



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DE ANTRACENO EN
DISOLUCIONES ACUOSAS DE CLORURO DE SODIO, COMO
FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

P R E S E N T A:

ISRAEL ARIAS GONZÁLEZ

Director interno: Dra. Esther Agacino Valdés (UNAM)

Director externo: Dr. Arturo Trejo Rodríguez (IMP)

Co-Director externo: Dr. Joel Reza González (IMP)



Cuautitlán Izcalli, Estado de México

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS
U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

DEPARTAMENTO DE
ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis :

Estudio de la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de
cloruro de sodio, como función de la temperatura.

que presenta el pasante: Israel Arias González.

con número de cuenta: 402002332 para obtener el título de :
Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlán Izcalli, Méx. a 8 de Junio de 2010.

PRESIDENTE

Dra. Gloria Cruz León

VOCAL

MC. Leticia Zúñiga Gómez

SECRETARIO

Dra. Esther Agacino Valdés

PRIMER SUPLENTE

Dr. Ricardo Baltazar Ayala

SEGUNDO SUPLENTE

Q. Juana Cabrera Hernández

[Handwritten signatures of the board members]

El presente trabajo se desarrolló en el Área de Investigación en Termofísica,
del Laboratorio de Propiedades Termofísica, de la Dirección de Investigación
y Posgrado, del Instituto Mexicano del Petróleo

"Lo más bello que podemos experimentar es el lado misterioso de la vida. Es el sentimiento profundo que se encuentra en la cuna del arte y de la ciencia verdadera"

Albert Einstein

Agradecimientos

Expreso mi más grato agradecimiento al **Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)** por todos los recursos económicos, por la infraestructura, equipos, servicios de talleres, servicios de biblioteca que puso a mi disposición para el desarrollo y conclusión de este trabajo de investigación.

De manera particular agradezco al **Dr. Arturo Trejo Rodríguez** por dirigir este proyecto y brindarme todo el apoyo, por su disposición para revisar y discutir diversos aspectos del proyecto a lo largo de su desarrollo, así mismo, por sus sugerencias y comentarios, agradezco su confianza y amistad.

Agradezco de forma especial al **Dr. Joel Reza González** por permitirme trabajar en su gran equipo y por todos los buenos consejos que son valiosas herramientas en la vida para lograr la excelencia. Mi gran admiración, como persona y como investigador.

Al **Sistema Nacional de Investigadores (SNI)** por el financiamiento obtenido a través del **Dr. Arturo Trejo Rodríguez** y al **IMP** por el financiamiento a través de los proyectos D.00406 e I.00432. Así como para sufragar parte de los gastos necesarios para la presentación y divulgación de los resultados obtenidos en diferentes congresos.

Manifiesto mi particular respeto y cariño a la **Universidad Nacional Autónoma de México** por haber contribuido a mi formación académica y profesional. Un especial agradecimiento a la **Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán**, así como también deseo manifestar mi agradecimiento a la **Facultad de Química, al Instituto de Química** y a la **DGSCA-UNAM** por ser parte de mi formación académica y por todas aquellas herramientas adquiridas en la Universidad.

De manera particular quiero agradecerle al **Dr. Ascensión Romero Martínez**, IMP, por todo el apoyo que me ha brindado por su amistad y por compartir parte de su conocimiento y también quiero expresar mi más grato agradecimiento al **Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda** por ese gran apoyo que me brindó en la Universidad.

Agradezco a la **Dra. Esther Agacino Valdés** por la confianza académica depositada en mí para la realización de este trabajo de investigación y por todo el apoyo que me ha brindado a lo largo de mi formación académica en la **FESC- UNAM**.

Así mismo expreso mi agradecimiento a todos los integrantes del jurado: **Dra. Gloria Cruz León, M.C. Leticia Zúñiga Gómez, Dra. Esther Agacino Valdés, Dr. Ricardo Baltazar Ayala y Q. Juana Cabrera Hernández**, por revisar detalladamente el borrador del manuscrito de tesis, sus sugerencias y comentarios contribuyeron a enriquecerlo y mejorarlo.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Termodinámica; **Ángel, Apolinar, Arturo, Ascensión, Blanca Estela, Cinthia, Esmeralda, Fabián, Florentino, Jacinto, Javier, Joel, Josué, Leonor, María Esther y Rafael Eustaquio**, les expreso mi agradecimiento por todo el apoyo recibido durante mi estancia en el IMP, así mismo mi gratitud por su amistad.

A mis compañeros de generación y amigos que con quienes compartí una de las mejor etapas de mi vida como universitario.

Dedicatorias

A la memoria de *mi abuelito Nicolás[†]*, con quien me hubiese gustado compartir estos momentos de mi vida.

A *mi mamá, Micaela González González* por todo el apoyo, cariño y dedicación que siempre me ha brindado y por todos aquellos momentos que hemos vivido, eres una mujer muy valiente y una gran mamá, te admiro, gracias a ti he llegado a esta meta.

A *mi hermana Leticia* gracias por tu cariño y apoyo, te quiero hermanita.

A *mi novia Esmeralda* quien siempre me ha inspirado para seguir adelante y junto con ella he aprendido a ser constante, dedicado, entusiasta y responsable, gracias chaparrita.

A la memoria de *abuelita María Isabel[†], mi tía Rosa[†] y mi tía María[†]*; sus recuerdos siempre estarán presentes en mi mente y corazón, dándome la fortaleza y motivación para seguir superándome.

A *mi tía Atalía* quien siempre me ha apoyado en todo, has sido cómplice de todas mis metas alcanzadas y siempre ha estado a mi lado para escucharme, cuidarme y guiarme en cada uno de mis pasos.

A *mi tío Fortino* gracias por tus consejos y por tu apoyo incondicional, parte de lo que soy te lo debo a ti, por ser como un padre y también por ser mi pediatra.

A *Joel, Dora Ivett, Arturo y Juan Carlos*, gracias por todo el apoyo que me han dado y ser una familia ejemplar.

A *Manuel, Velia y Camila* gracias por todo su apoyo y por estas siempre cuando más los he necesitado.

A *mi tío Silvestre* por tu gran corazón y capacidad de entrega, pero sobre todo por ser noble.

A mis primos, *Alberto, Alejandro, Dora Ivett, Isabel, Joel, Juan Manuel, Maribel, Roció, Rosi, Sandra, Silvestre y Velia*, con quienes aprendí lo importante que es la unión familiar y gracias a cada uno por apoyarme de diferente manera cuando los he necesitado, los quiero como si fuesen mis hermanos.

A *Josué y Abigail* gracias por apoyarme.

A *mi tía Paulina* y a *mi tía Guadalupe* siempre viviré agradecido por su cariño y apoyo incondicional.

A *Ventura Rivera Tello*, gracias por tu nobleza, tu alegría, fortaleza y por tú ejemplo a seguir como persona, así mismo, agradezco a cada uno de los miembros de la *familia Rivera Rodríguez*.

Índice

	Página
Resumen	1
Introducción	2
Objetivos	5
Capítulo 1. Antecedentes	
Introducción	6
1.1. La solubilidad en agua de sustancias hidrofóbicas y su trascendencia en la industria y en las operaciones de protección al medio ambiente.	7
1.2. Importancia del estudio de la solubilidad de hidrocarburos en agua y el proceso de generación de los yacimientos de petróleo.	7
1.3. La solubilidad de hidrocarburos en agua y su trascendencia en operaciones del crudo.	16
1.4. Determinación experimental de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos hidrofóbicos.	22
1.5. Breve descripción de las actividades del proyecto de investigación.	27
Capítulo 2. Fundamentos Termodinámicos	
Introducción	28
2.1. Termodinámica de Solubilidades.	29
2.2. Definiciones básicas en termodinámica de solubilidades.	29
2.2.1. Sistemas, componentes y fases.	29
2.2.2. Mezclas y soluciones.	30
2.3. La solubilidad de sólidos en líquidos.	31
2.3.1. Derivación de la entalpia y entropía de solución a partir de resultados experimentales de solubilidad.	36
2.4. Ecuaciones empíricas para correlacionar los resultados experimentales de solubilidad de sólidos en líquidos y determinar parámetros termodinámicos de solución $\Delta_{sol} G^{\infty}$, $\Delta_{sol} H^{\infty}$ y $\Delta_{sol} S^{\infty}$	39
2.5. Ecuaciones para la determinación de propiedades termodinámicas de transferencia $\Delta_{tr} G^{\circ}$, $\Delta_{tr} H^{\circ}$, $\Delta_{tr} S^{\circ}$	40
2.6. El efecto "Salino": Coeficientes de Sechenov.	42
2.7. Principales teorías postuladas para el efecto "Salino" en electrolitos.	44
2.7.1. Teoría de hidratación.	44
2.7.2. Teoría dipolo-agua.	46
2.7.3. Teoría electrostática.	47
2.7.4. Teoría basada en las fuerzas de van der Waals.	48
2.7.5. Teoría de la presión interna.	50
2.8. Aplicaciones del efecto Salino.	51

Capítulo 3. Metodología experimental

Introducción	53
3.1. Estudio experimental de la solubilidad de antraceno en agua como función de la temperatura.	54
3.1.1. Reactivos y materiales.	55
3.1.2. Dispositivo experimental.	56
3.1.3. Columna generadora y columna de extracción.	59
3.1.4. La generación de disoluciones acuosas y su importancia en la determinación de valores experimentales de solubilidad.	63
3.1.5. Sistema de válvulas de conmutación.	65
3.1.6. Procedimiento experimental para la determinación de valores de solubilidad.	67
3.1.7. Cuantificación de Antraceno en las disoluciones acuosas con y sin electrolito.	74
3.1.8. Procedimiento experimental para la determinación de valores de solubilidad de antraceno, en disoluciones acuosas de cloruro de sodio (NaCl) , como función de la temperatura.	75
3.1.9. Descripción del procedimiento experimental para proceso de limpieza del cromatógrafo, después de la determinación de valores experimentales de solubilidad de antraceno, en disoluciones acuosas de cloruro de sodio (NaCl), como función de la temperatura.	76

Capítulo 4. Resultados experimentales y discusión

Introducción	77
4.1. Solubilidad de antraceno en agua como función de la temperatura.	78
4.2. Resultados experimentales de la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio, como función de la temperatura.	81
4.3. Parámetros Termodinámicos asociados al proceso de disolución de antraceno determinados en este trabajo.	84
4.4. Resultados experimentales de la determinación de los parámetros de Sechenov.	86
4.5. Propiedades termodinámicos de transferencia de antraceno en disoluciones acuosas de NaCl.	90

Conclusiones 97

Apéndices

Apéndice A1. Determinación de la exactitud y precisión de instrumentos de medición empleados en este trabajo.	99
A1.1. Calibración de un termómetro utilizado en la medición de temperaturas para la determinación de datos de $S_{i,0}$ de antraceno.	99
Apéndice A2. Procedimiento operacional para la determinación de la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas.	112
A2.1. Construcción de la curva de calibración empleada en la determinación de valores de S_w de antraceno.	112
A2.2. Análisis de incertidumbres.	116
A2.3. Análisis cromatográfico de las disoluciones acuosas de antraceno.	117
A2.3.1. Empleo del detector de UV-visible con arreglo de diodos.	117
A2.3.2 Empleo del detector de fluorescencia.	124

Referencias 127

Divulgación de Resultados.

Trabajos de divulgación generados con resultados de esta Tesis	146
D1.1. Publicación Internacional.	146
D1.2. Trabajos presentados en Congresos.	146
D1.3. Trabajos publicados en extenso en Memorias de Congresos.	147

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta un estudio experimental enfocado a evaluar la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio (NaCl), como función de la temperatura. Este trabajo es parte de un estudio sistemático orientado a obtener resultados que contribuyan a lograr una mejor comprensión del proceso termodinámico asociado a la disolución de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos en disoluciones acuosas de electrolitos. La determinación experimental de los valores de solubilidad se efectúa empleando la técnica de la columna generadora. Esta técnica se basa en hacer circular una disolución acuosa del electrolito de interés (NaCl) a través de un soporte sólido (empacado dentro de una columna metálica y mantenido a temperatura constante) impregnado con el compuesto orgánico bajo estudio (antraceno). La circulación de la disolución acuosa a través del soporte sólido impregnado da lugar a un proceso de reparto mediante el cual se produce una disolución saturada con el compuesto orgánico de interés. A fin de determinar los valores de solubilidad, la disolución acuosa generada se analiza subsecuentemente por medio de cromatografía de líquidos de alta eficiencia (detección dual: ultravioleta y fluorescencia).

La concentración de cloruro de sodio, NaCl en las disoluciones acuosas estudiadas fue de 0, 0.1006, 0.5056 y 0.6082 *m* (*m* es molalidad). El intervalo de temperatura estudiado varió entre (278.15 y 333.15) K. La incertidumbre en las determinaciones experimentales de solubilidad varió entre 0.15 y 4.6 %. A partir de los valores experimentales de solubilidad se ha determinado la dependencia con la temperatura de los parámetros de Sechenov para antraceno en disolución acuosa de NaCl. De manera paralela se determinará la energía libre de Gibbs, la entalpía y la entropía asociadas al proceso de disolución del hidrocarburo bajo estudio en los sistemas considerados.

Empleando valores de solubilidad de antraceno en agua, y en disoluciones acuosas de cloruro de sodio, NaCl, como función de la temperatura, se ha estimado la energía libre de Gibbs molar, $\Delta_{tr}G^\circ$, la entalpía molar $\Delta_{tr}H^\circ$, y la entropía molar $\Delta_{tr}S^\circ$, asociadas a la transferencia de antraceno, desde agua pura hacia disoluciones acuosas de cloruro de sodio.

INTRODUCCIÓN

La solubilidad en agua ($S_{i,0}$) es uno de los parámetros fisicoquímicos más importantes que regulan los procesos de reparto, transporte y transformación de contaminantes orgánicos en el medio ambiente. Asimismo, es un parámetro sumamente útil para comprender la termodinámica del proceso de disolución de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos en disoluciones acuosas.

De esta manera el conocimiento exacto y preciso de la solubilidad mutua entre el agua y diversos compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos tiene una alta relevancia en diversas aplicaciones de carácter biológico, industrial, ambiental, etc. Por ejemplo, dentro de la industria petrolera, la comprensión del proceso que regula la disolución en agua de compuestos tales como los hidrocarburos, es notablemente útil ya que éste tiene una estrecha relación con diversos fenómenos y operaciones que abarcan, desde la generación y migración del crudo en los yacimientos, hasta la optimización del diseño y operación de equipos y procesos en refinerías y plantas petroquímicas (Tsonopoulos y Wilson, 1983; Tsonopoulos, 1999).

La comprensión del proceso de disolución también es de gran trascendencia desde un punto de vista ambiental, ya que permite predecir el comportamiento de los compuestos orgánicos en el medio ambiente en términos de su concentración, persistencia, reactividad y tendencias de migración y reparto entre los compartimentos ambientales aire, agua, suelo, sedimentos y organismos vivos (Mackay, 1991). La comprensión del comportamiento ambiental mencionado es sumamente valiosa para el desarrollo e instrumentación de estrategias de remediación de sitios contaminados.

Los sistemas salmuera-hidrocarburo se encuentran ampliamente distribuidos dentro de la industria petrolera, por ejemplo, en la Tabla 1 se presenta la concentración de algunos hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) identificados en muestras de agua congénita asociadas a los campos petroleros del mar del norte (OGP, 2002.)

Tabla 1. Concentración de hidrocarburos aromáticos polinucleares en agua congénita asociada a la producción de petróleo (OGP, 2002.)

Compuesto	Concentración mínima/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Concentración máxima/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Acenaftileno	0.1	6.1
Acenafteno	0.3	15.3
Fluoreno	4.1	66.7
Antraceno	0.1	2.6
Fluoranteno	0.1	3.6
Pireno	0.2	7.7
Benzo(a)antraceno	0.1	2.8
Criseno	0.6	15.2
Benzo(b)fluoranteno	0.1	3.4
Benzo(k)fluoranteno	0	0.6
Benzo(a)pireno	0	1.1
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0	0.4
Dibenzo(a,h)antraceno	0	1.2
Benzo(g,h,i)perileno	0	2.7
Total	5.7	129.4

Los pozos petroleros generalmente producen una mezcla de agua congénita (que está asociada al crudo) y de aceite que deben separarse antes de procesar y embarcar el crudo. La separación puede realizarse en las instalaciones donde se produce el crudo, o en instalaciones de almacenamiento de petróleo remotas diseñadas para este propósito. Las ventajas de la eliminación *in-situ* son ahorro en el bombeo, proceso y eliminación final.

Por otra parte, en la Tabla 2 se muestra la concentración de algunos metales identificados en aguas congénitas en campos petroleros del Golfo de México y del Mar del Norte (PEMEX, 2002). En México, el agua de producción contiene un número importante de compuestos orgánicos procedentes del petróleo crudo así como metales pesados.

Tabla 2. Concentración de metales en agua congénita de la región norte del Golfo de México y del Mar del Norte (PEMEX, 2002)

Compuesto	Agua de mar	Aguas congénitas		EPA Aguas Salinas	
		Golfo de México	Mar del Norte	Concentración máxima	Concentración mínima
Concentración/g·L⁻¹					
Arsénico	1-3	0.5-31	0.96-1.0	69	36
Bario	3-34	81,000-342,000	107,000-28,000	-----	-----
Cadmio	0.001-0.1	<0.05-1.0	0.45-1.0	42	9.3
Cromo	0.1-0.55	<0.1-1.4	5-34	-----	-----
Cobre	0.03-0.35	<0.2	12-60	4.8	3.1
Hierro	0.008-2.0	10,000-37,000	4,200-11,300	-----	-----
Plomo	0.001-0.1	<0.1-28	0.4-10.2	210	8.1
Manganeso	0.03-1.0	1,000-7,000	-----	-----	-----
Mercurio	0.00007-0.006	<0.01-0.2	0.017-2.74	1.8	0.94
Molibdeno	8-13	0.3-2.2	-----	-----	-----
Níquel	0.1-1.0	<0.1-7.0	22-176	74	8.2
Vanadio	1.9	<1.2	-----	-----	-----
Zinc	0.006-0.12	1,036,000	10-340	90	81

Como se observa en las Tablas 1 y 2, la concentración de HAPs y metales en agua congénita se puede incrementar notablemente con respecto a su concentración en muestras de agua de mar. Luego entonces, es evidente que el disponer de herramientas que permitan caracterizar el proceso de disolución de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos, como los HAPs, en disoluciones acuosas de aniones y cationes inorgánicos, es sumamente importante cuando se desea diseñar, por ejemplo, estrategias de remediación de fases acuosas (como las aguas congénitas generadas durante la explotación del petróleo) antes de que éstas puedan ser reincorporadas dentro del medio ambiente.

En el presente trabajo se presentan resultados experimentales obtenidos al evaluar la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio. Este estudio forma parte de un estudio sistemático enfocado a evaluar la solubilidad de diversos HAPs en disoluciones acuosas de distintos electrolitos y la derivación de propiedades termodinámicas que ayudan a comprender el fenómeno de disolución.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio (NaCl), como función de la concentración de la sal y de la temperatura con el propósito de generar resultados útiles para lograr una mejor comprensión de la termodinámica asociada al proceso de disolución de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos en disoluciones acuosas de electrolitos.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Aplicar la técnica de la columna generadora para el estudio del comportamiento de solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio (NaCl) como función de la temperatura y de la concentración de la sal.
- Derivar parámetros fisicoquímicos del proceso de disolución, como: energía libre de Gibbs, entalpía y entropía.
- Analizar el proceso global de disolución de antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio como función de la temperatura, desde un punto de vista termodinámico con base en el conocimiento de propiedades como la energía de Gibbs, la entalpía y la entropía, asociadas al proceso de disolución en agua de dicho hidrocarburo en las disoluciones acuosas antes mencionadas.

Capítulo 1

Antecedentes

Introducción

La solubilidad en agua ($S_{i,0}$) de un compuesto orgánico se puede definir como la cantidad de dicho compuesto (en unidades de volumen o masa) disuelta en agua bajo condiciones tales que la disolución generada está en equilibrio con el compuesto orgánico puro en su estado de agregación real (gas, líquido o sólido), a una temperatura y presión específicas (Schwarzenbach et al., 1993). La solubilidad en agua de los compuestos está afectada por parámetros como la temperatura (Reza et al., 2002; Reza y Trejo, 2004), la presión (Karásek et al., 2006), así como la presencia de sales inorgánicas (Oleszak-Kudlak et al., 2004; Schlautman et al., 2004), cosolutos y codisolventes (Schwarzenbach et al., 1993).

A partir del conocimiento de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos, complementado con valores de otros parámetros fisicoquímicos, tales como presión de vapor o de sublimación, capacidad calorífica, datos termodinámicos de su proceso de fusión, etc., es posible derivar otros parámetros importantes tales como constantes de la ley de Henry, constantes de Sechenov, coeficientes de actividad a dilución infinita, entalpía, entropía y energía libre de Gibbs para el proceso de disolución en agua de dichos solutos. El conocimiento de estos parámetros es sumamente valioso para el desarrollo o corroboración de teorías que permitan comprender y explicar el proceso de solubilización en agua de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos desde un punto de vista molecular (Viamajala et al., 2007; Sandler, 1999; Allen et al., 1999; Zhang y Gobas, 1995; Schwarzenbach et al., 1993).

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

El conocimiento de la solubilidad en agua de los hidrocarburos también es de interés desde el punto de vista ambiental ya que, aplicado de manera conjunta con modelos fisicoquímicos, permite predecir el destino final de dichos hidrocarburos en el medio ambiente (Mackay, 1991). El entendimiento apropiado de los diversos factores que regulan el proceso de disolución en agua de compuestos hidrofóbicos también es sumamente importante desde un punto de vista ambiental, ya que la comprensión de dicho fenómeno es fundamental para predecir el comportamiento ambiental de tales compuestos en términos de su concentración, persistencia, reactividad y tendencias de reparto entre los compartimentos ambientales aire, agua, suelo, sedimentos y organismos vivos. La comprensión del proceso de disolución, así como la generación misma de datos experimentales que sean una expresión manifiesta de dicho proceso, también es sumamente valiosa para el desarrollo e instrumentación de estrategias de remediación en sitios que desafortunadamente ya han sido contaminados. La importancia y trascendencia de la generación de resultados experimentales que permitan comprender el proceso de disolución en agua de sustancias como los hidrocarburos, dentro de algunas de las áreas más importantes de la industria petrolera, se detalla brevemente a continuación.

1.2. Importancia del estudio de la solubilidad de hidrocarburos en agua y el proceso de generación de yacimientos de petróleo

Aunque aún existen diversas hipótesis y planteamientos respecto al origen del petróleo, suele aceptarse de manera general que la fuente de carbono e hidrógeno que dio lugar a su origen estuvo en los compuestos y organismos primigenios que constituyeron la tierra. La descomposición de estos organismos (probablemente especies unicelulares que habitaron diversos medios ambientes acuáticos durante la era paleozoica), así como la formación paulatina de sedimentos, proporcionó la materia orgánica precursora del petróleo, la cual subsecuentemente experimentó cambios adicionales a través de diversos procesos biológicos, químicos y físicos para dar lugar finalmente al petróleo crudo (Tissot y Welte, 1982).

La transformación fisicoquímica de la materia orgánica en las cuencas sedimentarias es un proceso dinámico y secuencial, que comprende diversas etapas tales como la diagénesis, la catagénesis, la mutagénesis y el polimorfismo (Tissot y Welte, 1982). Estas etapas se diferencian entre sí por la profundidad a la cual se efectúan las transformaciones propias de cada una de ellas, así como por la naturaleza misma de los procesos que dan lugar a dichas transformaciones. Las etapas de transformación antes mencionadas se presentan de manera esquemática en la Figura 1.1.

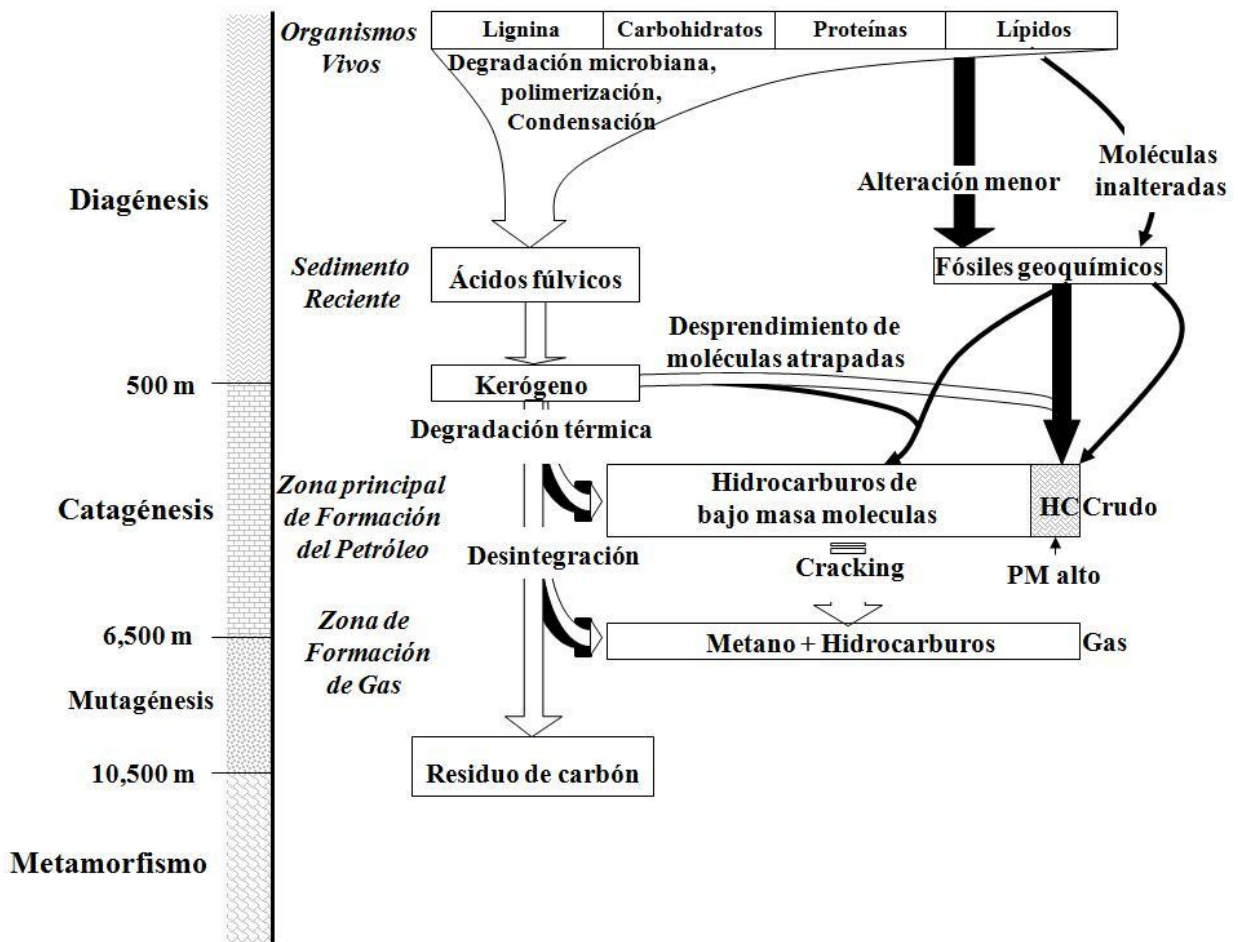


Figura 1.1. Esquema de la generación de depósitos de hidrocarburos a través de la transformación de materia orgánica. Los fósiles geoquímicos representan una primera fuente de hidrocarburos en el subsuelo (flechas negras sólidas). La degradación del kerógeno representa una segunda fuente (flechas blancas)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

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

Se considera que la primera etapa involucrada en la generación de los depósitos de petróleo crudo y gas estuvo dominada por un proceso de actividad biológica y de rearrreglos químicos en el que la materia orgánica se convirtió en *kerógeno*. El kerógeno es una mezcla compleja de compuestos formada por grandes moléculas constituidas por átomos de carbono e hidrógeno y, en una menor proporción, por átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre.

