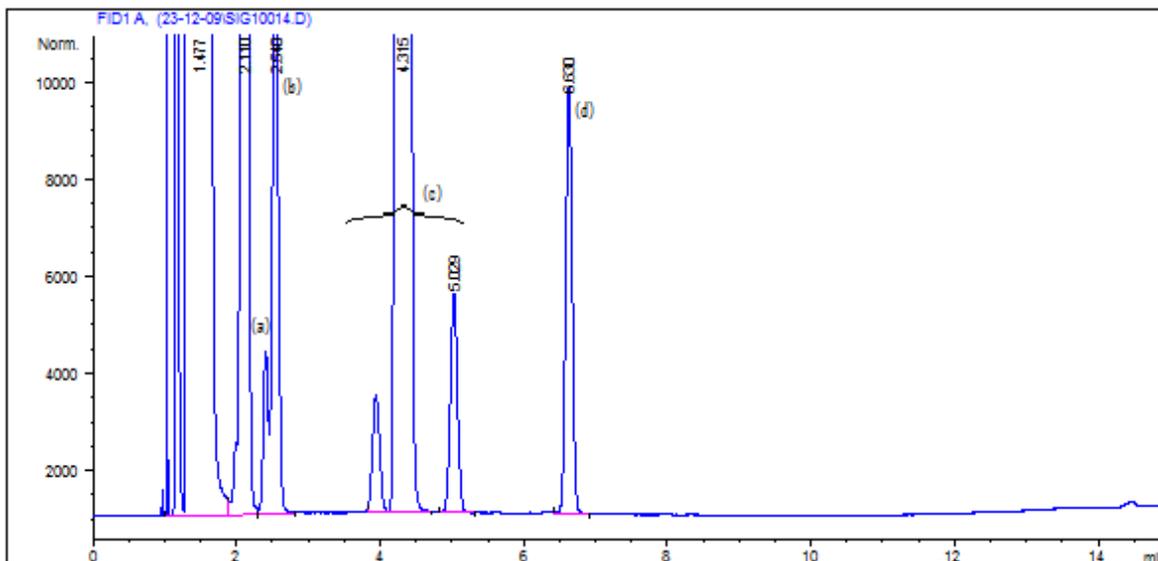


Figura 5.1. Cromatograma de una mezcla de estándares de TBA (b) y TBHP (d) disueltos en n-hexano (c) y en gas butano de referencia el cual contiene n-pentano (a).

Columna DB-1 30mX0.53mmX5 μ m, flujo acarreador (N_2) = 20 mL/min,
Horno: 50°C, 3 min; 10 °C/min; 150°C, 2 min

En la figura se observa que el pico correspondiente al alcohol *ter*-butílico (b) no está resuelto de los hidrocarburos del gas referencia, debido a que coeluye junto con el pico correspondiente al n-pentano (a), se observa la presencia de n-hexano y sus isómeros (c) debido a que es el solvente usado para la preparación de estándares, además el compuesto *ter*-butil hidroperóxido (d), el cual se encuentra separado del resto. La resolución entre n-pentano y TBA (n=5) es de 1.4 con una desviación estándar menor a 0.02 y un coeficiente de variación menor a 0.6%. Es por la resolución entre n-pentano y TBA, de un valor de 1.4, (el cual es menor a 1.5, lo que indica una co-elución de los analitos) que se concluye que la columna DB1 no es la adecuada para la investigación. De acuerdo a la referencia bibliográfica se decide cambiar la columna por otra de polaridad diferente como VB-WAX (ideal para separaciones de alcoholes, aldehídos, cetonas e isómeros aromáticos como los compuestos BTEX) de 60 m X 0.53 mm DI X 1.0 μ m, nuevamente se corroboraron de forma individual los tiempos de retención y más tarde se inyecta la mezcla de estándares de TBA, TBHP, benceno, tolueno y n-xileno disueltos en n-hexano, dando como resultado el cromatograma mostrado en la figura 5.2. Cabe mencionar que las proporciones de etilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno no son equivalentes dado que se utilizó una mezcla de xilenos la cual no especificaba la concentración de cada uno de los reactivos que la componían, sin embargo se encuentran los cuatro compuestos en solución.

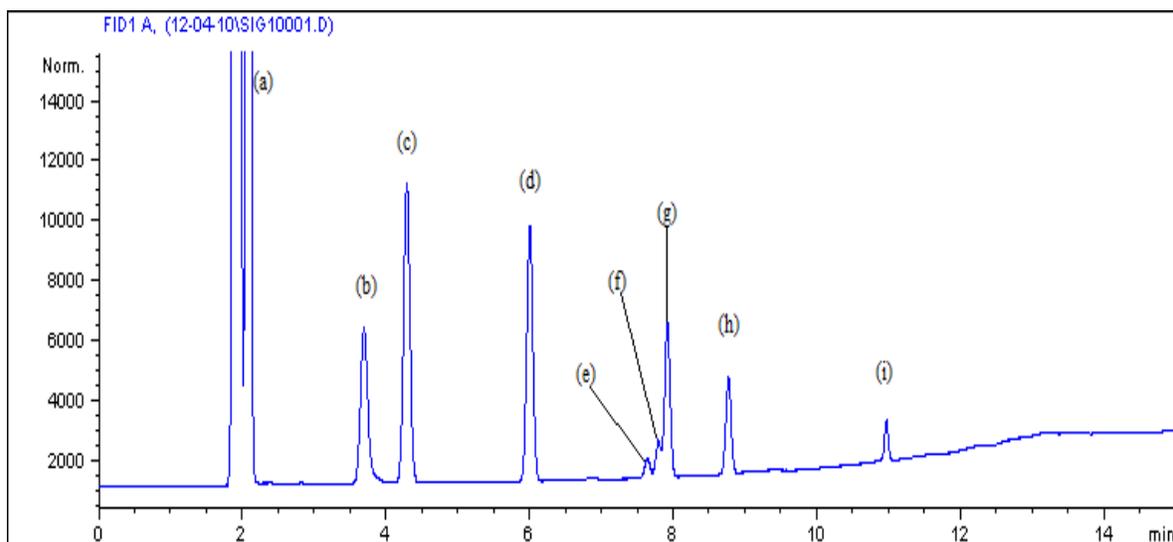


Figura 5.2. Cromatograma de la mezcla de TBA (b), benceno (c), tolueno (d), etilbenceno (e), p-xileno (f), m-xileno (g), o-xileno (h) y TBHP (i), disueltos en gas de referencia y n-hexano (a); se utilizó una columna VB-WAX de 60m X 0.53 mm DI X 1.0 μ m.

Programa: 50 ° C, 3 min; 10 °C/min; 150°C, 2 min.

De acuerdo a la figura 5.2, la columna polar seleccionada es la adecuada para la separación de los analitos debido a que los hidrocarburos ligeros (C3-C6), provenientes tanto del gas de referencia como del disolvente, no tienen afinidad por esta fase estacionaria y eluyen al principio del cromatograma. En el cromatograma se observa la separación de TBA (b), TBHP (i), benceno (c), tolueno (d) y o-xileno (h) con buena resolución, los datos obtenidos se presentan en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Resoluciones de los picos cromatográficos de TBA, TBHP, benceno y tolueno

Compuesto	Tr promedio	σ	C.V. %	Rs
<i>TBA</i>	3.686	0.003	0.071	
<i>Benceno</i>	4.284	0.004	0.094	6.62
<i>Tolueno</i>	6.010	0.004	0.072	18.98
<i>Etilbenceno</i>	7.657	0.005	0.067	20.99
<i>p-Xileno</i>	7.810	0.003	0.040	1.52
<i>m-Xileno</i>	7.937	0.003	0.0362	1.17
<i>o-Xileno</i>	8.790	0.004	0.042	10.84
<i>TBHP*</i>	11.003	-	-	32.36

n=5 ; *n=1

De la tabla anterior se muestran los tiempos de retención de los compuestos de interés (Tr), su desviación estándar (σ) y el coeficiente de variación (C. V.), observando que el CV para los tiempos de retención son menores del 2%, límite válido para este tipo de identificaciones. Adicionalmente se reportan las resoluciones (Rs) para los compuestos adyacentes siendo $R_s > 1.5$ para la separación de TBA, benceno, tolueno, o-xileno y TBHP; infiriendo que los compuestos mencionados están bien resueltos y por lo tanto la columna y condiciones seleccionadas son adecuadas para la caracterización de los mismos. En cuanto a los valores de resolución entre etilbenceno y p-xileno (1.5175) y de resolución entre p-xileno y m-xileno (1.1708) se concluye que no hay separación entre los picos y se decide mejorar la resolución de los mismos mediante el cambio de otras condiciones cromatográficas como programa de temperatura, temperatura de inyección, y flujo de N_2 .

5.3. Condiciones cromatográficas definitivas

Se realiza la separación de etilbenceno, m-xileno y p-xileno; por medio del cambio de flujo de gas acarreador y programa de temperatura. Se disminuyó significativamente el flujo del gas portador (de 20mL/min a 5mL/min) y se cambió el programa de temperatura (el incremento de temperatura cambió de 10°C/min a 5°C/min). Así mismo se determinó que las condiciones iniciales restantes eran las adecuadas.

El programa definitivo de temperatura es de 50° por 3min, incremento de 5°/min hasta llegar a 150° se mantiene por 2min y el flujo definitivo de N₂ es de 5mL/min. La figura 5.3 muestra el cromatograma obtenido y la tabla 5.3 muestra los datos calculados de la separación de la totalidad de los analitos de interés.

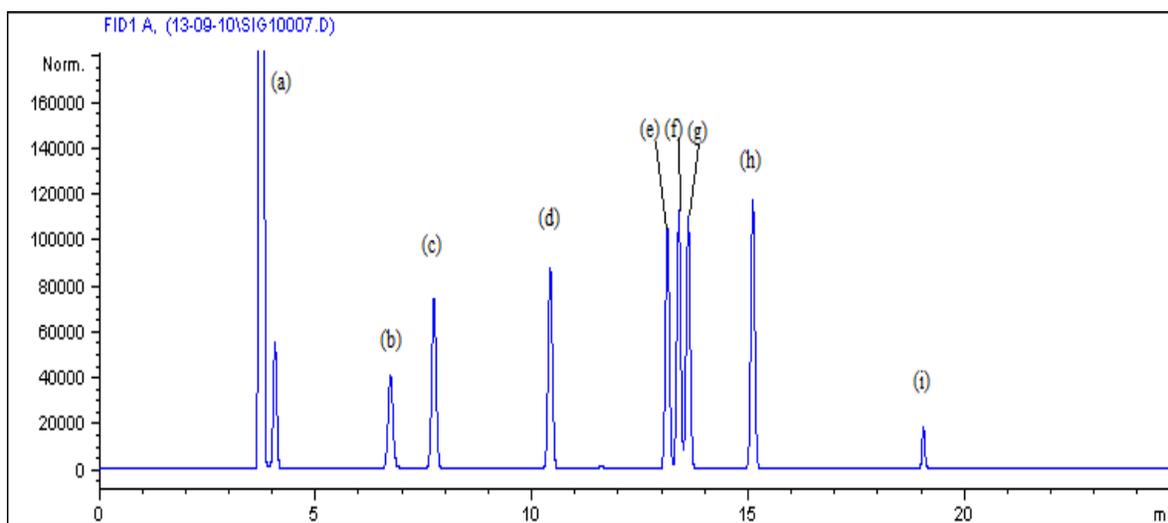


Figura 5.3. Cromatograma de la mezcla de TBA (b), benceno (c), tolueno (d), etilbenceno (e), p-xileno (f), m-xileno (g), o-xileno (h) TBHP (i), disueltos en gas de referencia y n-hexano (a); se utilizó una columna VB-WAX de 60m X 0.53 mm DI X 1.0 µm. programa: 50 ° C, 3 min; 5 °C/min; 150°C, 2 min.

A diferencia de la figura 5.2 se observa una proporción equivalente para los picos de etilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno; esto es debido a que se consiguieron los estándares de cada compuesto por separado y se agregaron en la misma proporción que los demás analitos.

Tabla 5.3. Resoluciones de los picos cromatográficos de TBA, TBHP y BTEX.

Compuesto	*Tr promedio	σ	C.V %	Rs
TBA	6.434	0.025	0.389	
Benceno	7.380	0.015	0.207	8.01
Tolueno	10.019	0.016	0.156	31.22
Etilbenceno	12.690	0.020	0.158	30.59
p-Xileno	12.945	0.019	0.150	3.06
m-Xileno	13.161	0.018	0.139	2.65
o-Xileno	14.636	0.019	0.130	17.85
TBHP				

*n=30

De igual manera, se obtienen coeficientes de variación menores al 2% en los tiempos de retención; además, para la totalidad de analitos de interés se obtienen valores de $R_s > 1.5$ entre cada pico, lo que demuestra la separación del total de los compuestos de interés, conjuntamente se concluye que la columna y las condiciones cromatográficas seleccionadas son las adecuadas para la caracterización de la totalidad de los compuestos de interés.

Para corroborar que el gas de referencia no contenga los analitos de interés, se realiza una inyección del mismo con las condiciones cromatográficas definitivas y se obtiene el siguiente cromatograma (Figura 5.4).

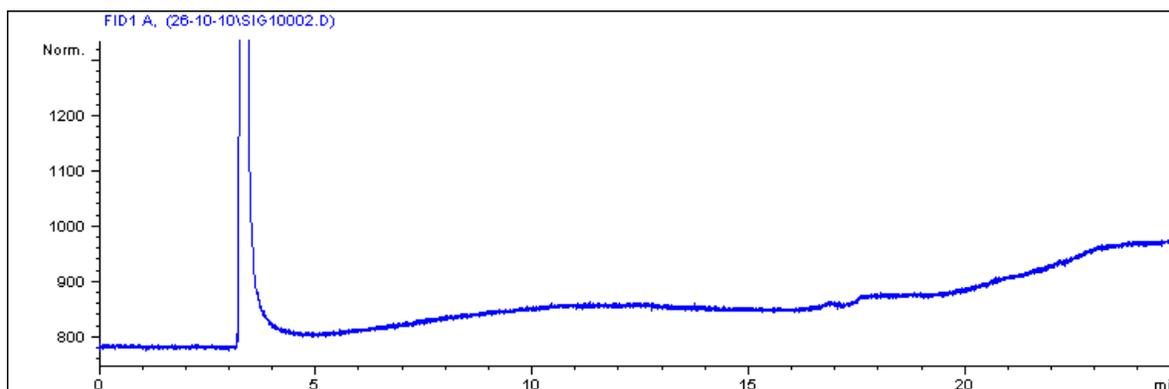


Figura 5.4. Cromatograma del gas de referencia mencionado en los procedimientos empleados. Contiene en su mayoría n-butano, puede contener isobutano y n-pentano pero no contiene otras moléculas que puedan inferir en la investigación.

