



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

« estudio de la cera de candelilla
como líquido de partición para
cromatografía en fase vapor »

289

LUCIA DEL CARMEN MARQUEZ ALONSO

QUIMICO

MEXICO, 1976



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.

CLAS Tesis
AGE 1976
FECHA
PROC ML
S

281



QUIMICA

J U R A D O

PRESIDENTE	Prof. ARMANDO MARJARREZ MORENO
VOCAL	" FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA
SECRETARIO	" SANTIAGO CAPELLA VIZCAINO
1er. SUPLENTE	" ROSA MARTHA GONZALEZ MUÑOZ
2o. SUPLENTE	" CARLOS ROMO MEDRANO



DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES DE LA
FACULTAD DE QUIMICA

SUSTENTANTE	LUCIA DEL CARMEN MARQUEZ ALONSO
ASESOR	Q. SANTIAGO CAPELLA VIZCAINO

Deseo hacer patente mi reconocimiento al Dr. Francisco Javier Garfias, Jefe de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química por las facilidades prestadas para el desarrollo e impresión de este trabajo, y así mismo agradezco sinceramente a mi asesor el - Q. Santiago Capella V., al Dr. Armando Manjarez M. y a todos los miembros del Departamento de Cromatografía de Gases de la División de Estudios Superiores su valiosa colaboración.

INDICE

	Pág.
INTRODUCCION	3
PARTE EXPERIMENTAL	9
RESULTADOS	17
DISCUSION	32
CONCLUSIONES	50
BIBLIOGRAFIA	53

INTRODUCCION

Las fases líquidas estacionarias desempeñan un papel fundamental en la cromatografía en fase vapor, ya que la separación de los componentes de una mezcla está determinada, entre otros factores, por las interacciones que presentan con cada uno de dichos componentes.

Una fase líquida estacionaria debe ser un buen disolvente, absoluto y diferencial, para los compuesto que son objeto de la separación, y a su vez, ser químicamente inerte ante ellos ⁽⁷⁾.

En cuanto a la presión de vapor del líquido de partición, ésta no debe ser mayor de 0.1 mm de Hg, para evitar pérdidas debidas al arrastre del líquido de partición por el gas acarreador, lo que ocasionaría deterioro de la columna, carbonización de material en los detectores de conductividad térmica y contaminación de los solutos separados ⁽²⁾.

Además, el líquido de partición debe ser térmicamente esta

ble en todo el intervalo de la temperatura de operación.

Este trabajo tuvo como objetivo el estudio de la cera de candelilla como fase líquida estacionaria en la cromatografía en fase vapor.

La cera de candelilla es un producto natural que se obtiene de algunas variedades de Euphorbia; vegetales que constan de un sistema de raíz central del que salen cientos de tallos de color verde claro, que llegan a medir hasta 80 cm de largo. En México crecen en abundancia en las zonas áridas de los estados de Coahuila, Chihuahua, Durango y Zacatecas.

La mayor parte de su producción se destina para usarse como cera dura, componente importante en pulimentos de todas clases, en la fabricación de aislantes eléctricos, discos fonográficos y gomas de mascar.

El método más frecuente de extracción de la cera de candelilla es con ácido sulfúrico, pero con este método se extrae solamente el 50 % de la cera que contiene la planta y además aparece contaminada con otras plantas, tierra, piedras, etc., por lo que debe ser refinada posteriormente, repitiendo varias veces el proceso de extracción. Existe otro método de extracción mediante disolventes.

La cera ya refinada tiene las siguientes propiedades: es soluble en éter frío, ligeramente soluble en etanol, cloroformo, aguarrás y acetona en frío, y soluble en todos ellos en caliente.

Una excelente mezcla de disolventes para la cera es la que cons-

ta de tres partes de alcohol absoluto y dos de benceno, en caliente.

Las constantes físicas y químicas, así como la composición de la cera cambian con la variedad de la que provienen, la edad de la planta y la época del año en que se recolecta. Su punto de fusión varía entre los 60 y los 70 °C.

La composición aproximada de la cera de candelilla comercial refinada es la siguiente⁽¹⁴⁾:

	% en peso	% en peso
<u>Hidrocarburos</u>		50 - 51
Nonacosano	2.5	
Hentriacontano	46-46.5	
Tritriacontano	2.5	
<u>Esteres de los ácidos de la cera y alcoholes</u>		28 - 29
Esteres simples	20-21	
Esteres hidroxilados	6-8	
<u>Alcoholes libres, esteroides y resinas naturales</u>		12 - 14
Esteroides (sitosterol, etc.)	7-8	
Resinas (como la amirínacetato)	5-6	
<u>Ácidos libres</u>		7 - 9
De cadena lineal: ácidos de la cera	6-7	
<u>Materia mineral</u>		0.7
<u>Materia volátil</u>		0.5 - 1

En el estudio de un líquido de partición debe determinarse primeramente, la temperatura máxima de operación a la cual su presión de vapor no excede los 0.1 mm de Hg y es térmicamente estable; y también el tipo y magnitud de las interacciones de la fase líquida con compuestos de diferente polaridad, con el objeto de poder predecir la separación de algunos compuestos.

La temperatura máxima de operación de la cera de candelilla se determinó mediante el método de análisis térmico diferencial.

La polaridad es uno de los parámetros más utilizados para clasificar las fases líquidas estacionarias y es una forma de determinar el tipo de interacciones soluto/líquido de partición⁽²⁾. Un líquido de partición polar es aquel que tiene más afinidad por los compuestos polares, es decir, los retiene más en relación con los no polares.

La cera de candelilla se clasificó según el procedimiento empírico de Rohrschneider^(10,13), que no solamente sirve para determinar la polaridad de los líquidos de partición con respecto a los solutos por separar, sino que también puede usarse para la identificación de líquidos de partición iguales o similares y la selección de columnas para separar una mezcla dada, basada en la interacción entre los solutos y los líquidos de partición⁽¹²⁾.

Este procedimiento requiere del cálculo previo de los índices de retención de Kováts (ΔI) del benceno, etanol, metiletilcetona, nitrometano y piridina a una temperatura dada en la columna que se quiere clasificar y en una columna de igual concentración de escualano, con

siderado éste como la fase líquida estacionaria de polaridad cero⁽²⁾ 10, 13).

Los índices de retención de Kováts⁽⁴⁾ describen el comportamiento de retención de los solutos mediante una escala logarítmica lineal en la que las parafinas se emplean como puntos fijos, cuyo origen es el hidrógeno que se considera como la parafina cero.

Se asigna arbitrariamente a cada una de ellas un índice que es cien veces su número de átomos de carbono.

La polaridad de la columna ΔI es proporcional a la suma de las cinco constantes de Rohrschneider, que están definidas como la diferencia entre los índices de retención de Kováts del etanol, del benceno, de la metiletilcetona, del nitrometano y de la piridina en las dos columnas. Cada una de las constantes representa un tipo de interacción soluto/líquido de partición.

Para determinar la magnitud de las interacciones soluto/líquido de partición es necesario realizar un estudio termodinámico que consiste en obtener las entalpías de disolución ($\Delta \bar{H}_2^{\text{soln}}$) de algunos solutos y compararlas entre sí, ya que éstas representan el calor absorbido o desprendido cuando un soluto a dilución infinita pasa de la mezcla gaseosa ideal, constituida por el soluto y el gas acarreador, al líquido de partición.

Las entalpías de disolución se calcularon a partir de las pendientes de las curvas obtenidas de la relación entre el volumen de retención específico del soluto (V_g^0) y el recíproco de la temperatura^(2, 9), aunque también se pueden obtener con las ental-

pías molares parciales en exceso (H^e) y de las de vaporización de los solutos puros^(8, 9, 16).

En este trabajo se incluye también una sección analítica en la que se presentan los tiempos de retención corregidos usando aire como referencia, de los primeros miembros de las series homólogas de los alcoholes, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos -- aromáticos y ácidos monocarboxílicos, determinados a varias temperaturas, a diferentes concentraciones de cera de candelilla y con distintas longitudes de columna, parámetros importantes para lograr la separación de los componentes de las mezclas.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de las columnas*.

Se prepararon tres columnas con la cera de candelilla como líquido de partición y una con escualano, empleando Chromosorb W AW 80/100 M (Johnson Manville) como soporte inerte. En todas -- ellas se usó tubo de acero inoxidable de 3 mm de diámetro externo.

Columna I: Columna de cera de candelilla al 5 % de 1.80 m de longitud.

Columna II: Columna de cera de candelilla al 5 % de 3.05 m de longitud

Columna III: Columna de cera de candelilla al 16 % de 3.05 m de longitud.

Columna IV: Columna de escualano al 16 % de 3.05 m de

* La cera de candelilla ya refinada utilizada en este trabajo fue proporcionada por el Dr. Gabriel Siade.

longitud.

Para preparar los empaques de las columnas se siguieron dos métodos de impregnación (7): uno que consiste en preparar la solución del líquido de partición (cera de candelilla o escualano en este caso) en cloroformo caliente y agregarla al soporte sólido en suspensión con el mismo disolvente, para luego evaporar el disolvente en un rotavapor; y otro en el cual se agrega el soporte sólido a la solución del líquido de partición en cloroformo, se deja impregnar, y la mezcla se coloca en una charola recubierta de teflón agitando ligeramente para que se efectúe la evaporación espontánea.

En ambos métodos es muy importante que el volumen de disolvente sea justamente el necesario para que se impregne totalmente el soporte y evitar que exista un exceso que provocaría la formación de grumos o bien la disminución en la concentración de la fase líquida por adherirse ésta a las paredes del recipiente donde se evapora el disolvente empleado.

Las columnas se llenaron según el método usual, introduciendo el empaque por un extremo de la columna mediante vibración moderada para lograr un llenado lo más uniforme posible.

Las cuatro columnas fueron acondicionadas durante 24 horas a 180 °C, que fue la temperatura de operación seleccionada como máxima.

Equipo.

El aparato utilizado fue un equipo comercial Varian Aerograph Serie 1520, provisto de un detector de conductividad térmica.

El gas acarreador empleado fue helio y el flujo se mantuvo constante a 25 ml/min en todas las determinaciones, a excepción del estudio termodinámico, en el que fue 100 ml/min.