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

Dependiendo del tipo y cantidad de materia orgánica, la generación del petróleo crudo ocurre a profundidades de alrededor de 760 y 4,880 metros, a temperaturas de entre 65°C y 150° C. Sin embargo, la mayor generación de crudo se da a profundidades de 2,000 a 2,900 metros.

El efecto de la temperatura del yacimiento petrolero sobre el kerógeno provoca la ruptura de las estructuras moleculares complejas de éste, así como la liberación paulatina de cadenas parafinicas. Procesos químicos y biológicos adicionales, probablemente inducidos por el efecto catalítico de los minerales depositados sobre las rocas que constituyen al depósito, dan origen la generación subsecuente de compuestos bituminosos y asphalténicos, así como a otras sustancias de masa molecular menor.

Los yacimientos de crudo normalmente se generan en sedimentos de roca de granulometría relativamente gruesa, porosa y permeable (generalmente arcillas o rocas carbonatadas a base de CaCO_3 , MgCO_3 o FeCO_3), los cuales poseen poco o ningún contenido de materia orgánica insoluble. Este hecho sugiere que es poco probable que las grandes cantidades de petróleo encontradas en los yacimientos tengan su origen en la materia orgánica sólida (depositada en la roca de dichos sedimentos) de la cual no existe ningún rastro o evidencia. Parece ser probable que los componentes fluidos del petróleo se originan a partir del proceso de transformación del kerógeno orgánico de alta masa molecular, el cual normalmente se encuentran presente en cantidades abundantes únicamente en rocas sedimentarias de grano fino.

Una vez generados, dichos componentes experimentan de manera subsecuente un proceso de migración hacia los sitios de depósito, en donde posteriormente dan lugar a los yacimientos propiamente dichos (Tissot y Welte, 1982). El desprendimiento de los componentes fluidos del petróleo y su transporte subsecuente dentro y a través de los conductos capilares y poros del lecho generador (de granulometría fina) se denomina *migración primaria*. Posteriormente, la fase orgánica expulsada del lecho generador pasa subsecuente a través de poros más amplios dentro de unidades de roca más permeables. Este proceso se denomina *migración secundaria* (Baker, 1967; Tissot y Welte, 1982). Es decir, la diferencia entre la migración primaria y la secundaria no reside en la existencia de distintos procesos de migración, sino únicamente en su desarrollo dentro de conductos capilares y poros de diferente tamaño y litología. En la Figura 1.2. se muestra de forma esquemática la diferencia entre los dos procesos de migración antes mencionados.

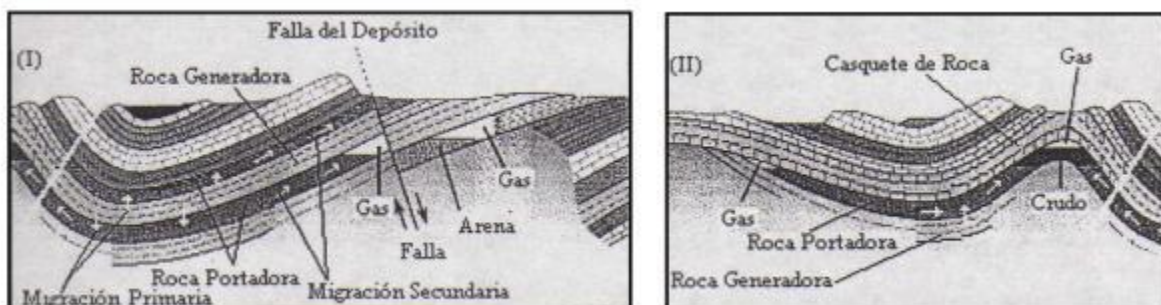


Figura 1.2. Formación de los depósitos de petróleo crudo y gas. Representación esquemática de la migración primaria y secundaria en la etapa inicial y avanzada de la evolución de cuenca. (I) Fase inicial de la migración primaria y secundaria; (II) Etapa avanzada de la migración primaria y secundaria,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

Los componentes del petróleo pueden migrar a través de uno o más lechos portadores antes de quedar atrapados por una barrera impermeable o de permeabilidad muy baja, dando lugar así a la formación de las acumulaciones de crudo y gas. Puesto que prácticamente todos los poros del medio en el cual se efectúan los procesos de migración antes mencionados se encuentran saturados con agua, el movimiento de los componentes del crudo dentro de la red de conductos capilares y poros debe realizarse en presencia de una fase acuosa. El tipo de hidrocarburos que son transportados durante los procesos de migración varía en tamaño y masa molecular, y comprende desde sustancias ligeras como el metano hasta compuestos pesados como los asfaltenos.

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

El transporte de los constituyentes del petróleo puede ocurrir de diversas formas, dependiendo de su estado de distribución en el lecho generador. Desde un punto de vista teórico, durante el proceso de migración pueden existir fases separadas de aceite, agua o gas, sistemas de una sola fase (crudo y gas disueltos en agua) o disoluciones coloidales o micelares. Cada uno de estos sistemas puede experimentar un modo distinto de transporte, el cual será más o menos favorecido dependiendo de las condiciones físicas y químicas particulares dentro de cada lecho generador. Asimismo, los procesos de transferencia de masa pueden estar altamente influenciados por la naturaleza física y química de la fase acuosa en la cual tienen lugar, o bien pueden ocurrir de manera totalmente independiente a dicha fase (Tissot y Welte, 1982).

A fin de proponer mecanismos razonables para explicar y comprender los procesos de migración, es sumamente importante disponer de las herramientas necesarias para tal fin. Una de las herramientas más importantes para este propósito es el conocimiento de la solubilidad mutua entre los hidrocarburos y el agua como función de la temperatura.

En el caso del proceso de migración primaria se han propuesto diversas teorías para su explicación. Una de las más extendidas es la teoría de la solución molecular (Price, 1976). En esta teoría se considera

que inicialmente las rocas y arcillas que constituyen el depósito experimentan una serie de transformaciones catalizadas por los diversos metales presentes en éstas. Durante este proceso se desprende una cantidad importante de agua (de 15.5 a 17.6 % en volumen, con respecto al volumen total de los sedimentos), la cual es enviada a profundidades mayores y expuesta en consecuencia a temperaturas más altas. El aumento en la temperatura provoca que la solubilidad del crudo en el agua se incremente hasta un punto en el cual el agua se transforma en un vehículo eficiente para el transporte de los hidrocarburos.

De esta manera, debido al efecto de la temperatura las cantidades más pequeñas de agua que llegan a mayores profundidades tendrán una capacidad de transporte (de los hidrocarburos) mucho mayor que los grandes volúmenes de agua que son originalmente expelidos del sedimento. Posteriormente, cuando el flujo de agua a alta temperatura llega a profundidades del orden de 9,850 a 11,500 metros, experimenta un cambio en su dirección debido a las condiciones de presión existentes así como a las fallas geológicas presentes en los depósitos, adoptando un movimiento vertical ascendente y siguiendo rutas que están dictadas por las fallas del depósito mismo, tal y como se muestra en la Figura 1.3.

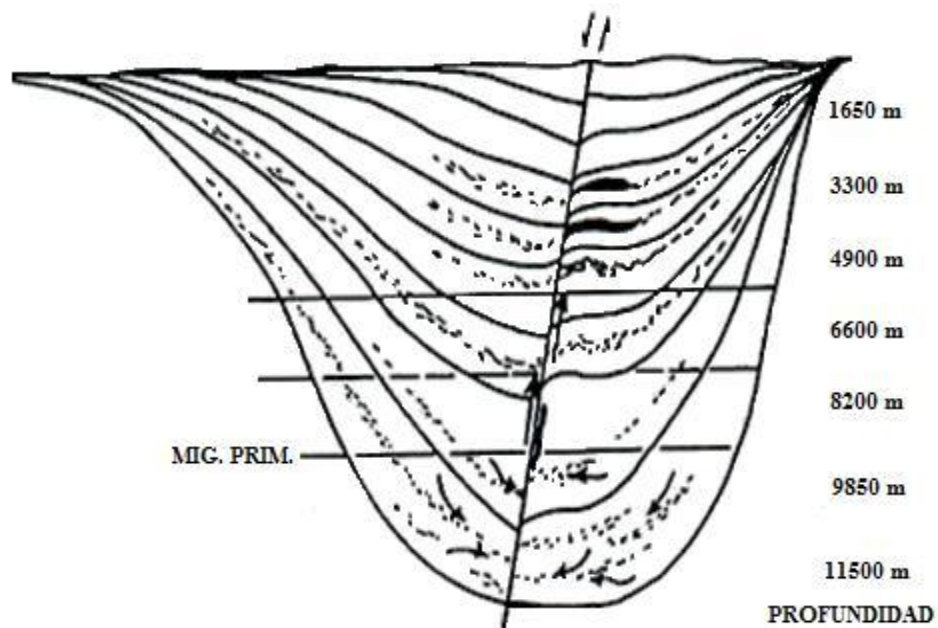


Figura 1.3 Modelo generalizado del proceso de migración primaria a través del mecanismo de solución molecular (Price, 1975).

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

Se puede esperar que los sedimentos profundos tengan contenidos de agua de al menos 10 por ciento en volumen. Un contenido de hidrocarburos pesados en los sedimentos de 100 ppm (partes por millón), en masa, puede conducir a un contenido de hidrocarburos de 250 ppm en volumen (asumiendo una densidad del sedimento de 2.4 a 2.5 g·cm⁻³). Por lo tanto, tomando en consideración la cantidad de agua disponible en el sedimento, si ésta fuera capaz de disolver todos los hidrocarburos presentes, las disoluciones acuosas generadas tendrían una concentración de aproximadamente 2,500 ppm (en volumen) de hidrocarburos.

Cuando el contenido de hidrocarburos pesados en el sedimento es de únicamente 25 ppm (en masa) las aguas del sedimento pueden contener, teóricamente, aproximadamente 625 ppm (en volumen) de hidrocarburos. Las disoluciones acuosas con una concentración de hidrocarburos de 625 a 2,500 ppm (en volumen) son capaces de crear depósitos de petróleo como los normalmente conocidos (Price, 1976). Con base en sus estudios del proceso de migración de los hidrocarburos, Hogdson et al. (1964) han establecido que los hidrocarburos deben poseer una solubilidad en agua de aproximadamente una parte por millón para que su transporte por el agua en movimiento sea geológicamente significativo para la formación de yacimientos. Por otra parte, Hunt (1961) ha estimado que únicamente alrededor del 3.6 por ciento de los hidrocarburos dispersos en los sedimentos se colectan en forma de petróleo crudo.

De esta manera, si los sedimentos que contribuyen con hidrocarburos para la generación de depósitos de crudo contienen alrededor de 50 ppm de dichos hidrocarburos, entonces únicamente necesitarán ser transportados desde las rocas portadoras hasta el depósito alrededor de 1.8 ppm de hidrocarburos (en promedio) para producir las acumulaciones conocidas de petróleo crudo. Estas

Conclusiones son consistentes con las estimaciones de Hogdson y colaboradores ya mencionadas (Hogdson et al., 1964). Es importante tomar en consideración que una solubilidad de hidrocarburo en agua de alrededor de 1 ppm conducirá a la generación de aproximadamente 1 barril de crudo (0.159 m^3) por cada 100 acres-pie (1 acre-pie = $1,233.482 \text{ m}^3$) de agua (Baker, 1967). El estudio del comportamiento de la solubilidad en agua de hidrocarburos con una amplia variedad de masas y estructuras moleculares, es sumamente relevante para establecer la importancia del agua como vehículo para la migración del petróleo, ya que dicha información proporciona evidencia respecto a la facilidad con la que los hidrocarburos pueden ser "acomodados" como solutos en las disoluciones acuosas (Peake y Hogdson, 1965; Baker, 1967; Price, 1976; Tissot y Welte, 1982). Asimismo, la movilidad de los constituyentes del crudo durante el proceso de migración también parece tener una estrecha relación con su solubilidad.

Diversos autores han estudiado el comportamiento de la solubilidad en agua de distintos tipos de hidrocarburos (McAuliffe, 1966; Peake y Hogdson, 1965; Price, 1976; IUPAC, 1989a,b; Shiu y Ma, 2000). En función de los resultados obtenidos se ha sugerido que, bajo ciertas condiciones, los hidrocarburos son susceptibles de experimentar asociaciones intermoleculares que pueden dar lugar a la formación de micelas. Empleando hidrocarburos marcados con carbono-14, (Baker, 1962) ha investigado el efecto del tipo y tamaño de las micelas sobre la solubilidad de los hidrocarburos. Se ha establecido que la presencia de micelas en el agua incrementa la solubilidad de los hidrocarburos a través de la generación de regiones o zonas de carácter hidrofóbico en las que los solutos hidrocarbonados se pueden disolver selectiva y preferentemente (Baker, 1967). Es decir, dichas micelas actúan como "solubilizadores naturales", facilitando que los hidrocarburos pueden disolverse en cantidades mucho mayores a las que podrían esperarse únicamente con base en consideraciones de su solubilidad (Peake y Hogdson, 1965; Baker, 1967).

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

acuosa, sus componentes se repartirán entre las dos fases inmiscibles (crudo-agua). Este proceso de reparto está dictado principalmente por la solubilidad en agua y el carácter hidrofóbico de cada hidrocarburo presente en el sistema generado. Puesto que una vez concluido el proceso de migración los hidrocarburos transportados en el agua deben ser liberados de ésta y transferidos hacia los depósitos de crudo, también es sumamente importante conocer las condiciones y mecanismos bajo los cuales tiene lugar este proceso. Evidentemente, el conocimiento exacto del comportamiento de la solubilidad, así como de las constantes de reparto de los hidrocarburos considerados entre dos fases inmiscibles (orgánica-agua) es sumamente importante para la comprensión de los mecanismos de migración antes mencionados.

Se ha establecido que el mecanismo de solución molecular puede ser útil para intentar comprender los procesos de migración de las fracciones ligeras de hidrocarburos, debido a que éstas son más solubles en agua que las fracciones pesadas (Tissot y Welte, 1982). Sin embargo, es importante puntualizar que la concentración de los hidrocarburos en un crudo medio típico, aparentemente no tiene una relación directa con la composición que debería esperarse, suponiendo que el transporte de los hidrocarburos en disolución acuosa (tomando en cuenta su solubilidad) es el principal mecanismo para la generación de los yacimientos petroleros (Bestougeff, 1967).

De acuerdo con esta suposición, sería lógico esperar que los hidrocarburos con una mayor solubilidad en agua (tales como los aromáticos y los naftenoaromáticos) deberían estar presentes en una mayor concentración dentro del crudo del yacimiento, en tanto que la concentración de hidrocarburos menos solubles (como los alcanos e isoalcanos) debería de ser menor. Martin et al., (1963) han realizado un estudio en el que han encontrado que los planteamientos antes señalados aparentemente no se cumplen, ya que contrariamente a lo esperado, no se da el enriquecimiento del crudo con los hidrocarburos más solubles en agua, tales como benceno o tolueno, sino que los hidrocarburos menos solubles tales como los isómeros *n*- e *iso*- C₅ a C₇ se concentran de manera preferencial. Estos resultados, mostrados en la Tabla 1.1, indican que aparentemente el proceso de disolución en agua de los hidrocarburos no es el único mecanismo importante en el proceso global de migración primaria del petróleo.

Otro de los mecanismos importantes involucrado en el control de dicho proceso, parece ser cierto movimiento de una fase hidrocarbonada impulsado por la presencia de gradientes de presión y posiblemente en menor grado, por los gradientes de temperatura (Tissot y Welte, 1982). Es importante

enfaticar que el análisis antes presentado demuestra cómo a partir del conocimiento del comportamiento de la solubilidad en agua de los hidrocarburos, es posible hacer planteamientos respecto a los mecanismos de migración más probables que pueden dar origen a la generación de los yacimientos petroleros tal y como se conocen.

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

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

1.3. La solubilidad de hidrocarburos en agua y su trascendencia en operaciones del crudo

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

Como ya se ha mencionado, el petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos, los cuales varían ampliamente en tamaño y propiedades fisicoquímicas. Estos hidrocarburos pueden incluir desde gases ligeros, como el metano y el etano, hasta moléculas grandes y complejas de cuarenta o más átomos de carbono. Otros compuestos no hidrocarbonados, tales como el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el bióxido de carbono (CO_2), también están presentes frecuentemente en las muestras de crudo. Durante el proceso de extracción del petróleo también se producen de manera paralela enormes cantidades de agua. Estos volúmenes de agua generalmente se incrementan de manera gradual a medida que la cantidad de crudo producido por el yacimiento disminuye. Debido a los problemas operacionales y de carácter económico que provoca la presencia de agua en el crudo es necesario efectuar su separación, previo al procesamiento de éste. Dependiendo de las características de los yacimientos, el contenido de agua en los diversos crudos puede variar significativamente de un yacimiento a otro. De manera general, el contenido de agua en un crudo no tratado puede alcanzar niveles que varían desde 1 % hasta más del 90 % en fracción masa (Smith y Arnold, 1992). Es importante establecer que aún en aquellos campos petroleros en donde durante las etapas iniciales de operación no hay una producción significativa de agua, la cantidad de ésta en el petróleo producido se puede incrementar gradualmente con el tiempo.

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

Debido a los grandes volúmenes de agua generados durante la explotación del petróleo, en los últimos años la separación y el manejo apropiado de este tipo de disoluciones acuosas están creciendo en importancia dentro del ámbito mundial. Durante 1997 la producción de crudo en Estados Unidos fue de 2.35×10^9 barriles por día (Tippee, 1999). Se estima que la cantidad de agua asociada y producida junto con un volumen dado de crudo puede ser de cuatro a cinco veces más grande (Collins, 1992). Es decir, considerando una cantidad promedio 4.5 veces mayor, la producción de agua asociada con el volumen de crudo antes mencionado pudo haber sido de alrededor de 1.06×10^{10} barriles por día. En el caso de México, la producción de crudo durante 1998 alcanzó aproximadamente 1.12×10^9 barriles por día (Pemex, 2000), por lo que sí se considera un factor similar al utilizado para el caso de Estados Unidos, se

encuentra que durante 1998 pudieron haberse generado en México alrededor de 5.04×10^9 barriles de agua asociada con el crudo producido. En años pasados, el agua producida durante la extracción del crudo era considerada como un desecho. Sin embargo, se ha descubierto que la reinyección de este tipo de agua en los yacimientos, durante el proceso de extracción, puede servir para optimizar la producción petrolera. De manera paralela, la reutilización de estas fases acuosas también ha contribuido a reducir el volumen de aguas contaminadas a ser tratadas antes de ser reincorporadas al medio ambiente (ríos, mares, etc.). Es esencial enfatizar la importancia de disponer de un conocimiento apropiado de la solubilidad recíproca entre el agua y los hidrocarburos a fin de que, tanto el proceso de reinyección del agua durante la etapa de extracción del crudo como los procesos de tratamiento para su limpieza (eliminación de salmueras no útiles) e incorporación al medio ambiente, se optimicen de una manera apropiada.

Una vez extraído de los pozos, el proceso de refinación del petróleo involucra un gran número de operaciones complejas en las que los sistemas hidrocarburo-agua tienen una presencia importante. Por ello, el conocimiento de la solubilidad mutua entre el agua y los hidrocarburos también es importante para el diseño y operación de equipos de proceso en refinerías y plantas petroquímicas (Tsonopoulos y Wilson, 1983; Tsonopoulos, 1999), así como para el desarrollo de diversos esquemas de procesamiento de hidrocarburos (Carroll et al, 1997). Por ejemplo, si en un proceso determinado el agua disuelta en una mezcla de hidrocarburos alcanza su concentración de saturación, se inducirá la formación de una segunda fase líquida, la cual puede afectar las especificaciones de producto del proceso mencionado, o bien la operación y el funcionamiento del equipo involucrado.

Otro de los efectos adversos generados como resultado de la presencia no controlada de interfases hidrocarburo agua, es la aparición de problemas operacionales relacionados con fenómenos de corrosión. Por otra parte, aún cuando no se generen dos fases, a temperaturas moderadamente elevadas, la solubilidad recíproca entre el agua y los hidrocarburos puede ser tan grande que se puede afectar también el funcionamiento de diversos equipos de proceso, así como la calidad de los productos resultantes.

Además de los sistemas hidrocarburo-agua involucrados en operaciones directas de proceso (lavado, operaciones de transferencia de masa entre una fase líquida y una fase gaseosa, remoción de sales, etc.), dentro de las refinerías también pueden generarse otros sistemas hidrocarburo-agua a partir del empleo del agua para diversos propósitos tales como la generación de vapor, la operación de sistemas de enfriamiento, etc. El arrastre por el agua de lluvia de los hidrocarburos presentes en zonas pavimentadas,

cercanas a las unidades de procesamiento, también es otra fuente de generación (aunque no deseada) de los sistemas antes mencionados. Sin embargo, en otras ocasiones se puede buscar, de manera intencional, inducir la formación de una fase rica en agua dentro de una corriente de hidrocarburos, con el propósito de remover, por ejemplo, el exceso de sales presentes en dicha corriente; de otra manera, la no remoción de estas sales podría generar inconvenientes operacionales en distintos procesos industriales debido a su susceptibilidad a depositarse. Evidentemente, en este caso también se requiere de un conocimiento exacto del comportamiento de solubilidad de los sistemas hidrocarburo-agua involucrados a fin de inducir y controlar los efectos antes mencionados.

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

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

Dentro de la industria petrolera, los separadores aceite-agua se usan ampliamente con la finalidad de separar y recuperar corrientes hidrocarbonadas de diversos efluentes de aceite mezclado con agua, originados a partir de fuentes tales como las aguas de enfriamiento y las aguas de proceso, así como diversas corrientes de aguas de desecho. En estos separadores suelen recuperarse el aceite libre y algunos

sólidos sedimentables, por lo que además de reducir el nivel de contaminación de los efluentes acuosos, la recuperación de algunos de los supuestos desechos como subproductos con valor industrial también es un aspecto importante.

Los factores que afectan la eficiencia del proceso de separación dentro de estos separadores incluyen entre otros, la solubilidad mutua y la densidad de las fases involucradas, la temperatura del sistema, la cantidad y características de la materia suspendida, así como la susceptibilidad del sistema para formar emulsiones. Es importante señalar que desafortunadamente las superficies de los separadores aceite-agua son grandes y la mayoría de las veces se encuentran expuestas directamente a la atmósfera; consecuentemente, existen las condiciones propicias para que grandes cantidades de hidrocarburos puedan evaporarse. Esto, además de representar un problema de naturaleza ambiental puede tener un costo económico debido a la pérdida de fases hidrocarbonadas de importancia industrial.

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) emitidos hacia la atmósfera son, susceptibles de experimentar reacciones dentro de ésta, contribuyendo a la formación de ozono y otros oxidantes fotoquímicos (Adersson-Skold et al., 1992). Los COVs también tienen el potencial para transportarse hacia otras áreas geográficas en donde pueden experimentar una distribución selectiva en diversos compartimentos ambientales (Mackay 1991). En la solubilidad en agua, el conocimiento preciso y exacto del comportamiento de evaporación de los compuestos orgánicos también es sumamente importante para el desarrollo, instrumentación y optimización de políticas encaminadas a la protección del medio ambiente (Mackay 1992).

Como ya se ha recalado, las actividades propias de la industria petrolera conllevan efectos ambientales indeseables a lo largo de las etapas de producción, procesamiento, almacenamiento y distribución de hidrocarburos y productos petroquímicos. Estos efectos se manifiestan como emisiones al aire y descargas al agua de contaminantes, generación de residuos peligrosos y posibles derrames de dichos residuos. Las características y el volumen de estas emisiones son función de la naturaleza y de los niveles de actividad de las diferentes áreas operativas, así como de las medidas preventivas adoptadas para reducir o eliminar dichas emisiones.

En el caso de los cuatro organismos subsidiarios de Petróleos Mexicanos (PEMEX) se ha establecido que las emisiones y descargas de contaminantes producidas por Pemex Exploración y Producción (PEP) son

las relacionadas con la producción de crudo y gas; las de Pemex Refinación (PR), aquéllas ligadas al procesamiento del crudo en las refinerías; las de Pemex Gas y Petroquímica Básica (PGPB), las relacionadas con la producción de hidrocarburos dentro de este organismo subsidiario; y las de Pemex Petroquímica (PPQ), aquellas generadas durante la producción de petroquímicos (Pemex, 1999).