La falta de picos en la zona entre los 5min y los 25min, indica la ausencia de los analitos de interés y por tanto se concluye que el gas de referencia no interfiere en los propósitos de la investigación.

5.4. Curva de calibración de los estándares en gas de referencia

Curva de calibración con Split vent de 100mL/min

Se realizó una curva de calibración de seis puntos (A-F) con cuatro repeticiones que contiene concentraciones conocidas de los compuestos TBA, TBHP, benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno; disueltos en n-hexano y en gas butano de referencia. Se inyectan 2 μ L de los sistemas A, B, C, D, E y F (contenidos en balas) en las condiciones previamente seleccionadas. En las figuras 5.5 a 5.112 se presentan las curvas de calibración para cada compuesto y en las tablas 5.4 a 5.10 se presentan los datos obtenidos.

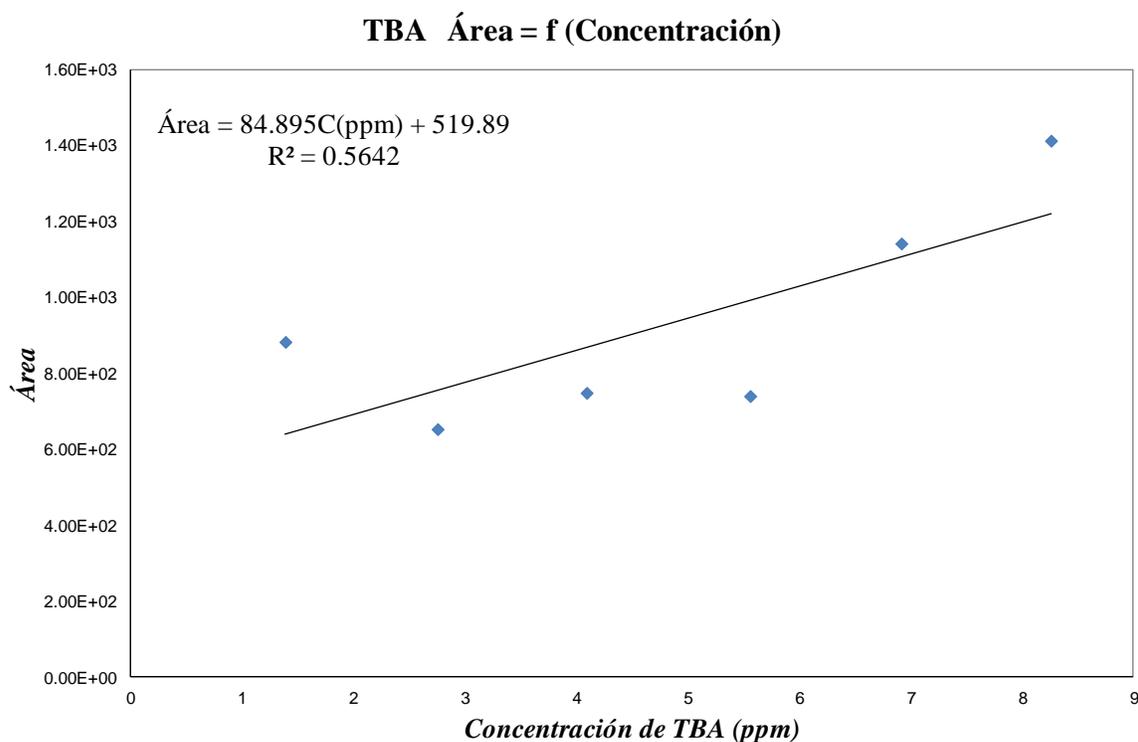


Figura 5.5. Curva de calibración obtenida para el Alcohol *ter*-butílico en gas de referencia

Tabla 5.4. Relación de área en función de la concentración para TBA

Concentración (ppm)	Área*
1.387	882.63
2.753	652.78
4.091	748.38
5.559	739.93
6.916	1141.87
8.259	1412.71

*n=4 (promedio de cuatro valores de área)

El coeficiente de correlación obtenido a partir de la regresión lineal de los datos de concentración en las balas y promedio de área de los cromatogramas para el TBA es 0.56. Siendo 0.98 el valor mínimo necesario para considerar una relación lineal entre la concentración y la propiedad del sistema, se concluye que los datos no presentan una relación lineal. En adición, se observa que los picos cromatográficos para el TBA muestran una forma no gaussiana, esta irregularidad en la forma del pico mencionado se acentúa a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento de la muestra.

Con el objetivo de determinar si la forma irregular del pico mencionado se debía a una reacción de descomposición causada por la interacción con el gas de referencia se almacenaron una solución de TBA en n-hexano y una solución de TBA en n-butano licuado (en una bala) en las mismas condiciones de estudio, después de dos semanas se inyectó una muestra de cada solución. La solución de TBA en n-hexano mantuvo la forma del pico cromatográfico durante las dos semanas y la solución de TBA en n-butano licuado presentó el mismo comportamiento no gaussiano. Se concluye que la irregularidad de los datos se debe a la inestabilidad del TBA en contacto con el gas de referencia y la bala contenedora.

Se realiza el análisis de residuales correspondiente a la curva de calibración del alcohol *ter*-butílico, mostrado en la figura 5.6, para determinar si existe un error sistemático en la curva de calibración o no.

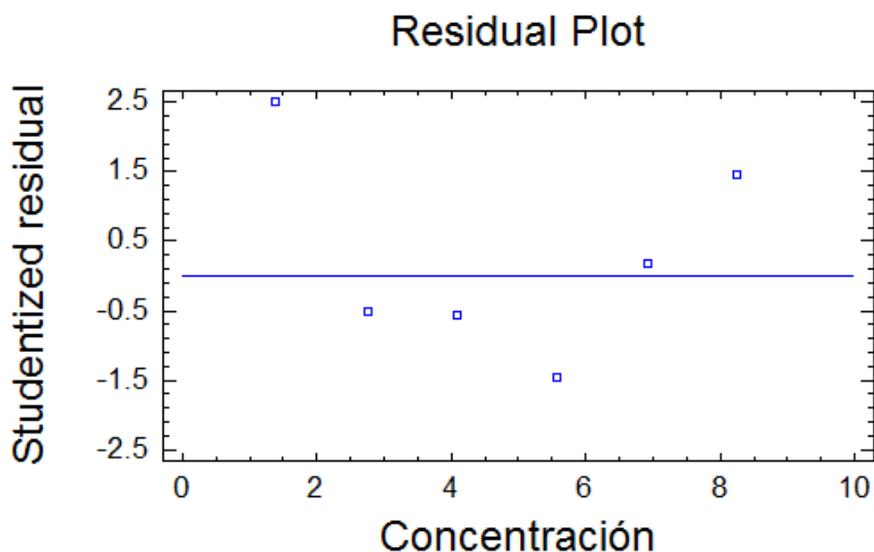


Figura 5.6. Gráfica de residuales para la curva de calibración del alcohol *ter*-butílico

Se observa que los datos presentan una homogeneidad, lo cual confirma que los mismos no presentan ninguna tendencia y por tanto ningún error sistemático.

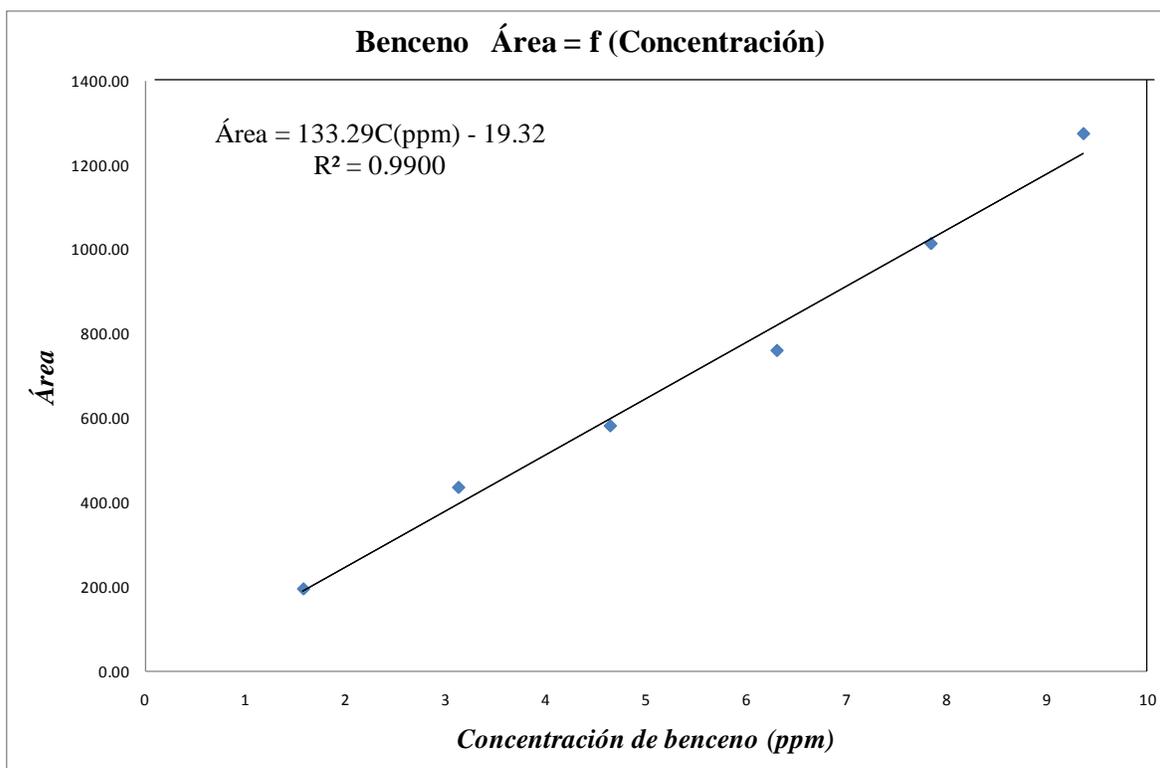


Figura 5.7. Curva de calibración obtenida para el benceno en gas de referencia

Tabla 5.5. Relación de área en función de la concentración para Benceno

Concentración (ppm)	Área*
1.572	195.33
3.121	435.75
4.636	581.61
6.301	760.18
7.839	1013.44
9.362	1273.88

*n=4

Para el benceno se encuentra un comportamiento lineal, indicado por el valor del coeficiente de correlación (R^2) mayor a 0.98. Se concluye entonces que la concentración de benceno es directamente proporcional al área del pico cromatográfico del benceno y que la ecuación resultante de la recta puede aplicarse para determinar una concentración desconocida con valores de área de pico cromatográfico.

De igual forma se observa una relación directamente proporcional (lineal) entre la concentración del analito y el área del pico cromatográfico, para tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno. Los datos y gráficas se muestran a continuación.

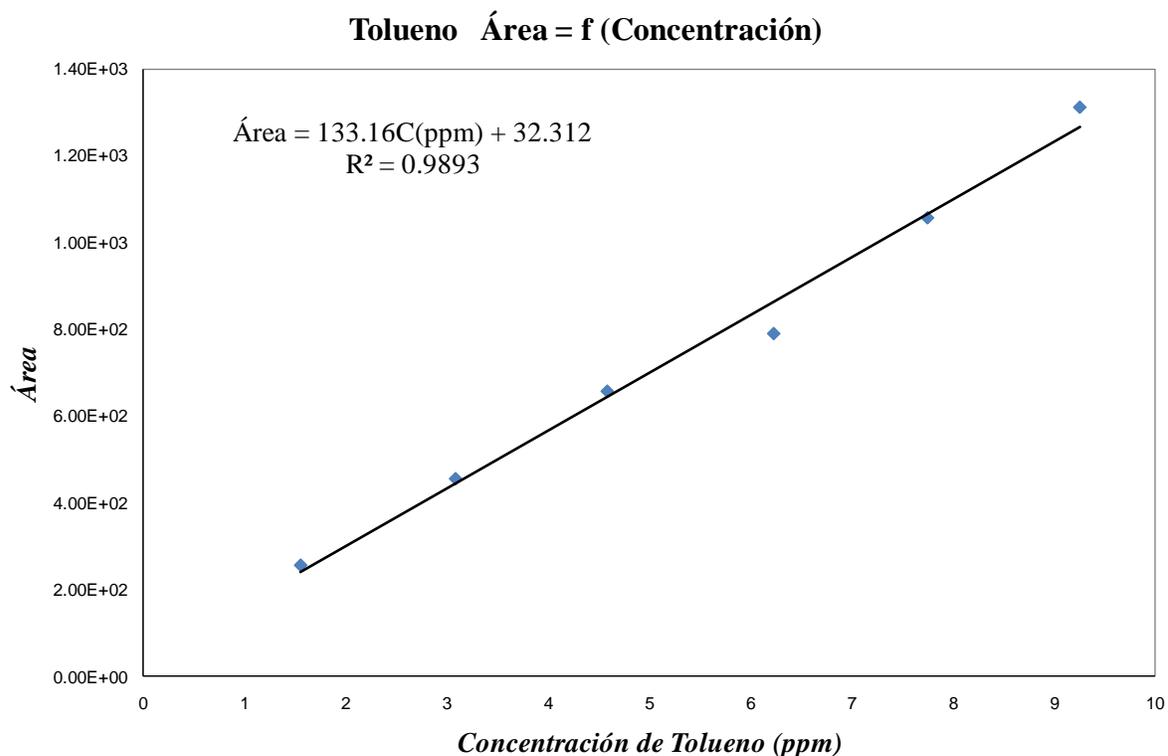


Figura 5.8. Curva de calibración obtenida para el tolueno en gas de referencia

Tabla 5.6. Relación de área en función de la concentración para Tolueno

Concentración (ppm)	Área*
1.555	254.31
3.088	453.93
4.589	655.81
6.236	788.93
7.758	1056.13
9.265	1311.37