Las inyecciones de las muestras se llevaron a cabo con jeringas con capacidad de 10 ul y la cantidad máxima inyectada fue de 1 ul.

Determinación de las constantes de Rohrschneider.

Se inyectaron benceno, etanol, metiletilcetona, nitrometano, piridina, butano, pentano, hexano, heptano y octano en las columnas de cera de candelilla y escualano al 16 % en las siguientes condiciones:

Temperatura de la columna	85 °C
Temperatura del detector	110 °C
Temperatura del inyector	110 °C
Velocidad del flujo	25 ml/min

A partir de los tiempos de retención obtenidos se calcularon, de acuerdo a la siguiente expresión⁽⁴⁾, los índices de retención de Kováts en cada columna (Tablas I y II)

$$I = 100 \frac{\log V_N (\text{sustancia}) - \log V_N (n-C_z)}{\log V_N (n-C_{z+1}) - \log V_N (n-C_z)} + 100 z$$

en donde:

V_N = Volumen neto de retención de la sustancia

$n-C_z$ = Parafina normal con z átomos de carbono

$n-C_{z+1}$ = Parafina normal con $z+1$ átomos de carbono

z = Número entero par

y por definición:

$$V_N(n-C_z) \leq V_N(\text{sustancia}) \leq V_N(n-C_{z+1})$$

Con los valores obtenidos se calculan los ΔI según⁽¹³⁾:

$$\Delta I = I_{\text{escualano}} - I_{\text{cera de candelilla}}$$

y estos valores se sustituyen en la definición de las constantes de Rohrschneider:

$$x = \Delta I (\text{benceno}) : 100$$

$$y = \Delta I (\text{etanol}) : 100$$

$$z = \Delta I (\text{metiletilcetona}) : 100$$

$$u = \Delta I (\text{nitrometano}) : 100$$

$$s = \Delta I (\text{piridina}) : 100$$

Estos valores aparecen en la tabla III.

Estudio termodinámico.

Se inyectaron propanol, butanol, hexano, heptano, benceno y tolueno por separado a 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160 y 170 °C en la columna de cera de candelilla al 16 % y se obtuvieron los tiempos de retención listados en la tabla IV.

Con los tiempos de retención corregidos se calcularon los

volúmenes netos según la ecuación (9, 6):

$$V_N = F_c \times t'_r \times j$$

donde F_c es la velocidad del flujo del gas acarreador corregida por un factor de temperatura dado por:

$$F_c = \text{flujo del gas a } T_{\text{ext}} \text{ (ml/min)} \frac{T_{\text{col}} \text{ (}^\circ\text{K)}}{T_{\text{ext}} \text{ (}^\circ\text{K)}}$$

j es el factor de corrección para las presiones ya que - existe un gradiente de presión en la columna; factor que está dado por la ecuación (15):

$$j = \frac{3}{2} \frac{\left[\frac{P_i^2}{P_o} - 1 \right]}{\left[\frac{P_i^3}{P_o} - 1 \right]}$$

donde:

T_{col} = Temperatura de la columna en $^\circ\text{K}$

T_{ext} = Temperatura exterior = 292 $^\circ\text{K}$

Flujo del gas = 100 ml/min

P_i = Presión a la entrada de la columna = 2.943 mm de Hg

P_o = Presión a la salida de la columna (atmosférica) =
585 mm de Hg

$j = 0.29$

A partir de los valores de V_N se calcularon los volúmenes de retención específicos (V_g°) con la ecuación (7, 9):

$$V_g^\circ = V_N \frac{273}{M \times T_{\text{col}} \text{ (}^\circ\text{K)}}$$

donde:

M = Peso del líquido de partición en la columna = 0.7 g

En la tabla V se presentan los valores de V_g° obtenidos.

Las entalpías molares parciales de disolución ($\Delta \bar{H}_2^{\text{soln}}$) se determinaron a partir de las pendientes de las rectas de las gráficas de los valores de $\log V_g^\circ$ contra $1/T$ (Gráficas 1, 2 y 3), según la expresión (2,9):

$$\log V_g^\circ = - \frac{\Delta \bar{H}_2^{\text{soln}}}{2.3 \times R \times T} + C$$

Los valores de las entalpías molares parciales de disolución se encuentran listados en la tabla VI.

Parte Analítica.

A continuación se da la lista de los compuestos utilizados. Los valores de los tiempos de retención corregidos usando aire como marcador del volumen muerto, se encuentran en las tablas VII, VIII y IX.

COMPUESTOS EMPLEADOS

Compuesto	Punto de ebullición(°C) ⁽⁵⁾ (760 mm de Hg)
<u>Alcoholes</u>	
Metanol	64.7
Etanol	78.4
Propanol	97.2
n-Butanol	118.0
n-Amílico	138.1
n-Hexanol	157.5
n-Octanol	194.5
<u>Hidrocarburos lineales</u>	
n-Hexano	68.7
n-Heptano	98.4
n-Octano	125.7
n-Decano	174.0 (a 753 mm de Hg)
<u>Acidos</u>	
Fórmico	110.8
Acético	118.1
Propiónico	141.4
Butírico	164.1

Compuesto	Punto de ebullición (°C) (760 mm de Hg)
<u>Hidrocarburos aromáticos</u>	
Benceno	80.1
Tolueno	110.6
1,4-dimetilbenceno (p-xileno)	138.4
1,3-dimetilbenceno (m-xileno)	139.1
1,2-dimetilbenceno (o-xileno)	144.4
Isobutilbenceno	172.8
1,2,4-trimetilbenceno	169.35
1,2,3-trimetilbenceno	176.1
n-Butilbenceno	183.0
2-metil-2-fenilbutano (teramilbenceno)	189-190
1,4-diisopropilbenceno	210.3

Al terminar el trabajo experimental se extrajo con -
Sohxlet la cera de candelilla de la columna que contenía 16 % -
de cera y se comprobó que no hubo pérdidas del líquido de parti-
ción al cabo de tres meses de operación.

RESULTADOS

TABLA I

Indices de Retención de Kováts obtenidos a
85°C en la Columna de Escualano al 16 %.

Compuesto	I
Benceno	645.07
Etanol	402.66
Metiletilcetona	571.18
Nitrometano	488.67
Piridina	697.5

TABLA II

Indices de Retención de Kováts obtenidos a
85°C en la Columna de Cera de Candelilla al
16 %

Compuesto	I
Benceno	665.37
Etanol	494.18
Metiletilcetona	592.12
Nitrometano	567.83
Piridina	738.25

TABLA III

CONSTANTES DE ROHRSCHEIDER
DE LA CERA DE CANDELILLA

x	0.20
y	0.92
z	0.21
u	0.79
s	0.41

TABLA IV

Tiempos de Retención Corregidos en la Columna
de Cera de Candelilla al 16 %

		t' _r (minutos)									
T _{col}	(°C)	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170
	(°K)	353	363	373	383	393	403	413	423	433	443
Propanol		1.7	1.3	0.9	0.7	0.6	0.5	0.5	0.3	0.3	0.2
Butanol		4.7	3.3	2.4	1.9	1.6	1.2	0.9	0.8	0.6	0.5
Hexano		1.9	1.6	1.25	1.0	0.9	0.8	0.6	0.5	0.5	0.4
Heptano		4.5	3.8	2.8	2.2	1.9	1.4	1.1	1.0	0.9	0.7
Benceno		3.7	3.0	2.3	2.0	1.6	1.4	1.1	0.9	0.8	0.7
Tolueno		9.3	7.6	5.6	4.4	2.8	2.8	2.3	1.9	1.6	1.5

TABLA V

Volúmenes de Retención Específicos en la Columna de Cera
de Candelilla al 16 %

T _{col}	V _g ^o (ml/g)										
	(°C)	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170
	(°K)	353	363	373	383	393	403	413	423	433	443
Propanol		66.54	51.39	36.29	30.25	24.20	18.16	18.16	12.08	12.08	9.06
Butanol		181.47	127.03	93.74	72.59	60.49	45.34	36.29	30.25	24.20	18.17
Hexano		72.58	60.49	48.36	39.31	33.27	30.25	24.21	18.16	18.16	15.10
Heptano		175.43	148.18	108.86	84.67	72.58	54.45	42.33	39.31	33.27	27.22
Benceno		145.17	114.91	90.73	78.63	63.52	54.45	42.33	36.38	30.24	27.22
Tolueno		359.92	296.36	217.73	169.39	108.87	108.87	87.69	72.58	63.51	57.48

TABLA VI

Compuesto	$-\Delta\bar{H}_2^{\text{soln}}$ (cal)
n-Propanol	6 687.9
n-Butanol	7 601.0
n-Hexano	5 470.0
n-Heptano	6 651.2
Benceno	5 842.6
Tolueno	6 547.5

TABLA VII

Tiempos de retención Corregidos t'_r (min) de
Algunos Compuestos Inyectados en la Columna
de Cera de Candelilla al 5 %, de 1.83 m de
Longitud

Compuesto	Temperatura (°C)				
	175	150	125	100	75
Metanol	$\frac{175}{0}$	$\frac{150}{0}$	$\frac{125}{0}$	0.08	0.12
Etanol	0	0	0	0.08	0.24
n-Propanol	0	0	0	0.08	0.5
n-Amílico	0.5	0.08	0.32	1.1	1.8
n-Hexanol	0.12	0.24	0.67	2.4	5.6
n-Octanol	0.47	0.9	2.8	10.2	+30
n-Hexano	0	0	0	0	0.08
n-Heptano	0.04	0	0	0.12	0.24
n-Octano	0.04	0	0.16	0.5	1.18
n-Decano	0.2	0.47	1.1	3.0	7.5

	<u>175</u>	<u>150</u>	<u>125</u>	<u>100</u>	<u>75</u>
Ac. Fórmico	0	0	0.12	0.26	0.3
Ac. Acético	0	0.8	0.16	0.33	0.67
Ac. Propiónico	0	1.1	0.43	1.15	1.53
Ac. Butírico	0.01	3.6	0.99	3.07	5.0
Benceno	0	0	0	0.012	0.37
Tolueno	0	0.04	0.09	0.48	1.01
o-Xileno	0.09	0.24	0.55	1.56	3.3
m-Xileno	0.06	0.24	0.55	1.56	3.3
p-Xileno	0.06	0.16	0.43	1.3	2.9
isobutilbenceno	0.24	0.47	1.26	3.25	--
1,2,3-trimetil-- benceno	0.26	0.63	1.72	4.2	--
1,2,4-trimetil- benceno	0.24	0.49	1.5	3.26	--
n-Butilbenceno	0.34	0.69	1.85	4.57	--
ter-amilbenceno	0.4	0.89	2.26	11.4	+30
1,4-diisopropil- benceno	0.63	1.38	3.7	--	--

(--) No fueron inyectados

(+30) t'_r mayor de 30 minutos

TABLA VIII

Tiempos de Retención Corregidos t'_R (min) de
Algunos Compuestos Inyectados en la Columna
de Cera de Candelilla al 16 % .