En la Tabla 1.2 se presenta un desglose de las emisiones y descargas totales, hacia el medio ambiente de contaminantes generados por los diferentes organismos subsidiarios de Pemex durante 2008 (Pemex, 2008).

Tabla 1.2. Emisiones y descargas totales hacia el medio ambiente (en toneladas), de contaminantes generados por los organismos subsidiarios de PEMEX durante 2008 (Pemex, 2008).

Organismos Subsidiarios	Emisiones al Aire¹	Generación residuos Peligroso²	Total
<i>Toneladas</i>			
PEP	686,117	353,200	1,039,317
PR	380,176	22341	402,517
PGPB	47,241	2,842	50,083
PPQ	11,248	9,200	20,448
Total	1,124,782	387,583	1,512,365

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

²Residuos que son considerados peligrosos en función de su toxicidad.

En 2008, las descargas totales de contaminantes al agua¹ de Petróleos Mexicanos fueron 7.2 kilogramos por millar de toneladas de producción o proceso los cuales fueron 14.5 por ciento menores que en 2007, en especial de grasas, aceites y sólidos suspendidos. El uso de agua fresca aumentó 2.8 por ciento con relación al año anterior al alcanzar 200.1 millones de metros cúbicos. El aprovechamiento de agua tratada aumentó por cuarto año consecutivo, con un volumen equivalente a 13.8 por ciento de su consumo total. (Pemex, 2008).

¹ Las descargas de contaminantes están conformadas por grasas y aceites, sólidos suspendidos totales, nitrógeno total, y otros.

En 2008 ocurrieron 329 derrames y fugas de hidrocarburos en los sistemas de transporte por ducto. El número de eventos totales fue 3797.99 barriles. Los datos antes presentados indican que debido a la política ambiental adoptada por Pemex, la emisión de contaminantes y en particular, de hidrocarburos hacia el medio ambiente, está siendo controlada y abatida de manera gradual. En este contexto, es importante resaltar que todas las políticas exitosas para el control de emisiones, así como para la remediación de sitios ya contaminados, están sustentadas en fundamentos científicos sólidos que dictan los criterios más apropiados para la correcta aplicación de dichas políticas.

El conocimiento de la naturaleza de las interacciones entre el agua y los solutos orgánicos altamente hidrofóbicos, como los hidrocarburos, es una de las piedras angulares que constituyen los fundamentos científicos antes mencionados.

1.4. Determinación experimental de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos hidrofóbicos

El conocimiento de la solubilidad en sistemas acuosos con electrolitos de hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) es uno de uno de los conocimientos de mayor importancia dentro de diversas aplicaciones desde un punto de vista industrial y ambiental. Los datos confiables de solubilidad en agua de estas sustancias altamente hidrofóbicas son necesarias para la predicción de su transporte y destino en el medio ambiente. Algunos de estos compuestos exhiben una naturaleza hidrofílica, lo cual provoca que su solubilidad en agua sea grande ($S_{i,0} \geq 1\text{g compuesto}/100\text{g disolución}$). Esto permite que la determinación experimental de datos de $S_{i,0}$, no represente generalmente, grandes complicaciones (Mackay et al., 1993).

Cuando la hidrofobicidad del compuesto se incrementa su solubilidad en agua disminuye, por lo que la determinación de valores de precisos y exactos de $S_{i,0}$ requiere del empleo tanto de métodos apropiados para generar disoluciones acuosas perfectamente saturadas (libres de emulsiones) del compuesto de interés; así mismo, como el uso de métodos analíticos suficientemente sensibles para efectuar el análisis cuantitativo del compuesto orgánico presente en las disoluciones acuosas altamente diluidas que se generan.

Por estas y otras razones, el interés en la determinación de la concentración de hidrocarburos en el ambiente, se han intensificado durante los últimos años. Esto ha sido considerablemente importante para el gobierno, la industria, y las Universidades, con el objetivo de direccionarlo hacia el entendimiento de la contaminación de aire, agua y problemas relacionados. Los estudios de hidrocarburos en sistemas marinos dependen de la ayuda de las técnicas analíticas disponibles, recientemente, las mediciones de los niveles de estos hidrocarburos han sido obstaculizados por la carencia de métodos analíticos con las propiedades de sensibilidad y selectividad adecuadas.

Los hidrocarburos alifáticos han sido estudiados y caracterizados tanto como los hidrocarburos aromáticos, sin embargo, éstos últimos han sido de gran interés por los derrames de petróleo y emisión en los océanos, por el incremento del uso de carburantes fósiles, y el importante crecimiento de carbón y petróleo dentro de la industria. Los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) presentan un gran impacto ambiental por las siguientes razones:

- Los HAPs son tóxicos y algunos son cancerígenos.
- Se encuentran presentes en el petróleo y aceites (0.1 al 5 %).
- Son producto de la pirólisis del carbón y del petróleo.
- Los HAPs son parcticamente insolubles en agua
- La baja presión de vapor de los HAPs da como resultado disolverse o emulsificarse en agua
- Se evaporan, donde hay derrames
- Los HAPs son lentamente biodegradados.

En biología, un conocimiento de cómo los hidrocarburos se comportan en agua es importante para el entendimiento de los efectos de hidratación en la configuración de biopolimeros, en química, los datos de solubilidad son necesarios para ver el comportamiento de estos compuestos en soluciones acuosas. La solubilidad de sólidos en líquidos puede ser medida utilizando una variedad de métodos, cada uno de ellos tiene un campo de aplicación diferente.

Para la determinación experimental de la solubilidad de compuestos orgánicos, uno de los métodos más comúnmente empleados en la preparación de disoluciones acuosas es el conocido como matraz agitado (*shake-flash method*). En este método, una cantidad dada del soluto a estudiar es colocada

en agua y el equilibrio en la disolución se induce mediante la agitación del sistema. Esta técnica de preparación de la disolución acuosa funciona apropiadamente cuando se estudian sustancias con solubilidades relativamente grandes, del orden de 1g compuesto/100g disolución. Cuando se estudian sustancias altamente insolubles, el método del matraz agitado puede presentar grandes inconvenientes. Una de las desventajas más importantes radica en el hecho de que, a pesar de que el sistema se agite de una manera suave, es muy factible dar origen a la formación de emulsiones o suspensiones del compuesto estudiado en la disolución acuosa (Coates et al. 1985; Billington et al., 1988; May et al., 1978a,b).

Estas emulsiones pueden ser destruidas o eliminadas del seno de la disolución acuosa, aunque generalmente se requiere de procesos operacionales adicionales, tales como filtración o centrifugación. Estos procesos, además de incrementar las etapas de manipulación de la muestra pueden dar origen a la contaminación de las disoluciones acuosas generadas, o bien a cambios en su concentración, debido a fenómenos de adsorción de los solutos en las superficies de los recipientes o por procesos de evaporación. Evidentemente, esto puede reducir de manera significativa la exactitud y precisión del método experimental. En algunas ocasiones las emulsiones pueden destruirse de manera gradual, simplemente manteniendo el sistema experimental en reposo. Sin embargo este proceso puede ser lento y difícilmente aplicable desde el punto de vista práctico. Por ejemplo, en sus estudios de la solubilidad en agua de n-dodecano a 25 °C, Coates et al. (1985) han demostrado que, después de agitar el sistema n-dodecano-agua durante 30 horas, se requiere de un tiempo de reposo de tres meses a fin de lograr que las emulsiones generadas durante el proceso de agitación desaparezcan. Evidentemente, estas condiciones experimentales son poco atractivas desde un punto de vista práctico.

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

Miller et al. (1998) han desarrollado un método para determinar la solubilidad de compuestos orgánicos en agua, como función de la temperatura, bajo condiciones de presión que

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

Rößling y Franck (1983) han descrito el uso de un dispositivo adaptado con una celda apropiada para trabajar a altas presiones, el cual han aplicado para efectuar estudios de la solubilidad de antraceno en agua, así como en otros disolventes, a altas presiones y temperaturas. La concentración del soluto en la disolución acuosa se determina espectrofotométricamente. Estos autores han reportado que el dispositivo experimental requiere de aproximadamente treinta minutos para alcanzar una temperatura y presión constantes. Sin embargo, en algunos casos es necesario mantener al sistema experimental en reposo hasta por doce horas antes de efectuar el análisis espectroscópico, con el propósito de asegurar que las condiciones de equilibrio dentro del sistema experimental han sido alcanzadas. Adicionalmente, en los procedimientos que involucran el empleo de técnicas espectroscópicas de análisis, la presencia de impurezas en las muestras estudiadas puede provocar una disminución importante en la precisión y exactitud de las determinaciones experimentales, por lo que generalmente en estos casos es necesario trabajar empleando reactivos ultrapuros.

May et al. (1978a,b) han descrito un método, conocido como de la columna generadora, para producir disoluciones acuosas perfectamente saturadas de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos. La generación de disoluciones acuosas mediante este método consiste en hacer circular agua a través de un soporte sólido, contenido en una columna de vidrio o metálica, el cual ha sido previamente recubierto con el soluto a estudiar. Cuando el agua circula a través del soporte sólido se genera un proceso de reparto del soluto, entre el soporte y el agua que circula. Después de una etapa inicial de purga, en la cual se elimina el exceso de soluto depositado en la columna, el proceso de reparto mencionado da lugar a la generación de una disolución acuosa perfectamente saturada, libre de emulsiones, del compuesto bajo estudio (a una temperatura dada). Esta disolución es analizada posteriormente mediante una técnica analítica apropiada. Las ventajas del método de la columna generadora sobre el método del matraz

agitado, para el estudio de la solubilidad de sustancias altamente hidrofóbicas han sido ampliamente descritas en la literatura (May et al., 1978a,b; DeVoe et al, 1981; Billington et al., 1988). Puesto que la generación de disoluciones acuosas mediante la columna generadora es un proceso dinámico, este método también contribuye a eliminar los fenómenos de adsorción de solutos hidrofóbicos en las paredes de los recipientes, observados comúnmente durante los procesos de manipulación de muestras (May et al., 1978a).

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

Las determinaciones de solubilidad por análisis headspace ofrecen varias ventajas sobre técnicas de espectrofotometría. Primero porque la selectividad de análisis cromatográfico es mayor; la pureza de los compuestos no es un factor crítico; segundo, la calibración absoluta del detector del cromatógrafo de gases no es necesaria si la respuesta es linealmente relacionada con la concentración sobre el rango necesario para las mediciones; y finalmente, este método no requiere de parámetros de soluciones de saturación. Sin embargo, la metodología headspace que probablemente no es aplicable para la determinación de solubilidades de HAPs por tres razones: Primero, hay pocos datos en la literatura de presiones de vapor de HAPs, segundo, las solubilidades acuosas de muchos HAPs son también bajas para medir por este procedimiento. Finalmente, la pérdida de adsorptividad en la superficie de vidrio de la fase vapor puede ser elevada.

1.5. Breve descripción de las actividades del proyecto de investigación

En el presente trabajo se presenta un estudio experimental enfocado a evaluar la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio (NaCl), como función de la temperatura. Este trabajo es parte de un estudio sistemático orientado a obtener resultados que contribuyan a lograr una mejor comprensión del proceso termodinámico asociado a la disolución de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos en disoluciones acuosas de electrolitos. La determinación experimental de los valores de solubilidad se efectúa empleando la técnica de la columna generadora. Esta técnica se basa en hacer circular una disolución acuosa del electrolito de interés (NaCl) a través de un soporte sólido (empacado dentro de una columna metálica y mantenido a temperatura constante) impregnado con el compuesto orgánico bajo estudio. La circulación de agua a través del soporte sólido impregnado da lugar a un proceso de reparto mediante el cual se produce una disolución del compuesto orgánico altamente hidrofóbico saturada con el compuesto orgánico de interés. A fin de determinar los valores de solubilidad, la disolución acuosa generada se analiza subsecuentemente por medio de cromatografía de líquidos de alta eficiencia (detección dual: ultravioleta y fluorescencia).

Para el desarrollo de esta investigación, se empleó una metodología capaz de realizar mediciones precisas de solubilidades en sistemas acuosos de HAPs (“Método y aparato para el estudio y evaluación de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos altamente hidrofobicos”. Instituto Mexicano del Petróleo. Solicitud de Registro de Patente PA/a/2001/006537. Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial. 2001) Las soluciones saturadas fueron preparadas por un proceso de equilibrio y extracción; el análisis cuantitativo de la extracción fue realizado en una fase reversa empleando cromatografía de líquidos de alta eficiencia. La preparación, extracción y análisis de la solución saturada se llevan a cabo en un sistema en línea. Esta infraestructura ha sido aplicada al estudio del comportamiento de la solubilidad en agua, como función de la temperatura, de diversos hidrocarburos susceptibles de encontrarse presentes tanto en el petróleo crudo como en sus diferentes cortes de destilación. La razón de considerar este tipo de compuestos para su estudio es su alta relevancia e impacto en diversas actividades de carácter ambiental e industrial dentro de la industria petrolera nacional.

Capítulo 2

Fundamentos Termodinámicos

Introducción

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

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

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

2.1 Termodinámica de Solubilidades

La determinación de valores precisos de solubilidad requiere encontrar la concentración de una fase saturada con respecto a un componente en particular, bajo condiciones de equilibrio termodinámico. En estas condiciones son uniformes temperatura y presión en las dos fases, y la concentración constante en la fase. En algunas ocasiones otras variables, como el tamaño de partícula de una de estas fases, pueden ser de importancia.

2.2 Definiciones básicas en Termodinámica de Solubilidades

2.2.1 Sistemas, componentes y Fases

La aplicación de la termodinámica a cualquier problema real comienza con la identificación de un cuerpo particular de materia como foco de atención, este cuerpo de materia recibe el nombre de *sistema*. En términos físicos un sistema puede tener un número determinado de fases; una fase es una parte homogénea de un sistema, entendiendo que todas las variables del sistema (temperatura, presión, composición, etc.) son uniformes (Smith et al., 1997).

Una fase es una región homogénea de materia. Un gas o mezcla de gases, un líquido o una solución líquida y un cristal sólido son ejemplos de fases. Una fase discontinua es un gas disperso en la forma de burbujas dentro de un líquido, un líquido disperso como gotas en otro líquido que no es miscible y un sólido cristalino disperso ya sea en un gas o en un líquido. En cada caso, la fase dispersa está distribuida en una fase continua. En la frontera entre fases siempre ocurre un cambio abrupto en las propiedades. Si bien puede darse la coexistencia entre fases. Un ejemplo de sistema en equilibrio formado por tres fases es una solución de sal en agua, saturada en ebullición, en donde se tiene presente un exceso de cristales

de sal. En este caso las tres fases son la sal cristalina, la solución acuosa saturada y el vapor generado por la ebullición (Smith et al., 1997). El número de grados de libertad es igual al número de variables independientes para describir a un sistema. Estas variables pueden elegirse de un conjunto de atributos medibles del sistema como son sus limitaciones geométricas (largo, ancho, volumen), sus propiedades mecánicas (presión, temperatura, tensión, etc.). El número de componentes de un sistema se define como el menor número de especies químicamente independientes necesario para describir a composición de cada fase del sistema (Smith et al., 1997).

2.2.2 Mezclas y Soluciones

Los términos básicos utilizados para la descripción de cualquier fase que contiene más de un componente son mezclas y soluciones (Guggenheim et al., 1959).

Una mezcla: describe a una fase gas, líquido o sólido que contiene más de una sustancia. Porción de la materia que consiste en dos o más sustancias químicas llamadas componentes (Wilkinson, 1997).

Una Solución: Describe a un líquido o una fase sólida que contiene más de una sustancia, es una mezcla homogénea a nivel molecular o iónico de dos o más especies químicas que no reaccionan entre sí, cuyos componentes se encuentran en proporción que varía entre ciertos límites. Toda solución ó disolución está formada por un soluto y un medio dispersante denominado disolvente o solvente. El disolvente es la sustancia que está presente en el mismo estado de agregación que la disolución misma; si ambos (soluto y disolvente) se encuentran en el mismo estado, el disolvente es la sustancia que existe en mayor cantidad que el soluto, en caso que haya igual cantidad de ambos (como un 50% de etanol y 50% de agua), la sustancia que es más frecuentemente utilizada como disolvente es la que se designa como tal (en este caso, el agua) (Sandler, 1999).

De esta manera un sistema cerrado a cierta temperatura que contiene etanol + agua es usualmente considerado una mezcla, porque el sistema puede contener cualquier proporción de etanol y agua entre agua pura y etanol puro. En casos especiales, puede ser interesante pequeñas cantidades de agua en etanol, cuando esto puede ser apropiado, pero inusual para estos sistemas en estudio, el sistema descrito es una solución diluida de agua en etanol.

Claramente la distinción entre una solución y una mezcla es arbitraria y está determinada por las condiciones bajo las cuales se encuentra un sistema en particular. Tratamientos termodinámicos de mezclas y soluciones difieren en importantes procedimientos experimentales, así es esencial quedarse con una designación en un estudio en particular (Hefter y Tomkins 2003).

2.3 La solubilidad de sólidos en líquidos

En la solubilidad de un sólido en un líquido o en un gas, es necesario considerar inicialmente que en el equilibrio las especies presentes en cada fase tienen fugacidades iguales, considerando el criterio de equilibrio de todas las especies i presentes en un sistema de dos fases se puede expresar por:

$$\bar{f}_i^I = \bar{f}_i(T, P, x^I) = \bar{f}_i(T, P, x^{II}) = \bar{f}_i^{II} \quad (2.1)$$

Es decir, en el equilibrio la fugacidad de cada especie debe ser la misma en ambas fases. En la ecuación 2.1 los dos primeros términos a la izquierda representan la fugacidad del compuesto i en la fase I a una temperatura y presión dadas; los dos términos a la derecha de la ecuación representan la fugacidad de dicho compuesto en la fase II . Si se considera que el fluido (ya sea líquido o gas) no se disuelve en el sólido, se introducen dos simplificaciones al problema global. Por una parte, el criterio de equilibrio se aplica únicamente al soluto sólido (el cual se denotará por el subíndice 1) y por la otra, la fugacidad de la fase sólida del soluto será la del sólido puro; de esta manera se tendrá que en el equilibrio:

$$f_1^S(T, P) = \bar{f}_1^F(T, P, x) \quad (2.2)$$

donde los superíndices S y F se refieren a las fases sólida y fluida (líquida o gas), respectivamente. Si se considera el caso de un sólido en un líquido, tomando en consideración la definición del coeficiente de actividad (Sandler, 1999)

$$\overline{f}_i^L(T, P, x) = x_i \gamma_i(T, P, x) f_i^L(T, P) \quad (2.3)$$

entonces la ecuación 2.1 se puede expresar como:

$$f_1^S(T, P) = x_1 \gamma_1(T, P, x) f_1^L(T, P) \quad (2.4)$$

en donde $f_1^S(T, P)$ y $f_1^L(T, P)$ representan la fugacidad de la especie pura como un sólido y como un líquido, respectivamente, a la temperatura y presión de mezcla, en tanto que x_1 es la fracción molar del soluto sólido disuelto en el disolvente, a la concentración de saturación.

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

$$f_1^S(T_m) = x_1 \gamma_1(T_m, P, x) f_1^L(T_m)$$

y,

$$f_1^S(T_m) = f_1^L(T_m) \quad (2.5)$$

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

$$x_i = \frac{1}{\gamma_i(T_m, P, x)} \quad (2.6)$$

Así, la solubilidad de un sólido en un líquido, a la temperatura de fusión del soluto, es igual al recíproco de sus coeficientes de actividad en la mezcla soluto disolvente. Si como generalmente sucede, la disolución se encuentra a una temperatura por debajo del punto de fusión del soluto sólido, se tendrá entonces que $f_1^L > f_1^S$, por lo que la ecuación 2.6 no es válida.

Para predecir la solubilidad del soluto en este caso se debe emplear la ecuación 2.4. Una manera de emplear esta estimación utiliza datos de presión de sublimación para estimar $f_1^{S^2}$, y entonces calcular la fugacidad para el líquido puro subenfriado, f_1^L , por extrapolación de las propiedades Termodinámicas del líquido en la región del sólido.

Esto se puede hacer gráficamente, como se muestra en la Figura 2.1, si la temperatura no se encuentra muy por abajo del punto de fusión.

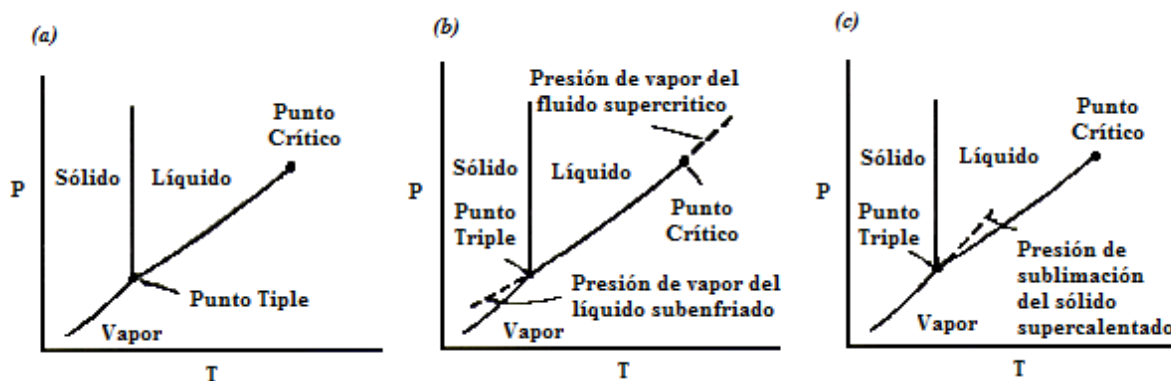


Figura 2.1. (a) Diagrama de fases P-T para una sustancia pura. (b) Diagrama de fases P-T, en donde las líneas punteadas indican la extrapolación de la curva de presión de vapor de la fase líquida dentro de las regiones del sólido y supercrítica. (c) Diagrama de fases P-T en el que la línea punteada indica la extrapolación de la presión de sublimación del sólido, dentro de la región líquida,

² Si se considera que una fase sólida puede experimentar diversas transiciones de fase, y estableciendo a V^J como el volumen molar de la J -ésima fase y a P^J como la presión arriba de la cual está fase es estable, a la temperatura T , se puede demostrar que la fugacidad de la fase sólida pura puede establecerse como (Sandler, 1999).

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

P^{Sat} es generalmente a la presión de sublimación del sólido (es importante tener en consideración que por debajo de la temperatura del punto triple, cuando la presión se reduce a temperatura constante, una fase sólida sublimará directamente a la fase vapor, sin embargo cerca de la temperatura del punto triple algunos sólidos se funden primero para formar líquidos y posteriormente se vaporizan con una reducción de la presión a temperatura constante. En este caso $P^{Sat}(T)$ en la ecuación C2.1 corresponderá a la presión de vapor del líquido). Puesto que la presión de sublimación (o de vapor) de un sólido es generalmente pequeña, el coeficiente de fugacidad se puede considerar cercano a la unidad, por lo que para bajas presiones es generalmente satisfactorio hacer una aproximación de la ecuación C2.1 con la expresión C2.2.

$$f^S(T, P) = P^{Sat}(T) \quad (C2.2)$$

ó bien con la ecuación C2.3 para el caso de un sólido sujeto a presiones moderadas y altas.

$$f^S(T, P) = P^{Sat}(T) \exp \left[\frac{V^S(P - P^{Sat}(T))}{RT} \right] \quad (C2.3)$$

De manera alterna, si se disponen datos de la capacidad calorífica para el sólido y el líquido, así como de la entalpia de fusión, se puede calcular la energía libre de Gibbs de fusión $\Delta \underline{G}_{f,i}(T)$, la cual se vincula con la relación de fugacidades mediante la ecuación 2.7 (Sandler, 1999).

$$\frac{\Delta \underline{G}_{f,i}(T)}{RT} = \frac{G_1^L(T,P) - G_1^S(T,P)}{RT} = \ln \frac{f_1^L(T,P)}{f_1^S(T,P)} \quad (2.7)$$

Combinando esta ecuación con la ecuación 2.4 también puede expresarse como

$$\ln [x_1 \gamma_1(T, P, x)] = - \frac{\Delta \underline{G}_{f,i}(T,P)}{RT} \quad (2.8)$$

si $T = T_m$, $\Delta \underline{G}_{f,i} = 0$

$\Delta \underline{G}_{f,i}(T)$ se estima calculando por separado $\Delta H_{f,i}(T)$ y $\Delta \underline{S}_{f,i}(T)$ y empleando entonces la relación $\Delta \underline{G}_{f,i}(T) = \Delta H_{f,i}(T) - T \Delta \underline{S}_{f,i}(T)$.

Para calcular los cambios de entalpía y entropía de fusión se considera que la fusión de un sólido (por debajo de su punto normal de fusión) para formar un líquido se efectúa en el proceso tres etapas, a presión constante:

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

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

$$\Delta \underline{H}^{fus}(T) = \int_T^{T_m} C_p(s) dT + \Delta H_{f,i}(T_m) + \int_{T_m}^T C_p(l) dT \quad (2.9)$$

$$= \Delta H_{f,i}(T_m) + \int_T^{T_m} \Delta C_p dT$$

y

$$\begin{aligned} \Delta \underline{S}_{f,i}(T) &= \int_T^{T_m} \frac{C_p(s)}{T} dT + \Delta \underline{S}_{f,i}(T_m) + \int_{T_m}^T \frac{C_p(l)}{T} dT \\ &= \Delta \underline{S}_{f,i}(T_m) + \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT \end{aligned} \quad (2.10)$$

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

Es importante observar que las ecuaciones anteriores (2.9 y 2.10) relacionan los cambios de la entalpía y entropía de fusión a cualquier temperatura T con aquellos cambios que ocurren en el punto de fusión, a la misma presión. Por otro lado, puesto que $\underline{G} = \underline{H} - T\underline{S}$, y $\Delta \underline{G}_{f,i}(T = T_m) = 0$, la ecuación 2.10 se puede reescribir como:

$$\Delta \underline{S}_{f,i}(T) = \frac{\Delta H_{f,i}(T_m)}{T_m} + \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.11)$$

y por tanto:

$$\Delta \underline{G}_{f,i}(T) = \Delta \underline{H}_{f,i}(T) - T \Delta \underline{S}_{f,i}(T) \quad (2.12a)$$

$$= \Delta \underline{H}_{f,i}(T_m) \left[1 - \frac{T}{T_m}\right] + \int_T^{T_m} \Delta C_p dT - T \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.12b)$$

$$= RT \ln \left[\frac{f_1^L(T,P)}{f_1^S(T,P)} \right] \quad (2.12c)$$

Empleando este resultado en la ecuación 2.8 se obtiene

$$\ln \gamma_1 x_1 = - \frac{\Delta \underline{H}_{f,i}(T_m)}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_m}\right] - \frac{1}{RT} \int_T^{T_m} \Delta C_p dT + \frac{1}{R} \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.13)$$

La ecuación 2.13 es la ecuación básica para predecir la fracción molar de saturación de un sólido en un líquido (Sandler et al., 1999).