*n=4

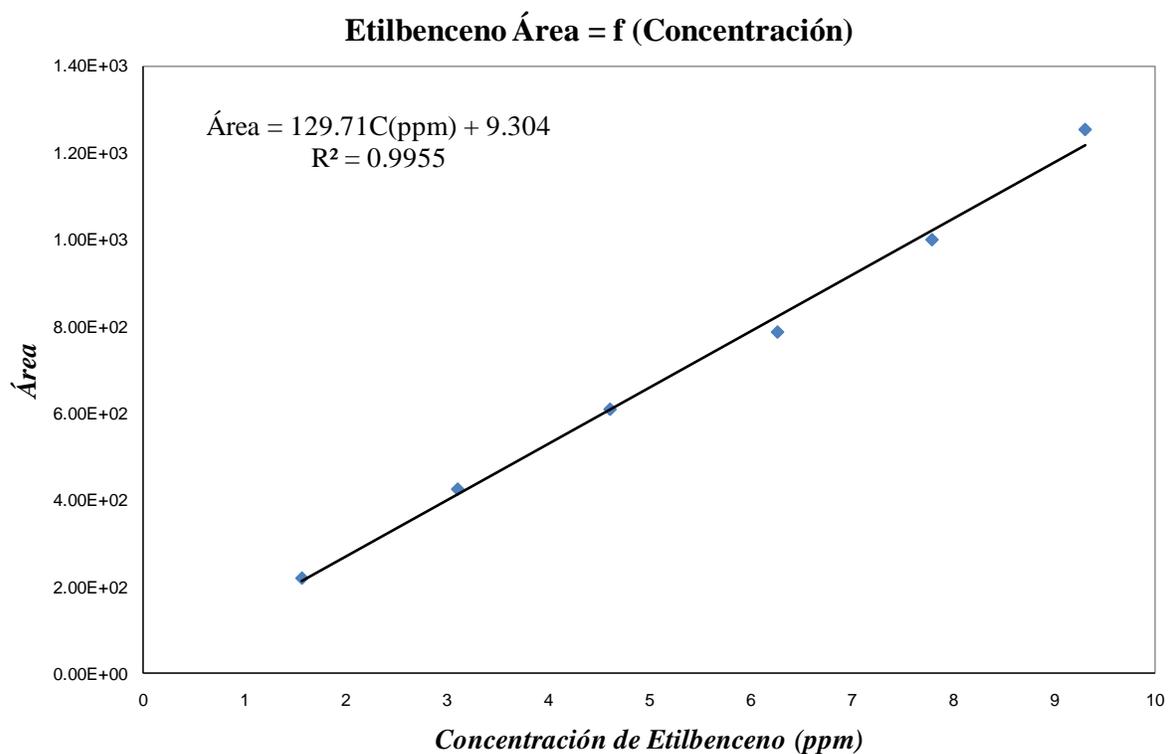


Figura 5.9. Curva de calibración obtenida para el etilbenceno en gas de referencia

Tabla 5.7. Relación de área en función de la concentración para Etilbenceno

Concentración (ppm)	Área*
1.564	219.63
3.105	424.69
4.613	608.72
6.270	786.69
7.799	999.52
9.314	1253.40

*n=4

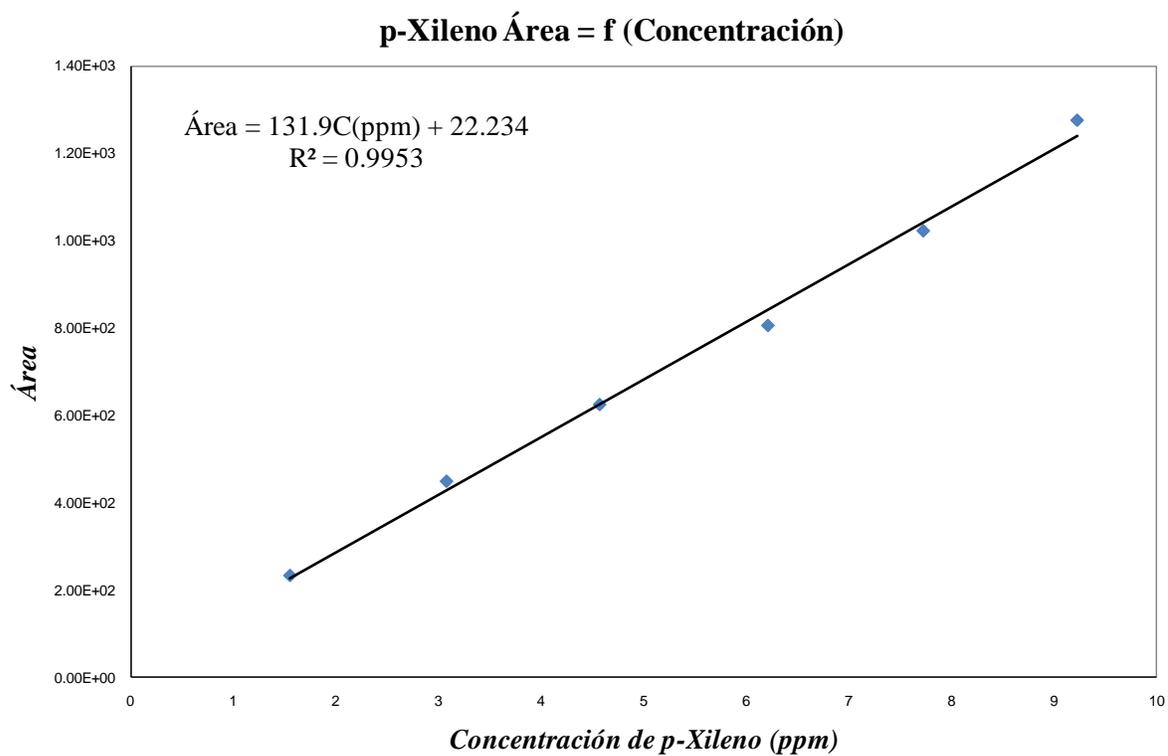


Figura 5.10. Curva de calibración obtenida para el p-xileno en gas de referencia

Tabla 5.8. Relación de área en función de la concentración para p-Xileno

Concentración (ppm)	Área*
1.550	231.03
3.077	447.28
4.571	623.15
6.213	804.63
7.729	1021.70
9.230	1275.32

*n=4

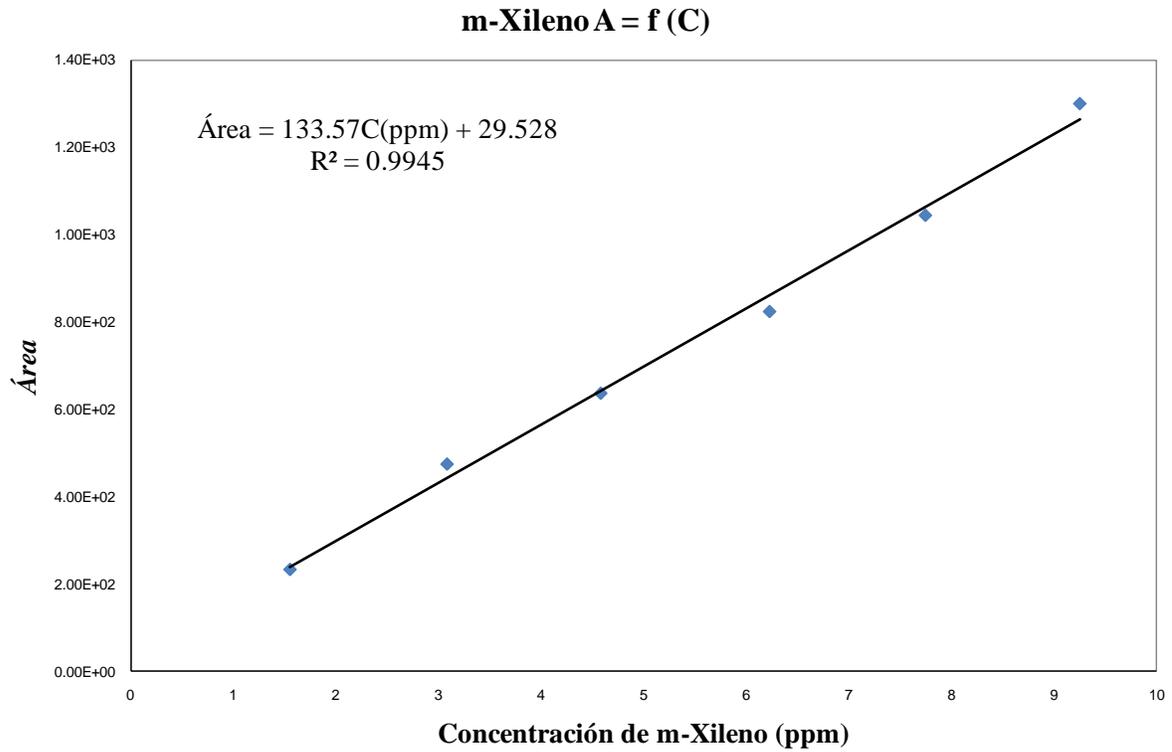


Figura 5.11. Curva de calibración obtenida para el m-xileno en gas de referencia

Tabla 5.9. Relación de área en función de la concentración para m-Xileno

Concentración (ppm)	Área*
1.553	232.66
3.084	474.15
4.582	636.36
6.228	823.68
7.747	1044.06
9.252	1299.99

*n=4

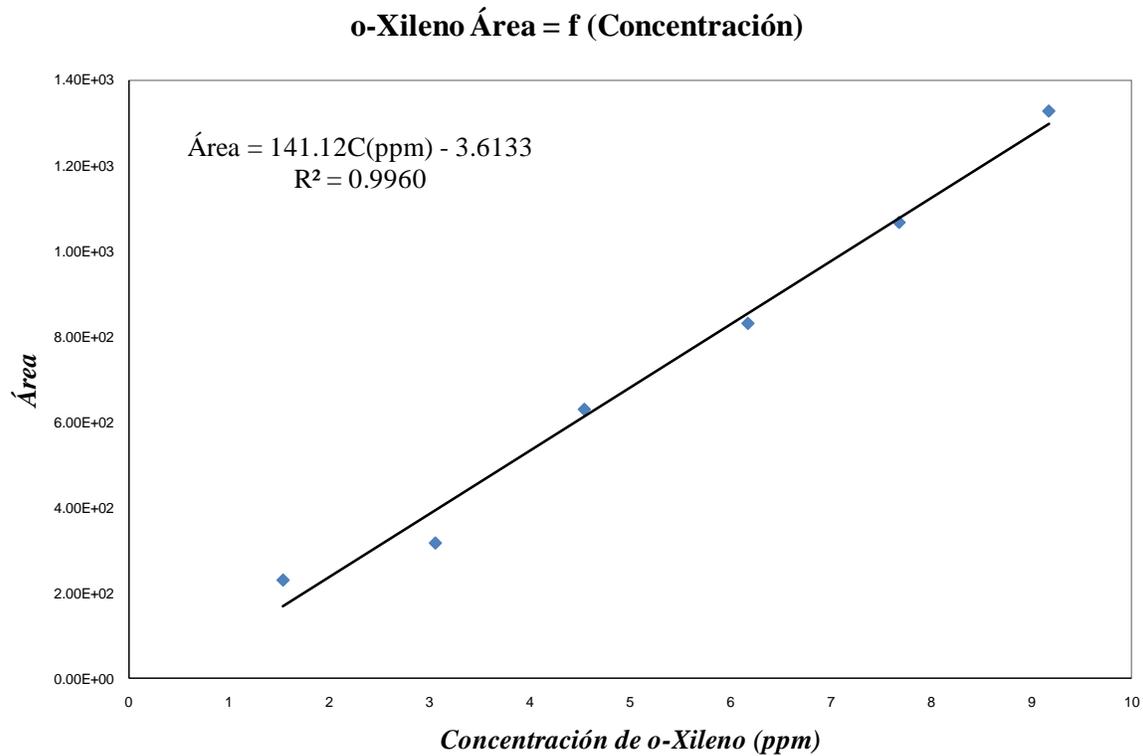


Figura 5.12. Curva de calibración obtenida para el o-xileno en gas de referencia

Tabla 5.10. Relación de área en función de la concentración para o-Xileno

Concentración (ppm)	Área*
1.541	230.44
3.060	435.39
4.546	629.79
6.178	830.86
7.686	1067.03
9.179	1327.43

*n=4

A continuación se presenta una tabla con el resumen de los coeficientes de correlación y las ecuaciones de área del pico cromatográfico en función de la concentración del analito para todos los analitos estudiados.

Tabla 5.11. Ecuaciones de área promedio en función de la concentración para los analitos de interés

Compuesto	Ecuación Área = f (Concentración)	R ²
TBA	Área = 84.895 C ppm + 519.89	0.564
Benceno	Área = 133.29 C ppm - 19.32	0.990
Tolueno	Área = 133.16 C ppm + 32.312	0.989
Etilbenceno	Área = 129.71 C ppm + 9.304	0.996
p-Xileno	Área = 131.9 C ppm + 22.234	0.995
m-Xileno	Área = 133.57 C ppm + 29.528	0.995
o-Xileno	Área = 141.12 C ppm - 3.6133	0.996
TBHP	-	-

Los datos mostrados anteriormente demuestran que las condiciones seleccionadas permiten la determinación de benceno, tolueno, etilbenceno y p-xileno, m-xileno y o-xileno en muestras a base de gas propelente utilizado en la elaboración de aerosoles de uso diario.

En cuanto el TBHP no se obtuvo información suficiente para presentar la curva de calibración puesto que el pico en la región cercana a 18.9min (correspondiente a TBHP) no se observó de manera continua para ninguna bala. Se realizaron experimentos para determinar la causa del comportamiento del TBHP y se observó lo siguiente: el TBHP disuelto solamente en n-hexano o acetona en las condiciones cromatográficas definitivas puede determinarse a bajas concentraciones (5ppm), sin embargo, al encontrarse a la misma concentración (5ppm) en el gas de referencia el pico no se observa; con esto se infiere que existe una interacción entre el TBHP y algún componente del gas de referencia, aún no se encuentra bibliografía que demuestre ésta hipótesis; se continuarán las investigaciones para determinar la razón del comportamiento del TBHP.

Los valores de b para los analitos con un comportamiento lineal son grandes en relación a otros experimentos, sin embargo esto se explica por la gran magnitud de los valores de las áreas estudiadas.