Compuesto	Temperatura (°C)			
	<u>150</u>	<u>125</u>	<u>100</u>	<u>75</u>
Metanol	0.2	0.2	0.3	0.8
Etanol	0.2	0.3	0.8	1.6
Propanol	0.2	0.7	1.8	2.0
n-Amilico	2.7	4.7	10.7	--
n-Hexanol	5.0	9.0	23.9	+30
n-Octanol	16.9	--	+30	+30
n-Hexano	0.8	1.2	2.0	3.2
n-Heptano	1.6	2.5	5.5	10.0
n-Octano	3.0	5.2	11.0	--
n-Decano	10.1	19.7	+30	+30
Ac. Fórmico	--	1.6	4.25	--
Ac. Acético	1.3	2.3	5.5	--
Ac. Propiónico	3.0	6.0	7.4	--
Ac. Butírico	5.8	12.4	--	--

	<u>150</u>	<u>125</u>	<u>100</u>	<u>75</u>
Benceno	1.6	2.4	4.7	9.8
Tolueno	3.15	5.0	11.65	24.6
o-Xileno	6.8	12.4	+30	+30
m-Xileno	6.0	10.55	27.1	+30
p-Xileno	5.8	10.55	26.1	+30
Isobutilbenceno	12.2	23.5	+30	+30
1,2,3-trimetil- benceno	15.2	29.3	+30	+30
1,2,4-trimetil- benceno	12.6	24.4	+30	+30
n-Butilbenceno	16.2	32.0	+30	+30
ter-Amilbenceno	19.9	+30	+30	+30
1,4-diisopropil- benceno	+30	+30	+30	+30

(--) No fueron inyectados

(+30) t'_r mayor de 30 minutos.

TABLA IX

Tiempos de Retención corregidos t'_r (min) de
 Algunos Compuestos Inyectados en la Columna
 de Cera de Candelilla al 5 %, de 3.05 m de
 longitud.

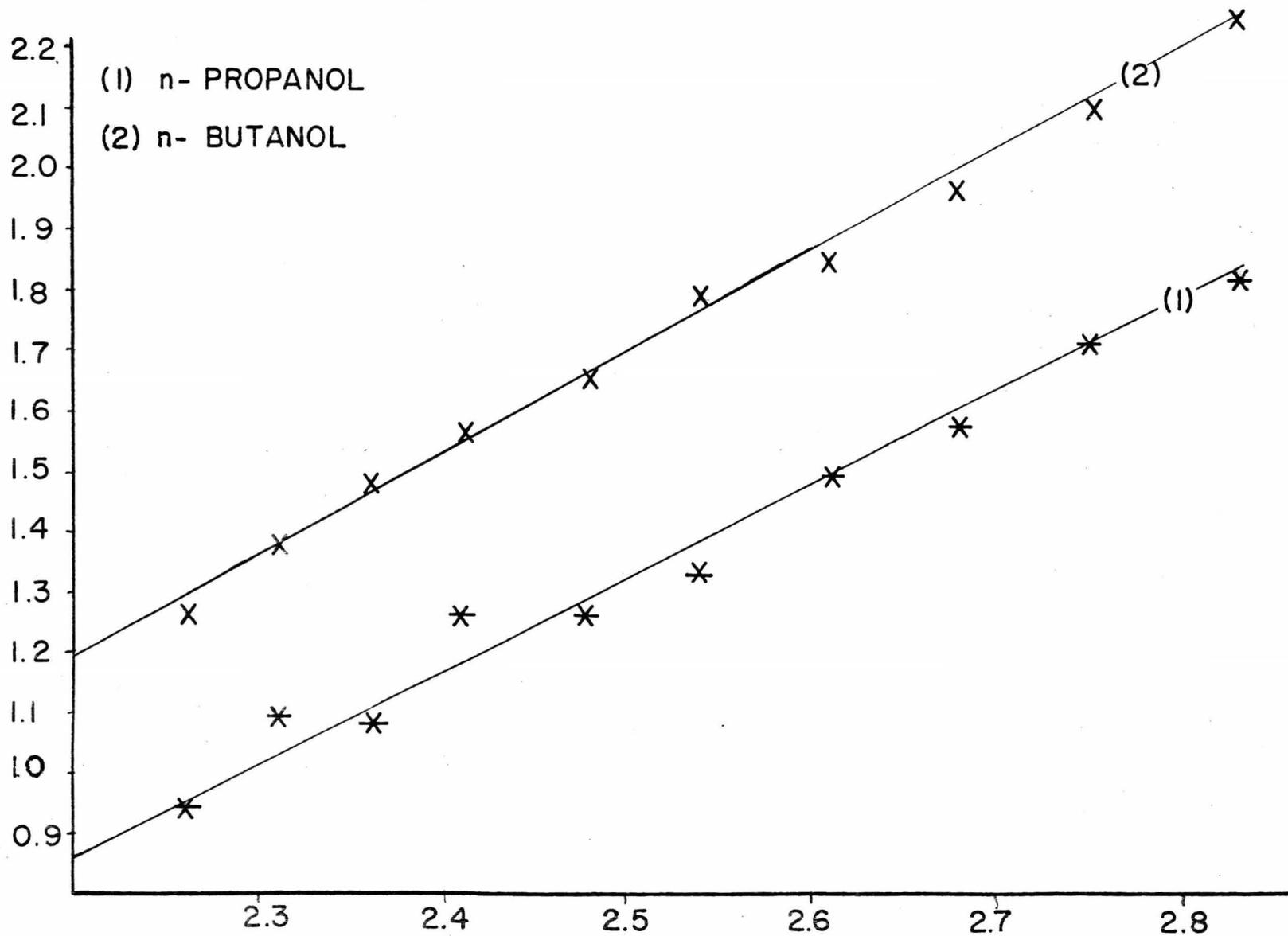
Compuesto	Temperatura (°C)	
	<u>90</u>	<u>75</u>
Metanol	0.4	1.8
Etanol	0.6	1.7
n-Butanol	4.2	--
n-Amílico	8.0	9.8
	<u>125</u>	<u>100</u>
n-Hexano	0.6	0.8
n-Heptano	1.0	1.9
n-Octano	2.2	4.4
	<u>125</u>	<u>100</u>
Acido fórmico	1.7	2.6
Acido acético	2.0	3.0
Acido propiónico	3.4	6.2
Acido butírico	6.4	13.4

	<u>100</u>	<u>90</u>
Benceno	2.1	4.2
Tolueno	3.4	7.5
Etilbenceno	5.6	--
Isopropilbenceno	8.3	--
p-Xileno	14.4	15.5
o-Xileno	15.5	19.4
m-Xileno	15.5	19.4
Isobutilbenceno	18.7	21.0
1,2,4-trimetil benceno	18.7	--
ter-amilbenceno	20.6	--
1,4-diisopropil benceno	25.6	--