Se pueden efectuar dos simplificaciones adicionales a la ecuación 2.13 sin introducir errores apreciables en las estimaciones. Primero, se puede asumir que ΔC_p es independiente de la temperatura de tal manera que la ecuación 2.13 se transforma en:

$$\ln \gamma_1 x_1 = - \left\{ \frac{\Delta H_{f,i}(T_m)}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_m} \right] + \frac{\Delta C_p}{R} \left[1 - \frac{T_m}{T} + \ln \left(\frac{T_m}{T} \right) \right] \right\} \quad (2.14)$$

Por otra parte, puesto que la temperatura del punto de fusión a cualquier presión, y la temperatura del punto triple (T_T) son sólo ligeramente diferentes para la mayoría de los sólidos, la ecuación 2.14 se puede reescribir, como (Sandler, 1999):

$$\ln x_1 = - \ln \gamma_1 - \left\{ \frac{\Delta H_{f,i}(T_T)}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_T} \right] + \frac{\Delta C_p}{R} \left[1 - \frac{T_T}{T} + \ln \left(\frac{T_T}{T} \right) \right] \right\} \quad (2.15)$$

Si la disolución líquida es ideal, es decir $\gamma_1 = 1$, se tendrá el caso de la solubilidad ideal de un sólido en un líquido la cual se puede calcular únicamente a partir de parámetros termodinámicos ($\Delta H_{f,i}$ y ΔC_p) para la especie sólida cerca del punto de fusión. Para el caso de disoluciones no ideales, γ_1 debe estimarse, por ejemplo, a partir de resultados experimentales. Asimismo, si se dispone de resultados de solubilidad de sólidos en líquidos, así como del calor de fusión de dicho sólido es posible estimar coeficientes de actividad del sólido disuelto en el líquido.

2.3.1 Derivación de la entalpía y entropía de solución a partir de resultados experimentales de solubilidad

La variación de la solubilidad de un soluto en un disolvente, como función de la temperatura, está directamente relacionado con el cambio de entalpía o entropía generado al introducir el soluto puro en la disolución (Hildebrand et al., 1970). Estos parámetros termodinámicos son de suma importancia ya que proporcionan información valiosa relativa a los diferentes tipos de interacciones, inter e intramoleculares, subseptibles de generarse durante el proceso de dilución, lo cual puede conducir al desarrollo de teorías cada vez más exactas para la explicación y comprensión de dichos procesos (Hildebrand et al., 1970; Shinoda, 1977; Gill et al., 1975, 1976; Muller, 1990; Ogawa et al., 1997; Silverstein, 1998). La entropía de solución de un sólido en un líquido, $\Delta S_{S,i}$, es igual a la diferencia entre la entropía del soluto i y la

disolución, \bar{S}_i , y la entropía del soluto puro, \underline{S}_i ; es decir, $\Delta S_{S,i} = \bar{S}_i - \underline{S}_i$, y se puede relacionar con la variación de la solubilidad del soluto (x_i) en el disolvente (como función de la temperatura), por medio de la ecuación 2.16 (Hildebrand et al., 1970):

$$\Delta S_{S,i} = \bar{S}_i - \underline{S}_i = - \left[\frac{\partial(\bar{G}_i(T,P,x) - \underline{G}_i(T,P))}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (2.16)$$

$$\Delta S_{S,i} = \bar{S}_i - \underline{S}_i = \left[\frac{\partial(\bar{G}_i(T,P,x) - \underline{G}_i(T,P))}{\partial \ln x_i} \right]_{P,T} \left[\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right]_{\bar{G}_i - \underline{G}_i, P} \quad (2.16)$$

en donde $\bar{G}_i(T, P, x)$ es la energía de Gibbs molar parcial del soluto en la disolución, $\underline{G}_i(T,P)$ representa la energía de Gibbs molar del soluto como un compuesto sólido puro, en tanto que x_i indica la fracción molar del soluto en la disolución, a condiciones de saturación. El último factor del término de la derecha en la ecuación 2.16 es la variación de la solubilidad con la temperatura manteniendo el valor de $\bar{G}_i(T,P,x) - \underline{G}_i(T,P)$ y de la presión constante.

En el otro factor de este término, $\bar{G}_i(T, P, x) - \underline{G}_i(T,P) = RT \ln (\bar{f}_i^L(T, P, x) / \underline{f}_i^L(T, P))$, donde $\bar{f}_i^L(T,P,x)$ es la fugacidad del soluto en la disolución y $\underline{f}_i^L(T,P)$ es la fugacidad del soluto sólido puro. Si la fase sólida es soluto puro (es decir, si no hay formación de solución en el sólido), $\underline{f}_i^L(T,P)$ no es función de “ x ” y se puede reescribir:

$$\left[\frac{\partial (\bar{G}_i(T,P,x) - \underline{G}_i(T,P))}{\partial \ln x_i} \right]_{P,T} = RT \left(\frac{\partial \ln \bar{f}_i^L(T,P,x)}{\partial \ln x_i} \right)_{P,T} = RT \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} \right)_{P,T} \quad (2.17)$$

donde a_i es la actividad de la especie i ³.

³ La actividad de la especie i (denotada por a_i), a una temperatura, presión y concentración dadas, se define como la relación de la fugacidad de i en esas condiciones con respecto a la fugacidad de i en un estado estándar, que es un estado a la misma temperatura de la mezcla y en condiciones específicas de presión y concentración.

$$a_i(T,P,x) = \frac{\bar{f}_i(T,P,x)}{\underline{f}_i(T, P^\circ, x^\circ)}$$

donde P° y x° son la presión y concentración arbitrariamente especificadas, respectivamente.

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

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i}$$

La ecuación 2.16 se transforma así en:

$$\Delta_{sol}S^{\infty} = \Delta S_{S,i} = \bar{S}_i - \underline{S}_i = R \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} \right)_{P,T} \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial \ln T} \right)_{P,sat} \quad (2.18)$$

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

$$\bar{H}_i - \underline{H}_i = T(\bar{S}_i - \underline{S}_i) = RT \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial \ln T} \right)_{P,sat} \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} \right)_{P,T} \quad (2.19a)$$

$$= -R \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial (1/T)} \right)_{P,sat} \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} \right)_{P,T} \quad (2.19b)$$

En la región de concentración diluida, en donde la ley de Henry se cumple (es decir, $a_i = x_i H_i(T, P)$, cuando $x_i \rightarrow 0$), o en la región de la Ley de Raoult ($a_i = x_i$), $\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} = 1$, las ecuaciones 2.18 y 2.19 se simplifican a las expresiones:

$$\Delta_{sol}S^{\infty} = \Delta S_{S,i} = \bar{S}_i - \underline{S}_i = R \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial \ln T} \right)_{P,sat} \quad (2.20)$$

$$\Delta_{sol}H^{\infty} = \Delta H_{S,i} = \bar{H}_i - \underline{H}_i = -R \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial \ln(1/T)} \right)_{P,sat} \quad (2.21)$$

La ecuación 2.21, especialmente en la forma alterna:

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right)_{P,sat} = \frac{\bar{H}_i - \underline{H}_i}{RT^2} \quad (2.22)$$

es conocida como ecuación de Van't Hoff (una de las varias con este nombre), y es empleada ampliamente para determinar la entalpía de solución de solutos diluidos (Hilderbrand et al., 1970).

Como se puede observar en las ecuaciones 2.20 y 2.21, la energía de Gibbs, la entropía y la entalpía de solución de un soluto en un disolvente, se pueden estimar a partir de valores de solubilidad, como función de la temperatura. Por otro lado, como se observa, en la ecuación 2.21, la entalpía de solución es la diferencia entre la entalpía del soluto i , en la disolución y la entalpía del soluto puro. Por tanto, $\Delta H_{S,i} =$

\overline{H}_i^{ex} , la entalpía molar parcial del exceso del compuesto i (Tsonopoulos, 2001). Lo mismo se cumple para el caso de la entropía, $\Delta S_{s,i}$, y la energía de Gibbs, $\Delta G_{s,i}$.

2.4 Ecuaciones empíricas para correlacionar los resultados experimentales de solubilidad de sólidos en líquidos y determinar propiedades termodinámicas de solución $\Delta_{sol} G^\infty$, $\Delta_{sol} H^\infty$, $\Delta_{sol} S^\infty$

Para la determinación de las entalpías de solución se puede efectuar ajustando los datos de solubilidad como, función de la temperatura a una ecuación del tipo (Dohanyosova et al., 2003; Noubigh et al., 2008):

$$\ln(S_{i,0} / x) = A + \frac{B}{\tau} + C \ln \tau \quad (2.31)$$

$$\tau = \frac{T}{T_0} \quad T_0 = 298.15 \text{ K}$$

donde, T es la temperatura experimental, A , B y C son los valores de los parámetros de ajuste de la ecuación empírica.

Los parámetros termodinámicos $\Delta_{sol} G^\infty$, $\Delta_{sol} H^\infty$ y $\Delta_{sol} S^\infty$ caracterizan el proceso de solución del soluto sólido. Para el análisis de los valores experimentales de solubilidad y la determinación de las propiedades termodinámicas asociadas al proceso de disolución del antraceno sólido a su solución acuosa infinitamente diluida se tomó en consideración la ecuación empírica 2.31 de la cual fueron derivados los ajustes de la dependencia de la temperatura con respecto a la solubilidad.

La estimación puede ser efectuada a través de las ecuaciones 2.32 a 2.34 (Dohányosová et al., 2003).

$$\Delta_{sol} G^\infty = -RT \ln \ln x^{sol} = -RT \left(A + \frac{B}{\tau} + C \ln \tau \right) \quad (2.32)$$

$$\Delta_{sol}H^{\infty} = RT^2 \frac{\partial \ln x^{sol}}{\partial T} = RT^2 \left[-\frac{B}{T^2} + \frac{C}{T} \right] = -RT \left[\frac{B}{T} - C \right] = -RBT_0 + RCT \quad (2.33)$$

$$\Delta_{sol}S^{\infty} = \frac{\Delta_{sol}H^{\infty} - \Delta_{sol}G^{\infty}}{T} = R [A + C + C \ln \tau] \quad (2.34)$$

La estimación de la entalpía de solución puede ser considerada como dependiente de la temperatura sobre un rango de temperatura estudiado, asumiendo que todas las soluciones saturadas tienen un comportamiento ideal diluido (Mendonça et al., 2003).

Las entalpías de solución también pueden ser estimadas a partir la ecuación de Van't Hoff, ecuación (2.35), la influencia de la temperatura en la solubilidad puede ser cuantitativamente descrita por esta ecuación, la entalpía de disolución en agua pura, $\Delta_{sol}H^{\infty}$, puede ser determinada por un grafico de $\ln S_i$ como función de $1/T$ (Noubigh et al., 2007).

$$\ln S_{i,0} = -\frac{\Delta_{sol}H^{\infty}}{RT} + b \quad (2.35)$$

2.5. Ecuaciones para la determinación de propiedades termodinámicas de transferencia

$$\Delta_{tr}G^{\circ}, \Delta_{tr}H^{\circ}, \Delta_{tr}S^{\circ}$$

La solubilidad de los hidrocarburos en agua es correlacionada con algunas propiedades termodinámicas usando temperatura y la adición de una sal, dando como resultado el efecto salino. Especialmente la energía molar libre de Gibbs estándar de transferencia de HAPs de agua pura y de soluciones acuosas puede ser determinada, las contribuciones de los términos de entalpía y entropía pueden ser evaluados a través de la ecuación de Gibbs-Helmholtz.

La energía molar estándar de Gibbs asociada a la transferencia de $\Delta_r G^{\circ}$ de un no electrolito de una mol, a temperatura y presión constante desde agua pura hacia una solución acuosa de un electrolito,

puede ser determinadas. Un análisis termodinámico realizado por Long y McDevit proporciona un significado para el cálculo de la entalpía de transferencia en agua y en agua de mar. Ellos definen el potencial químico, μ_i , de una especie i de un no electrolito (Long and McDevit, 1952), como:

$$\mu_i = RT \ln(\gamma_i x_i) + \mu_i^* \quad (2.36)$$

Con el potencial químico en el estado estándar, μ_i^* , definido como:

$$\mu_i^* = \lim_{x \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln \gamma_i x_i) \quad (2.37)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad en la solución salina y x_i es la fracción molar. El cambio de la energía libre de Gibbs, $\Delta_{tr}G^\circ$, que acompaña la transferencia de un no electrolito, desde agua pura hasta una disolución acuosa de un electrolito, se puede estimar a través de la ecuación 2.38 (Luning y O'Sullivan., 2007; Luning y O'Sullivan., 2009)

$$\Delta_{tr}G^\circ = \Delta_{tr}H^\circ - T\Delta_{tr}S^\circ = RT \ln \left(\frac{\gamma_i}{\gamma_i^\circ} \right) \quad (2.38)$$

donde $\Delta_{tr}S^\circ$, es la entropía de transferencia y γ_i° es el coeficiente de actividad en la solución libre de sal. Puesto que las diferencias entre el coeficiente de actividad molar (f_i) y el coeficiente de actividad (γ_i) es pequeño, la razón del coeficiente de actividad está relacionado con la solubilidad en agua como (Luning Prak y O'Sullivan, 2007; 2009).

$$\left(\frac{\gamma_i}{\gamma_i^\circ} \right) = \left(\frac{S_{i,o}}{S_i} \right) \quad (2.39)$$

Sustituyendo la ecuación 2.39 en la ecuación 2.38, tenemos:

$$\Delta_{tr}G^\circ = \Delta_{tr}H^\circ - T\Delta_{tr}S^\circ = RT \ln \left(\frac{S_{i,o}}{S_i} \right) \quad (2.40)$$

$$\frac{\Delta_{tr}H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta_{tr}S^\circ}{R} = \ln \left(\frac{S_{i,o}}{S_i} \right) \quad (2.41)$$

donde $S_{i,0}$ y S_i representan la solubilidad del no electrolito (expresada en fracción molar) en agua pura y en disolución acuosa (de concentración conocida) del electrolito, respectivamente, a la temperatura T (Luning Prak y O'Sullivan, 2007; 2009).

La energía de Gibbs de transferencia de un no electrolito desde agua pura hasta una disolución acuosa de un electrolito es pequeña. Este fenómeno es el resultado de la cancelación aproximada del término entálpico, $\Delta_{tr}H^\circ$, y el término entrópico, $\Delta_{tr}S^\circ$ (Mendonça et al., 2003; Lampreia et al., 2006). A fin de obtener una descripción más detallada del efecto salino es importante estimar estos dos parámetros termodinámicos.

La estimación del término entálpico se efectúa empleando la ecuación 2.42 (Mendonça et al., 2003; Lampreia et al., 2006; Noubigh et al., 2007).

$$\Delta_{tr}H^\circ = -T^2 \left[\frac{\partial(\Delta_{tr}G^\circ/T)}{\partial T} \right]_P \quad (2.42)$$

La evaluación de $(\partial(\Delta_{tr}G^\circ/T)/\partial T)_P$ se efectúa empleando ecuaciones cuadráticas para correlacionar la variación de $\Delta_{tr}G^\circ/T$ como función de T en las disoluciones acuosas del electrolito.

Para obtener el término entrópico puede utilizarse la ecuación de la forma (Noubigh et al., 2007; Noubigh et al., 2008):

$$\Delta_{tr}S^\circ = \frac{(\Delta_{tr}H^\circ - \Delta_{tr}G^\circ)}{T} \quad (2.43)$$

2.6. El efecto "Salino": Coeficientes de Sechenov

La presencia de electrolitos en una disolución acuosa modifica la solubilidad de los compuesto orgánico (Xie et al., 1997). El cambio en la solubilidad de un no electrolito como resultado de la adición de un electrolito es conocido como el efecto salino (*salting effect*) (Grover y Ryall, 2005). Se ha establecido que al incrementar la concentración del electrolito en una disolución acuosa se puede producir

tanto un aumento como una disminución en la solubilidad del no electrolito. Estos fenómenos son conocidos, en inglés, como *salting-in* y *salting-out*, respectivamente (Gross et al., 1933; Long and McDevit., 1952; Xie et al., 1997; Lampreia et al., 2006).

La influencia de la adición de un electrolito sobre la solubilidad de un no electrolito en agua, es a menudo descrita por la ecuación empírica de Sechenov (Sechenov, 1889).

$$\log \frac{S_{i,0}}{S_i} = k_s m_{sal} \quad (2.44)$$

donde $S_{i,0}$ y S_i representan la solubilidad del no electrolito en agua pura y en la disolución del electrolito con una molalidad dada (m_{sal}), respectivamente; k_s representa el coeficiente de Sechenov. Como se deduce de la ecuación 2.44, el coeficiente de Sechenov tiene unidades de 1/[concentración de sal].

Cuando se estudia el proceso de disolución de no electrolitos en disoluciones acuosas que incluyen una mezcla compleja de sales, tal como el agua de mar, generalmente es difícil obtener muestras acuosas cuya composición se pueda reproducir de una manera exacta y precisa (Hashimoto et al., 1984). Evidentemente, si no se cuenta con sistemas reproducibles la precisión y exactitud de los estudios de interés puede verse afectada de manera significativa. Con base en esta necesidad diversos autores han empleado sistemas salinos “artificiales” los cuales se puedan preparar de una manera reproducible (exacta y precisa) conservando a la vez el comportamiento fisicoquímico básico de las disoluciones de interés. Algunos de los sistemas “artificiales” más comúnmente empleados incluyen al agua de mar sintética (Lyman y Fleming, 1940) y las disoluciones acuosas de cloruro de sodio, NaCl (Hashimoto et al., 1984). Debido a que el parámetro de Sechenov puede variar con la concentración de la sal, varios autores han definido el coeficiente de Sechenov o de salinidad a dilución infinita a través de la expresión 2.45 (Poulson et al., 1999; Lampreia et al., 2006):

$$k_s = \lim_{m \rightarrow 0} \left(d \left[\log \frac{S_{i,0}}{S_i} \right] / dm \right) \quad (2.45)$$

La ecuación 2.45 es empleada para la determinación de los coeficientes de Sechenov de no electrolitos en las disoluciones acuosas de electrolitos al graficar valores experimentales de $\log (S_{i,0} / S_i)$ como función de la concentración, m , de la sal en disolución acuosa y extrapolando a $m = 0$.

2.7. Principales teorías postuladas para el efecto "Salino" en electrolitos

Dentro de la industria del petróleo, el agua de producción o congénita es resultado de la producción del petróleo y de hidrocarburos en fase gaseosa. Cuando los hidrocarburos son producidos, los componentes del agua son separados del petróleo y del gas natural en una primera etapa del proceso, y por operar cerca de la costa por lo general esta agua de producción es descargada en el mar previo a un tratamiento (Pemex 2000). La solubilidad baja entre el agua y diversos compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos es un fenómeno bien conocido por su toxicidad a nivel biológico, industrial, ambiental.

El efecto de la adición de sales sobre soluciones de los no electrolitos es muy complejo, sobre todo por el gran número de diversos tipos de interacciones moleculares las cuales entran en juego, entre el ion y el solvente, el ion y el no electrolito, y el no electrolito y el solvente. Esto es complicado por el tipo de las interacciones las cuales varían en relación a los tipos de iones, de los no electrolitos, y de los solventes implicados. No es sorprendente que de una época a otra surjan teorías cuantitativas y cualitativas, enfatizando diferentes interacciones intermoleculares, las cuales se han propuesto para explicar el efecto *salino*. No existe una total distinción entre estas teorías, las cuales reflejan simplemente los diversos acercamientos que se adoptan para explicar el concepto del efecto *salino* (Conway et al., 1975; Chan et al., 2002).

2.7.1 Teoría de hidratación

Esta teoría constituye la más simple y vieja explicación de *salting-out*, postula que los iones en la solución se atraen y por lo tanto son rodeados por una capa de las moléculas del disolvente, esto es designando comúnmente como la hidratación iónica. Este fenómeno inmoviliza con eficiencia las moléculas del disolvente (Philip et al., 1907; Glasstone et al., 1926; Glasstone et al., 1927; Eucken et al., 1950). Cuando un electrolito es agregado a una solución de un no electrolito ambos compuestos compiten por las moléculas del disolvente. Según lo esperado, la competencia es ganada por los iones del electrolito

(o los iones con una afinidad relativamente fuerte para el solvente), y las moléculas del no electrolito (o los iones con una relativa afinidad menor para el solvente) pierden a los iones del electrolito.

Estas interacciones causan movimiento de las moléculas del disolvente a una distancia relativamente larga de las moléculas del no electrolito hacia los iones del electrolito, que, alternadamente disminuye la hidratación y por lo tanto la solubilidad de las moléculas del no electrolito. Por consiguiente, el no electrolito es precipitado eventualmente en la solución. Así, de acuerdo a la teoría de la hidratación, *salting-out* es atribuible el movimiento preferencial de moléculas del disolvente para los iones del electrolito. (Philip et al., 1907; Glasstone et al., 1926; Glasstone et al., 1927; Eucken et al., 1950). Esta teoría se representa esquemáticamente en la Figura 2.2.

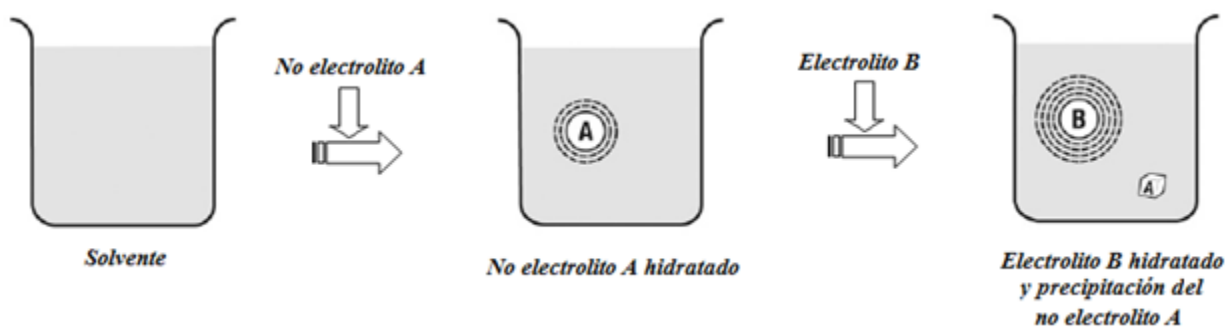


Figura 2.2 Representación de la teoría de hidratación. *Salting-out* es el resultado del movimiento preferencial de las moléculas de agua lejos de su papel como solvente de las moléculas del no electrolito a los iones del electrolito.

Generalmente, los cationes (iones positivos) tienen un grado más alto de hidratación que los aniones (iones negativos). Se propone que los cationes y los aniones son responsables de, *salting-out* y *salting-in*, respectivamente, y el efecto *salino* total de un electrolito depende del equilibrio de estas dos fuerzas de oposición. Este modelo del efecto *salino* explica la mayoría de las observaciones experimentales (Gross et al., 1933; Phulwinder y Rosemary, 2005).

Las interacciones del ion-solvente son muy complejas cuando el agua es el disolvente. Por ejemplo, tales interacciones pueden ser clasificadas como hidrofóbicas, hidrofílicas, la ruptura de la estructura, o del tipo de polarización (Desnoyers et al., 1969). El número de moléculas de agua en la hidratación es igual al número de coordinación del ion. A excepción de algunos iones polivalentes, las

moléculas de agua en la hidratación quitan la coordinación de los iones y están en intercambio continuo con éstos (Hunt et al., 1950; Phulwinder y Rosemary, 2005).

El número de hidratación de un ion es un parámetro empírico que da el número efectivo de moléculas de agua que han experimentado ciertos cambios críticos de manera constante en sus propiedades, mientras que rodea al ion (Hunt et al., 1950). La desventaja principal de la teoría de la hidratación implica que cada ion tiene una parte finita de moléculas de agua y no tiene ningún efecto sobre las características solventes del resto de las moléculas. De esto, puede ser deducido que los números de hidratación calculados de experimentos *salting-out* (Desnoyers et al., 1969; Morrison et al., 1952).

2.7.2. Teoría dipolo-agua

La estructura del disolvente desempeñan un papel fundamental en la determinación de los efectos de la sal (Kruyt et. al., 1926; Phulwinder y Rosemary, 2005). Las variaciones en los efectos específicos de sales sobre diversos no electrolitos pudieron presentarse debido a que los dipolos del agua en la hidratación alrededor de un ion están orientados.

Así de esta manera, si hay una orientación preferida de las moléculas de agua hacia un soluto polar, entonces los iones de un signo pueden tener una tendencia para promover esta solubilidad (*salting-in*), mientras que los iones del signo opuesto orientan a las moléculas de agua desfavorablemente, por lo que generan una tendencia a disminuir su solubilidad (*salting-out*) (Wolery et al., 1990; Xie et al., 1994). Este modelo se ilustra en la Figura 2.3.