5.5. Límites de detección de los analitos

En términos generales se puede describir el límite de detección de un analito como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento y que es significativamente diferente de la señal de una muestra en blanco o señal de fondo. En la práctica, una definición que se utiliza comúnmente en la química analítica es que el límite de detección es la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco (a) más tres veces la desviación estándar del blanco ($S_{x/y}$).

$$y - a = 3s_{x/y}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

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

$$b = \left(\frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right)$$

Donde:

x_i = Valores de x para cada punto de la recta de regresión

y_i = Valores de y para cada punto de la recta de regresión

\bar{x} = Media de los valores de x (Concentración en ppm)

\bar{y} = Media de los valores de y (Área)

\hat{y}_i = Puntos sobre la recta de regresión calculada, es decir, los valores de y ajustados

n = Número de puntos en la recta

Benceno

Tabla. 5.12. Cálculo del límite de detección para benceno

Conc. ppm (x)	Área prom. (y)	$(xi - \bar{x})^2$	$(xi - \bar{x})(yi - \bar{y})$	\hat{y}	$(yi - \hat{y})^2$
1.572	195.325	15.209	2007.270	190.215	26.111
3.121	435.754	5.526	644.780	396.684	1526.463
4.636	581.612	0.699	107.337	598.622	289.324
6.301	760.177	0.687	41.579	820.553	3645.199
7.839	1013.445	5.603	718.229	1025.556	146.681
9.362	1273.876	15.133	2193.448	1228.560	2053.571
$\Sigma = 32.831$		$\Sigma = 42.858$	$\Sigma = 5712.643$	$\Sigma = 4260.190$	$\Sigma = 7687.349$
$\bar{x} = 5.472$		$\bar{y} = 710.032$			
n = 6					

$$y - a = 3s_{x/y}$$

$$b = \frac{5712.6434}{42.8581} = 133.2919$$

$$a = 710.0316 - (133.2919)5.4718 = -19.3198$$

$$S_{x/y} = \left\{ \frac{7687.3492}{4} \right\}^{1/2} = 43.8388$$

$$y = 3s_{x/y} + a = 3(43.8388) + 710.0316 = 112.1965$$

Límite de detección para x

$$x = \frac{y - a}{b} = \frac{112.1965 + 19.3198}{133.2919} = 0.9867$$

$$x = 0.9867 \text{ ppm}$$

La mínima cantidad de benceno que puede ser detectada siguiendo la metodología propuesta son 0.99ppm.

Tolueno

Tabla. 5.13. Cálculo del límite de detección para tolueno

Conc. ppm (x)	Área prom. (y)	$(xi - \bar{x})^2$	$(xi - \bar{x})(yi - \bar{y})$	\hat{y}	$(yi - \hat{y})^2$
1.555	254.311	14.901	1926.619	239.381	222.899
3.088	453.933	5.416	696.942	443.520	108.416
4.589	655.809	0.683	80.638	643.398	154.014
6.236	788.933	0.674	29.156	862.718	5444.204
7.758	1056.128	5.489	709.210	1065.393	85.831
9.265	1311.367	14.821	2148.027	1266.070	2051.818
$\Sigma = 32.491$	$\Sigma = 4520.481$	$\Sigma = 41.983$	$\Sigma = 5590.592$	$\Sigma = 4520.481$	$\Sigma = 8067.182$
$\bar{x} = 5.415$	$\bar{y} = 753.414$				
n = 6					

$$y - a = 3s_{x/y}$$

$$b = \frac{5590.5925}{41.9830} = 133.1633$$

$$a = 753.4135 - (133.1633)5.4152 = 32.3122$$

$$S_{x/y} = \left\{ \frac{8067.1819}{4} \right\}^{1/2} = 44.9087$$

$$y = 3s_{x/y} + a = 3(44.9087) + 32.3122 = 167.0385$$

Límite de detección para x

$$x = \frac{y - a}{b} = \frac{167.0385 - 32.3122}{133.1633} = 1.0117$$

$$x = 1.0117 \text{ ppm}$$

La mínima cantidad de tolueno que puede ser detectada siguiendo la metodología propuesta son 1.01 ppm.

Etilbenceno

Tabla 5.14. Cálculo del límite de detección para etilbenceno

Conc. ppm (x)	Área prom. (y)	$(xi - \bar{x})^2$	$(xi - \bar{x})(yi - \bar{y})$	\hat{y}	$(yi - \hat{y})^2$	
1.564	219.633	15.056	1923.822	212.163	55.793	
3.105	424.689	5.472	680.120	412.039	160.006	
4.613	608.721	0.691	88.703	607.635	1.179	
6.270	786.691	0.682	58.840	822.557	1286.371	
7.799	999.519	5.545	668.955	1020.876	456.127	
9.314	1253.399	14.976	2081.804	1217.380	1297.341	
$\Sigma = 32.665$		$\Sigma = 4292.651$	$\Sigma = 42.421$	$\Sigma = 5502.244$	$\Sigma = 4292.651$	$\Sigma = 3256.817$
$\bar{x} = 5.444$		$\bar{y} = 715.442$				
n = 6						

$$y - a = 3s_{x/y}$$

$$b = \frac{5502.2436}{42.4211} = 129.7054$$

$$a = 715.4418 - (129.7054)5.4442 = 9.3040$$

$$S_{x/y} = \left\{ \frac{3256.8172}{4} \right\}^{1/2} = 28.5343$$

$$y = 3s_{x/y} + a = 3(28.5343) + 9.3040 = 94.9068$$

Límite de detección para x

$$x = \frac{y - a}{b} = \frac{94.9068 - 9.304}{129.7054} = 0.6600$$

$$x = 0.6600 \text{ ppm}$$

La mínima cantidad de etilbenceno que puede ser detectada siguiendo la metodología propuesta son 0.66ppm.

p-Xileno

Tabla 5.15. Cálculo del límite de detección para p-xileno

Conc. ppm (x)	Área prom. (y)	$(xi - \bar{x})^2$	$(xi - \bar{x})(yi - \bar{y})$	\hat{y}	$(yi - \hat{y})^2$	
1.550	231.033	14.784	1933.344	226.684	18.913	
3.077	447.282	5.373	664.273	428.101	367.908	
4.571	623.147	0.679	91.222	625.165	4.073	
6.213	804.634	0.669	57.899	841.751	1377.604	
7.729	1021.705	5.448	671.845	1041.716	400.460	
9.230	1275.320	14.707	2076.523	1239.704	1268.503	
$\Sigma = 32.370$		$\Sigma = 4403.121$	$\Sigma = 41.660$	$\Sigma = 5495.107$	$\Sigma = 4403.121$	$\Sigma = 3437.461$
$\bar{x} = 5.395$		$\bar{y} = 733.853$				
$n = 6$						

$$y - a = 3s_{x/y}$$

$$b = \frac{5495.1072}{41.66} = 131.9036$$

$$a = 733.8534 - (131.9036)5.395 = 22.2336$$

$$S_{x/y} = \left\{ \frac{3437.4614}{4} \right\}^{1/2} = 29.3149$$

$$y = 3s_{x/y} + a = 3(29.3149) + 22.2336 = 110.1784$$

Límite de detección para x

$$x = \frac{y - a}{b} = \frac{110.1784 - 22.2336}{131.9036} = 0.6667$$

$$x = 0.6667 \text{ ppm}$$

La mínima cantidad de p-xileno que puede ser detectada siguiendo la metodología propuesta son 0.67ppm.

m-Xileno

Tabla 5.16. Cálculo del límite de detección para m-xileno

Conc. ppm (x)	Área prom. (y)	$(xi - \bar{x})^2$	$(xi - \bar{x})(yi - \bar{y})$	\hat{y}	$(yi - \hat{y})^2$	
1.553	232.659	14.858	2001.176	236.958	18.480	
3.084	474.150	5.399	645.203	441.449	1069.307	
4.582	636.364	0.682	95.3248	641.533	26.726	
6.228	823.676	0.673	58.950	861.385	1421.986	
7.747	1044.060	5.472	683.657	1064.274	408.628	
9.252	1299.985	14.779	2107.347	1265.293	1203.543	
$\Sigma = 32.446$		$\Sigma = 4510.894$	$\Sigma = 41.864$	$\Sigma = 5591.658$	$\Sigma = 4510.894$	$\Sigma = 4148.670$
$\bar{x} = 5.408$		$\bar{y} = 751.826$				
n = 6						

$$y - a = 3s_{x/y}$$

$$b = \frac{5591.6577}{41.8639} = 133.5674$$

$$a = 751.8157 - (133.5674)5.4077 = 29.5276$$

$$S_{x/y} = \left\{ \frac{4148.6702}{4} \right\}^{1/2} = 32.2051$$

$$y = 3s_{x/y} + a = 3(32.2051) + 29.5276 = 126.1428$$

Límite de detección para x

$$x = \frac{y - a}{b} = \frac{126.1428 - 29.5276}{133.5674} = 0.7233$$

$$x = 0.7233\text{ppm}$$

La mínima cantidad de m-xileno que puede ser detectada siguiendo la metodología propuesta son 0.72ppm.

o-Xileno

Tabla 5.17. Cálculo del límite de detección para o-xileno

Conc. ppm (x)	Área prom. (y)	$(xi - \bar{x})^2$	$(xi - \bar{x})(yi - \bar{y})$	\hat{y}	$(yi - \hat{y})^2$	
1.541	230.443	14.623	2000.136	213.851	275.280	
3.060	435.390	5.313	733.222	428.211	51.540	
4.546	629.790	0.671	101.311	637.914	66.007	
6.178	830.860	0.661	62.901	868.221	1395.834	
7.686	1067.033	5.387	727.732	1081.028	195.867	
9.179	1327.429	14.547	2189.001	1291.719	1275.195	
$\Sigma = 32.190$		$\Sigma = 4520.946$	$\Sigma = 41.201$	$\Sigma = 5814.302$	$\Sigma = 4520.946$	$\Sigma = 3259.722$
$\bar{x} = 5.365$		$\bar{y} = 753.491$				
$n = 6$						

$$y - a = 3s_{x/y}$$

$$b = \frac{5814.3023}{41.2014} = 141.1192$$

$$a = 753.4909 - (141.1192)5.365 = -3.6133$$

$$S_{x/y} = \left\{ \frac{3259.7217}{4} \right\}^{1/2} = 28.5470$$

$$y = 3s_{x/y} + a = 3(28.5470) - 3.6133 = 82.0276$$

Límite de detección para x

$$x = \frac{y - a}{b} = \frac{82.0276 + 3.6133}{141.1192} = 0.6069$$

$$x = 0.6069 \text{ ppm}$$

La mínima cantidad de o-xileno que puede ser detectada siguiendo la metodología propuesta son 0.61 ppm.

A continuación se presenta una tabla con el resumen de los datos expedidos por el estudio del límite de detección:

Tabla 5.18. Límites de detección para los analitos de interés

Compuesto	$y-a = 3Sx/y$	y (Área)	x (Conc. ppm)
<i>Benceno</i>	$112.1965 + 19.3198 = 3(43.8388)$	112.20	0.99
<i>Tolueno</i>	$167.0385 - 32.3122 = 3(44.9087)$	167.04	1.01
<i>Etilbenceno</i>	$94.9068 + 9.3040 = 3(28.5343)$	94.91	0.66
<i>p-Xileno</i>	$110.1784 + 22.2336 = 3(29.3149)$	110.18	0.67
<i>m-Xileno</i>	$126.1428 + 29.5276 = 3(32.2051)$	126.14	0.72
<i>o-Xileno</i>	$82.0276 - 3.6133 = 3(28.5470)$	82.03	0.61

Los límites de detección menores a 1.5 ppm para los compuestos BTEX indican la determinación de los mismos a nivel de trazas en muestras de gas propelente utilizado para aerosoles de uso cotidiano. El límite de detección de los compuestos BTEX puede mejorarse, y de esta manera disminuir la concentración de detección, con una inyección *splitless*, sin embargo se observa una mayor variabilidad entre las áreas de los picos cromatográficos con éste tipo de inyección.

Para el TBA no se determina el límite de detección, puesto que no se puede probar la relación lineal entre el área del pico cromatográfico y la concentración del analito hasta realizar más pruebas de estabilidad analítica de la muestra y realizar una nueva curva de calibración.

Para el TBHP no se obtuvieron datos suficientes que permitieran la realización del estudio del límite de detección por las razones mencionadas en la curva de calibración de los estándares en gas de referencia (ver tabla 5.11).

5.6. Linealidad del sistema

Se inyectaron 3 veces 2 μ L de cada sistema (A-F) y se obtuvieron los resultados mostrados en las tablas 5.19 a 5.26 y en las gráficas 5.13 a 5.18.

Para determinar la linealidad del sistema se tomará en cuenta un criterio de aceptación diferente del recomendado ($r^2 \geq 0.98$), estableciendo una aceptación de la linealidad del sistema para un valor del coeficiente de correlación $r^2 \geq 0.95$; esto se lleva a cabo por la inyección en el cromatógrafo, misma que se realiza personalmente y no con un automuestrador por lo cual se presentan grandes diferencias en las áreas del pico cromatográfico de una inyección a otra. Hasta el momento no se ha utilizado un estándar interno para solucionar este problema debido a la dificultad que presenta el manejo de la muestra, que se encuentra en estado gaseoso y contenida en balas que no tienen un volumen específico.

Tabla 5.19. Datos de área originales para la determinación de linealidad del sistema

Nivel	TBA	B	T	E	p-X	m-X	o-X
A	1061.99	185.77	267.21	233.57	254.82	238.14	212.49
	929.47	195.47	272.00	226.78	245.87	254.95	245.57
	801.43	204.73	223.73	201.03	206.40	203.96	199.98
X	930.96	195.33	254.31	220.46	235.70	232.35	219.35
C. V.	14.00	4.85	10.46	7.79	10.93	11.18	10.74
B	944.06	428.35	478.08	445.79	460.76	471.69	459.46
	419.09	150.47	187.72	180.77	188.74	195.23	173.74
	664.34	443.16	429.78	403.59	433.81	476.61	411.32
X	675.83	340.66	365.19	343.38	361.10	381.18	348.17
C. V.	38.87	48.40	42.60	41.47	41.51	42.25	43.93
C	669.10	509.42	547.80	523.16	542.23	534.67	525.08
	667.28	514.16	566.18	544.01	568.30	593.71	587.75
	738.23	602.80	678.39	666.94	677.73	681.21	684.01
X	691.54	542.13	597.46	578.03	596.08	603.20	598.95
C. V.	5.85	9.70	11.83	13.44	12.06	12.22	13.37
D	1127.15	815.96	805.01	760.79	779.06	810.55	795.44
	1130.09	779.89	790.67	753.38	766.82	795.81	811.63
	1269.82	684.68	771.12	771.68	798.90	794.67	830.68
X	1175.69	760.18	788.93	761.95	781.59	800.34	812.58
C. V.	6.94	8.92	2.16	1.21	2.07	1.11	2.17
E	1132.81	1040.13	1093.65	1044.65	1061.25	1073.05	1104.03
	1096.22	1098.51	1178.85	1102.42	1120.98	1135.96	1188.73
	989.93	934.93	978.67	940.95	978.76	1029.03	1006.22
X	1072.99	1024.52	1083.73	1029.34	1053.66	1079.35	1099.66
C. V.	6.92	8.09	9.27	7.95	6.78	4.98	8.31

En el caso del TBA no se determina la linealidad del sistema por la falta de linealidad de los datos de la curva de calibración. Sin embargo se presenta la tabla con los coeficientes de variación de los datos con el único fin de demostrar la gran variabilidad de los mismos (expresada por el coeficiente de variación de 53.84%), los datos no son homogéneos por la forma irregular no gaussiana encontrada en los picos cromatográficos para el TBA que se menciona con anterioridad.