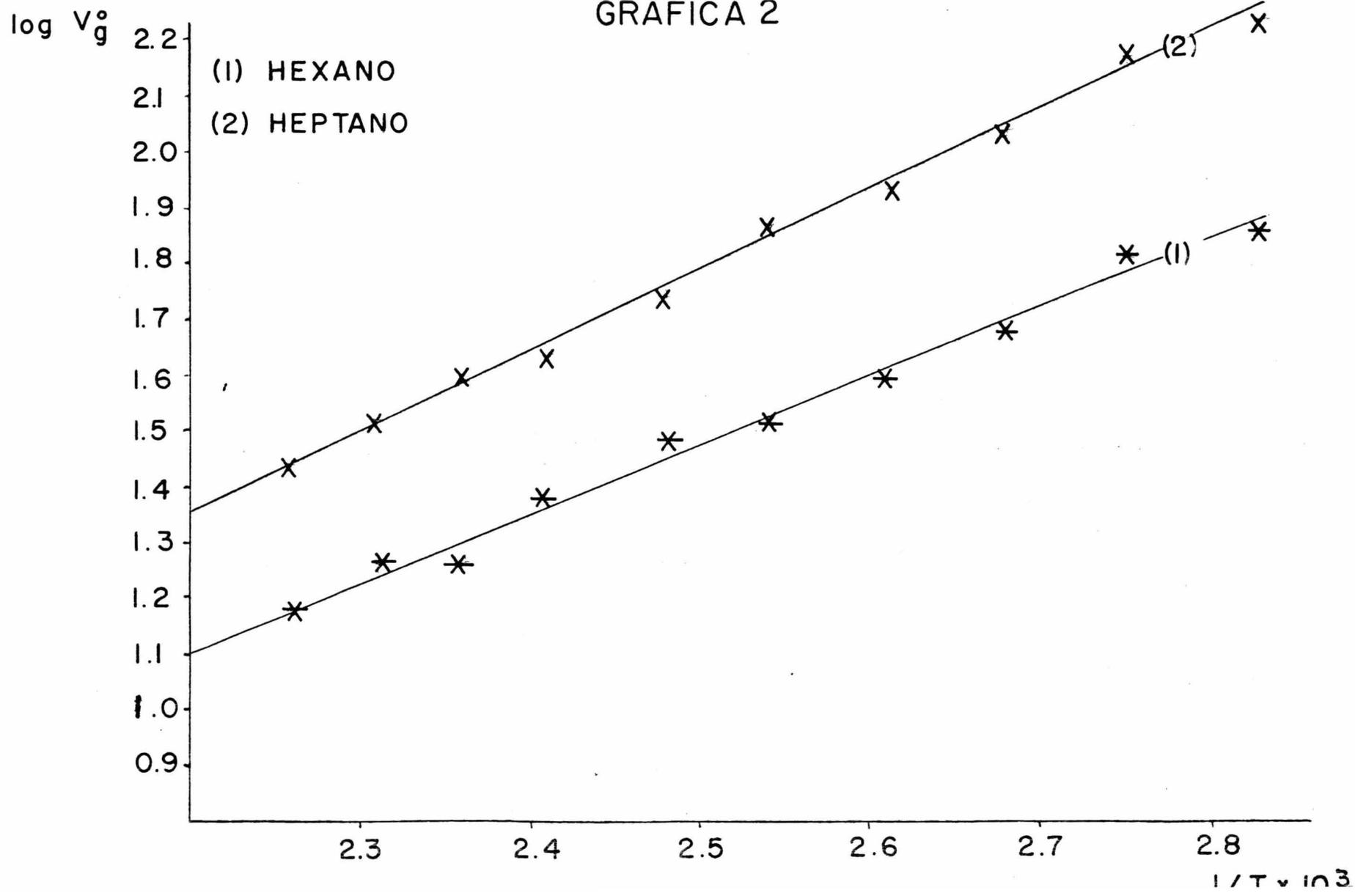
(--) No fueron inyectados

GRAFICA I

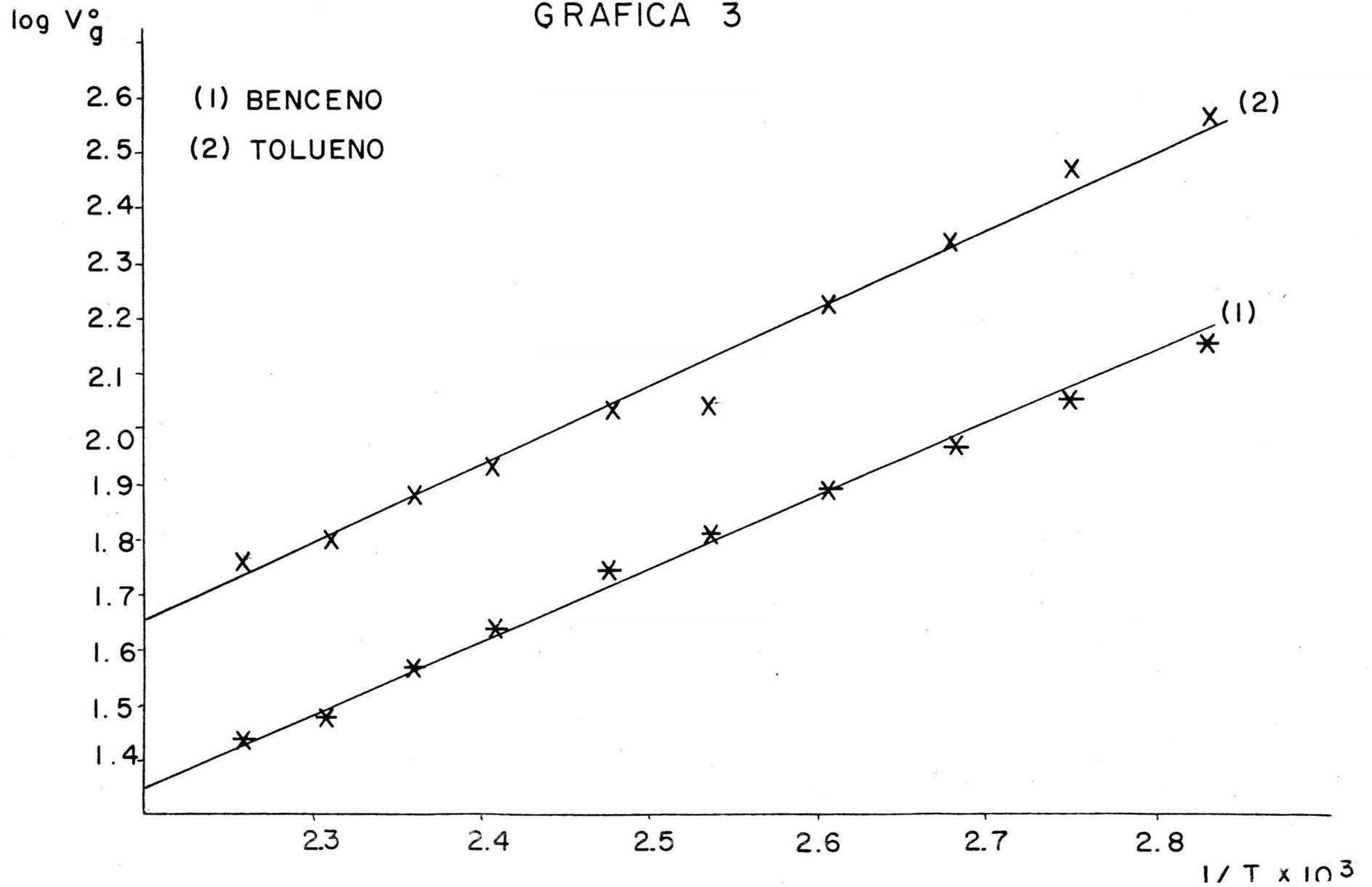
$\log V_g^\circ$



GRAFICA 2



GRAFICA 3



DISCUSION

La cera de candelilla es un producto natural cuya composi
ción y constantes físicas varían de acuerdo con las condiciones cli
matológicas de cada región. Todas las variedades incluyendo a la
cera de candelilla comercial, que es la que se utilizó en este caso,
tiene como principales componentes a los hidrocarburos de alto peso
molecular y entre ellos al hentriacontano que se encuentra en mayor
proporción; esto se traduce en una falta de afinidad de la cera por
los solutos polares.

De acuerdo con el método de Rohrschneider, la polaridad -
total de un líquido de partición (ΔI) es proporcional a la suma de
las cinco constantes de Rohrschneider ("x", "y", "z", "u" y "s")⁽²⁾:

$$\Delta I = ax + by + cz + du + es$$

siendo a, b, c, d y e constantes características del compuesto ana
lizado definidas como:

a = 100	b, c, d y e = 0	para el benceno
b = 100	a, c, d y e = 0	" " etanol
c = 100	a, b, d y e = 0	" la metiletilcetona
d = 100	a, b, c y e = 0	" el nitrometano
e = 100	a, b, c y d = 0	" la piridina

Los ΔI encontrados experimentalmente para la cera de can
delilla indican que se trata de un líquido de partición poco polar.

Sin embargo, se presentan ciertas interacciones específicas, que están representadas por cada una de las constantes de Rohrschneider, así, "x" corresponde a la interacción con solutos ligeramente polarizables como los aromáticos y las olefinas, "y" indica la interacción con solutos electrofílicos, "z" muestra la interacción con compues--tos donadores de electrones, "u" indica la interacción con solutos polares como el nitrometano y "s" representa la interacción con compuestos polarizables que pueden actuar como aceptores o donadores de electrones como la piridina⁽¹²⁾. Estas interacciones se pueden explicar si se toma en cuenta la presencia de los diversos componentes presentes en la cera de candelilla comercial⁽¹⁴⁾ tales como los alcoholes, ácidos y esteroides, que a pesar de estar en bajas concentra--ciones interaccionan con los solutos polares.

Para clasificar a la cera de candelilla dentro de los lí--quidos de partición comerciales, se compararon sus constantes de --Rohrschneider con las de aquéllos. Estas constantes son del orden de magnitud de las de los silicones y semejantes a las de la grasa -

de silicón Dow Corning 11 (DC 11) ⁽¹¹⁾, ya que los valores más altos corresponden a las constantes "y" y "u" y los más bajos a "x" y a "z". Para la cera de candelilla, los valores de "y" y de "u" son mayores que los del DC 11 y los de "z" y "s", menores. De aquí se deduce que los alcoholes, ácidos, nitrilos, clorometano, nitrometano, etc. se retendrán más en la cera de candelilla que en el DC 11 y de la misma manera, compuestos como las cetonas, aldehidos, éteres, ésteres, epóxidos, piridina y dioxano, etc. se retendrán más en el DC 11.

La comparación de la cera de candelilla con el DC 11 no es muy útil, porque desde el punto de vista de la polaridad, la separación de algunos compuestos puede ser factible en ambas fases, lo que experimentalmente es imposible debido a los puntos de ebullición de algunos solutos y a las temperaturas máximas de operación de los líquidos de partición. Por ejemplo, el DC 11 se usa para el análisis de compuestos organometálicos, pesticidas, azúcares y ésteres de ácidos grasos, los cuales no podrían ser analizados en una columna de cera de candelilla porque su temperatura máxima de operación es mucho menos que la del DC 11 y sus tiempos de retención resultarían de masiado largos.

Si se conocen los valores de las constantes de Rohrschneider de la cera de candelilla y los de las constantes a, b, c, d y e para varios compuestos, se puede predecir su separación y el orden de elución. Mientras más grande sea el valor de ΔI , mayor es la afinidad del líquido de partición por el soluto y más grande el tiempo de retención.

Experimentalmente se observó que se retiene más un alcohol que el hidrocarburo aromático correspondiente al mismo número de átomos de carbono.

Con el estudio de las constantes de Rohrschneider se pueden clasificar los líquidos de partición y predecir la separación de una mezcla de compuestos dada, pero no se puede establecer la magnitud de las interacciones del soluto con la fase líquida estacionaria. Para ello fue necesario determinar las entalpías de disolución.

La cera de candelilla interacciona de la misma manera con todos los miembros de una serie homóloga, por lo tanto, su separación se lleva a cabo siguiendo el proceso de destilación. Los solutos con mayor presión de vapor presentan un tiempo de retención menor.

También las entalpías de disolución disminuyen para los miembros con mayor número de carbonos, las diferencias son mayores para la serie de los hidrocarburos que para los alcoholes y los hidrocarburos aromáticos. Esto permite una mejor separación isotérmica de los hidrocarburos saturados que de los alcoholes y de los hidrocarburos aromáticos.