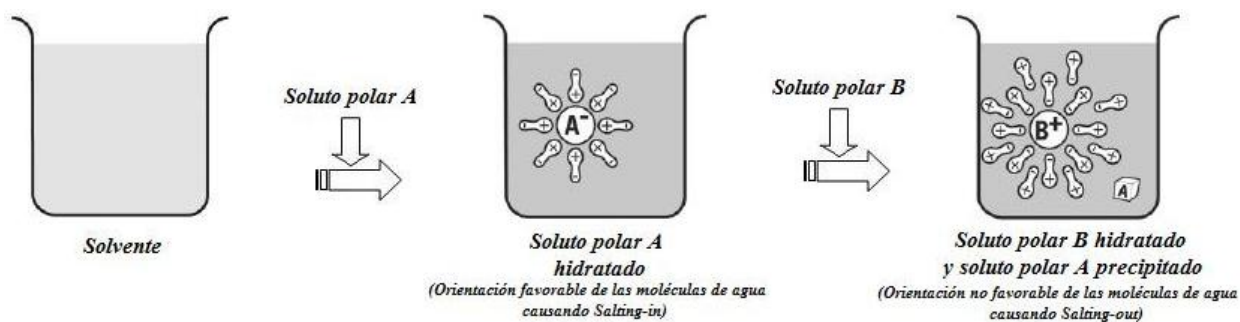


Figura 2.3. Representación de la teoría dipolo-agua. Esta teoría sugiere la orientación favorable de las moléculas de agua alrededor de solutos polares causando *salting-in* y viceversa.

Es posible también que la estructura del electrolito pudiera desempeñar un papel fundamental en la determinación del efecto *salino*. Se ha sugerido que, si la estructura del electrolito es tal que afecta al campo eléctrico más allá de su número de coordinación de la hidratación, después afectará a los dipolos del agua, que, alternadamente, determinan si ocurrirá el *salting-out* o el *salting-in*. La hidratación hidrofílica cerca del ion, así como la polarización de las moléculas del no electrolito y de agua, también se han propuesto como determinantes primarios del efecto *salino*. Aunque el modelo del dipolo de *salting-out* es adecuado en la interpretación de algunos de los efectos relativos observados sobre diversos solutos polares, no explica variaciones observadas en los efectos de diverso solutos no polares (Phulwinder y Rosemary, 2005).

2.7.3. Teoría electrostática

Para explicar la observación experimental de variación en el efecto *salino* de diferentes solutos no polares, Debye y MCAulay (1925) sugieren una explicación electrostática de este efecto. Su teoría fue desarrollada más a fondo por varios investigadores para dar resultados cualitativos y cuantitativos. El principio de esta teoría es que la cantidad de trabajo necesaria para liberar los iones en el disolvente puro es diferente del requerido en una solución que contiene un soluto. Sobre esa base, si la solución saturada del soluto tiene una constante dieléctrica menor que el agua, ocurre un efecto *salting-out*, y si la solución saturada del soluto tiene una constante dieléctrica mayor que el agua, ocurre un efecto *salting-in* (Phulwinder y Rosemary, 2005). Este modelo se muestra en la Figura 2.4.



Figura 2.4. Diagrama de la representación de la teoría electrostática El principio de esta teoría es que si la solución saturada de un soluto tiene una constante dieléctrica alta comparada con la del agua, esto causa un efecto *salting-in* y viceversa.

La mayor ventaja de la teoría electrostática es que proporciona una explicación para el correcto orden de magnitud del efecto *salino* de diferentes electrolitos, incluyendo cloruro de sodio y cloruro de potasio (Long y McDevit, 1952). McDevit predice razonablemente la dependencia de la constante *salina*, k_S con el tamaño de las moléculas del no electrolito; es decir, predicen el grado del efecto *salting-in* de solutos no polares el cual es incrementado con el tamaño del ion.

Esta teoría puede también ser utilizada para estimar los volúmenes de iones hidratados, sin embargo, no puede explicar razonablemente las discrepancias observadas en electrolitos similares, tampoco se pueden explicar los cambios observados de *salting-out* y *salting-in* en particular con no electrolitos. Por ejemplo: mientras las teorías predicen *salting-out* para sales de pequeños iones (como son cloruro de sodio y cloruro de potasio) no proporcionan una explicación de las causas de *salting-in* por sales de grandes iones (como, tetrametilamonio, naftalenosulfato y cadenas largas de ácidos grasos). Estas desventajas son previstas porque solo toman en cuenta el primer efecto eléctrico y no el efecto de desplazamiento y la estructura (Phulwinder y Rosemary, 2005).

2.7.4. Teoría basada en las fuerzas de van der Waals

Esta teoría afirma que fuerzas intermoleculares de corto alcance, principalmente fuerzas de dispersión juegan un papel importante y que pueden ser, en parte, responsables del efecto producido por la sal. Esta teoría toma también en cuenta el tamaño de los iones y sus cargas y formula una ecuación para calcular los coeficientes de actividad en función de las fuerzas de interacción entre cargas y moléculas y las interacciones de van der Waals. La teoría muestra que el desplazamiento de las moléculas de agua de su papel de disolvente, se debe a una fuerza que los iones ejercen sobre éstas y que es proporcional al volumen iónico y la disociación de los mismos (Phulwinder y Rosemary, 2005).

El principio de esta teoría son las interacciones electrostáticas, que ocurren entre los iones y las moléculas neutras. Tales interacciones intermoleculares, que son conocidas colectivamente como fuerzas de van der Waals, pueden ser de dos tipos: atractivo y dispersivo. Estas últimas se han sugerido para desempeñar un papel importante en el efecto *salting-in* de los iones (Long y McDevit, 1952).

A través de varios años los investigadores han propuesto el modelo para explicar la cuantificación de estas fuerzas dispersivas. Un diagrama que representa la teoría de las fuerzas de van der Waals se presenta en la Figura 2.5.

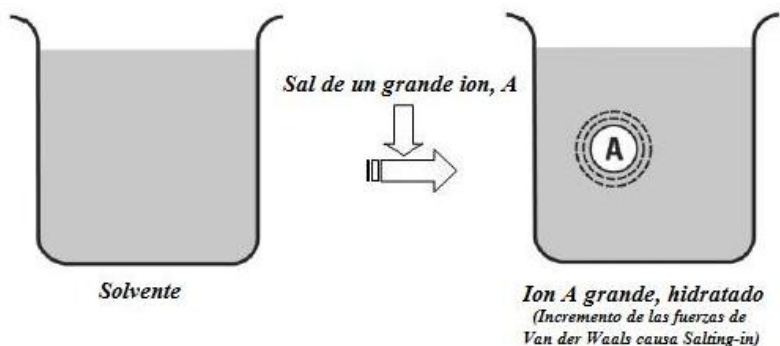


Figura 2.5. Diagrama de la representación de la teoría de fuerzas de van der Waals. Esta teoría sugiere que el incremento de fuerzas de van der Waals entre iones de moléculas neutras causan Salting-in.

El concepto de fuerzas de van der Waals se apoya por el hecho que predijo el efecto *salting-in* de iones grandes (también conocidos como hidrotropismo), por ejemplo los iones de amonio cuaternarios y los ácidos grasos de cadena larga, que se han observado experimentalmente. Para explicar más a detalle el *salting-in*, (Desnoyer et al., 1965) demostró que la disolución de las sales de iones grandes aumenta la estructura de agua, que disminuye la entropía del sistema, aumenta la solubilidad, y por lo tanto causa *salting-in*. Las teorías de las fuerzas de van der Waals explican solamente *salting-in*.

La teoría no reproduce los efectos de diversos iones que se observan experimentalmente y por consiguiente no puede explicar los efectos *salting-out* causados por el litio y los iones hidrogenados, así como algunos no electrolitos. Con base en estas limitaciones, junto con las limitaciones teóricas del concepto, se puede argumentar que las fuerzas de van der Waals pueden desempeñar solamente un papel secundario, en la determinación de los efectos relativos de una serie de iones (Phulwinder y Rosemary, 2005).

2.7.5. Teoría de la presión interna

El concepto de "Presión Interna" fue empleado por algunos investigadores en la primera mitad del siglo XX para explicar el efecto de la sal a través de otras propiedades de las soluciones salinas, como el aumento o disminución del volumen de disolvente cuando se adiciona la sal. En el siglo XIX, Euler realizó una observación empírica que la disolución acuosa de acetato de etilo causó una disminución en el volumen de agua. Él también observó el orden de incremento en el volumen disminuido de las disoluciones de diferentes sales, los cuales fueron relacionados, en algunas secuencias, a un incremento *salting-out*. Más tarde, Geffche en 1904 y Tammann en 1926, demostraron una correlación similar entre el efecto *salino* y el efecto relativo de sales en la disminución de la compresibilidad de la solución, Tammann muestra una correlación similar entre el efecto *salino*, el efecto relativo de las sales en la disminución de la compresibilidad de la solución.

Tammann, sugiere una teoría comúnmente conocida como “presión interna” y el concepto de *salting-out*. Más tarde, Long y McDevit (1925), propusieron un modelo para explicar la teoría del efecto *salino* desde un punto de vista cuantitativo y cualitativo. Según el modelo, las moléculas neutras de soluto en la solución simplemente ocupan un volumen, su presencia ejerce una presión interna sobre las moléculas de disolvente, que en turno, modifica las interacciones del ion-solvente y causa la precipitación del no electrolito (Phulwinder y Rosemary, 2005). Así, de acuerdo a esta teoría, el grado de *salting-out* ó *salting-in* de un soluto no polar está determinado por la magnitud con que el disolvente es comprimido o expandido donde los iones están presentes. Generalmente, como la compresibilidad de las soluciones incrementa, el efecto *salting-out* disminuye y viceversa (Phulwinder and Rosemary, 2005). Esta teoría se encuentra esquemáticamente representada en la Figura 2.6.

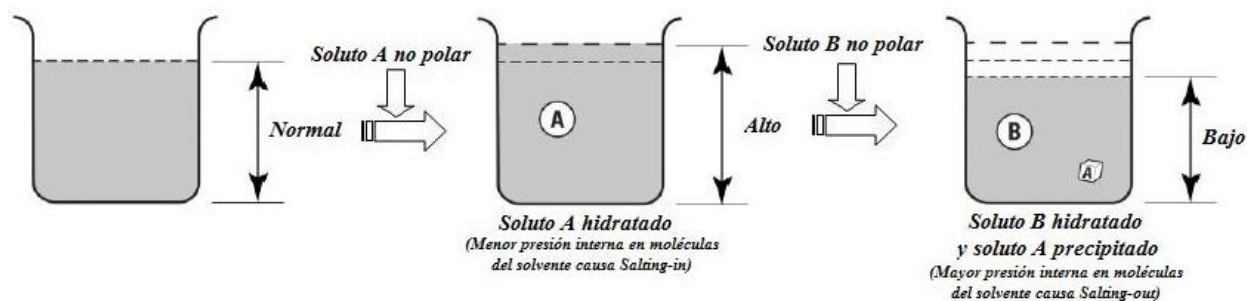


Figura 2.6. Diagrama de la representación de la teoría de la presión interna. La presencia de un soluto no polar decrece la presión interna en las moléculas del disolvente, esto causa *salting-in* y viceversa.

El efecto *salino* observado para los no electrolitos no polares correlaciona bien con cambios de volumen que ocurren cuando las sales son disueltas en agua. Sin embargo, no se puede explicar razonablemente las variaciones marcadas en el orden del aumento o disminución del efecto *salino* de electrolitos similares y viceversa. La mayor desventaja, por lo tanto, es que esta teoría es para no electrolitos no polares (Phulwinder y Rosemary, 2005).

En esta teoría se calcula el parámetro de interacción k_s como una función de la "*Presión Efectiva*" ejercida por sales en solución, basados en la idea física de que la energía libre no ideal de transferencia no es más que el producto de la presión efectiva (P_s), por el volumen molar parcial del no-electrolito. De esta forma, el grado de "*salting-out*" o "*salting-in*" en un soluto no polar es determinado por la medida en la cual el medio solvente es comprimido o expandido cuando los iones están presente.

2.8. Aplicaciones del efecto Salino

El estudio del efecto *salting-out* puede proporcionar abundante información teórica para el entendimiento de la naturaleza compleja de interacciones entre los iones y las moléculas del solvente que, particularmente, permite conocer la naturaleza única del agua. Resultados obtenidos de investigaciones experimentales pueden también tener implicaciones directas para estudiar mecanismos de reacción, determinación de proteínas y estimar la superficie relativa de proteínas hidrofóbicas y células de bacterias (Wong et al., 1969; Lindahl et al. 1981; Salahuddin et al. 1983; Kesvatera, 1990).

El efecto *salino* puede ser usado para la cuantificación de proteínas y la acción de metabolitos de fármacos y toxinas en la sangre y otros fluidos del cuerpo. Así, es usado en un amplio espectro de proyección de fármacos (Phulwinder y Rosemary, 2005). Los resultados obtenidos de experimentos sobre *salting-out* son también importantes para los análisis colorimétricos de ácidos grasos libres (Smith et al., 1975) y para la purificación de productos químicos, productos farmacéuticos, proteínas, y DNA (Miller et al., 1988; Laitinen et al., 1994; Martinez et al., 1998; Noguera et al., 2000), que es de particular importancia en la ciencia forense, porque la mayoría de los especímenes están generalmente disponibles en cantidades limitadas.

El efecto *salting-out* incrementa la recuperación de sustancias específicas, ésta es una de las aplicaciones a nivel industrial. Por algún tiempo se utilizó en una gran escala de purificaciones químicas (sintética y semisintética) y farmacéutica. También es utilizado en gran escala en la purificación de productos del petróleo y en la purificación de enzimas. Otras aplicaciones son en la industria azucarera para el procesamiento del almidón proveniente de la amilasa, la celulosa y la pectinasa para un buen procesamiento y uso en la pulpa y en la industria del papel, y la zimasa usada en la elaboración de la cerveza, fabricación de vino, en diagnósticos e investigaciones bioquímicas (Phulwinder y Rosemary, 2005).

Es remarcable que *el efecto salino* es completamente un fenómeno físico y no está afectado por las propiedades de las moléculas o macromoléculas (polielectrolitos, en naturaleza neutral o hidrofóbica) incluyendo ADN y proteínas (Phulwinder y Rosemary, 2005).

Capítulo 3

Metodología experimental

Introducción

La solubilidad en agua ($S_{i,0}$) de compuestos orgánicos tiene una gran importancia científica, así como dentro de diversas aplicaciones de carácter industrial y ambiental, como se ha discutido en el capítulo anterior. Algunos de estos compuestos como los HAPs exhiben una naturaleza hidrofílica, lo cual provoca que su solubilidad en agua sea relativamente grande ($S_{i,0} \geq 1\text{g compuesto}/100\text{g disolución}$). Esto permite que la determinación experimental de datos de $S_{i,0}$ no represente, generalmente, grandes complicaciones (Mackay et al., 1993). Sin embargo, cuando la hidrofobicidad del compuesto se incrementa su solubilidad en agua disminuye, por lo que la determinación de resultados precisos y exactos de $S_{i,0}$ requiere del empleo tanto de métodos apropiados para generar disoluciones acuosas perfectamente saturadas (libres de emulsiones) del compuesto de interés, como del uso de métodos analíticos suficientemente sensibles para efectuar el análisis cuantitativo del compuesto orgánico presente en las disoluciones acuosas altamente diluidas que se generan.

En el método experimental empleado en este trabajo la generación de las disoluciones acuosas de los compuestos altamente hidrofóbicos se efectuó haciendo uso de la técnica de la columna generadora (Reza, 2002). Una vez generadas dichas disoluciones, la concentración del soluto de interés en éstas se determinó empleando el siguiente protocolo experimental:

Se emplea una técnica de extracción en fase sólida, complementada por un análisis, *en línea*, mediante cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC por sus siglas en inglés). El proceso *en línea* permite incrementar la sensibilidad, la exactitud y la precisión de la metodología, optimiza el consumo de disolventes (fases móviles), así como el tiempo de experimentación, y reduce el contacto del operador con compuestos potencialmente tóxicos.

3.1 Estudio experimental de la solubilidad de antraceno en agua como función de la temperatura

El procedimiento experimental empleado para la determinación de valores de $S_{i,0}$, hace uso del método de la columna generadora e incorpora un procedimiento de preconcentración del soluto. El compuesto hidrofóbico es extraído de la disolución acuosa por un proceso de extracción en fase sólida, durante el cual el soluto se concentra en un adsorbente apolar contenido en una columna de acero inoxidable de dimensiones reducidas.

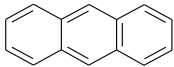
Mediante un sistema de válvulas de conmutación, el compuesto es posteriormente desorbido y transferido, *en línea* hacia un cromatógrafo de líquidos, equipado con un detector UV-visible con arreglo de diodos y un detector de fluorescencia, para su análisis y cuantificación.

Esta metodología además de presentar las ventajas propias de la columna generadora, permite eliminar la manipulación externa de las muestras (la extracción y desorción del soluto hidrofóbico se efectúan a través de un proceso *en línea*) por lo que los problemas asociados con pérdidas por adsorción o evaporación del compuesto, así como su posible contaminación durante la manipulación experimental se eliminan, por otra parte, la detección dual, acoplada al sistema cromatográfico de separación permite incrementar la selectividad y sensibilidad de la técnica instrumentada junto con resultados de la calibración de la señal de los detectores como función de la concentración del antraceno. El procedimiento experimental detallado se describe a continuación.

3.1.1 Reactivos y materiales

El antraceno empleado en este estudio fue suministrado por Chem Service (West Chester, PA) con una pureza establecida del 99 %. En razón de la toxicidad elevada que exhiben la mayoría de los hidrocarburos aromáticos polinucleares, no se efectuó ningún proceso adicional de purificación. Algunas de las propiedades del antraceno se muestran en la Tabla 3.1. Sin embargo, como se indicará posteriormente, debido a la alta sensibilidad y selectividad del método instrumentado, la presencia de impurezas en las disoluciones acuosas del hidrocarburo estudiado no tiene ningún efecto negativo sobre la precisión ni sobre la exactitud de los resultados experimentales de $S_{i,0}$ determinados.

Tabla 3.1. Propiedades del antraceno, (Riddick, 1970).

Estructura química	Fórmula química	Masa molecular / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Punto triple/ K	T ebullición /K	T fusión / K	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178.2292	488.93	613.15	490	100.483

La extracción en fase sólida del antraceno a partir de la disolución acuosa saturada fue efectuada en una columna de acero inoxidable de (20 x 2.0) mm empacada con una fase reversa C18 (Spherisorb S5 ODS-2 WaterAssociates, Milford,MA) de $5\mu\text{m}$ de diámetro de partícula.

El agua usada en los experimentos de elución fue agua Tipo I (ASTM) obtenida a partir de un sistema desionizador EASYpure RF (Barnstead Thermolyne; Dubuque, IA). El acetonitrilo grado HPLC empleado en el proceso de desorción y análisis del antraceno fue suministrado por EM Science (Gibbs Town, NJ) con una pureza de 99.95 %.

La columna para la generación de la disolución acuosa del compuesto bajo estudio fue un tubo de acero inoxidable de (250 x 4.2) mm, empacado con Chromosorb W-HP 100/120 mallas (Chromatography Research Supplies Inc.), el cual fue previamente lavado por extracción Soxhlet con acetonitrilo y metanol (J.T. Baker, Xalostoc, Mex.) con una pureza mínima de 99 %, secado en una estufa a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas y almacenado en un desecador antes de su uso. Previo a ser empacado en la columna, el

Chromosorb W-HP limpio y seco se impregnó con la sustancia hidrofóbica de interés (disuelta en cloruro de metileno; 99.9 % Fisher Scientific Co.). El exceso de cloruro de metileno presente en el soporte fue evaporado mediante la ayuda de un rotavapor. El empacado de la columna se efectuó en forma manual.

El estudio cromatográfico se efectuó empleando un sistema no metálico de cromatografía de líquidos marca Waters, constituido por una bomba de capacidad de gradiente cuaternario modelo 626 y un sistema controlador modelo 600S, acoplados a un detector UV-visible con arreglo de diodos (Waters, modelo 996) conectado en serie con un detector de fluorescencia de longitud de onda variable de doble monocromador (Waters, modelo 474).

La desgasificación de los disolventes se realizó mediante un sistema de desgasado por membranas Degassit, modelo 6324 (MetaChem Technologies, Torrance, CA). El análisis de las áreas y alturas de pico de las señales cromatográficas producidas por los dos detectores se efectuó empleando los softwares de manejo de información cromatográfica de Waters, Millennium 2010TM, versión 2.15.10 y Millennium 32TM, versión 3.05.01. y Waters, Empower Pro. La separación cromatográfica del hidrocarburo poliaromático se realizó en una columna analítica de (125 x 4.6) mm empacada con una fase reversa C18 (EnviroSepTM-PP; Phenomenex, Torrance, CA) de 5µm de diámetro de partícula.

3.1.2 Dispositivo experimental

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

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

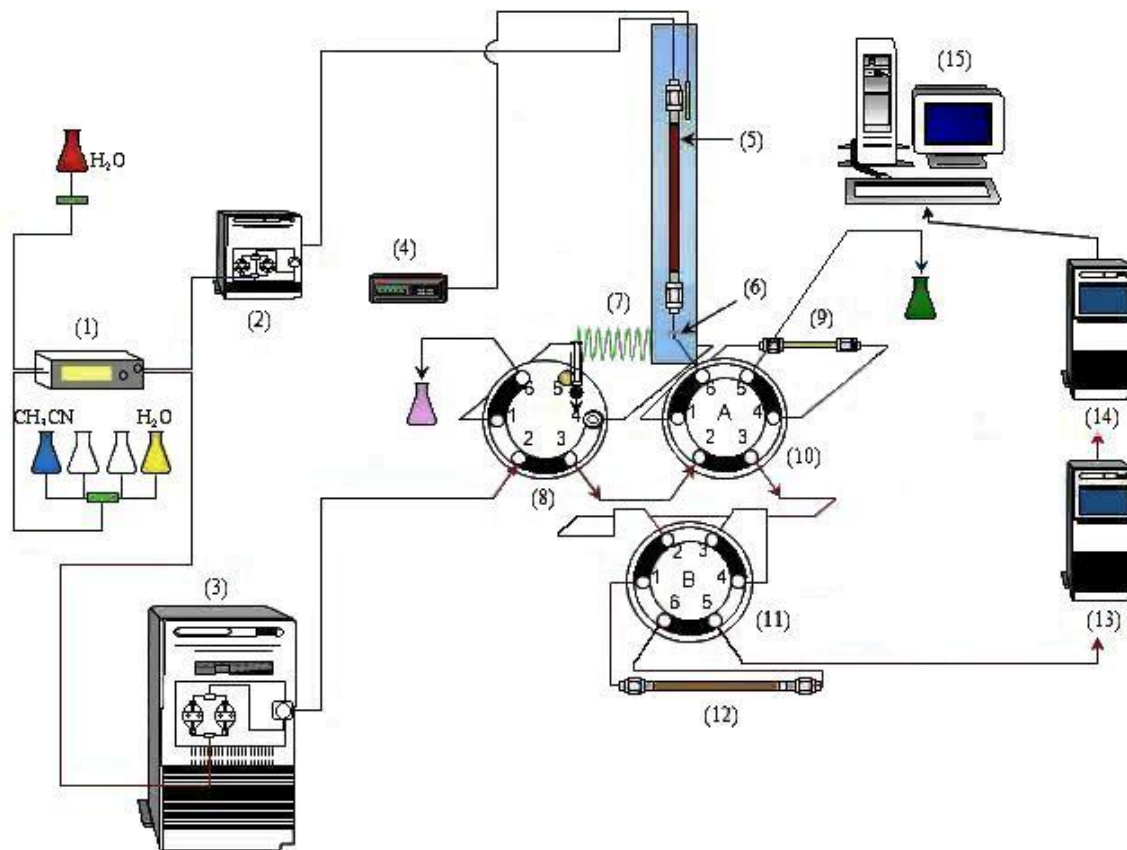
este hidrocarburo, con una concentración de $1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, se pone en contacto con una superficie de vidrio, al cabo de una hora de contacto la concentración del hidrocarburo ha disminuido en un 53 %. Al cabo de 13 horas de contacto la concentración ha disminuido en un 82 % (May, 1978a). Por otra, parte algunos hidrocarburos poliarómicos también exhiben presiones de vapor relativamente altas a temperaturas ambiente, lo cual los hace relativamente volátiles bajo estas condiciones (Shiu y Ma, 2000).

La metodología empleada en esta técnica incluye el empleo de un dispositivo experimental en *línea*, con el objetivo de que permitiera efectuar tanto la generación de las disoluciones acuosas perfectamente saturadas (libres de emulsiones) de los solutos de interés, como la extracción y análisis cuantitativo de estos, evitando realizar etapas de manipulación externas de las disoluciones acuosas generadas.

El manejo de la disolución acuosa a través de un sistema de tuberías de acero inoxidable de (1.59 x 0.178) mm se realizó mediante un sistema de válvulas de conmutación, eliminándose de esta forma la necesidad de efectuar manipulaciones externas de las muestras.

El sistema incluyó así mismo una sección para efectuar la extracción en fase sólida del soluto presente en la disolución acuosa generada. El dispositivo experimental instrumentado para la determinación de valores de la solubilidad en agua se presenta en la Figura 5.1 (Reza et al., 2002). Este dispositivo consta de dos secciones principales:

- (1) Una columna generadora para la producción de disoluciones acuosas saturadas de los compuestos de interés.
- (2) Un sistema de conmutación de válvulas que permite efectuar, a través de un proceso *en-línea*, la extracción en fase sólida así como la elución y análisis subsecuente del soluto hidrofóbico presente en la disolución acuosa.



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

Figura 3.1. Dispositivo experimental empleado en la determinación de la solubilidad de antraceno en agua como función de la temperatura (Reza et al., 2002). Cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC) con detectores de UV y Fluorescencia.

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

3.1.3 Columna generadora y columna de extracción

El diseño de la columna de extracción, de la columna generadora, así como del dispositivo empleado para controlar la temperatura de esta última durante las determinaciones experimentales se presentan en la Figura 3.2.