Conjuntamente se observa una irregularidad en la segunda inyección de la bala B por lo que se realiza un diagrama de caja con bigotes para determinar si los datos correspondientes a las tres inyecciones del nivel B son normales o si por el contrario alguno de estos datos es atípico, para ello se realiza la representación gráfica de los descriptores no paramétricos de la tendencia central y la dispersión. Dicha prueba no se realiza para el alcohol terbutílico por el comportamiento ya mencionado.

Tabla 5.20. Datos irregulares de áreas del nivel B ordenados de menor a mayor

Enumeración	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	p-Xileno	m-Xileno	o-Xileno
X_1	150.47	187.72	180.77	188.74	195.23	173.74
X_2	428.35	429.78	403.59	433.81	471.69	411.32
X_3	443.16	478.08	445.79	460.76	476.61	459.46

$$X_{ci} \text{ (Cuadril inferior)} = (X_1 + X_2)/2$$

Lado inferior de la caja

$$X_{cs} \text{ (Cuadril superior)} = (X_2 + X_3)/2$$

Lado superior de la caja

$$\hat{X} \text{ (Mediana)} = X_2$$

Línea divisora de la caja

$$IC \text{ (Intervalo cuatrílico)} = X_{cs} - X_{ci}$$

$$X_{ci} - 1.5(IC)$$

Bigote inferior (Línea fuera de la caja)

$$X_{ci} + 1.5(IC)$$

Bigote superior (Línea fuera de la caja)

Los datos que queden dentro de los límites de los bigotes serán considerados como normales. Los valores extremos que queden más allá de los bigotes se consideran como anómalos o atípicos.

Tabla 5.21. Descriptores de tendencia central para benceno, tolueno y etilbenceno

Descriptor	Benceno		Tolueno		Etilbenceno	
X_1	3.121	150.47	3.088	187.72	3.105	180.77
X_2 (Mediana)	3.121	428.35	3.088	429.78	3.105	403.59
X_3	3.121	443.16	3.088	478.08	3.105	445.79
X_{ci} (Caja)	3.121	289.41	3.088	308.75	3.105	292.18
X_{cs} (Caja)	3.121	435.75	3.088	453.93	3.105	424.69
IC	3.121	146.34	3.088	145.18	3.105	132.51
$X_{ci}-1.5IC$ (Bigote)	3.121	508.93	3.088	526.52	3.105	490.94
$X_{cs}+1.5IC$ (Bigote)	3.121	216.24	3.088	236.16	3.105	225.92

Tabla 5.22. Descriptores de tendencia central para o-xileno, p-xileno, m-xileno

Descriptor	p-Xileno		m-Xileno		o-Xileno	
X_1	3.08	188.74	3.08	195.23	3.06	173.74
X_2 (Mediana)	3.08	433.81	3.08	471.69	3.06	411.32
X_3	3.08	460.76	3.08	476.61	3.06	459.46
X_{ci} (Caja)	3.08	311.27	3.08	333.46	3.06	292.53
X_{cs} (Caja)	3.08	447.28	3.08	474.15	3.06	435.39
IC	3.08	136.01	3.08	140.69	3.06	142.86
$X_{ci}-1.5IC$ (Bigote)	3.08	515.29	3.08	544.50	3.06	506.82
$X_{cs}+1.5IC$ (Bigote)	3.08	243.27	3.08	263.11	3.06	221.10

Prueba Q

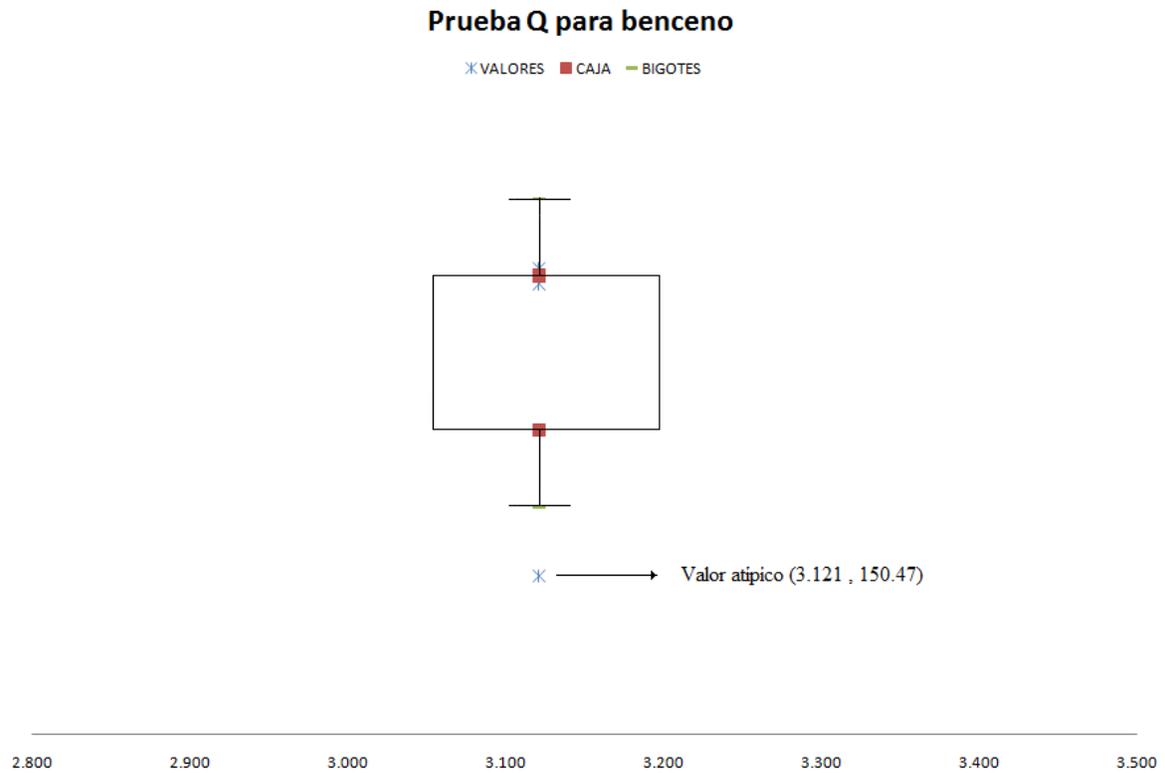


Figura 5.13. Prueba Q para benceno

En el gráfico anterior se observa que efectivamente existe un dato atípico para la segunda inyección de la bala B en el benceno. Se muestran las demás pruebas q en las figuras 5.14 a 5.17.

Prueba Q para tolueno

✖ VALORES ■ CAJA — BIGOTES

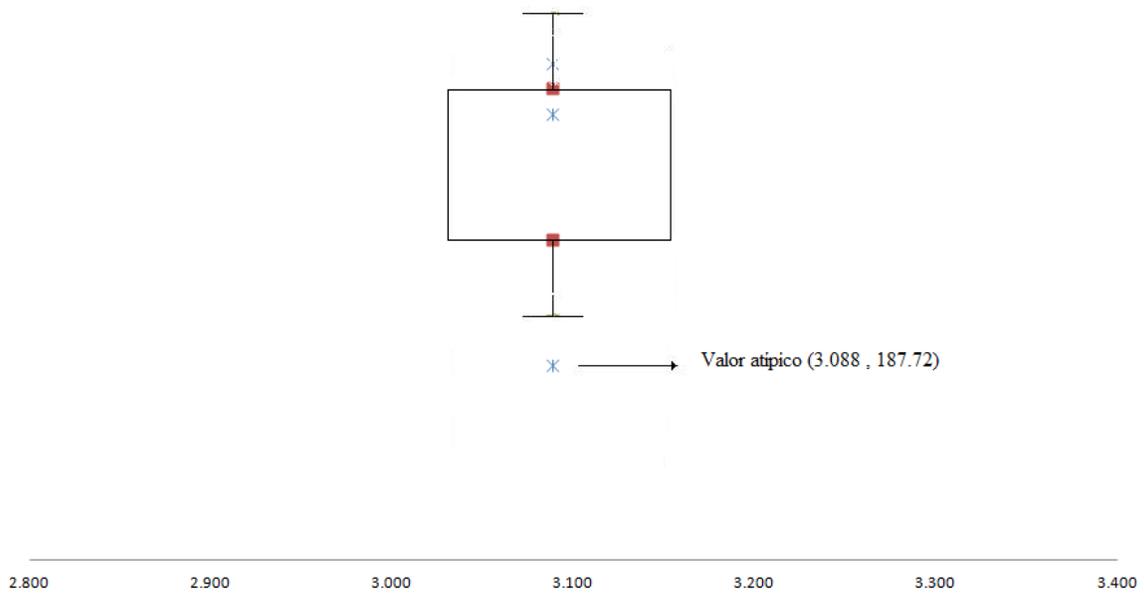


Figura 5.13. Prueba Q para tolueno

Prueba Q para etilbenceno

✖ VALORES ■ CAJA — BIGOTES

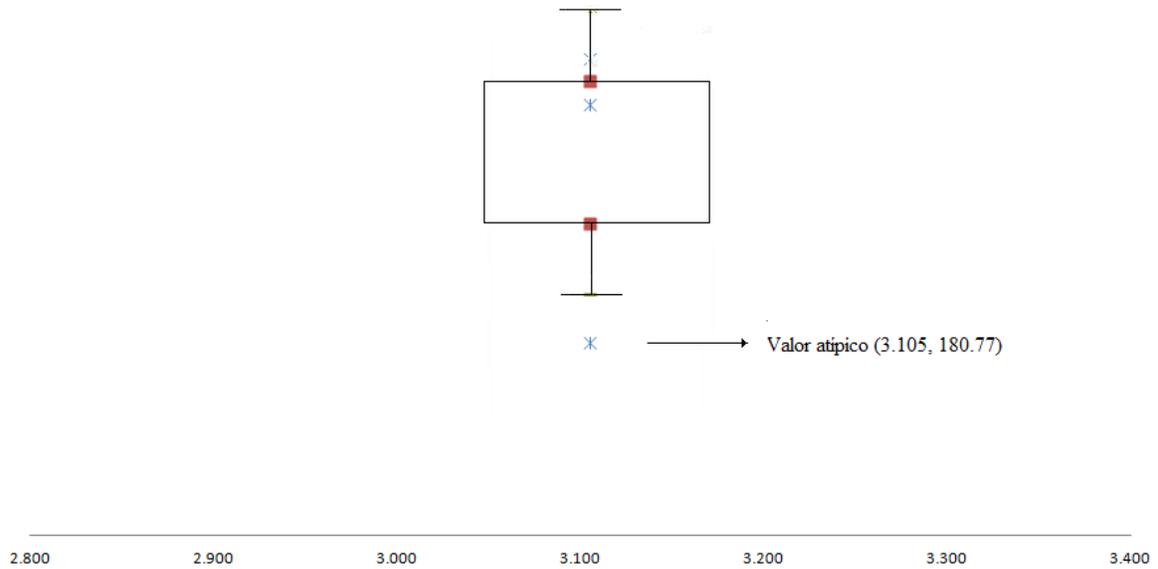
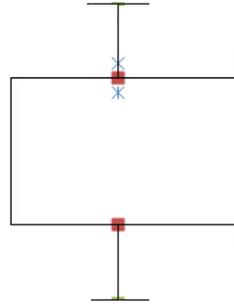


Figura 5.14. Prueba Q para etilbenceno

Prueba Q para p-xileno

✖ VALORES ■ CAJA ▬ BIGOTES



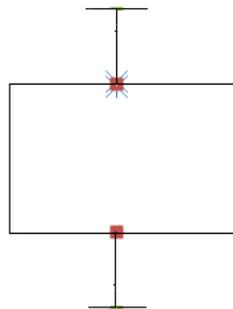
✖ → Valor atípico (3.08, 188.74)

2.80 2.90 3.00 3.10 3.20 3.30 3.40

Figura 5.15. Prueba Q para p-xileno

Prueba Q para m-xileno

✖ VALORES ■ CAJA ▬ BIGOTES



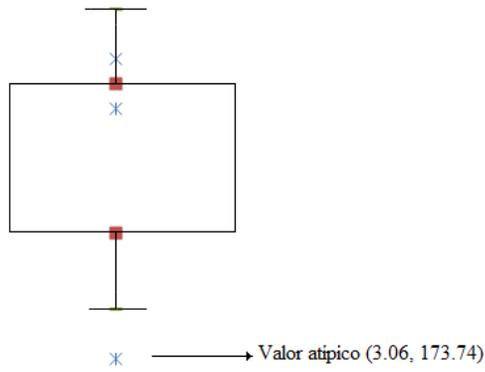
✖ → Valor atípico (3.08, 195.23)

2.80 2.90 3.00 3.10 3.20 3.30 3.40

Figura 5.16. Prueba Q para m-Xileno

Prueba Q para o-xileno

✕ VALORES ■ CAJA — BIGOTES



2.80 2.90 3.00 3.10 3.20 3.30 3.40

Figura 5.17. Prueba Q para o-Xileno

Se observó un valor atípico en los datos propios de la segunda inyección de la bala del sistema B para los compuestos BTEX y con ello se decide descartar los datos correspondientes y así continuar con la determinación de la linealidad del sistema.