En la tabla que se da a continuación aparecen algunos solutos pertenecientes a diferentes series homólogas ordenados según sus tiempos de retención corregidos (t'_r) y también según sus presiones de vapor. Si se comparan ambas listas, se observa que difieren en el orden de elución.

Por ejemplo, a diferencia de lo que sucede experimentalmente, el hexano debía presentar un tiempo de retención menor que el del

Compuesto	t'_r (min) *	Compuesto	p_2° (mm Hg) **
o-Xileno	32.75	n-Hexanol	85.1
p-Xileno	27.1	n-Pentanol	174.4
m-Xileno	27.1	Acido Propiónico	180.0
n-Hexanol	23.9	o-Xileno	197.3
Tolueno	11.65	m-Xileno	232.2
n-Octano	11.0	p-Xileno	238.9
n-Pentanol	10.7	n-Butanol	318.5
Acido Propiónico	7.4	n-Octano	348.9
Acido Acético	5.5	Acido Acético	426.4
n-Heptano	5.1	Tolueno	555.9
n-Butanol	4.9	Acido Fórmico	738.3
Benceno	4.7	n-Heptano	796.0
Acido Fórmico	4.25	n-Propanol	843.3
n-Hexano	2.0	Benceno	1 349.0
n-Propanol	1.8	n-Hexano	1 845.0

* Tiempos de retención corregidos usando aire como marcador del volumen muerto, en la columna de cera de candelilla al 16 % y a 100 °C

** Presión de vapor calculada con la ecuación de Antoine a 100 °C (1, 3,5)

propanol, y el ácido propiónico debía eluirse después que el tolueno, el octano y los tres xilenos, si su separación sólo se debiera a -- sus presiones de vapor. Esto se debe a que los solutos presentan --- ciertas interacciones con la cera de candelilla.

De los valores de los $\Delta\bar{H}_2^{\text{soln}}$ obtenidos para los solutos - empleados en el estudio termodinámico se deduce que las interacciones con la cera de candelilla son del mismo orden de magnitud, como se -- puede observar en la tabla VI.

Los alcoholes presentan los $\Delta\bar{H}_2^{\text{soln}}$ más negativos, esto - confirma que sus interacciones con la cera de candelilla son mayores que con las fases no polares como el escualano y el DC 11 cuyos valores de la constante de Rohrschneider "y" son menores que el de la cera de candelilla.

En cuanto a las separaciones analíticas en la columna de cera de candelilla al 5 % de 1.80 m de longitud, a 75°C se logra la separación de casi todos los homólogos del benceno, a excepción de la del o-xileno del m-xileno (cromatograma 1) y la del isobutilbenceno - de los 1,2,3- y 1,2,4-trimetilbenceno. Por otro lado, la separación de los cuatro hidrocarburos saturados lineales que aparecen en el cromatograma 2 b es bastante adecuada, mientras que, a la misma temperatura no es posible la separación isotérmica de los dos primeros --- miembros de la serie de los alcoholes, y el n-octanol tarda más de -- treinta minutos en eluirse (cromatograma 2 a).

En el cromatograma 3 se observa que los ácidos fórmico y acético tampoco logran separarse a 75 °C en esta columna y la resolución para los cuatro miembros de la serie es pobre.

Al aumentar el largo de la columna a 3.05 m, pero con la misma concentración del 5 % de cera de candelilla, se obtuvo el cromatograma 4 en el que se observa que las separaciones mejoran y a 100 °C se separa la mayoría de los aromáticos, a excepción de los compuestos antes citados; tampoco se logran separar a 90 °C como lo muestra el cromatograma 5. En cuanto a los alcoholes, los cromatogramas 6 y 7 muestran que a 90 °C y aún a 75 °C se logra una separación muy pobre del metanol del etanol; lo mismo sucede con los ácidos fórmico y acético, cuya separación máxima en esta columna se efectúa a 100 °C (cromatogramas 8 y 9).

Tampoco se lograron las separaciones de los xilenos ni del isobutilbenceno del 1,2,4-trimetilbenceno con el aumento de la concentración de cera a 16 % conservando la misma longitud de la columna de 3.05 m, sin embargo, la separación de los demás miembros de la serie mejora, al igual que la de los de las series restantes; por ejemplo, los ácidos se separan completamente a 125 °C, si bien no se obtienen picos simétricos y los tiempos de retención de los homólogos de mayor peso molecular empleados aumentan considerablemente, resultando un análisis demasiado largo. Es el caso del n-octanol, del n-decano, del 1,2,3-trimetilbenceno, del n-butilbenceno, del teramilbenceno y del 1,4-diisopropilbenceno que muestran tiempos de retención mayores de treinta minutos.

CROMATOGRAMAS

CROMATOGRAMA I

Columna: 5% Cera de candelilla Chrom. W AW 80/100 M
acero inoxidable 1.80 m , 3 mm

Flujo: 25 ml/min

Temperaturas: Columna 75 °C

Detector 100 °C

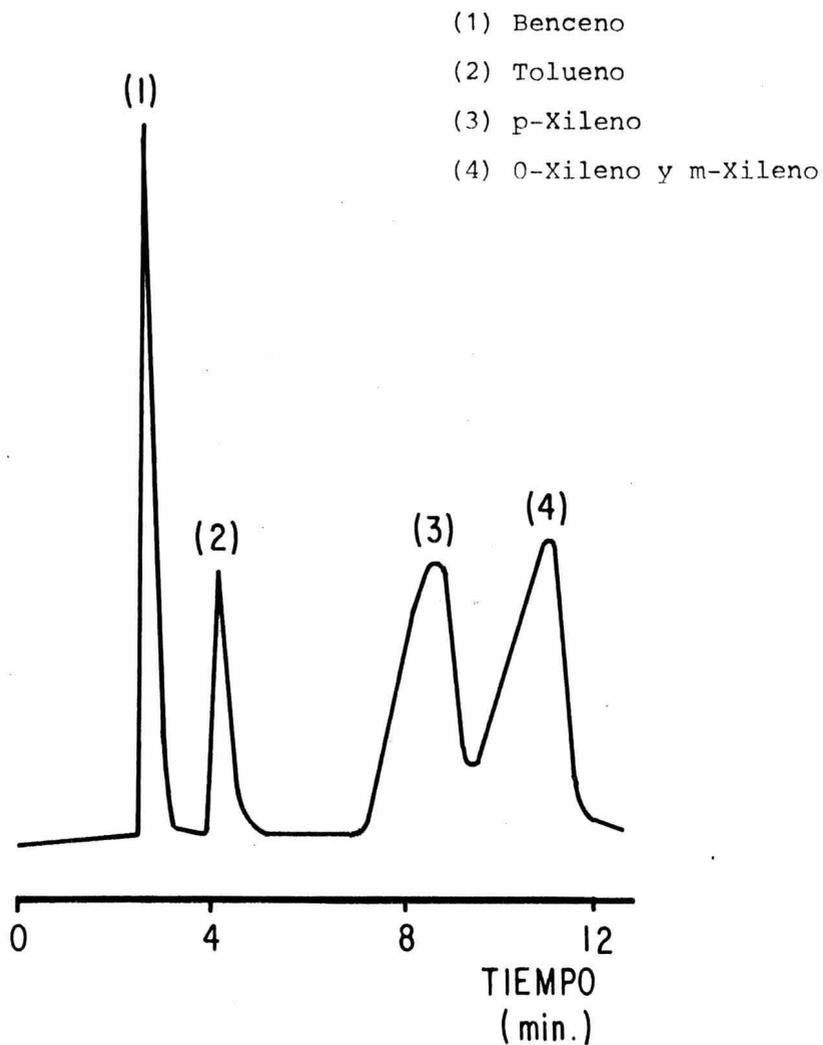
Inyector 100 °C

Cantidad inyectada: 1 ul

Atenuación: 64

Equipo: Varian Aerograph 1520

Detector: Conductividad térmica



CROMATOGRAMA 2a

Columna: 5% Cera de candelilla Chrom. W AW 80/100 M
acero inoxidable 1.80 m , 3 mm