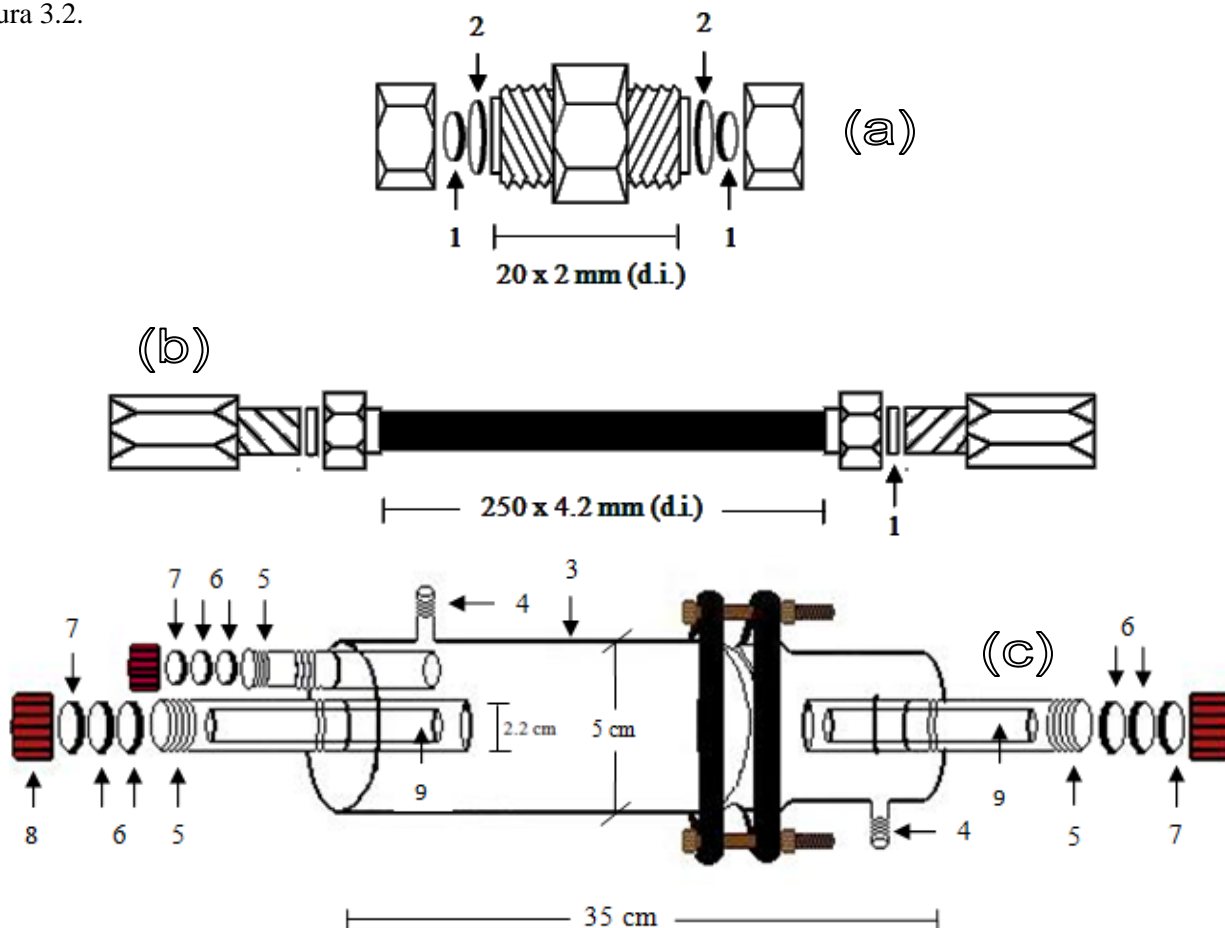


Figura 3.2. Diseño de las columnas (a) de extracción, (b) generadora, y (c) del dispositivo para el control de temperatura de esta última durante las determinaciones experimentales. (1) filtro de metal poroso (diámetro de poro = 2 μ m), (2) Sello metálico, (3) Cuerpo de vidrio Pyrex, (4) conexiones para la entrada y salida de flujo térmico, (5) Unión roscada de vidrio, (6) sello de polímero flexible, (7) Sello de polímero rígido, (8) caperuza de material polimérico, (9) Soporte de vidrio.

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

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

El proceso de empacado se efectuó de forma manual introduciendo gradualmente el soporte dentro de la columna metálica a través de un embudo de vidrio de 30 cm de longitud por 4 mm de diámetro interno. Este embudo permitió introducir, sin ninguna dificultad, el soporte impregnado dentro de la columna metálica y evitar cualquier desperdicio de dicho soporte. Este aspecto es importante, ya que así se evitó también dispersar dentro del ambiente del laboratorio, partículas de soporte impregnado con antraceno, el cual es potencialmente tóxico. El empacado se hizo más eficiente aplicando una vibración moderada y continua a la columna durante dicho proceso. Las vibraciones aplicadas a la columna se realizaron con un equipo vibro-graver (Burgess Products, Chadwicks, N.Y., U.S.A.). El soporte se mantuvo dentro de la columna mediante dos filtros de metal poroso de 2 μm de diámetro de poro. La columna generadora se conectó al sistema experimental a través de conectores de volumen muerto cero empleando tuberías de acero inoxidable de (1.59 x 0.178) mm.

Durante el proceso de generación de las disoluciones acuosas de los solutos hidrofóbicos, parte del compuesto impregnado originalmente en el soporte sólido es desorbido gradualmente. Por esta razón, es necesario que, teniendo en cuenta la solubilidad probable del compuesto bajo estudio, el soporte se impregnó inicialmente con una concentración de soluto suficientemente alta, a fin de evitar su eventual agotamiento durante las determinaciones experimentales. Sin embargo, esa concentración no debe ser demasiado alta ya que de lo contrario podrían requerirse volúmenes muy grandes de agua (purga) para alcanzar la concentración de saturación. La cantidad de soluto apropiada para recubrir el soporte sólido se estimó de la siguiente manera. Considérese el caso del antraceno. Los reportes de la literatura indican (Billington et al., 1988) que su solubilidad en agua, a 25 °C, es de 0.0446 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($4.46 \times 10^{-5} \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$). Por otra parte, en función de las dimensiones de la columna generadora empleada, se estableció que ésta requería de aproximadamente 1.25 gramos de soporte sólido para ser empacada. Así, si el soporte se recubría con una concentración de, por ejemplo, 0.4 % (masa/masa) del HAP, en la columna empacada se depositaban 0.00125 g de antraceno, los cuales en función de su valor de $S_{i,0}$, requerirían de aproximadamente 28,027.00 cm^3 de agua para diluirse totalmente.

Una vez impregnado el soporte con el soluto de interés, la columna se mantuvo en posición vertical y se hizo circular, a través de ella, agua Tipo-1(desionizada) por medio de una bomba isocrática (LabAlliance Series III; State College, PA). Inicialmente, a fin de facilitar la eliminación del exceso de la fase orgánica presente en el soporte, se hizo circular el agua a través de la columna en posición invertida. Posteriormente, la columna se regresó a su posición original manteniéndose el flujo de agua. Cuando el agua circula a través del soporte se establece un equilibrio de reparto de la sustancia estudiada entre el antraceno depositado en el soporte sólido y el agua que fluye, tal y como se muestra en la Figura 3.3. (Danielsson y Zhang, 1996). De esta manera se genera una disolución acuosa del compuesto de interés, saturada con antraceno a la temperatura del sistema.

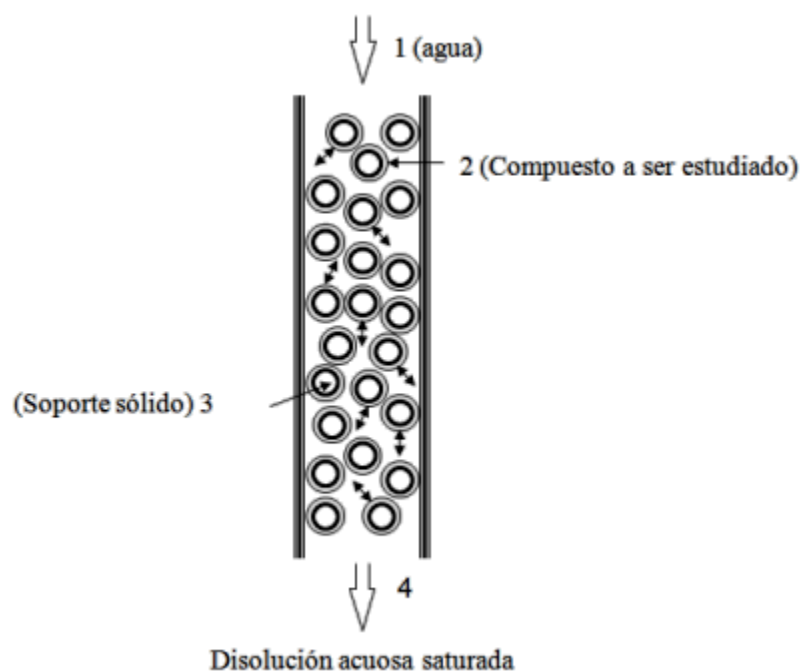


Figura 3.3. Proceso de reparto en una columna generadora durante la determinación experimental de solubilidad de antraceno en agua como función de la temperatura. **1.** Flujo de agua a través de la columna, **2.** Antraceno adsorbido sobre la superficie del soporte sólido, **3.** Partículas de soporte sólido, **4.** Disolución acuosa saturada (Danielsson y Zhang, 1996).

La columna generadora mostrada en la Figura 3.2b fue introducida dentro de una chaqueta térmica Figura (3.2C), también construida de vidrio Pyrex. Mediante esta chaqueta y utilizando un baño de recirculación Haake A80 (Berlin, Germany), se pudo mantener la temperatura constante del sistema experimental dentro de ± 0.02 K, como se muestra en la Figura 3.4.

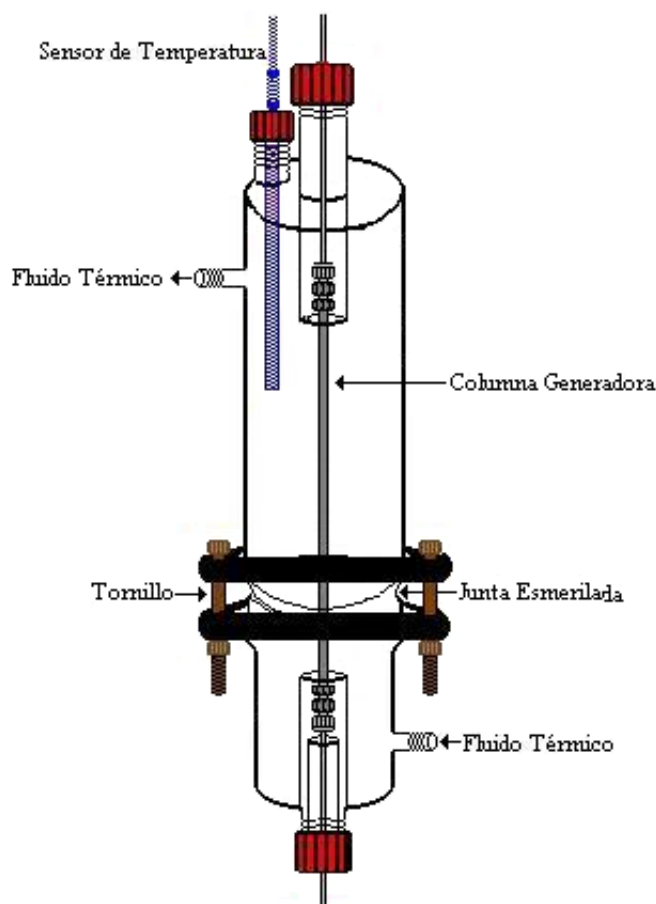


Figura 3.4. Arreglo de la columna generadora y diseño de la chaqueta para el control de temperatura empleados durante la determinación experimental de valores de solubilidad de antraceno en agua como función de la temperatura.

En las determinaciones experimentales de solubilidad en agua la fracción acuosa empleada en la elución de la columna generadora alcanzó un equilibrio apropiado durante dicho proceso. Es importante remarcar que para el antraceno se efectuaron determinaciones de la solubilidad como función de la temperatura y de la concentración de un electrolito. Evidentemente este estudio requería del análisis de un mayor número de muestras y por consiguiente de la elución de la columna generadora con mayores volúmenes de agua que si solo se efectuaban estudios a una temperatura. Por esta razón, para el caso del antraceno se consideró apropiado impregnar el soporte con una concentración de 0.4% en masa del HAP, a fin de reforzar la certidumbre de que al efectuar las determinaciones de $S_{i,0}$ como función de la temperatura y concentración de NaCl, no se enfrentarían dificultades experimentales ocasionadas por el agotamiento del hidrocarburo en la superficie del soporte sólido.

3.1.4. Generación de disoluciones acuosas

Para la determinación de resultados experimentales de solubilidad precisos y exactos es de gran importancia la generación de disoluciones acuosas perfectamente saturadas del compuesto bajo estudio. Cuando se emplea el método de la columna generadora, el volumen de agua que es necesario pasar a través de dicha columna para lograr la saturación de la disolución acuosa con el compuesto hidrofóbico (volumen de purga) es uno de los parámetros más importantes a establecer y depende de la naturaleza de cada hidrocarburo, el tipo y tamaño de partícula del material de empaque de la columna, el modo de impregnación constante entre otros. Por ejemplo, para la determinación de la solubilidad en agua de algunas cetonas, ésteres, alcoholes y alquilbencenos, (Wasik et al., 1981) han empleado volúmenes de agua que varían entre 10 y 24 cm³. Por otra parte, las determinaciones de solubilidad de algunos bifenilos policlorados pueden requerir el paso de hasta 20,000 cm³ de agua a través de la columna (Doucette, 1985).

Para la de purga de la columna generadora impregnada con antraceno se hizo circular a través de ella, 1100 cm³ de agua, la concentración del hidrocarburo presente en el efluente acuoso se determinó y graficó como función del volumen agua alimentado. Al inicio del proceso la concentración del soluto en la disolución acuosa disminuyó rápidamente al aumentar el volumen de agua percolado.

Después de un volumen V_s , la concentración del soluto permaneció constante aún y cuando pasaron volúmenes de agua relativamente grandes. En este punto se consideró que había alcanzado la concentración de saturación del equilibrio y que la disolución acuosa generada era adecuada para la determinación de valores experimentales de solubilidad.

El comportamiento observado durante el proceso de purga y equilibrio de la columna generadora se muestra en la Figura 3.5.

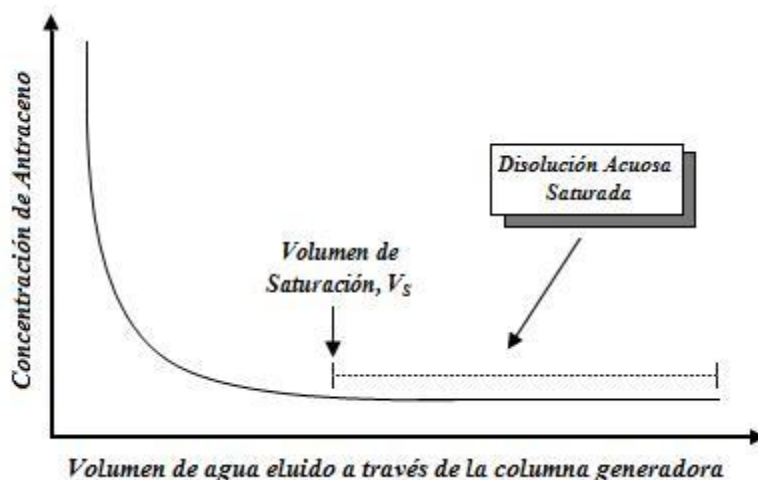


Figura 3.5. Determinación experimental del volumen de agua necesario para alcanzar la saturación de las disoluciones acuosas de hidrocarburo, mediante la técnica de la columna generadora.

La construcción de esta curva de saturación se realizó a partir del análisis de entre 8 y 10 muestras diferentes, recolectadas después de pasar por la columna generadora diferentes volúmenes de agua. El volumen (V_S) al cual se alcanzó la saturación de la disolución acuosa de antraceno fue de aproximadamente 1100 cm^3 de agua. Datos reportados en literatura en la determinación experimental de solubilidades de agua para antraceno han utilizado como volumen de purga 1200 cm^3 (Dohányosová et al., 2003).

La medición de temperatura se efectuó empleando un termómetro digital adaptado a un sensor de resistencia de platino, el cual fue calibrado, por comparación con un termómetro de precisión con sensor de resistencia de platino con trazabilidad al NIST (National Institute of Standard and Technology) de Estados Unidos. La calibración se efectuó midiendo un total de 552 puntos en el intervalo de temperatura comprendido entre 268.15 K y 333.15 K. La incertidumbre en las mediciones de temperatura durante las determinaciones experimentales de solubilidad fue de $\pm 0.01 \text{ K}$.

La cuantificación de antraceno en las disoluciones acuosas saturadas se efectuó empleando una calibración por estándar interno con siete puntos para disoluciones de concentración conocida como función de la señal del detector. Las disoluciones de concentración conocida empleadas en la calibración se prepararon gravimétricamente disolviendo el antraceno en acetonitrilo. Con el propósito de reducir la incertidumbre del análisis cromatográfico (Reza et al., 2002) la calibración se efectuó en un intervalo reducido de masa del hidrocarburo analizado.

La curva de calibración fue construida en un intervalo estrecho de concentración de $3.1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a $12.7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Además, la cantidad de la muestra acuosa recolectada fue variada de manera que el tamaño de la señal cromatográfica usada para cuantificar el hidrocarburo fuera situado siempre en un punto cerca del centro de figura de la línea de regresión (Miller y Miller, 2005). Es importante mencionar que una vez alcanzado el volumen óptimo para alcanzar la saturación en las disoluciones acuosas del hidrocarburo estudiado, se encontró también que aún variando la rapidez del flujo en agua a través de la columna generadora, entre 0.2 y $1.5 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, la concentración del hidrocarburo en la disolución acuosa, y por tanto los valores de $S_{i,0}$, se mantuvieron constantes.

3.1.5. Sistema de válvulas de conmutación y columna de extracción

El sistema de válvulas de conmutación del dispositivo experimental está constituido por un inyector Rheodyne (Rohnert Park, CA), adaptado con un rizo de volumen constante, el cual se emplea para efectuar la inyección de disoluciones estándar de concentración conocida durante el proceso de calibración de la señal de los detectores del cromatografo. Asimismo, cuenta con dos válvulas de conmutación Rheodyne, modelo 7000.

La primera válvula de conmutación (**A**), en la cual se encuentra conectada la columna de extracción, está colocada inmediatamente después del inyector. Esta válvula es la más importante en el arreglo ya que permite efectuar tanto la extracción *en-línea* del soluto hidrofóbico presente en la disolución acuosa saturada como su elución *en-línea* desde la columna de extracción hacia la columna analítica. La segunda válvula de conmutación (**B**) fue incorporada dentro del sistema a fin de prevenir el desequilibrio innecesario tanto de la columna analítica como de la columna de extracción durante las determinaciones experimentales. De esta manera, la válvula (**B**) permite reducir el tiempo de análisis y el consumo de disolventes (fase móvil) durante el proceso.

Como se ha mencionado anteriormente, todas las tuberías en el dispositivo mostrado en la Figura 3.2 fueron construidas con tubo de acero inoxidable capilar ($1.6 \text{ mm} \times 0.178 \text{ mm d.i.}$). La columna de extracción con la fase reversa C18 se empacó a una presión de 2000 libras por pulgada cuadrada, empleando un dispositivo diseñado ex profeso para dicho fin (Reza et al., 1995). Se utilizaron estas

condiciones de presión debido a que se esperaba que durante las determinaciones experimentales se llegaran a alcanzar presiones relativamente altas dentro del sistema (de hecho en algunas determinaciones llegaron a alcanzarse presiones de alrededor de 1400 libras por pulgada cuadrada). En caso de no haberse empacado la columna bajo las condiciones de presión antes indicadas, el soporte podría haberse comprimido gradualmente durante el transcurso de las determinaciones generando espacios vacíos dentro de la columna, los cuales podrían haber afectado de manera negativa la eficiencia global del método experimental. La metodología de empacado empleando el dispositivo de presión consistió en preparar inicialmente una suspensión de la fase reversa, en una mezcla de tetracloruro de carbono-etanol 50:50 (v/v), a una concentración de aproximadamente 30% en masa del soporte sólido.

La suspensión se colocó en un baño de ultrasonido durante aproximadamente 5 minutos con el fin de remover los gases ocluidos dentro de la estructura del empaque, así como para dispersar los aglomerados de soporte formados en la suspensión, simultáneamente se desgasificaron alrededor de 20 cm³ de la mezcla de disolventes para llenar con ella la columna de extracción hasta el borde. Posteriormente, esta última se conectó al dispositivo de empacado. Este dispositivo cuenta con un compartimiento para el soporte en suspensión sólido, el cual se conecta por un extremo a la columna que se desea empacar y por el otro a una bomba operada con aire comprimido que permite elevar la presión del sistema.

Una vez efectuadas las conexiones apropiadas, el sistema se presuriza y al abrir una válvula de paso el soporte en suspensión es proyectado hacia la columna metálica, a la presión deseada. Esta operación permite al soporte sólido empacarse de una manera homogénea y compacta en el interior de la columna. Posteriormente, la columna empacada se lavó con 40 cm³ de una mezcla acetonitrilo-agua 80:20 (v/v), seguido de un lavado con 50 cm³ de agua grado HPLC. Al concluir esta operación la columna estuvo lista para ser empleada en los procesos de la extracción de HAPs presentes en las disoluciones acuosas.

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

3.1.6 Procedimiento experimental para la determinación de valores de solubilidad.

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

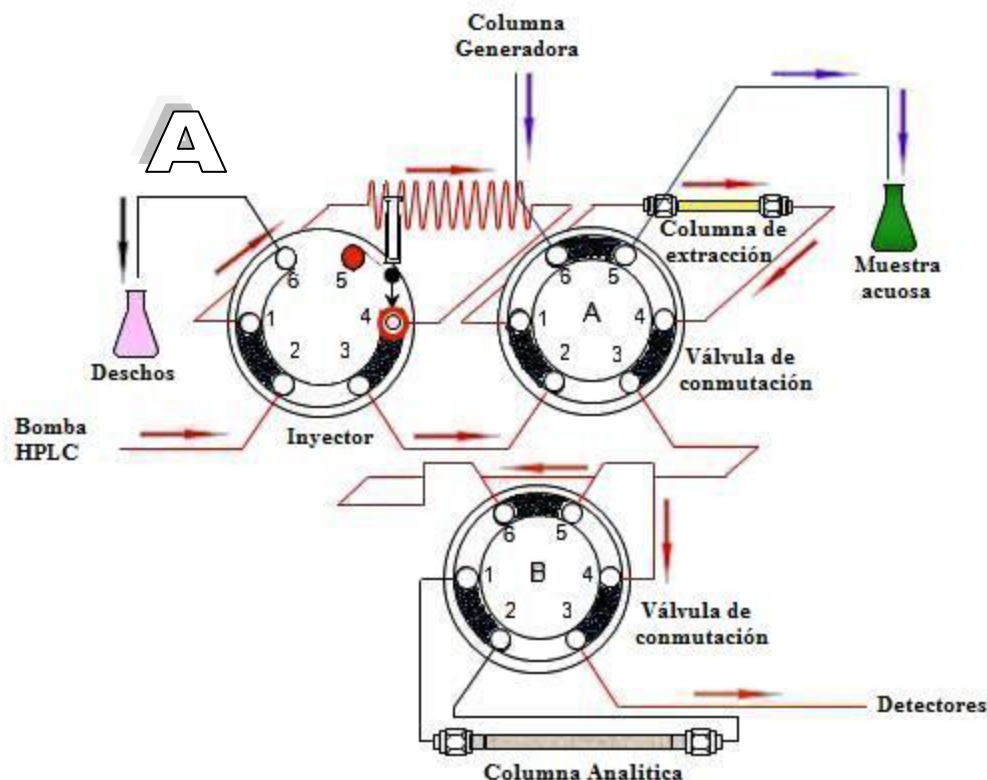


Figura 3.6. Arreglo del sistema de conmutación de válvulas durante la etapa de purga de la columna generadora.

En esta etapa la disolución acuosa saturada del hidrocarburo bajo estudio fue generada haciendo circular agua a través de la columna generadora a flujos que varían entre $(0.1 \text{ y } 1.0) \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, mediante una bomba isocrática LabAlliance Series III (LabAlliance; State College, PA).

La columna generadora fue mantenida a temperatura constante empleando un anticongelante, marca Lubral, como fluido de control. Este fluido se mantuvo en contacto con la columna generadora mediante una chaqueta de vidrio Pyrex (Figura 3.2c), así como de un baño recirculador HAAKE, Modelo A80 (Germany).

Manteniendo la válvula **B** como se muestra en la Figura 3.6 se evitó que el agua proveniente de la bomba HPLC pasara a través de la columna analítica y la desequilibrara. El proceso de purga finalizó cuando se estableció que la concentración del soluto en la disolución acuosa se mantenía constante (a una temperatura dada) independientemente del volumen de agua eluído a través de la columna generadora.

Una vez finalizado este proceso, la extracción del soluto hidrofóbico presente en la disolución acuosa se efectuó conmutando las válvulas **A** y **B** como se indica en la Figura 3.7.

En esta etapa, un volumen cuidadosamente seleccionado de la disolución acuosa fue enviado hacia la columna de extracción. En esta columna el soluto disuelto fue extraído completamente y la muestra de agua que abandonó la columna fue pesada cuidadosamente en una balanza analítica, marca AND modelo ER-182A, con una sensibilidad de ± 0.0001 g.