Tabla 5.22. Linealidad del sistema para benceno

Sistema	# Repetición	Conc. Ppm	Área	Factor de respuesta
<i>Bala A</i>	1	1.572	185.77	118.17
	2	1.572	195.47	124.35
	3	1.572	204.73	130.24
<i>Bala B</i>	1	3.121	428.35	137.25
	2	3.121	443.16	141.99
<i>Bala C</i>	1	4.636	509.42	109.88
	2	4.636	514.16	110.91
	3	4.636	602.80	130.03
<i>Bala D</i>	1	6.301	815.96	129.50
	2	6.301	779.89	123.77
	3	6.301	684.68	108.66
<i>Bala E</i>	1	7.839	1040.13	132.69
	2	7.839	1098.51	140.13
	3	7.839	934.93	119.27
Promedio				125.49
σ				11.00
C. V.				8.76

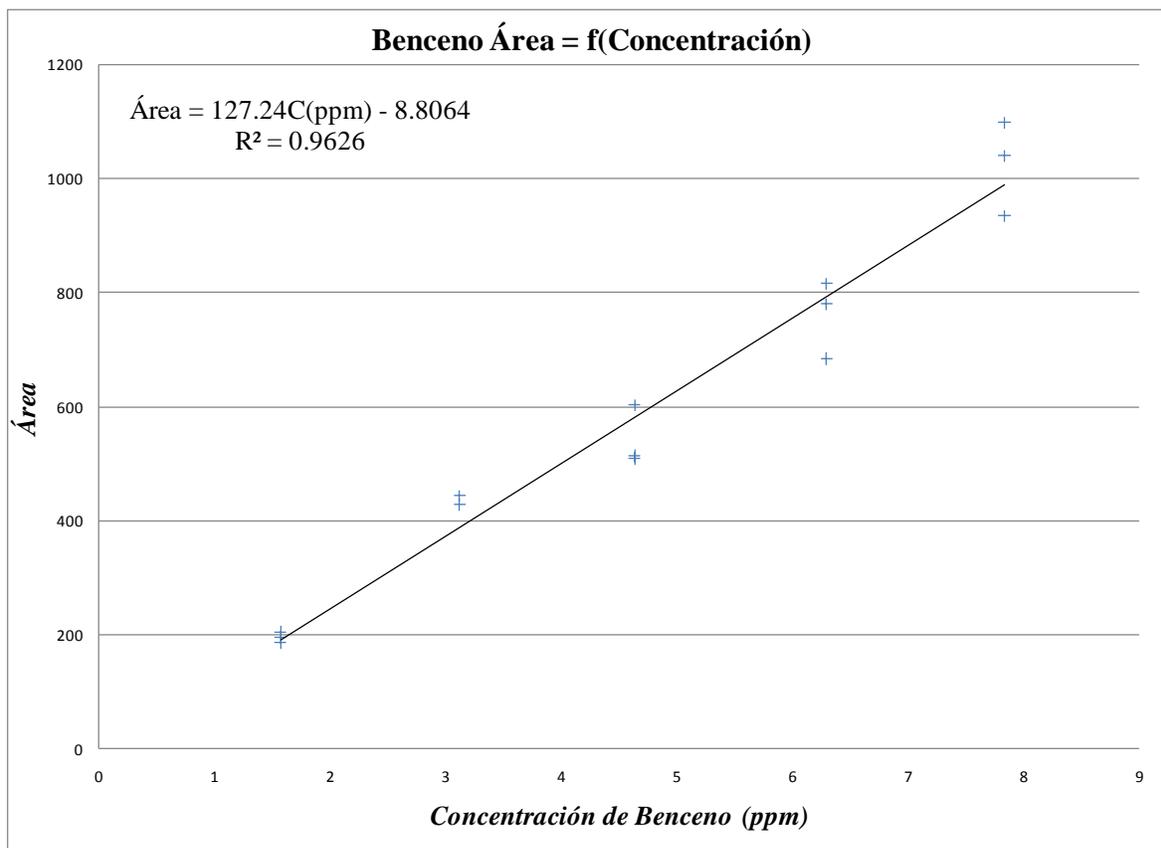


Figura 5.17.

Tabla 5.23. Linealidad del sistema para tolueno

Sistema	# Repetición	Conc. Ppm	Área	Factor de respuesta
Bala A	1	1.555	267.21	171.84
	2	1.555	272.00	174.92
	3	1.555	223.73	143.88
Bala B	1	3.088	478.08	154.82
	2	3.088	429.78	139.18
Bala C	1	4.589	547.80	119.37
	2	4.589	566.18	123.38
	3	4.589	678.39	147.83
Bala D	1	6.236	805.01	129.09
	2	6.236	790.67	126.79
	3	6.236	771.12	123.66
Bala E	1	7.758	1093.65	140.97
	2	7.758	1178.85	151.95
	3	7.758	978.67	126.15
Promedio				140.99
σ				17.79
C. V.				12.62

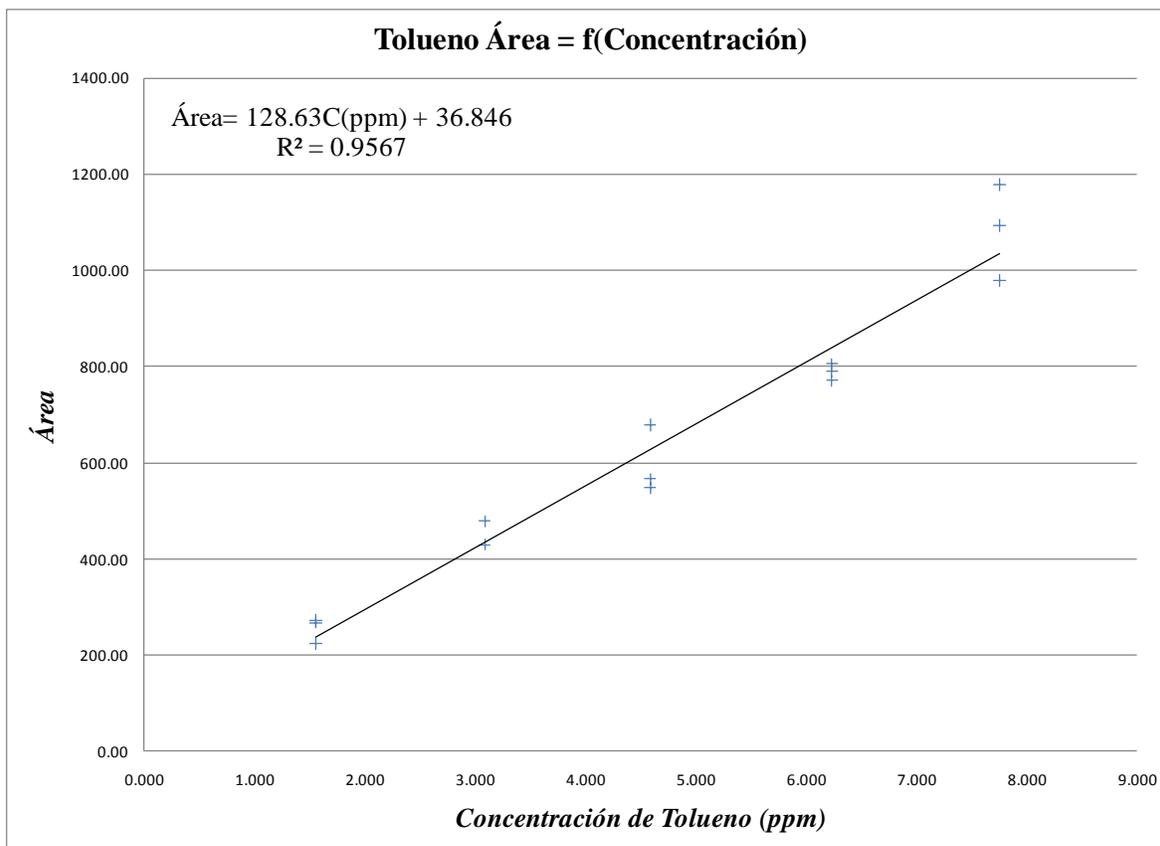


Figura 5.18.

Tabla 5.24. Linealidad del sistema para etilbenceno

Sistema	# Repetición	Conc. Ppm	Área	Factor de respuesta
Bala A	1	1.564	233.57	149.34
	2	1.564	226.78	145.00
	3	1.564	201.03	128.54
Bala B	1	3.105	445.79	143.57
	2	3.105	403.59	129.98
Bala C	1	4.613	523.16	113.41
	2	4.613	544.01	117.93
	3	4.613	666.94	144.58
Bala D	1	6.270	760.79	121.34
	2	6.270	753.38	120.16
	3	6.270	771.68	123.08
Bala E	1	7.799	1044.65	133.95
	2	7.799	1102.42	141.35
	3	7.799	940.95	120.65
Promedio				130.92
σ				11.96
C. V.				9.13

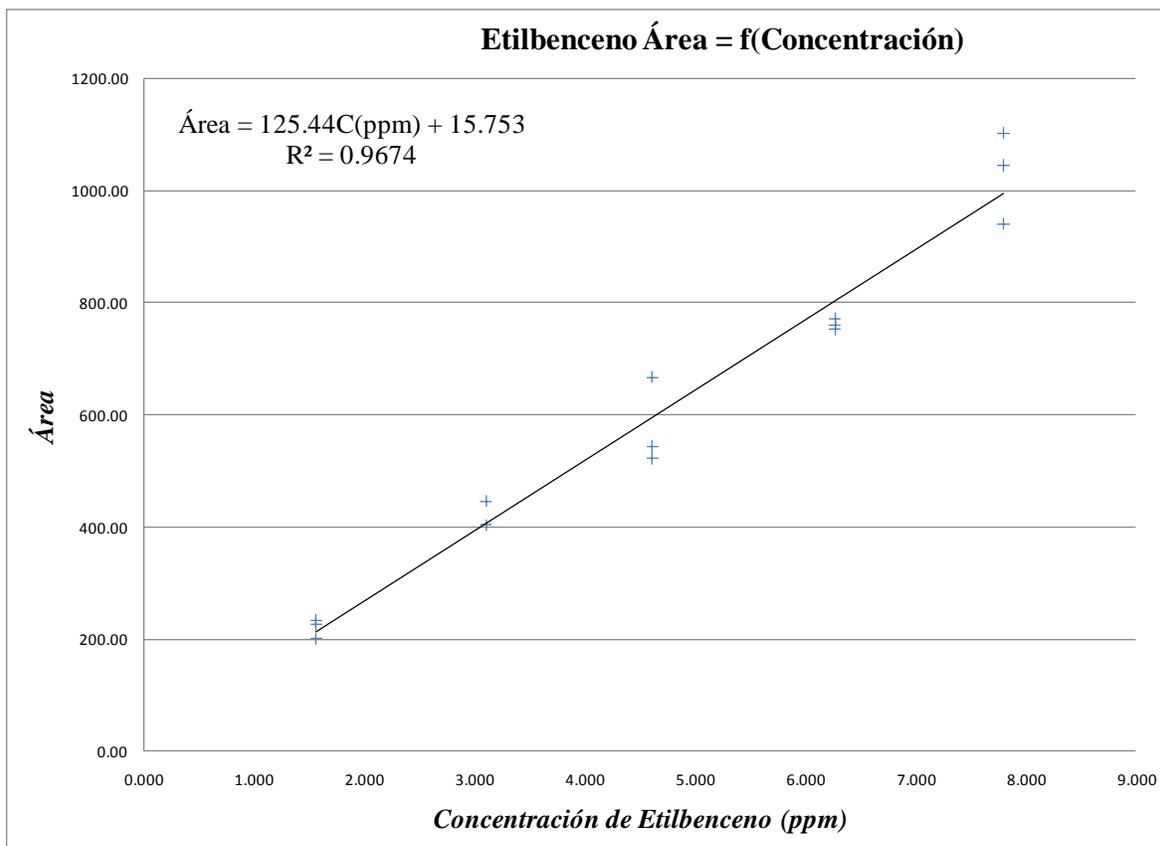


Figura 5.19.

Tabla 5.25. Linealidad del sistema para p-xileno

Sistema	# Repetición	Conc. Ppm	Área	Factor de respuesta
<i>Bala A</i>	1	1.550	254.82	164.40
	2	1.550	245.87	158.62
	3	1.550	206.40	133.16
<i>Bala B</i>	1	3.077	460.76	149.74
	2	3.077	433.81	140.98
<i>Bala C</i>	1	4.571	542.23	118.62
	2	4.571	568.30	124.33
	3	4.571	677.73	148.27
<i>Bala D</i>	1	6.213	779.06	125.39
	2	6.213	766.82	123.42
	3	6.213	798.90	128.59
<i>Bala E</i>	1	7.729	1061.25	137.31
	2	7.729	1120.98	145.04
	3	7.729	978.76	126.63
Promedio				137.46
σ				14.13
C. V.				10.28

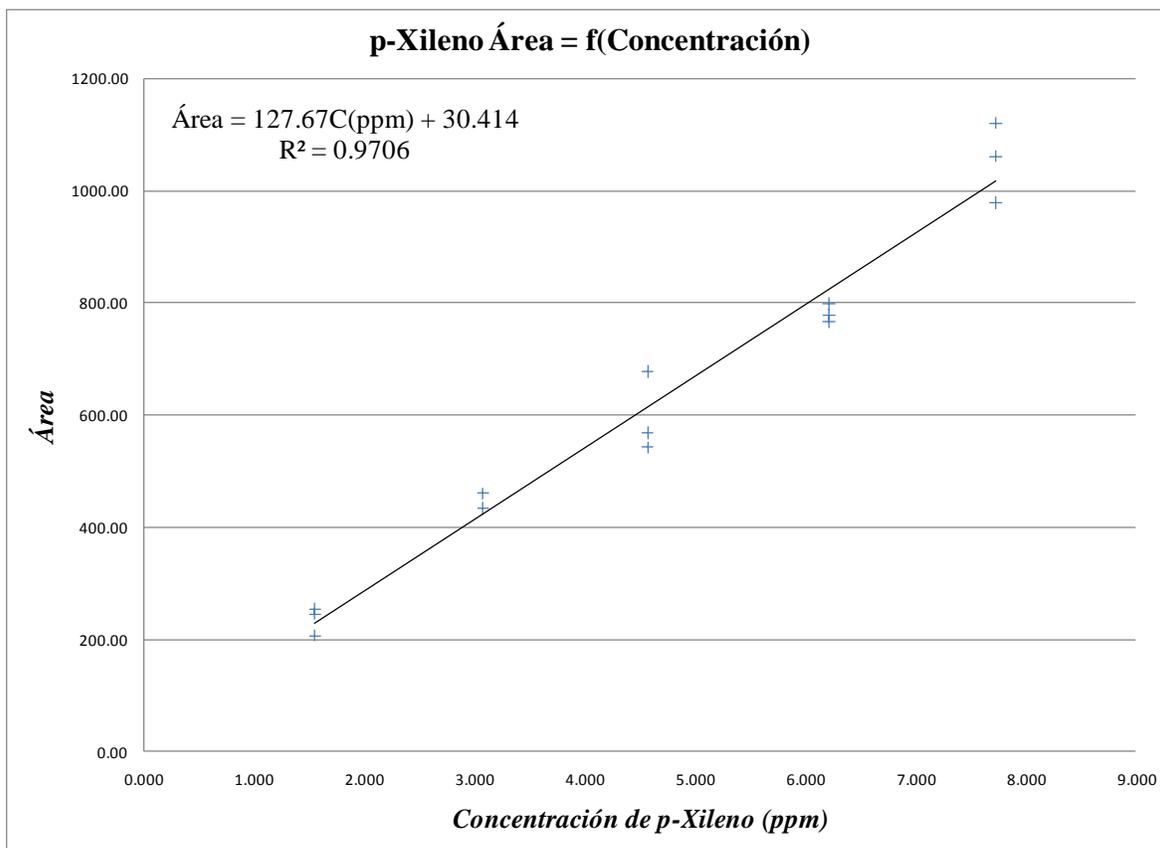


Figura 5.20.