Flujo: 25 ml/min

Tempertaturas: Columna 75 °C

Detector 100 °C

Inyector 100 °C

Cantidad inyectada: 1 ul

Atenuación: 512

Equipo: Varian Aerograph 1520

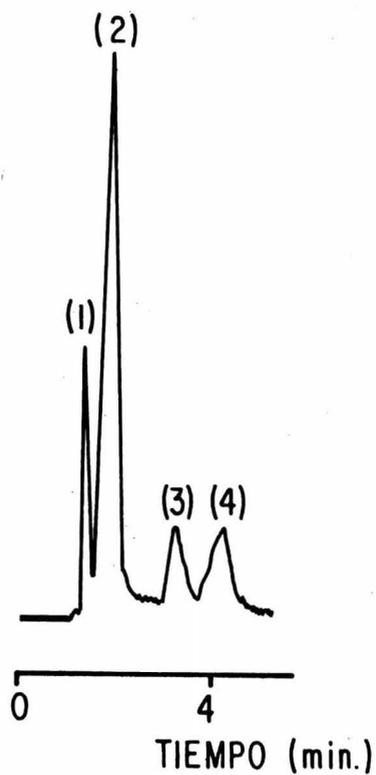
Detector: Conductividad térmica

(1) Metanol y etanol

(2) sec-Butanol

(3) sec-Amílico

(4) n- Amílico



CROMATOGRAMA 2b

Columna: 5% Cera de candelilla Chrom W AW 80/100 M

acero inoxidable 1.80 m , 3 mm

Flujo: 25 ml/min

Temperaturas: Columna 75 °C

Detector 100 °C

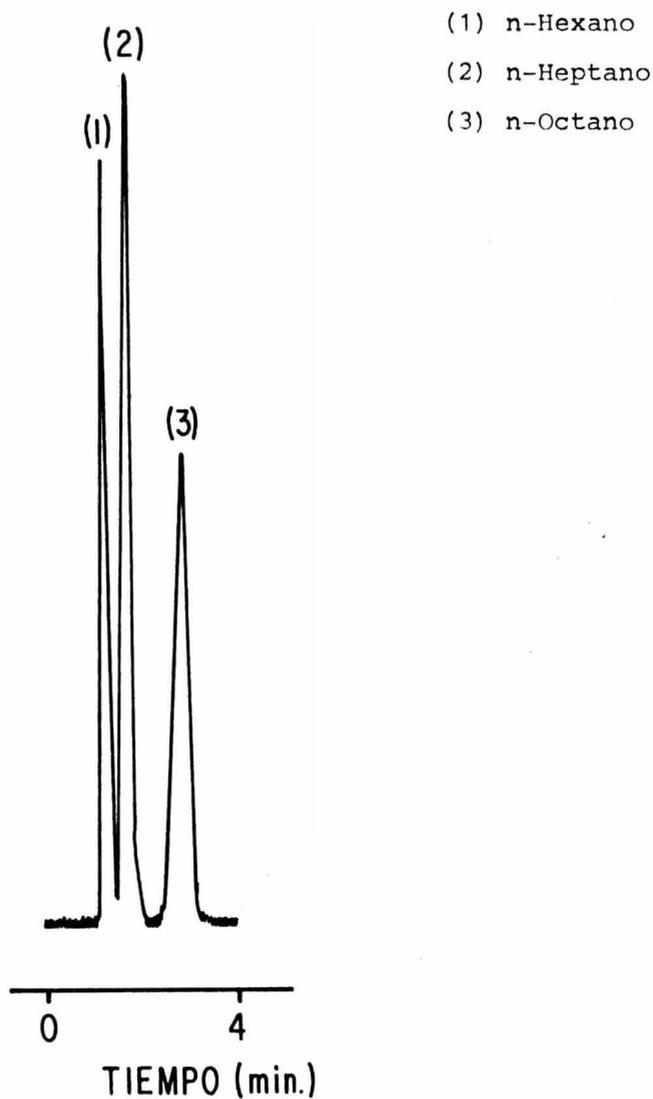
Inyector 100 °C

Cantidad inyectada: 1 ul

Atenuación: 128

Equipo: Varian Aerograph 1520

Detector: Conductividad térmica



CROMATOGRAMA 3

Columna: 5% Cera de candelilla Chrom. W AW 80/100 M
acero inoxidable 1.80 m , 3 mm

Flujo: 25 ml/min

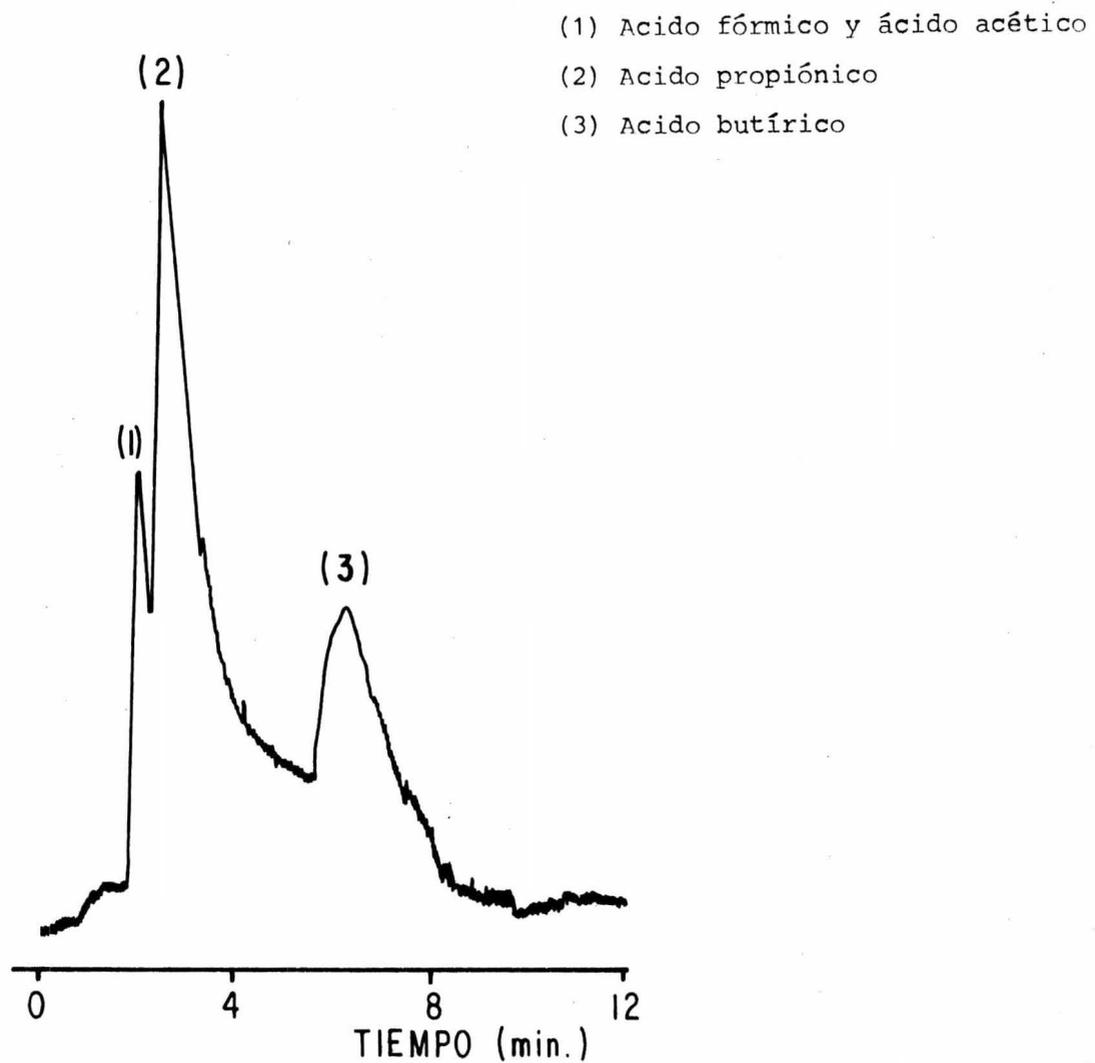
Temperaturas: Columna 75 °C
Detector 100 °C
Inyector 100 °C

Cantidad inyectada: 0.5 ul

Atenuación: 8

Equipo: Varian Aerograph 1520

Detector: Conductividad térmica



CROMATOGRAMA 4

(1)

Columna: 5% Cera de candelilla Chrom. W AW 80/100 M

acero inoxidable 3.05 m , 3 mm

Flujo: 25 ml/min

Temperaturas: Columna 100 °C

Detector 150 °C

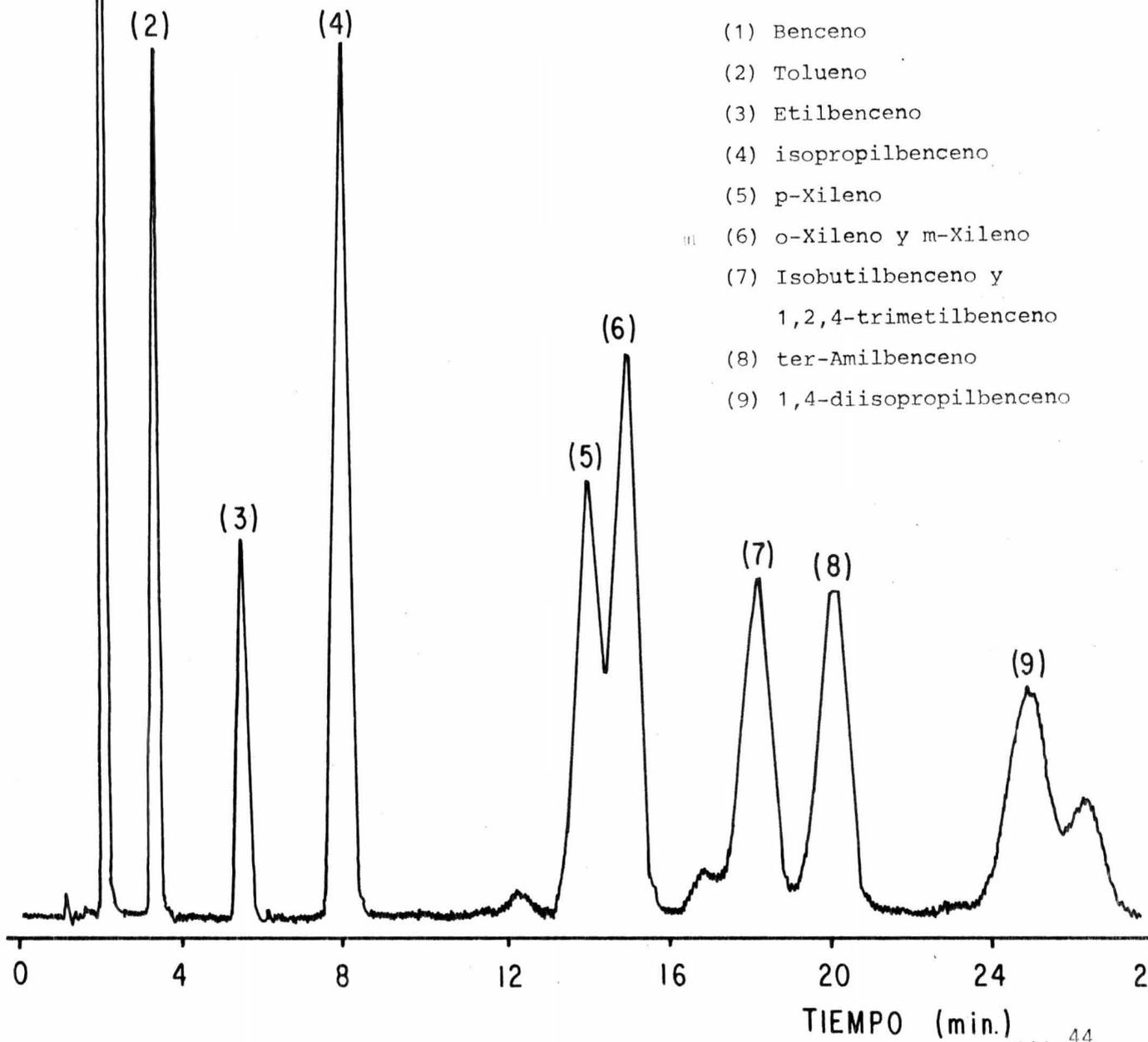
Inyector 150 °C

Cantidad inyectada: 1 ul

Atenuación: 16

Equipo: Varian Aerograph 1520

Detector: Conductividad térmica



CROMATOGRAMA 5

Columna: 5% Cera de candelilla Chrom. W AW 80/100M
acero inoxidable 3.05 m , 3 mm

Flujo: 25 ml/min.