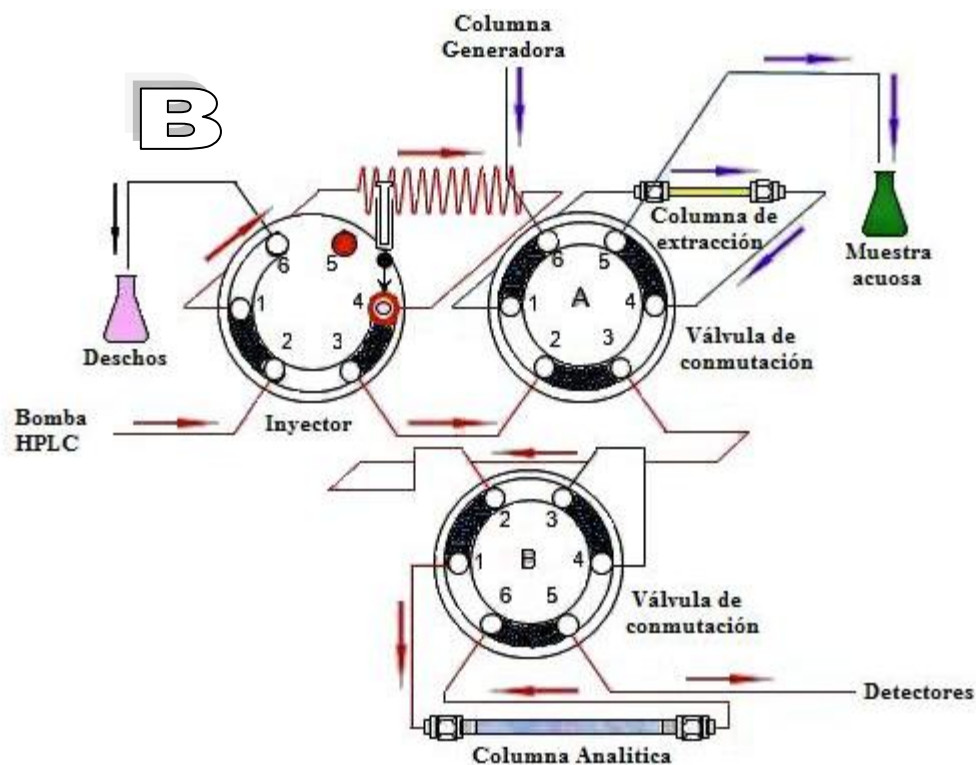


Figura 3.7. Arreglo del sistema de conmutación de válvulas durante la etapa de extracción del soluto hidrofóbico disuelto en la disolución acuosa saturada.

Después de la extracción, el flujo de agua a través de la columna generadora se detuvo. La masa de las muestras de dilución acuosa recolectada varió entre (0.5 y 2.8) g. Esta masa se estableció tomando en consideración la sensibilidad de los dos detectores hacia el HAP estudiado. Tomando en consideración la solubilidad del hidrocarburo aromático polinuclear varia en función de la temperatura, la cantidad de la disolución acuosa recolectada se ajustó en tal forma que el tamaño de la señal cromatográfica obtenida a las diferentes temperaturas estudiadas fue aproximadamente el mismo.

Como se ha mencionado, las columnas de extracción empacadas con fase reversa C18 han mostrado una alta eficiencia para extraer hidrocarburos polinucleares de matrices acuosas. Por ejemplo, se ha establecido (Vera-Avila y Covarrubias, 1994) que el volumen de fuga de naftaleno y antraceno (disueltos separadamente en una mezcla acetonitrilo-agua 80:20 v/v) en columnas del mismo tamaño y empacadas con el mismo soporte que la columna de extracción utilizada en este trabajo es de 32.4 y 57.0 cm³, respectivamente. Este volumen de fuga se incrementa a medida que el tamaño molecular del soluto se incrementa también, por tanto, teniendo en consideración el tamaño de las muestras acuosas colectadas en este trabajo durante las determinaciones experimentales de $S_{i,0}$, entre (0.5 y 2.8) g se aseguró que todo el HAP disuelto en cada disolución acuosa estudiada fuese extraído de ésta completamente, por otra parte, la elución del hidrocarburo aromático polinuclear extraído se efectuó empleando una fase móvil acetonitrilo-agua con una composición tal que se aseguró la transferencia total del soluto desde la columna de extracción hacia la columna analítica. Por tanto, el pico cromatográfico obtenido durante cada proceso extracción-elución representó todo el soluto disuelto en la disolución acuosa analizada.

Es importante remarcar que gracias a los volúmenes de fuga relativamente altos de compuestos tales como el antraceno es posible, en caso de ser necesario, concentrar (extraer) muestras acuosas de mayor tamaño que las analizadas en este trabajo, asegurando todavía una extracción completa del soluto hidrofóbico disuelto.

Esto podría permitir incrementar la cantidad de soluto analizado durante cada determinación de solubilidad, ampliando así los límites de detección del método y por tanto haciéndolo apropiado para el estudio de sustancias altamente insolubles como el antraceno. De manera simultánea al desarrollo de la etapa de extracción antes descrita, la fase móvil proveniente de la bomba de HPLC se cambió a una mezcla acetonitrilo-agua, con una concentración tal que permitió más tarde efectuar la elución y análisis

de antraceno extraído. Manteniendo la válvula **B** como se indica en la Figura 3.7, la mezcla acetonitrilo-agua fue enviada hacia la columna analítica a fin de equilibrarla previo al proceso de elución y análisis antes mencionado.

Cuando el volumen de disolución acuosa fue extraído, la válvula **A** se conmutó a la posición mostrada en la Figura 3.8. Entonces, la fase móvil proveniente de la bomba HPLC fue dirigida hacia la columna de extracción en donde el HAP extraído en la etapa anterior fue eluido hacia la columna analítica y posteriormente hacia los detectores.

De manera simultánea se inició la generación de una nueva disolución acuosa saturada bombeando agua, mediante la bomba isocrática, a través de la columna generadora.

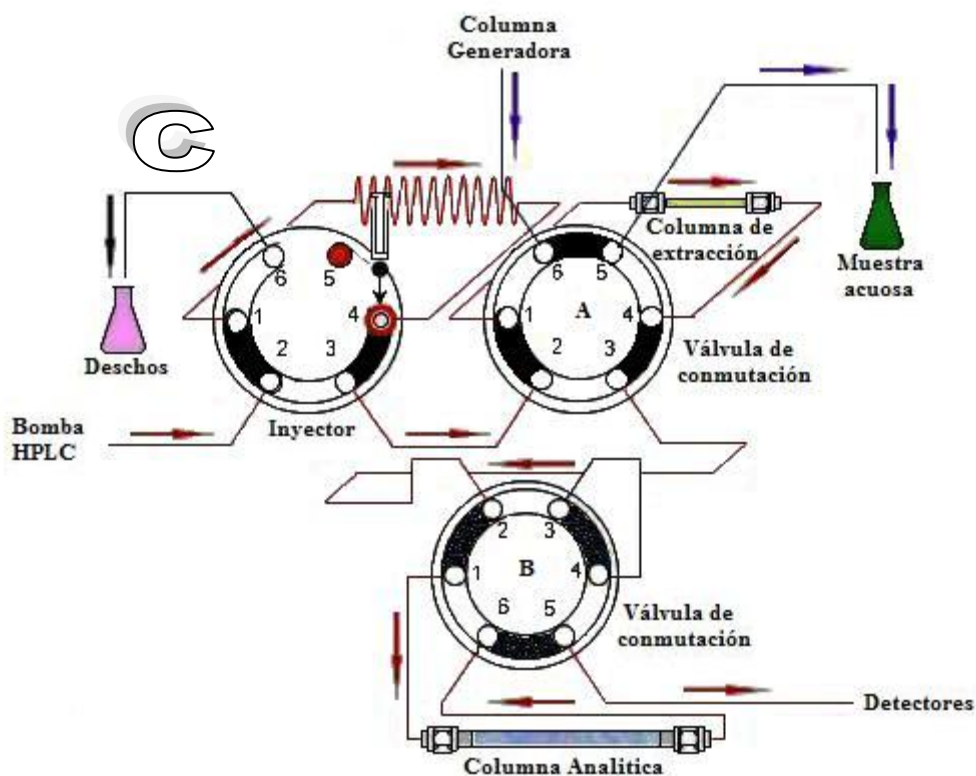


Figura 3.8. Arreglo del sistema de conmutación de válvulas durante la etapa de elución y análisis del soluto hidrofóbico extraído.

Cuando se terminó con el análisis del hidrocarburo poliarómico, el sistema de válvulas fue conmutado a la posición indicada en la Figura 3.6. Entonces mediante la bomba HPLC se pasó agua a través de la columna de extracción con el fin de desplazar la mezcla acetonitrilo-agua remanente y equilibrar dicha columna para emplearse en una nueva determinación. Generalmente, sólo se requirieron 15 cm³ de agua para efectuar este proceso de acondicionamiento. Puesto que la columna analítica estuvo aislada durante esta etapa, no requirió de un acondicionamiento adicional previo a una nueva determinación. Esto permitió reducir los tiempos de análisis, así como disminuir el consumo de disolventes (fases móviles) durante las determinaciones experimentales de $S_{i,0}$.

Para determinar un valor de solubilidad a una temperatura diferente, únicamente se cambió la temperatura en la chaqueta que rodeaba a la columna generadora. El equilibrio de las disoluciones acuosas a una nueva temperatura se alcanzó haciendo circular 20 cm³ de agua a través de la columna generadora (a un flujo de 0.2 cm³ min⁻¹) y manteniendo el sistema en la nueva temperatura seleccionada por al menos 75 minutos.

En la metodología experimental descrita no hubo influencia del flujo empleado para eluir la columna generadora (0.1 a 1.5 cm³·min⁻¹) sobre los valores de solubilidad en agua determinados experimentalmente. Sin embargo, con el fin de asegurar una buena estabilización térmica del agua que circulaba a través de la columna generadora, durante las determinaciones experimentales se emplearon únicamente flujos comprendidos entre 0.1 y 0.3 cm³·min⁻¹. Los flujos más altos (1.0 a 1.5 cm³·min⁻¹) se emplearon durante la etapa de purga.

Como se puede apreciar en la descripción de la metodología experimental, las disoluciones acuosas saturadas de los solutos hidrofóbicos son extraídas y eluidas por un proceso *en-línea* que minimiza el contacto del hidrocarburo con la superficie de las tuberías de transferencia. Para el caso del dispositivo experimental presentado en la Figura 3.1, el volumen entre la salida de la columna generadora y la entrada de la columna de extracción fue de aproximadamente 5.5 μ l; puesto que durante las determinaciones experimentales de $S_{i,0}$ se emplearon flujos de 0.3 cm³·min⁻¹, el tiempo requerido para transferir la disolución acuosa saturada desde la columna generadora hasta la columna de extracción fue de aproximadamente 1 segundo. Por otra parte, las paredes de las líneas de transferencia (tuberías) así como los filtros de metal poroso (adaptados en la columna generadora y de extracción) se saturaron con

el compuesto bajo estudio durante el proceso de acondicionamiento, por lo que se transformaron en parte integral del sistema dinámico generador de la disolución acuosa saturada. De esta manera, el sistema de conmutación de válvulas instrumentado en este trabajo reduce la posibilidad de pérdidas de los solutos estudiados debido a procesos de adsorción durante el breve intervalo de tiempo en que la disolución saturada permanece dentro de las líneas de transferencia.

El sistema *en-línea* de extracción, elución y análisis HPLC también evita la manipulación externa de las muestras, disminuyendo así la posibilidad de pérdidas de soluto (por ejemplo a través de procesos de evaporación) e inclusive la contaminación de las muestras por impurezas externas. Por otra parte se reduce el tiempo de análisis durante las determinaciones experimentales de $S_{i,0}$, se minimiza el contacto del investigador con sustancias potencialmente tóxicas y se pueden alcanzar ahorros importantes en el consumo de fases móviles.

En sus determinaciones de resultados de solubilidad en agua de compuestos orgánicos, algunos autores han intentado emplear dispositivos similares al descrito en esta sección. En dichos dispositivos se han empleado (May et al, 1978a; DeVoe et al., 1981; Sonnefeld et al., 1983; Billington et al., 1988) columnas de extracción apreciablemente más grandes, de entre ((60 x 6.0) mm y (100 x 4.6) mm) empacadas con soportes sólidos de diámetro de partícula grande (37-50 μm). Este tipo de columnas provoca un mayor ensanchamiento de pico extra columna, el cual puede afectar la precisión del análisis de las muestras estudiadas.

Por tanto una ventaja adicional del método instrumentado en este trabajo radica en el hecho de que al emplear una columna de extracción de tamaño reducido, (20 x 2.0) mm, empacada con un soporte de diámetro de partícula pequeño (5 μm) los procesos extra columna de ensanchamiento de pico son mínimos. Como ya se ha mencionado, el análisis del hidrocarburo considerado en este estudio se efectuó por cromatografía de líquidos de fase reversa con detección dual (fluorescencia y detección UV con arreglo de diodos). La eficiencia de la columna analítica empleada se evaluó determinando su número de platos teóricos (N), así como la altura de un plato teórico (H). Los valores de estos parámetros se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Condiciones de prueba y eficiencia de la columna analítica empleada en este trabajo para el análisis del hidrocarburo aromáticos polinucleares estudiado en este trabajo.

CONDICIONES DE PRUEBA	
Muestra:	Disoluciones de antraceno ($1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en acetoniitrilo
Detector:	Detector UV arreglo de diodos a 235nm
Volumen de la muestra:	26 μl
Fase móvil:	Acetonitrilo – agua, 80:20 (v/v)
RETENCIÓN DE LA MUESTRA:	
Tiempo de retención:	4.625 minutos
EFICIENCIA DE LA COLUMNA	
Factor de capacidad, K':	4.55
Numero de platos/columna:	23,471
Numero de platos/metro:	93,885
H(altura de cada plato)/ μm :	10.7

Mediante una selección apropiada de la concentración de la fase móvil utilizada en cada análisis, las señales producidas por las impurezas presentes en las muestras del HAP estudiado fueron fácilmente separadas. Todos los análisis se efectuaron bajo condiciones isocráticas. La concentración de la fase móvil empleada en la desorción y análisis del hidrocarburo se muestra en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Condiciones de operación del detector de fluorescencia. Longitud de onda de excitación, (λ_{EX}), y de emisión, (λ_{EM}) y composición de la fase móvil empleada en la determinación de valores de solubilidad de antraceno.

Compuesto	Longitud de onda		Fase móvil de análisis
	$\lambda_{\text{EX}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{EM}} / \text{nm}$	
Antraceno	402	380	Acetonitrilo – agua 80:20 (v/v)

El detector UV con arreglo de diodos proporcionó información espectral tanto de los solutos de interés como de sus impurezas asociadas. A partir de la información espectral reportada en la literatura (Perkampus, 1971; Beach, 1982) para el antraceno se seleccionó la longitud de onda óptima para su

análisis. El intervalo de longitud de onda en el cual se efectuaron los análisis con el detector UV-arreglo de diodos abarcó de 253 a 402 nm. Este detector también fue empleado para confirmar la pureza del hidrocarburo poliaromático analizado (ver Apéndice A2). Esto contribuyó a incrementar la precisión y la exactitud de las determinaciones experimentales de $S_{i,0}$.

A partir de la información espectral reportada en la literatura (Sadtler, 1976; Wheatley y Sahdra, 1998) se seleccionaron los valores óptimos de las longitudes de onda de excitación (λ_{ex}) y de emisión (λ_{em}) para el análisis de antraceno mediante el detector de fluorescencia. Estos valores se presentan en la Tabla 3.3. De esta manera, el detector de fluorescencia proporcionó un sistema adicional de detección altamente selectivo y sensible para el antraceno. El uso del sistema dual de detección permitió relajar los requerimientos de pureza del HAP empleado en el estudio y constituyó además una potente herramienta que permitió incrementar la sensibilidad y selectividad del método instrumentado para la determinación de valores de $S_{i,0}$.

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

3.1.7. Cuantificación de Antraceno en las disoluciones acuosas con y sin electrolito

El análisis cuantitativo para efectuar las determinaciones de solubilidad de antraceno como función de la temperatura y de la concentración de NaCl por medio del procedimiento experimental descrito en la sección 3.1.6., del capítulo tres, involucra una etapa de extracción con el disolvente (del soluto de interés presente en la disolución acuosa) seguida por una cuantificación de cromatografía de líquidos. Esta última se efectúa mediante una calibración por estándar interno. Esta calibración se realizó empleando de 7 disoluciones de concentración conocida del hidrocarburo bajo estudio disuelto en acetonitrilo. Estas disoluciones se prepararon por dilución de una disolución estándar más concentrada del HAP, disuelto también en acetonitrilo. En todos los experimentos de calibración se emplearon únicamente

disoluciones recién preparadas a fin de evitar posibles errores debidos a pérdidas por adsorción el hidrocarburo en los recipientes. La construcción de la curva de calibración empleada en la determinación de solubilidades de antraceno en agua, se efectuó con base en el procedimiento descrito en el Apéndice A2.

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

La temperatura a la cual las disoluciones estándar y de calibración fueron preparadas e inyectadas en el cromatógrafo se registrarán. Esto se hizo con el propósito de determinar, a partir de la variación de la densidad del acetonitrilo como función de la temperatura (Timmermans, 1950; Riddick y Bunger, 1970), la cantidad exacta de HAP inyectado durante el proceso de calibración.

3.1.8. Procedimiento experimental para la determinación de valores de solubilidad de antraceno, en disoluciones acuosas de cloruro de sodio (NaCl), como función de la temperatura

Para la determinación de valores experimentales de solubilidad de antraceno, en disoluciones acuosas de cloruro de sodio (NaCl), como función de la temperatura, a diferentes concentraciones del electrolito, el procedimiento experimental mostrado en la sección 3.1.6., es exactamente el mismo con la única modificación de que se preparan soluciones acuosas de cloruro de sodio (NaCl) de concentración conocida y estas soluciones de acuerdo con el dispositivo experimental empleado en la determinación de la solubilidad de antraceno en agua como función de la temperatura (Reza et al., 2002) mostrado en la Figura 3.1., se hacen circular sustituyendo el agua, a través del desgasificador (1) y de la bomba isocrática (2) y posteriormente a través de la columna generadora para la producción de disoluciones acuosas saturadas

del hidrocarburo. Posteriormente se continúa con todo el proceso *en-línea*, la extracción en fase sólida así como la elución y el análisis subsecuente del soluto hidrofóbico presente en la disolución acuosa con el electrolito.

3.1.9. Procedimiento experimental para proceso de limpieza del cromatógrafo, después de la determinación de valores experimentales de solubilidad de antraceno, en disoluciones acuosas de cloruro de sodio (NaCl), como función de la temperatura

Una vez determinados los valores experimentales de solubilidad del antraceno como función de la temperatura y de la concentración de sal, es importante mantener limpias las columnas, así como también partes internas del cromatógrafo de líquidos, debido a que se trabajó con soluciones acuosas de cloruro de sodio y el agua con la cual se conformó las soluciones tiende a evaporarse y la sal se comenzará a cristalizar obstruyendo y sedimentándose en el interior de las tuberías del cromatógrafo de líquidos.

Entre cada una de las mediciones de solubilidad de antraceno como función de la temperatura y de la concentración del electrolito es necesario realizar un proceso de limpieza de la columna de extracción manteniendo el sistema de conmutación de válvulas **A** y **B** como se muestran en la Figura 3.7 y conectando la bomba Lab Alliance directamente a la válvula **A** en el puerto número seis de la misma, haciendo circular 3 cm³ de agua a un flujo de 0.3 cm³/min. Para el proceso de lavado se coloca la configuración de válvulas tal y como se muestra en la Figura 3.5 haciendo circular agua proveniente de la columna generadora la cual es enviada directamente a desechos, de manera simultánea y haciendo uso del arreglo de válvulas mostrado, así como de la bomba del sistema de HPLC, se bombeó agua a través de la columna de extracción para equilibrarla. La columna de extracción se lava con 1cm³ de agua a una velocidad de flujo de 0.1 cm³/min. Manteniendo las válvulas **A** y **B** como se muestra en la Figura 3.6 evitando que el agua proveniente de la bomba HPLC pasara a través de la columna analítica y la desequilibrara. Una vez finalizado el procedimiento anterior se apaga la bomba Lab Alliance, que es la que se encuentra conectada directamente a la columna generadora, se efectúa la conmutación de las válvulas **A** y **B** como se indica en la Figura 3.7. Con el propósito de someter a un proceso de limpieza y de equilibrar a la columna analítica se hace circular a través de la misma 20 cm³ de la fase móvil acetonitrilo-agua (80-20 v/v) proveniente de la bomba del HPLC a un flujo de 0.3 cm³/min.

Capítulo 4 ***Resultados experimentales y discusión***

Introducción

A fin de verificar el funcionamiento del dispositivo y procedimiento experimental, se efectuó una comparación de los resultados experimentales de $S_{i,0}$ (como función de la temperatura) determinados a partir de dicho dispositivo y procedimiento, con valores de solubilidad previamente reportados en la literatura, para el compuesto estudiado (antraceno), esta selección se efectuó debido a que para dicho compuesto existe una cantidad importante de estudios de solubilidad en agua, como función de la temperatura, reportados en la literatura estudios a temperatura ambiente y presión atmosférica (Davis et al., 1942; Klevens, 1950; Tsonopoulos y Prausnitz, 1971; Mackay y Shiu, 1977; May et al., 1978; Hashimoto et al., 1982; Wasik et al., 1983; Miller et al., 1985; Akiyoshi et al., 1987; Billington et al., 1988; Kishi y Hashimoto, 1989; Sanemasa et al., 1989; Perez-Tejeda et al., 1990; Pinal et al., 1990; Vadas et al., 1991; Etzweiler et al., 1995; Haines y Sandler, 1995; de Maagd et al., 1998); a temperatura y presión moderada (Dohányosová et al., 2003; Reza et al., 2002; May et al., 1983; Whitehouse, 1984; May et al., 1978; Schwarz, 1977; Wuauchope y Getzen, 1972; Blyshak et al., 1989; Velapoldi et al., 1983), a temperaturas y presiones altas (Rößling y Frank, 1983; Miller et al., 1998; Sawamura, 2000; Andersson et al., 2005; Karásek et al., 2006).

4.1 Solubilidad de antraceno en agua como función de la temperatura

Los resultados experimentales de solubilidad de antraceno en agua como función de la temperatura y de la concentración de cloruro de sodio determinados en este trabajo en el intervalo de temperaturas de 278.11 K a 333.34 K se presentan en la Tabla 4.1 los valores de $S_{i,0}$ reportados a cada temperatura son el promedio obtenido de entre tres y cinco determinaciones independientes.

La incertidumbres asociada a las determinaciones experimentales de solubilidad de antraceno presentadas en la Tabla 4.1 varían en un intervalo comprendido entre 1.39 % y 2.46 %, con un valor promedio de 1.79 %, lo cual se estimó con base en el procedimiento descrito en el Apéndice A2.

Tabla 4.1. Resultados experimentales de solubilidad en agua, $S_{i,0}$, de antraceno como función de la temperatura, determinados en este trabajo.

T/K	$S_{i,0} \cdot 10^8 / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$S_{i,0} \cdot 10^8 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$S_{i,0} \cdot 10^9 / x$
278.11	7.32 ± 0.18	7.32 ± 0.18	1.318 ± 0.032
288.13	13.22 ± 0.22	13.21 ± 0.22	2.381 ± 0.039
293.38	18.48 ± 0.31	18.44 ± 0.31	3.329 ± 0.056
298.24	25.05 ± 0.37	24.98 ± 0.36	4.513 ± 0.066
303.14	34.10 ± 0.49	33.95 ± 0.49	6.143 ± 0.089
308.25	48.03 ± 0.67	47.74 ± 0.67	8.65 ± 0.12
313.35	64.6 ± 1.0	64.1 ± 1.0	11.63 ± 0.18
318.26	86.5 ± 1.6	85.6 ± 1.5	15.58 ± 0.28
323.19	115.2 ± 2.8	113.9 ± 2.7	20.76 ± 0.50
333.34	217.9 ± 4.3	214.2 ± 4.2	39.25 ± 0.77

En la Figura 4.2 se presenta una comparación entre los resultados de la solubilidad obtenidos en este trabajo y datos de la solubilidad previamente reportados en la literatura. Para mayor claridad la comparación del gráfico se presenta en unidades de $(S_{i,0}/x)$ contra $(1/T)/\text{K}^{-1}$. La conversión de unidades de los datos de la solubilidad fue realizada considerando la masa molecular para antraceno, agua y cloruro de sodio de $178.2292 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $18.0153 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, y $58.4425 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

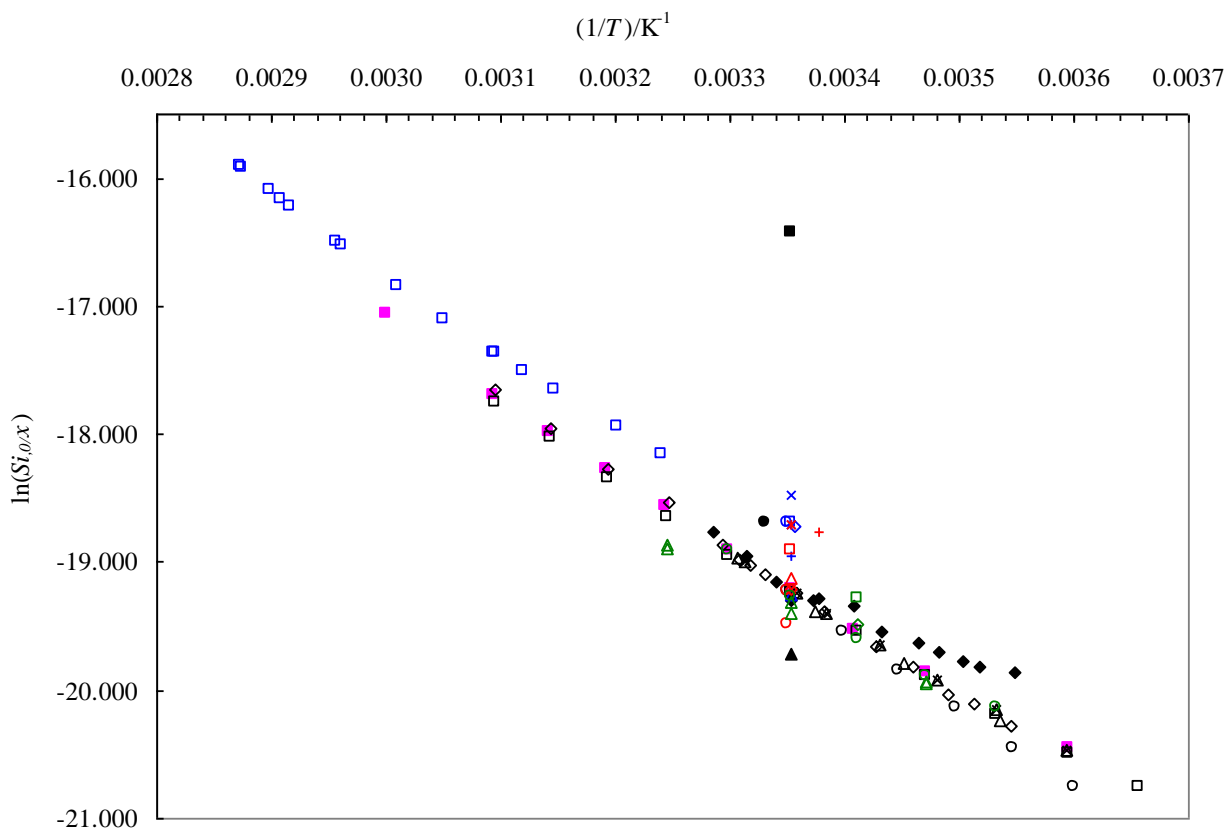


Figura 4.2. Solubilidad de antraceno en agua como función de la temperatura. ■ Este trabajo; □ Dohányosová et al., 2003; ◇ Reza et al., 2002; △ May et al., 1983; ○ Whitehouse, 1984; × May et al., 1978; ◆ Schwarz, 1977; ▲ Sanemasa et al., 1989; ● Davis et al., 1942; ■ Miller et al., 1995; □ Wuauchope and Getzen, 1972; ◇ Miller et al., 1998; △ Haines and Sandler, 1995; ○ Klevens, 1950; × de Maagd et al., 1998; * Mackay and Shiu, 1977; + Vadas et al., 1991; □ Perez-Tejeda et al., 1990; ◇ Akiyoshi et al., 1987; △ Etzweiler et al., 1995; ○ Billington et al., 1988; × Wasik et al., 1983; * Tsonopoulos and Prausnitz, 1971; + Pinal et al., 1990; □ Kishi and Hashimoto 1989; ◇ Hashimoto et al., 1982; △ Blyshak et al., 1989; ○ Velapoldi et al., 1983.