Tabla 5.26. Linealidad del sistema para m-xileno

Sistema	# Repetición	Conc. Ppm	Área	Factor de respuesta
<i>Bala A</i>	1	1.553	238.14	153.34
	2	1.553	254.95	164.17
	3	1.533	203.96	133.05
<i>Bala B</i>	1	3.084	471.69	152.95
	2	3.084	476.61	154.54
<i>Bala C</i>	1	4.582	534.67	116.69
	2	4.582	593.71	129.57
	3	4.582	681.21	148.67
<i>Bala D</i>	1	6.228	810.55	130.15
	2	6.228	795.81	127.78
	3	6.228	794.67	127.60
<i>Bala E</i>	1	7.747	1073.05	138.51
	2	7.747	1135.96	146.63
	3	7.747	1029.03	132.83
Promedio				139.75
σ				13.63
C. V.				9.75

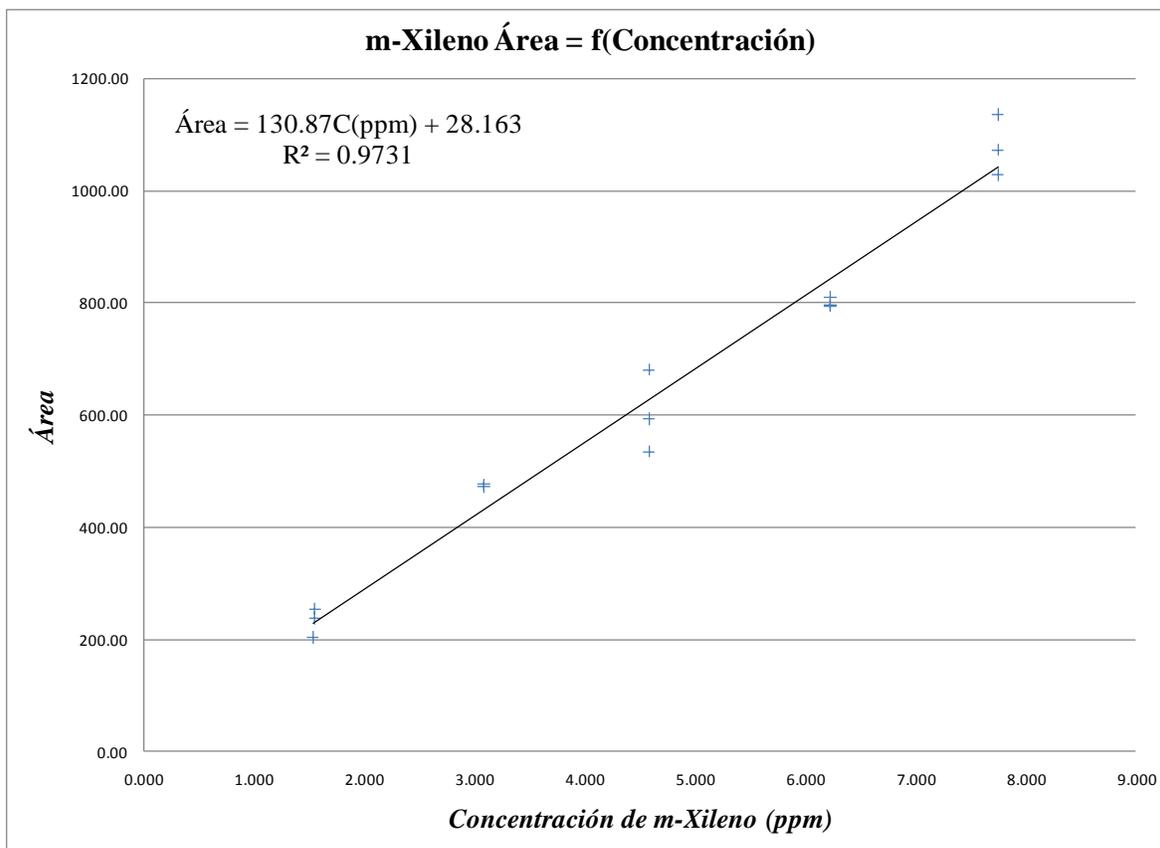


Figura 5.21.

Tabla 5.27. Linealidad del sistema para o-xileno

Sistema	# Repetición	Conc. Ppm	Área	Factor de respuesta
<i>Bala A</i>	1	1.541	212.49	137.89
	2	1.541	245.57	159.36
	3	1.541	199.98	129.77
<i>Bala B</i>	1	3.060	459.46	150.15
	2	3.060	411.32	134.42
<i>Bala C</i>	1	4.546	525.08	115.50
	2	4.546	587.75	129.29
	3	4.546	684.01	150.46
<i>Bala D</i>	1	6.178	795.44	128.75
	2	6.178	811.63	131.37
	3	6.178	830.68	134.46
<i>Bala E</i>	1	7.686	1104.03	143.64
	2	7.686	1188.73	154.66
	3	7.686	1006.22	130.92
Promedio				137.90
σ				12.16
C. V.				8.82

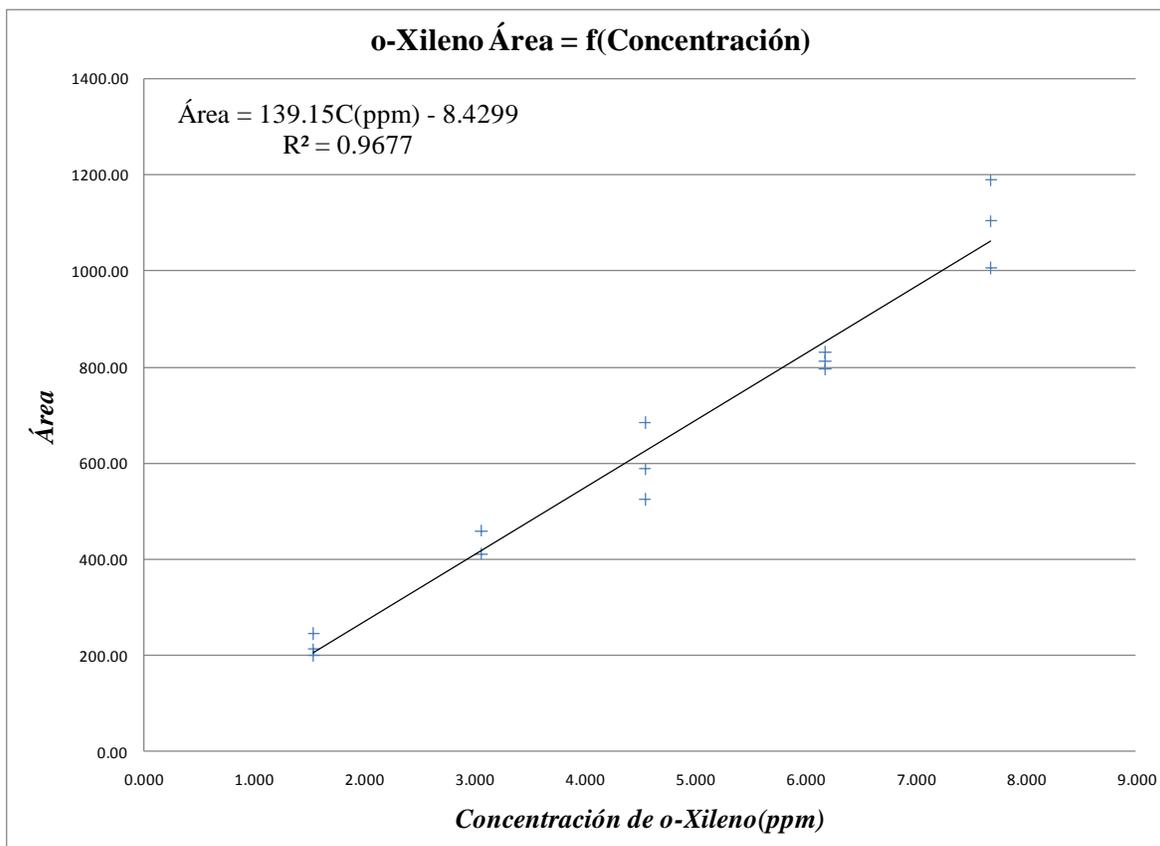


Figura 5.22.

Se comprueba la linealidad del sistema para el benceno, tolueno, etilbenceno, p-xileno, m-xileno y o-xileno debido al coeficiente de correlación mayor a 0.95 lo cual indica que existe una relación proporcional entre el área del pico cromatográfico y la concentración de la muestra analítica utilizando el método analítico desarrollado en la presente investigación.

Como se mencionó anteriormente el estudio de linealidad del sistema no se realizó para TBHP por ausencia de datos y tampoco se realizó para TBA por falta de linealidad en la curva de calibración.

A continuación se presenta una tabla con el resumen de las ecuaciones del área en función de la concentración para los compuestos BTEX, el coeficiente de correlación y el coeficiente de variación de los datos.

Tabla 5.28. Ecuaciones del área en función de la concentración para los compuestos BTEX

Compuesto	Ecuación Área	R²	C. V.
Benceno	Área = 126.94 C ppm - 7.9217	0.966	8.162
Tolueno	Área = 126.10 C ppm + 49.97	0.954	12.285
Etilbenceno	Área = 123.38 C ppm + 26.722	0.966	8.667
p-Xileno	Área = 125.91 C ppm + 35.793	0.970	9.872
m-Xileno	Área = 128.20 C ppm + 40.512	0.969	9.448
o-Xileno	Área = 134.46 C ppm + 17.658	0.965	9.937

La linealidad del sistema se comprueba para los compuestos BTEX, esto se determina por el coeficiente de correlación ≥ 0.95 , lo cual indica que existe una relación proporcional entre el área del pico cromatográfico y la concentración de la muestra analítica utilizando el método desarrollado en el presente trabajo.

5.7. Muestras reales

Se inyectaron 2 μ L de muestras de materia prima de propelente para aerosol (gas butano y propano proveniente de PEMEX), obtenidas en diferentes días y pipas, cada inyección se realizó por triplicado.

Se encontraron picos cromatográficos correspondientes a algunos de los analitos estudiados, esto se determinó corroborando la igualdad entre los tiempos de retención de los compuestos encontrados con los tiempos de retención dados por los estándares de los analitos del presente estudio. La tabla que muestra el promedio de las áreas obtenidas se muestra a continuación.

Muestra	Analito	Área	Ecuación	Conc. (ppm)
n-butano	Alcohol <i>ter</i> -butílico	621.05	-	-
n-butano	Alcohol <i>ter</i> -butílico	43257.80	-	-
	Etilbenceno	733.76	Área = 129.71C+9.30	5.59
n-pentano	Alcohol <i>ter</i> -butílico	264082.00	-	-
	Etilbenceno	4008.06	Área = 129.71C+9.30	30.83
	m-Xileno	511.27	Área = 133.57C+29.53	3.61
n-pentano	Alcohol <i>ter</i> -butílico	822.98	-	-
	m-Xileno	386.83	Área = 133.57C+29.53	2.68
	o-Xileno	250.23	Área = 141.12C-3.61	1.80
n-butano	Alcohol <i>ter</i> -butílico	537.58	-	-
	Alcohol <i>ter</i> -butílico	425.01	-	-
n-pentano	m-Xileno	498.60	Área = 133.57C+29.53	3.51
	o-Xileno	282.05	Área = 141.12C-3.61	2.02
n-butano	Alcohol <i>ter</i> -butílico	313.98	-	-
	m-Xileno	421.54	Área = 133.57C+29.53	2.93

Tabla 5.29. Áreas y concentración de analitos encontrados en muestras de materia prima

Como se puede observar en todas las muestras se encuentra TBA en diferentes proporciones, por desgracia aún no se puede cuantificar la cantidad exacta que se presenta en las muestras; a pesar de ello, se pudo determinar la cantidad de etilbenceno, m-xileno, o-xileno en la materia prima.

Se realizaron inyecciones de producto terminado en donde no se encontró ninguno de los componentes estudiados en el presente trabajo. Con esto se puede concluir que la técnica utilizada para la purificación de gas licuado de petróleo es la correcta.

5.1. Conclusiones

Se determinaron las condiciones cromatográficas óptimas para lograr la separación de todos los compuestos en estudio: benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno, p-xileno (BTEX), alcohol *ter*-butílico (TBA) e hidroperóxido de *ter*-butilo (TBHP).

Se consiguió la cuantificación de todos los compuestos BTEX a niveles de traza en muestras de gas propelente utilizado como base para aerosoles de uso cotidiano (materia prima y producto terminado de propelentes para aerosol), así mismo para los BTEX se confirmó la confiabilidad de la metodología por medio del cálculo de la linealidad del sistema y la realización de una curva de calibración.

Para el TBHP y el TBA se seguirán los estudios para determinar las causas del comportamiento no lineal del TBA y la falta del pico cromatográfico del TBHP en presencia del gas de referencia.