Temperaturas: Columna 90 °C
Detector 120 °C
Inyector 125 °C

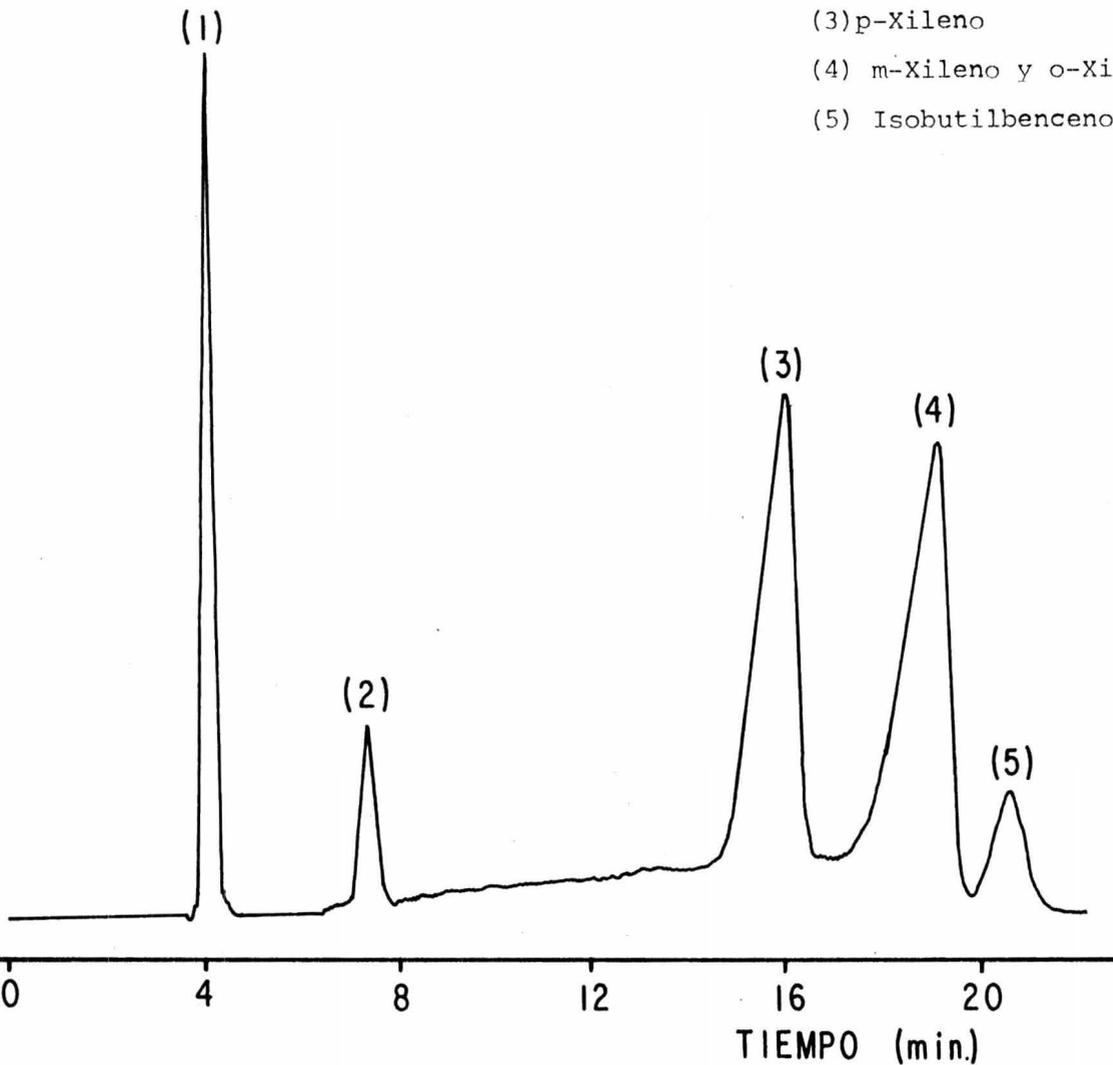
Cantidad inyectada: 0,5 ul

Atenuación: 32

Equipo: Varian Aerograph 1520

Detector: Conductividad térmica

- (1) Benceno
- (2) Tolueno
- (3) p-Xileno
- (4) m-Xileno y o-Xileno
- (5) Isobutilbenceno



CROMATOGRAMA 6

(1)

Columna: 5% Cera de candelilla Chrom. W AW 80/100 M
acero inoxidable 3.05 m , 3 mm

(2)

Flujo: 25 ml/min

Temperaturas: Columna 90 °C

Detector 120 °C

Inyector 125 °C

Cantidad inyectada: 0.5 ul

Atenuación: 32

Equipo: Varian Aerograph 1520

Detector: Conductividad térmica

(1) Metanol

(2) Etanol

(3) n-Butanol

(4) n-Amílico

(3)

(4)

4

8

TIEMPO (min.)

CROMATOGRAMA 7

Columna: 5% Cera de candelilla Chrom. W AW 80/100 M
acero inoxidable 3.05 m , 3 mm

(2) Flujo: 25 ml/min

Temperaturas: Columna 75 °C

Detector 110 °C

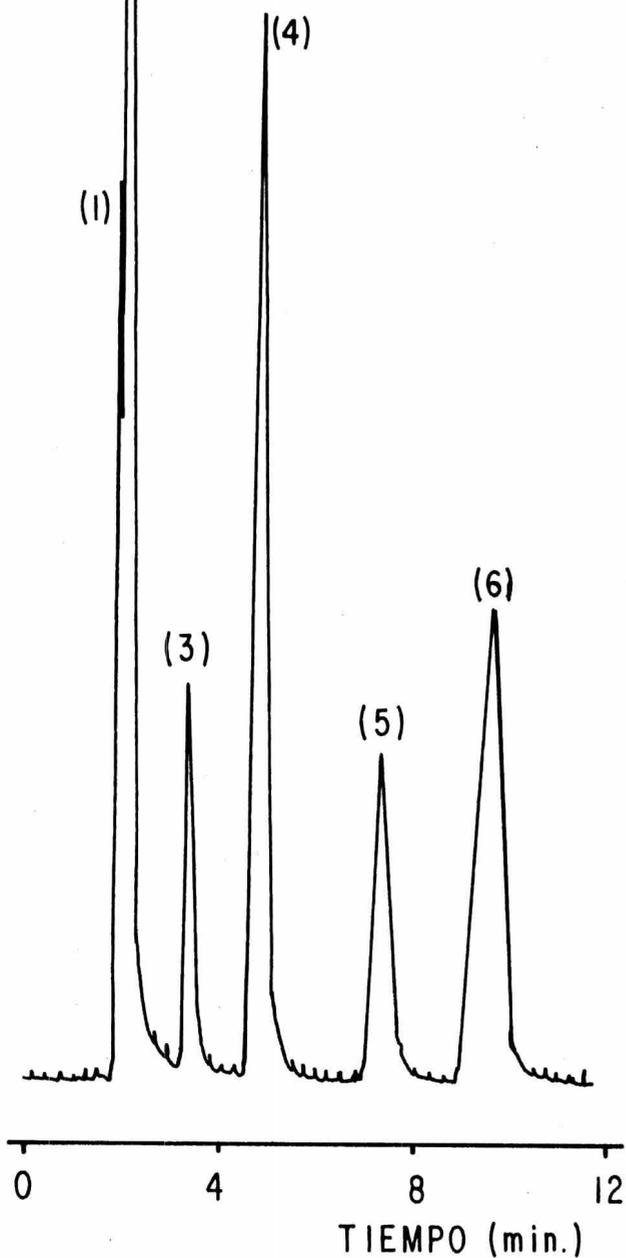
Inyector 110 °C

Cantidad inyectada: 0.5 ul

Atenuación: 16

Equipo: Varian Aerograph 1520

Detector: Conductividad térmica



(1) Metanol

(2) Etanol

(3) Isopropanol

(4) Isobutanol

(5) sec-Amílico

(6) n-Amílico

CROMATOGRAMA 8

Columna: 5% Cera de candelilla Chrom. W AW 80/100M
acero inoxidable 3.05 m , 3 mm

Flujo: 25 ml/min

Temperaturas: Columna 125 °C

Detector 150 °C

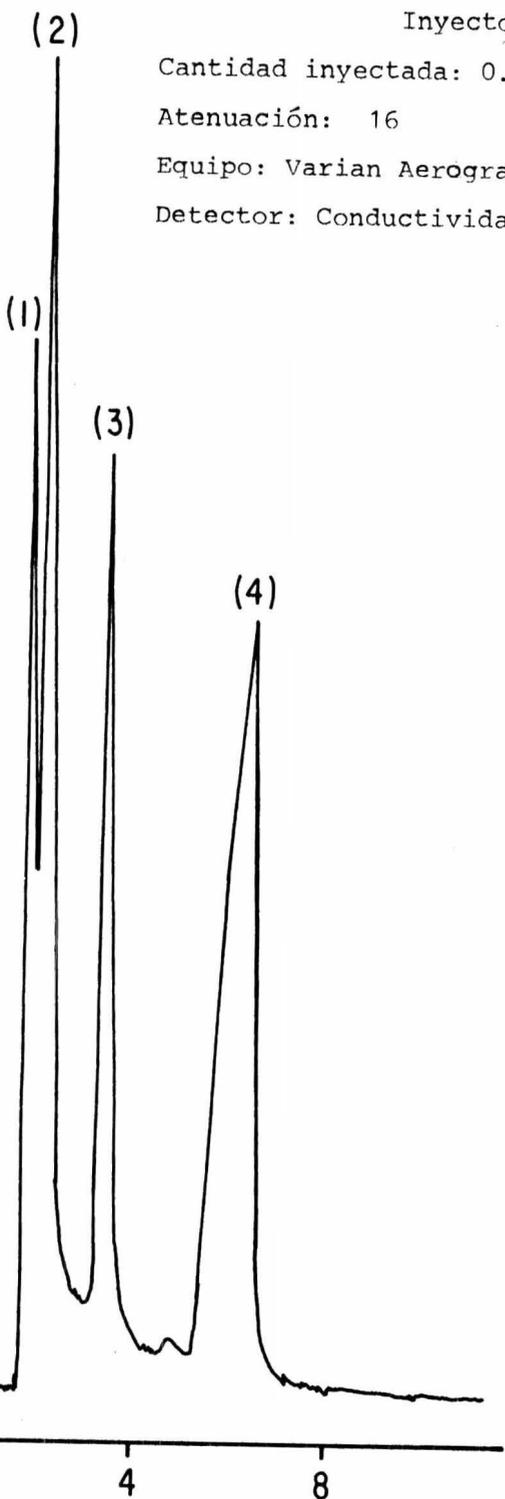
Inyector 150 °C

Cantidad inyectada: 0.5 ul

Atenuación: 16

Equipo: Varian Aerograph 1520

Detector: Conductividad térmica



- (1) Acido fórmico
- (2) Acido acético
- (3) Acido propiónico
- (4) Acido butírico

TIEMPO (min.)