6. Referencias

- AGA Fano S. A. (28 de Febrero de 2005). *www.aga.com.co*. Recuperado el 12 de Septiembre de 2010, de [http://hiq.aga.com.co/International/Web/LG/CO/likelgspgco.nsf/repositorybyalias/pdf_msds_n/\\$file/N-Butane.pdf](http://hiq.aga.com.co/International/Web/LG/CO/likelgspgco.nsf/repositorybyalias/pdf_msds_n/$file/N-Butane.pdf)
- Allinger N. L., C. M. (1991). *Química Orgánica* (2da ed.). España: Reverté.
- AMPEX CHEMICALS S. A DE C. V. (s.f.). *www.analytyka.com.mx*. Recuperado el 31 de Agosto de 2010, de <http://www.analytyka.com.mx/spanish/FDS/B/15A872.htm>
- Frysinger G. S., G. R. (1999). Quantitative Determination of BTEX and total aromatic compounds in gasoline by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *High Resol. Chromatogr.* , 22 (4), 195-200.
- IPCS Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. (s.f.). *www.fichasdeseguridad.com*. Recuperado el 26 de Agosto de 2010
- Kirk R. E., O. D. (1991). *Encyclopedia of chemical technology*. USA: John Wiley & Sons.
- Llamas B., C. L. (2000). *Quimiometría y métodos instrumentales de análisis*. España: Universidad Politécnica de Madrid.
- Lo J. G., C. T. (1994). Improved resolution and determination of ambient C5-C12 hydrocarbons by GC-coupled refocussing system. *Chromatographia* , 38 (3/4), 151-157.
- Martines C., L. M. (1996). A GC method for the quantitative determination of BTEX in gasoline. *Chromatographic Science* , 34, 413-417.
- Mathiesen M. D., L. A. (1998). Improving Accuracy in the Determination of Aromatics in Gasoline by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Chromatography Science* , 36, 449-456.
- Mercado del aerosol en México. (Agosto de 2010). *Aerosol la revista* .
- Merck. (08 de Septiembre de 2001). *The merck index*. (13th). USA, New Jersey.
- Messer Ibérica de Gases S. A. (s.f.). *www.messer.es*. Recuperado el 5 de Octubre de 2010, de

http://www.messer.es/fichas_gases_publicaciones_tecnicas/publicaciones_tecnicas/Manejo_de_gases.pdf

- Morgan S. L., X. Y. (1995). TPH and BTEX quantitation in gasoline and diesel contaminated soils by capillary gas chromatography-mass spectrometry. *Chromatographic Science* , 33, 98-108.
- Morrison R. T., B. R. (2002). *Organic Chemistry* (6th ed.). New York: Prentice Hall.
- Periago J. F., Z. A. (1997). Evaluation of environmental levels of aromatic hydrocarbons in gasoline service stations by gas chromatography. *Journal of Chromatography* , 263-268.
- Potapov V. M., T. S. (1983). *Química Orgánica*. (N. Sosa, Trad.) Moscú: Mir.
- *Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente*. (s.f.). Recuperado el 2010 de Septiembre de 16, de Secretaría del Ozono:
http://hqweb.unep.org/Ozone/spanish/Treaties_and_Ratification/2B_montreal_protocol.asp
- Propelentes el espíritu del aerosol - Primera parte. (15 de Abril de 2008). *Aerosol la revista* .
- Quesada, J. R. (26 de Marzo de 2007). Acuerdo mediante el cual se informa al público en general el calendario de reducción en el consumo y en los inventarios de clorofluorocarbonos en los Estados Unidos Mexicanos. *Diario Oficial* , págs. 3, 4 (Primera sección).
- Rouessac F., R. A. (2003). *Análisis Químico. Métodos y Técnicas Instrumentales Modernos*. España: Mc Graw Hill.
- SEMARNAT. (s.f.). *Logros de México ante el Protocolo de Montreal*. Recuperado el 15 de Julio de 2010, de www.semarnat.gob.mx: 8.
[http://www.semarnat.gob.mx/sitioantiguo/gestionambiental/calidaddelaire/Documents/UPO/Logros%20de%20M%C3%A9xico%20ante%20el%20Protocolo%20de%20Montreal.pdf\(16-09-10\)](http://www.semarnat.gob.mx/sitioantiguo/gestionambiental/calidaddelaire/Documents/UPO/Logros%20de%20M%C3%A9xico%20ante%20el%20Protocolo%20de%20Montreal.pdf(16-09-10))
- Teknokroma. (s.f.). www.teknokroma.es. Recuperado el 18 de Octubre de 2010, de <http://www.teknokroma.es/es/Productos/cromatografia-de-gases/1/columnas-capilares-teknokroma/11/24/trb-1-productos.aspx>

- Teknokroma. (s.f.). *www.teknokroma.es*. Recuperado el 18 de Octubre de 2010, de <http://www.teknokroma.es/es/Productos/cromatografia-de-gases/1/columnas-capilares-teknokroma/11/91/meta-wax-400.aspx>
- Ullmann. (1990). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. New York, USA: Advisory Board.
- *www.wikipedia.com*. (11 de Diciembre de 2009). Recuperado el 28 de Abril de 2010, de http://es.wikipedia.org/wiki/Gas_licuado_del_petr%C3%B3leo

7. ANEXO Aspectos de seguridad

Benceno

El vapor del benceno es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo, existe una posible ignición en un punto distante por evaporación de esta sustancia a 20 °C, y también se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva de benceno en el aire. El benceno reacciona violentamente con oxidantes y halógenos, originando peligro de incendio y explosión. Los límites de exposición son TLV (como TWA): 10ppm; 32 mg/m³ A2. La sustancia se puede absorber por inhalación y a través de la piel. (IPCS)

Los efectos por exposición de corta duración son irritación de la piel y el tracto respiratorio, neumonitis química, efectos en el sistema nervioso central, exposición por encima del OEL puede producir pérdida del conocimiento. (IPCS)

El benceno, en exposición prolongada o repetida, puede afectar a la sangre, el hígado y el sistema inmunológico y además es una sustancia carcinógena para los seres humanos. (IPCS)

Tolueno

El tolueno es una sustancia incolora, fácilmente inflamable y no miscible con el agua. Tras el contacto cutáneo se puede producir desengrase y sequedad de la piel, la inhalación del compuesto puede originar narcosis, pérdida de la coordinación motora e irritación del tracto respiratorio superior. Los síntomas de sobreexposición al tolueno incluyen fatiga, confusión, dolor de cabeza, mareos y somnolencia. La ingestión puede causar espasmos abdominales. El tolueno causa irritación ocular severa con enrojecimiento y dolor. (IPCS)

La inhalación de 100 ppm de tolueno produce dolores de cabeza, mareos, irritación de ojos y nariz. Las exposiciones más prolongadas afectan al sistema nervioso central y producen alteraciones del cuadro hemático y otros efectos crónicos. Se han registrado daños cromosómicos en ratas. (IPCS)

El producto debe permanecer alejado de fuentes de inflamación y del calor y tampoco debe ponerse en contacto con sustancias comburentes como ácidos fuertes, oxidantes fuertes, cloro o tetróxido de nitrógeno. (IPCS)

Etilbenceno

El etilbenceno es un líquido incoloro, de olor aromático. El vapor se mezcla bien con el aire, formando mezclas explosivas fácilmente. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas. Reacciona con oxidantes fuertes. Ataca al plástico y al caucho. Los límites de exposición son TLV (como TWA): 100 ppm; 434 mg/m³. (IPCS) Puede absorberse por inhalación del vapor, a través de la piel y por ingestión. La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La ingestión del líquido puede dar lugar a la aspiración del mismo por los pulmones y la consiguiente neumonitis química. Puede causar efectos en el sistema nervioso central. La exposición por encima del LEL podría causar disminución de la conciencia. El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante lentamente una concentración nociva en el aire. Tóxico para los organismos acuáticos, peligroso para el agua potable. No incorporar a suelos ni acuíferos. (IPCS)

Xilenos

Son sustancias inflamables, en estado gaseoso/vapor hay riesgo de explosión en presencia de aire; es nocivos por inhalación y por contacto con la piel. (IPCS)

Datos de toxicidad:

o-Xileno. DL50 (oral, rata): 3609 mg/kg, CL50 (inhalación, rata): 6350 ppm(V) /4h.

m-Xileno. DL50 (oral, rata): 5000 mg/kg, CL50 (inhalación, rata): 8000 ppm(V) /4h, DL50 (dermal, conejo): 14100 mg/kg.

p-Xileno. DL50 (oral, rata): 5000 mg/kg, CL50 (inhalación, rata): 4550 ppm(V) /4h.

Pueden formarse edemas en las vías respiratorias después de haber inhalado el producto e irritación al contacto con ojos. El contacto con la piel provoca irritaciones, efecto desengrasante sobre la piel, seguido por una posible inflamación secundaria. Un periodo de exposición prolongada al producto químico es causa de dermatitis; así mismo, absorber cantidades importantes de la sustancia produce sueño, mareos, ansiedad, espasmos, euforia, narcosis y cefaleas. (IPCS)

Tóxico para los organismos acuáticos, peligroso para el agua potable. No incorporar a suelos ni acuíferos. Tomar medidas para prevenir la carga electrostática. Mantener alejado de fuentes de ignición, agentes oxidantes fuertes, ácidos fuertes, azufre. Evitar el calentamiento de la sustancia. Almacenar bien cerrado, en lugar bien ventilado. Mantener alejado de fuentes de ignición y calor. (IPCS)

TBA

Es una sustancia fácilmente inflamable y sus vapores son más densos que el aire, se forman mezclas explosivas con el aire. Es nocivo por inhalación. (IPCS)

Datos de toxicidad:

DL50 (oral, rata): 2733 mg/kg, CL50 (inhalación, rata): > 9700 ppm (V) /4h, DL50 (dermal, conejo): > 2000 mg/kg

Tras contacto con la piel se presentan irritaciones leves, efecto desengrasante sobre la piel, seguido por una posible inflamación secundaria. Por contacto en ojos provoca leves irritaciones e irritación de las mucosas. Causa náuseas y vómito por ingestión; si se absorben cantidades importantes existen afecciones sobre el sistema nervioso central, bajada de la tensión sanguínea, aturdimiento, vértigo, borrachera, parálisis respiratoria, afecciones cardiovasculares y narcosis. (IPCS)

No permitir que el producto penetre en la canalización del agua por riesgo de explosión. No inhalar los vapores o aerosoles, procurar no entrar en contacto con la sustancia, ventilar bien los lugares cerrados. Tomar medidas para prevenir la carga electrostática. Mantener alejado de fuentes de ignición, metales alcalinos, metales alcalinotérreos y oxidantes. Almacenar bien cerrado, en lugar bien ventilado, alejado de fuentes de ignición y de calor a temperaturas entre 15°C y 25°C. (IPCS)

TBHP

El TBHP es un líquido transparente e incoloro de olor característico. Es fácilmente inflamable, corrosivo, nocivo por ingestión y provoca quemaduras. Produce quemaduras al contacto con la piel y al contacto ocular con riesgo de ceguera (lesión irreversible del nervio óptico). Si se ingiere es nocivo para la salud. (AMPEX CHEMICALS)

Favorece la formación de incendios. Almacenar en recipientes bien cerrados, en un lugar bien ventilado, mantener alejado de sustancias combustibles, inflamables, fuentes de ignición, calor y evítase la acumulación de cargas electrostáticas; almacenar a temperatura ambiente y protegido de la luz. Existe riesgo de explosión en caso de descomposición y riesgo de explosión en caso de impactos y roces. Puede formar mezclas explosivas con aire. No permitir el paso al sistema de desagües. Evitar la contaminación del suelo, aguas y desagües. (AMPEX CHEMICALS)

n-Butano

El butano es un gas inflamable incoloro y de olor característico. El peligro que representa para la salud es asociado con escapes de este gas que causan asfixia por desplazamiento de oxígeno. (AGA Fano S. A., 2005)

Este gas es más pesado que el aire; puede alcanzar largas distancias, localizar una fuente de ignición y prenderse en llamas. Puede formar mezclas explosivas con el aire. (AGA Fano S. A., 2005)

La exposición por inhalación a altas concentraciones de este gas tiene efectos narcotizantes. Los síntomas incluyen dolor de cabeza, zumbido en los oídos, vértigo, somnolencia, pérdida del conocimiento, náusea, vómito, falta de oxígeno en los pulmones y disminución funcional grave. (AGA Fano S. A., 2005)

Datos de toxicidad:

LC50 (ratón, inhalación) = 680g/m³/2 horas, LC50 (rata, inhalación) = 658 mg/L/4 horas. Inhalación (ratón): Se ha reportado que en ratones el n-butano es anestésico a concentraciones del 13% en 25 minutos y del 22% en 1 minuto.

El n-butano causa sensibilidad cardiaca débil (altas concentraciones pueden causar latidos anormales del corazón en animales con tensión baja). Evitar que el gas entre en contacto con materiales incompatibles (oxidantes fuertes) y exposición al calor, chispas u otras fuentes de ignición. Cilindros expuestos a temperaturas altas o llamas directas pueden romperse o estallar. Evitar que los cilindros se caigan o golpeen violentamente uno contra otro o con otras superficies. No se conocen daños al ambiente causados por el butano. (AGA Fano S. A., 2005)

n-Hexano

El n-hexano puro es un líquido incoloro de olor levemente desagradable. Es sumamente inflamable y sus vapores pueden explotar. El contacto con la piel provoca irritaciones. Inhalar el n-hexano produce lesiones en los nervios y parálisis de los brazos y piernas. Respirar grandes cantidades produce somnolencia, vértigo, adormecimiento de los pies y las manos, seguido de debilidad muscular en las piernas y los pies. La exposición continua causa parálisis de los brazos y piernas, sin embargo, la persona puede recuperarse en un periodo de 6 meses a un año si se suspende la exposición. (ATSDR, 1999)

En estudios de laboratorio, los animales expuestos a altos niveles de n-hexano en el aire manifestaron señas de lesiones a los nervios. En otros estudios, los animales expuestos a niveles de n-hexano muy altos sufrieron daño en los pulmones y en las células que producen espermatozoides. Experimentos en ratas y en ratones han revelado escasos efectos de la exposición al n-hexano en el feto. Tóxico para los organismos acuáticos, peligroso para el agua potable. No incorporar a suelos ni acuíferos. (ATSDR, 1999)