CROMATOGRAMA 9

Columna: 5% Cera de candelilla Chrom. W AW 80/100 M
acero inoxidable 3.05 m , 3 mm

Flujo: 25 ml/min

Temperaturas: Columna 100 °C
Detector 125 °C
Inyector 125 °C

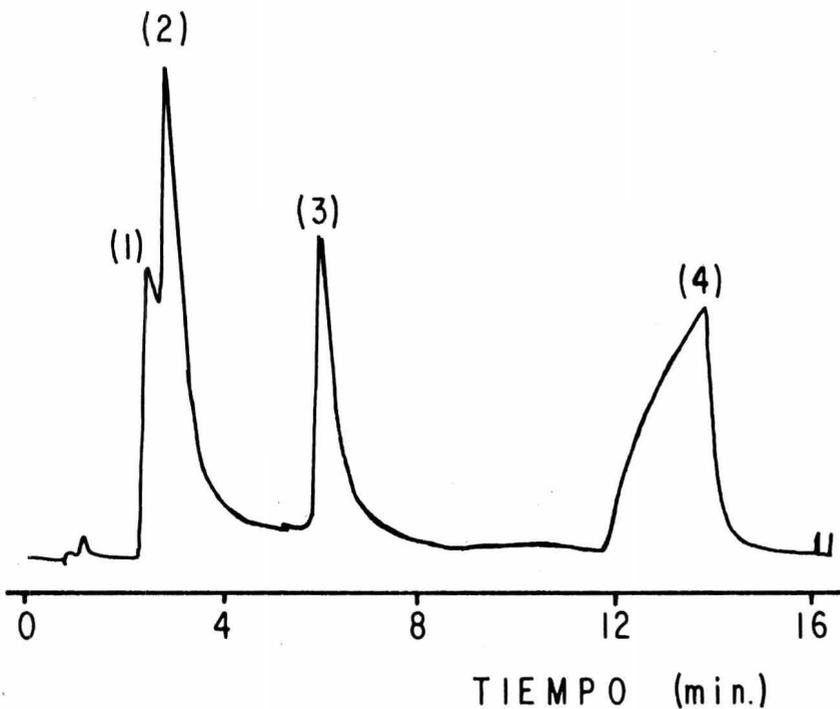
Cantidad inyectada: 0.5 ul

Atenuación: 32

Equipo: Varian Aerograph 1520

Detector: Conductividad térmica

- (1) Acido fórmico
- (2) Acido acético
- (3) Acido propiónico
- (4) Acido butírico



CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó un estudio de la cera de candelilla como líquido de partición para cromatografía en fase vapor.

Este producto natural tiene como ventajas las de ser abundante y de bajo costo en la República Mexicana, a diferencia de los líquidos de partición más comúnmente usados en este tipo de cromatografía.

Cumple las condiciones de ser químicamente inerte ante los solutos y térmicamente estable hasta los 180 °C, el sangrado durante más de tres meses de trabajo es mínimo. Además es soluble en los disolventes comunes y se adhiere fácilmente al soporte.

No es eficiente para el análisis de compuestos de alto peso molecular, pero la separación isotérmica de las series homólogas probadas es adecuada, con excepción de la de las mezclas etanol-metanol, o-xileno - m-xileno e isobutilbenceno - 1,2,4-trimetilbenceno.

Es un líquido de partición poco polar con algunas interacciones específicas, a esto se debe que separe, tanto compuestos pola

res como no polares; éstos últimos con mejor resolución.

Es más polar hacia los alcoholes y nitrometano que la --
grasa de silicón conocida comercialmente como Dow Corning 11, pero --
menos polar que ésta para la piridina, dioxano, cetonas, aldehidos,
éteres, ésteres y epóxidos.

Las mejores separaciones de las cuatro series homólogas
probadas se lograron en una columna de 3.05 m de longitud al 16 %.

Los tiempos de retención de algunos compuestos resultaron mayo--
res de treinta minutos, pero pueden reducirse y al mismo tiempo, --
tal vez, conseguir las separaciones no logradas isotérmicamente em--
pleando un programa de temperatura apropiado.

Tomando como base los resultados obtenidos se propone a
la cera de candelilla como un líquido de partición de uso general,
que ha demostrado ser útil para ciertas mezclas complejas como por
ejemplo, el análisis de "thinner" que se presenta en el cromatogra--
ma 10.

CROMATOGRAMA 10

(1)

Columna: 5% Cera de candelilla Chrom. W AW 80/100 M

3.05 m , 3 mm acero inoxidable

Flujo: 25 ml/min

Temperaturas: Columna 90 °C

Detector 140 °C

Inyector 140 °C

Cantidad inyectada: 0.5 ul

(3) Atenuación: 64, 16, 1

Equipo: Varian Aerograph 1520

Detector: Conductividad térmica

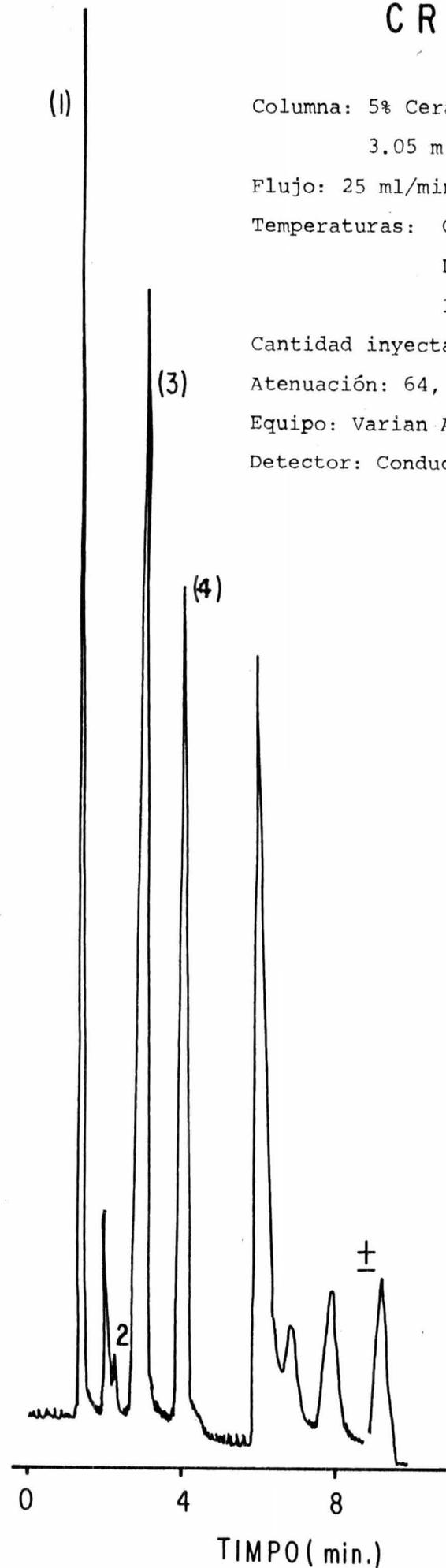
(4)

(1) Acetona

(2) Benceno

(3) Metil isobutilcetona

(4) Tolueno



BIBLIOGRAFIA

- (1) Dreisbach, R.R.
Physical Properties of Chemical Compounds
Advances in Chemistry Series, No. 15
American Chemical Society 1955
- (2) Gasco, L.
Teoría y Práctica de la Cromatografía en Fase Gaseosa
J. E. N. 1966
- (3) Handbook of Chemistry and Physics
Weast 53 RD
CRC Press 1972-1973
- (4) Kováts, E. Helv. Chim. Acta 41; 1915 (1968)
- (5) Lange's Handbook of Chemistry.
Mc. Graw Hill Book Co.
11 th. ed. 1973
- (6) Littlewood, Phillips and Price. J. Chem. Soc.; 1480 (1955)

- (7) Mc. Nair, H. H. and Bonelli, E. J.
Basic Gas Chromatography
Varian Aerograph
5th ed. 1969
- (8) Martire, D. E. et al. J. Phys. Chem. 72; 3489 (1968)
- (9) Purnell, H.
Gas Chromatography
J. Wiley and Sons Inc. 1962
- (10) Rohrschneider, L. J. Chromatog. 22 ; 6 (1966)
- (11) Supelco Inc.
Chromatography Catalog 1973
- (12) Supina, W. R.
The Packed Column in Gas Chromatography
Supelco, Inc. 1974
- (13) Supina, W. R. and Rose, P. L. J. of Chrom. Sci. 8; 214 (1970)
- (14) Warth, A. H.
Chemistry and Technology of Waxes
Reinhold
2nd. ed. 1956
- (15) Willard, H., Merrit, L. and Dean, J.
Instrumental Methods of Analysis
Van Nostrand Co. Inc.
4th. ed. 1965
- (16) Zielinsky, W. L. Jr. et al. Anal. Chem. 42; 176 (1970)