Según lo observado en la Figura 4.2, a pesar del número relativamente grande de valores de solubilidad reportados, la mayor parte están solamente en concordancia parcial. Esta discrepancia es principalmente debido a las diferencias en los métodos usados durante las determinaciones experimentales. Como ya se ha mencionado el procedimiento para medir solubilidades en agua puede ser dividido en dos etapas principales: la preparación de una solución saturada del soluto hidrofóbico en agua, a una temperatura dada, y el análisis cuantitativo del soluto en la solución acuosa generada (Hashimoto et al., 1982). Durante estas etapas pueden presentarse varios problemas.

Estos problemas incluyen el equilibrio incompleto del soluto con el medio acuoso, la generación de una emulsión, la formación de microcristales suspendidos de la solución, pérdidas de soluto de la solución debido a los procesos de adsorción o de volatilización, y una inadecuada sensibilidad del proceso de medición usado en la cuantificación de los compuestos de interés (May et al., 1978a; 1983; Blyshak et al., 1989). Si estos problemas no se reducen o eliminan apropiadamente pueden afectar la exactitud y la precisión de los valores experimentales. Se ha demostrado (May et al., 1978; May, 1977) que el método de la columna generadora evita muchos de estos problemas. Así, solamente valores experimentales determinados con este método (Velapoldi et al., 1983; May et al., 1978, 1983; Whitehouse, 1984; Blyshak et al., 1989; Reza et al., 2002; Dohányosová et al., 2002) fueron utilizados para la comparación con los valores experimentales determinados en este trabajo. Para realizar la comparación los datos experimentales reportados en la literatura fueron ajustados a la ecuación 2.31 del Capítulo 2 establecida en la sección 2.4.1.

Los parámetros obtenidos en el ajuste de los datos de literatura fueron usados para estimar valores de solubilidad a las temperaturas específicas presentadas en la Tabla 4.1. Se efectuó una comparación entre los valores experimentales de solubilidad obtenidos en este trabajo ($S_{i,0}$) y los valores de solubilidad estimados de los datos experimentales reportados en la literatura previamente. Dentro de la incertidumbre experimental, el error porcentual, $(S_{i,0_Exp} - S_{i,0_Lit} / S_{i,0_Lit}) * 100$, entre los valores determinados en este trabajo y los valores reportados por Dohanyosova et al. (2003), por Reza et al. (2002) y por May et al. (1977, 1983) fue de 1.10 % (9 puntos comparados), 0.85 % (8 puntos comparados) y de 0 % (9 puntos comparados), respectivamente. Esta comparación con los mejores valores de solubilidad reportados en literatura es un indicativo de la alta exactitud de los valores experimentales de solubilidad determinados en este trabajo. Se considera que la exactitud en las determinaciones de solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de NaCl es similar a la exactitud antes presentada.

La solubilidad de antraceno en agua determinada en este trabajo muestra una buena concordancia con los valores estimados de los datos experimentales de May y colaboradores (May et al., 1978; 1983), Velapoldi et al., (1983), Reza et al., (2002), y Dohányosová et al., (2003). Aunque la concordancia con los valores derivados del ajuste de los datos de Whitehouse (1984) y por Blyshak et al., (1989) es menos buena, se consideró que el procedimiento experimental de este trabajo fue apropiado para determinar valores de la solubilidad de agua con una exactitud adecuada.

4.2 Resultados experimentales de la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio, como función de la temperatura

En la Tabla 4.2 se presenta la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas del cloruro sódico (NaCl), en función de la temperatura y la concentración de la sal. Los valores de la solubilidad son promedio típicamente de tres a cuatro determinaciones independientes. La incertidumbre de los valores experimentales presentados en la Tabla 4.2 se extiende a partir de 1.47 % hasta el 4.55 %, con un valor promedio de 2.43 %. En la Figura 4.3 se muestra la variación de la solubilidad de antraceno en las soluciones acuosas de NaCl, como función de la temperatura de los sistemas estudiados en este trabajo. En esta Figura también se incluyen valores de la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de NaCl a una concentración de 0.5 molar (M) reportados por Schwarz (1977).

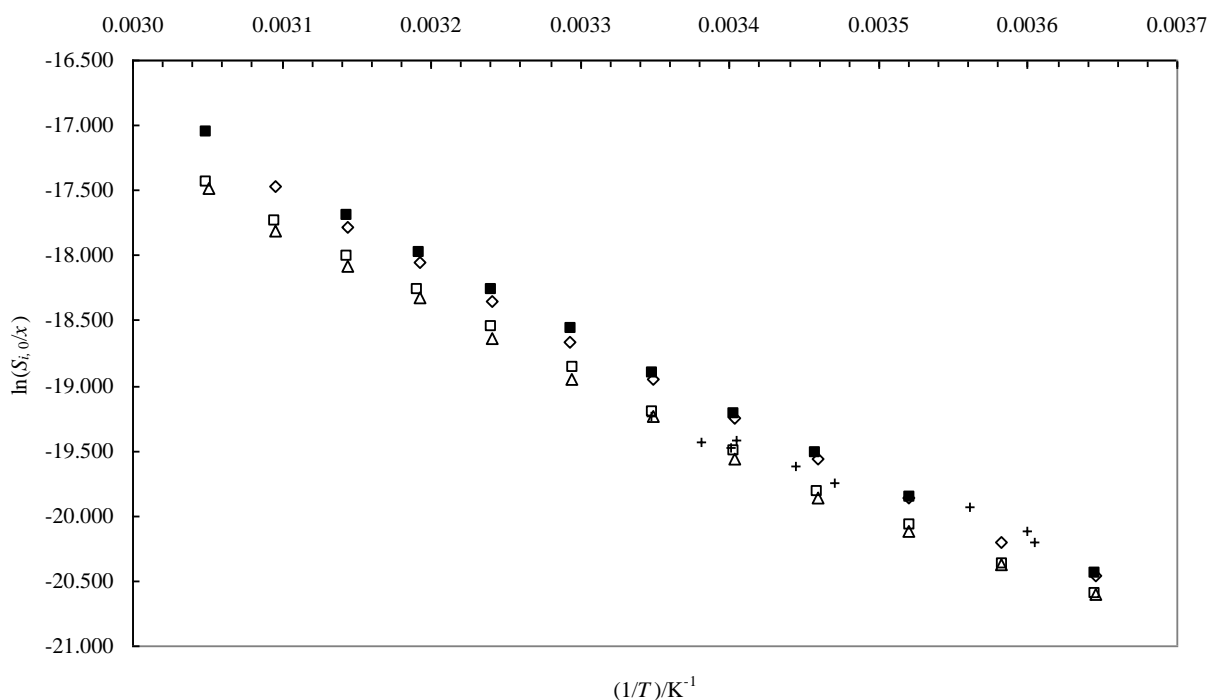


Figura 4.3. Solubilidad experimental de antraceno en soluciones acuosas de NaCl, como función de la temperatura y de la concentración de la sal. ■ Agua pura, ◇ NaCl 0.1006 m, □ NaCl 0.5056 m, △ NaCl 0.6082 m, + NaCl 0.5 M, Schwarz (1977).

Tabla 4.2. Solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio como función de la temperatura.

NaCl 0.1006 m		NaCl 0.5056 m		NaCl 0.6082 m	
T/K	$S_{i,0} \cdot 10^8 / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	T/K	$S_{i,0} \cdot 10^8 / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	T/K	$S_{i,0} \cdot 10^8 / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
278.12	7.23 ± 0.30	278.13	6.11 ± 0.12	278.10	6.09 ± 0.12
283.09	9.26 ± 0.26	283.04	7.73 ± 0.16	283.08	7.71 ± 0.15
288.18	13.05 ± 0.30	288.13	10.35 ± 0.28	288.17	9.86 ± 0.26
293.33	17.79 ± 0.46	293.35	13.47 ± 0.27	293.35	12.88 ± 0.48
298.20	24.06 ± 0.38	298.21	18.41 ± 0.27	298.20	17.35 ± 0.25
303.15	32.41 ± 0.49	303.16	24.92 ± 0.40	303.14	23.92 ± 0.41
308.31	43.1 ± 1.3	308.17	34.8 ± 1.1	308.28	31.99 ± 0.51
313.34	59.0 ± 1.3	313.34	48.06 ± 0.92	313.34	43.77 ± 0.88
318.26	80.1 ± 1.8	318.31	63.6 ± 1.4	318.26	59.7 ± 1.2
323.23	104.8 ± 3.5	323.22	82.4 ± 2.4	323.23	76.50 ± 0.80
328.35	143.5 ± 4.4	328.37	107.5 ± 3.0	328.35	99.7 ± 3.1
		333.32	144.5 ± 5.5	333.30	138.4 ± 6.3

Como se observa en las Tablas 4.1 y 4.2 y en la Figura 4.3, la solubilidad de antraceno en los sistemas acuosos disminuye conforme la molaridad de la sal se incrementa. Esta disminución es más evidente en comparación con la solubilidad de antraceno en agua pura y en soluciones acuosas de NaCl a 0.6 molal (m). Sin embargo, en algunos casos la reducción de la solubilidad no es tan evidente. Por ejemplo (dentro de la incertidumbre de datos experimentales) la solubilidad del antraceno en NaCl 0.5 m y NaCl 0.6 m es esencialmente igual (a excepción de $S_{i,0}$ de los valores determinados a 298 K, 303 K, y 308 K). Similarmente, la solubilidad del antraceno en agua pura y en NaCl 0.1 m es básicamente igual en el intervalo de temperaturas a partir de (278 a 293) K.

Este comportamiento es similar al observado por Whitehouse (1984) quien encontró una mínima diferencia significativa entre en la solubilidad de varios PAHs (fenantreno, antraceno, 2-metilantraceno, y 2-etilantraceno) entre el agua destilada y agua fortificada con agua de mar al 0.4 % masa, o con agua de mar al 3.3 % y al 3.6 %.

Esto indica que se requiere de grandes cambios en salinidad para provocar cambios significativos en la solubilidad de PAHs (Whitehouse, 1984). Así, la preocupación por efectos de la salinidad sobre la solubilidad de HAPs se debe centrar en las interfases donde ocurren los grandes cambios en salinidad (por ejemplo, las interfases de salida terrestre se encuentra directamente al ambiente marino, por ejemplo, los derramamientos de petróleo al mar, las plataformas costa afuera de la producción, los vertederos urbanos de aguas residuales, etc (Whitehouse, 1984).

A diferencia de la salinidad, las pequeñas disminuciones de la temperatura provocan disminuciones significativas de la solubilidad del antraceno. Por ejemplo, los resultados en las Tablas 4.1 y 4.2 indican que a cada 278 K de disminución en la temperatura provoca la misma reducción en la solubilidad de antraceno en agua pura, equivalente a cambio en la concentración de la sal de 0 m de NaCl a 0.6 m de NaCl. Un comportamiento similar también se ha presentado en la solubilidad de otros HAPs en el agua de mar (Whitehouse, 1984). Así, la solubilidad de sistemas acuosos de compuestos tales como antraceno es más sensible a los pequeños cambios en temperatura que a los pequeños cambios en salinidad.

4.3. Parámetros Termodinámicos asociados al proceso de disolución de antraceno determinados en este trabajo

Los parámetros termodinámicos ($\Delta_{sol} G^\infty$, $\Delta_{sol} H^\infty$, $\Delta_{sol} S^\infty$) asociados al proceso de disolución del antraceno a su solución acuosa infinitamente diluida también fueron estimados a partir de los resultados de solubilidad. La estimación fue realizada con las ecuaciones 2.32 a 2.34 del Capítulo 2, (Dohányosová et al., 2003). Los parámetros obtenidos a través de los resultados en la Tabla 4.1 ajustados a la ecuación 2.31, se muestran en la Tabla 4.3. La incertidumbre en los parámetros fue determinada por el método jackknife (Caceci, 1989).

Tabla 4.3. Parámetros de la ecuación 2.31 utilizada para la determinación experimental de resultados de solubilidad determinados en este trabajo.

$C_S^a /$ (mol · kg ⁻¹)	A	B	C	s^b
0	-34.190 ± 0.917	14.974 ± 0.914	33.553 ± 0.850	0.016
0.1006	-34.184 ± 0.036	14.922 ± 0.039	32.897 ± 0.076	0.017
0.5056	-45.54 ± 7.80	26.05 ± 7.80	43.47 ± 7.62	0.038
0.6082	-52.15 ± 2.64	32.61 ± 2.63	49.49 ± 2.65	0.034

^a Concentración de cloruro de sodio en solución acuosa.

^b Desviación estándar.

Los parámetros termodinámicos asociados al proceso de disolución del antraceno sólido a su solución acuosa infinitamente diluida, 298.15 K, se presentan la Tabla 4.4. En la Tabla 4.4 también se incluyen los parámetros correspondientes reportados por Dohányosová et al. (2003) así como otros parámetros termodinámicos estimados de los datos experimentales de la solubilidad reportados previamente (Reza et al., 2002; May et al., 1983). Según lo observado en la Tabla 4.4, dentro de su incertidumbre, los parámetros termodinámicos estimados de los resultados de la solubilidad de antraceno en agua, determinados en este trabajo, muestran una excelente concordancia con los parámetros correspondientes estimados de otros datos de la solubilidad de la literatura. Esta concordancia fue considerada como evidencia adicional de que el procedimiento experimental fue apropiado para la determinación de valores de solubilidad de antraceno en agua.

Tabla 4.4 Parámetros termodinámicos de la disolución de antraceno en agua pura a 298.15 K, estimadas a partir de la ecuación 2.33.

$\Delta_{sol}G^{\infty}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{sol}H^{\infty}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{sol}S^{\infty}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Referencia
47.6 ± 3.2	46.1 ± 3.1	-0.005 ± 0.010	Este trabajo
47.725 ± 0.020	47.725 ± 0.020	-0.0085 ± 0.0009	Dohányosová et al., 2003
48 ± 23	48 ± 23	0.002 ± 0.079	Reza et al., 2002
47.20 ± 0.44	47.20 ± 0.44	-0.0016 ± 0.0014	May et al., 1983

De igual manera las entalpías de solución para antraceno en soluciones acuosa de NaCl a 298.15 K, estimadas empleando las ecuaciones 2.33 y 2.35 se presentan en la Tabla 4.5. con fines comparativos.

Tabla 4.5. Entalpía de solución de antraceno en disoluciones acuosa de cloruro de sodio a 298.15 K.

$\Delta_{sol}H^1/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{sol}H^2/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Referencia
NaCl 0 m		
47.6 ± 3.2	46.1 ± 3.1	Este trabajo
	47.725 ± 0.020	Dohanyosova et al. (2003)
	48 ± 23	Reza et al. (2002)
	47.20 ± 0.29	May et al. (1983)
NaCl 0.1006 m		
45.5 ± 1.5	44.56 ± 0.22	Este trabajo
NaCl 0.5056 m		
45.1 ± 1.9	43 ± 27	Este trabajo
NaCl 0.6082 m		
44.2 ± 2.3	41.9 ± 9.3	Este trabajo

¹Estimada a partir de la expresión de VantHoff. ecuación 2.35. ²Estimadas a partir de la ecuación 2.33

Como se observa en las Tablas 4.4 y 4.5 la entalpía de solución de antraceno se encuentra dentro de la incertidumbre asociada a estos parámetros. Se ha encontrado que las entalpías de solución de antraceno en agua pura determinadas a partir de la ecuación de VantHoff ecuación 2.35 y a partir de la ecuación 2.33 (Dohanyosova et al., 2003), son esencialmente idénticas (dentro de su incertidumbre asociada). Así mismo, como se puede observar a medida que la concentración del NaCl aumenta, el valor de las entalpías de solución disminuye.

4.4 Resultados experimentales de la determinación de los parámetros de Sechenov

La influencia de un electrolito en la solubilidad acuosa de un no electrolito puede ser expresado por la ecuación 2.44 que comúnmente se conoce como ecuación empírica de Sechenov. Esta ecuación es usualmente adecuada para no electrolitos con solubilidades muy pequeñas en agua y no es válida particularmente en sistemas miscibles en los cuales el no electrolito y el agua tienen una alta solubilidad mutua. Las unidades usadas para expresar las concentraciones del electrolito y del no electrolito afectan al valor numérico del k_s . No es posible decir con certeza cuál de los modelos para expresar la constante de Sechenov es la mejor, sin embargo, es importante considerar que hay diferencias pequeñas, pero significativas en los valores numéricos del parámetro salino dependiendo de las unidades de concentración del electrolito y del no electrolito que se utiliza. Los parámetros salinos a dilución infinita fueron determinados (Mendonça et al., 2003; Lampreia et al., 2006) de la pendiente del gráfico $\log(S_{i,0}/S_i)$ vs. $C_s/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$, obtenida a cada temperatura estudiada. Ambos valores de salinidad $S_{i,0}$ y S_i fueron expresados en $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. En todos los casos una regresión lineal fue obtenida con el ajuste de los datos (el coeficiente de correlación del ajuste vario entre 0.988 a 0.999). La incertidumbre en el k_s fue estimada como $\pm t_{(n-2)}s_b$ donde s_b es la desviación estándar de la pendiente y $t_{(n-2)}$ representa el valor de la t de Student con $(n-2)$ grados de libertad y un nivel de confianza del 95 %.

La Tabla 4.6 muestra una comparación entre los parámetros de Sechenov a 298 K, determinados en este trabajo, y otros valores previamente reportados por (Schwarz, 1977; May et al., 1978b; Hashimoto et al., 1984; Whitehouse, 1985; Pérez-Tejeda et al., 1990). Como se observa en la Tabla 4.6, los parámetros de Sechenov, aproximadamente a 278 K, estimados en este trabajo muestra una buena concordancia con los valores reportados por Pérez-Tejeda et al., (1990), por May et al., (1978a), y

recomendado por Hefter en el al., (2006). Los valores reportados también comparan bien con el valor reportado por Whitehouse (1985), aunque este valor fue estimado de valores de la solubilidad del antraceno en agua de mar. Por una parte, el valor de k_s determinado en este trabajo es evidentemente más bajo que el reportado por Schwarz (1977). Sin embargo, el valor de Schwarz (1977) es evidentemente más alto que el resto de valores de k_s presentados. El valor de Hashimoto (1984), fue estimado a partir de solubilidades de agua de mar a diferentes temperaturas, así, se incluyen en la Tabla 4.6 para una comparación cualitativa.

Tabla 4.6. Parámetro de Sechenov, alrededor de 298 K, para el proceso de salting-out de antraceno en la solución acuosa del NaCl.

T/K	$k_s/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	$k_s/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	Referencia
298.21	0.270 ± 0.042	0.253 ± 0.042	Este trabajo
298.20	0.306 ± 0.010		Perez-Tejeda et al, 1990.
298.15		0.238 ± 0.004	May et al., 1978b; Hefter et al., 2006
298.20		0.44 ± 0.03	Schwarz. (1977)
298.45		$0.270^a \pm 0.120$	Whitehouse, 1985
293.15		0.326^a	Hashimoto et al., 1984

^aValores estimados de los datos de solubilidad de antraceno en agua de mar.

Como se observa en la Tabla 4.6. El coeficiente de Sechenov para antraceno en disolución acuosa de NaCl determinado en este trabajo a 298 K compara de manera satisfactoria con otros valores reportados en la literatura. Este valor compara bien inclusive con el valor determinado en agua de mar reportado por Whitehouse (1985). Desafortunadamente, el valor reportado por Hashimoto y colaboradores (1984) no incluye su incertidumbre asociada por lo que no es posible establecer si los dos valores comparan satisfactoriamente entre sí.

Los parámetros de Sechenov de antraceno en soluciones acuosa de NaCl, así como su incertidumbre correspondiente, como función de la temperatura, se reportan en la Tabla 4.7. Se intentó realizar las determinaciones de solubilidad (tanto en agua pura como en soluciones acuosas del NaCl) en intervalos de 5 K, sin embargo, las temperaturas reales a las cuales las solubilidades fueron determinadas, varían un

poco. Estas pequeñas diferencias no fueron tomadas en consideración durante el cálculo de los parámetros de Sechenov. Los valores de temperatura presentados en la Tabla. 4.7 representan el promedio de cuatro valores de temperatura utilizados para estimar los parámetros del k_s (Tablas 4.1 y 4.2). La solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio (Tabla 4.2) también fue ajustada a la ecuación 2.31. Los ajustes se realizaron tomando en cuenta las incertidumbres de los resultados experimentales de solubilidad (mínimos cuadrados). La incertidumbre en los parámetros ajustados fue determinado por el procedimiento jackknife (Laliberté y Cooper., 2004). Los parámetros obtenidos de los ajustes de los resultados experimentales de solubilidad se presentan en la Tabla 4.3. Estos parámetros fueron utilizados para estimar valores de solubilidad a temperaturas equivalentes, dentro de cada intervalo considerado. Sin embargo, cuando estos valores fueron utilizados para estimar los parámetros de Sechenov la incertidumbre obtenida fue más alta que la reportada en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Parámetros de Sechenov para *salting-out* de antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio como función de la temperatura.

$T^{(a)}/\text{K}$	$k_s/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	$r^{(b)}$
278.12	0.146 ± 0.070	0.9879
283.07 ^(c)	0.174 ± 0.071	0.9910
288.15	0.221 ± 0.071	0.9946
293.35	0.270 ± 0.057	0.9976
298.21	0.270 ± 0.042	0.9987
303.15	0.262 ± 0.043	0.9986
308.25	0.272 ± 0.091	0.9940
313.34	0.260 ± 0.082	0.9947
318.27	0.259 ± 0.031	0.9992
323.22	0.282 ± 0.056	0.9980
328.36 ^(c)	0.330 ± 0.063	0.9981
333.32 ^(d)	0.33 ± 0.32	0.9974

^(a) Promedio de los valores de temperatura presentados en las Tablas 4.1 y 4.2. ^(b) Coeficiente de correlación de la regresión lineal obtenida durante la estimación de los valores de $\log(S_{i,0}/S_i)$ vs C_s/m . ^(c) Valores de $S_{i,0}$, utilizados para estimar k_s a estas temperaturas, fueron calculados con la ecuación 2.31 y los parámetros se presentan en la Tabla 4.3. ^(d) Temperatura a la cual fueron estimados los Parámetros de Sechenov, solamente de datos de la solubilidad de antraceno en agua pura, en el NaCl acuoso 0.5 m y 0.6 m.

La solubilidad de antraceno en agua a 283.07 K y 328.36 K, así como la solubilidad de antraceno en soluciones acuosas de NaCl 0.1 m, a 333.32 K, no fueron determinadas experimentalmente. Así, los valores de $S_{i,0}$ usados para estimar los parámetros de Sechenov a 283.07 K y 328.36 K fueron determinados de los valores de la Tabla 4.1 con la ecuación 2.31 del capítulo 2. Por otro lado el parámetro de Sechenov a 333.32 K fue estimado solo de los valores de solubilidad en agua pura, en NaCl 0.5 m, y en NaCl 0.6 m.

La reducción en los valores de solubilidad usados para el cálculo de k_s a 333.32 K produjo un aumento en la incertidumbre correspondiente al parámetro de Sechenov. En la Figura 4.4 se presenta la variación de los parámetros de Sechenov, como función de la temperatura, antraceno en disolución acuosa de NaCl. En esta figura también se incluyen, con fines comparativos, los parámetros de Sechenov de antraceno en agua de mar reportados por Whitehouse (1985).

Los resultados de la Figura 4.4 están expresados en $L \cdot mol^{-1}$ debido a que los parámetros de salinidad reportados por Whitehouse (1985) están expresados en estas unidades. Como se observa en la Figura 4.4., dentro de la incertidumbre de los parámetros presentados, los parámetros de Sechenov para antraceno en soluciones acuosas de NaCl son esencialmente constante a lo largo del intervalo de temperatura estudiada.

Este comportamiento es similar a la variación del k_s , como función de la temperatura observada en otros sistemas de HAPs disueltos en disoluciones acuosas de electrolitos (Whitehouse 1985; May et al., 1978b; Gold y Rodriguez, 1989). Adicionalmente, los parámetros de Sechenov determinados en este trabajo son esencialmente iguales a los parámetros de Sechenov del antraceno en el agua de mar reportados por Whitehouse (1985).

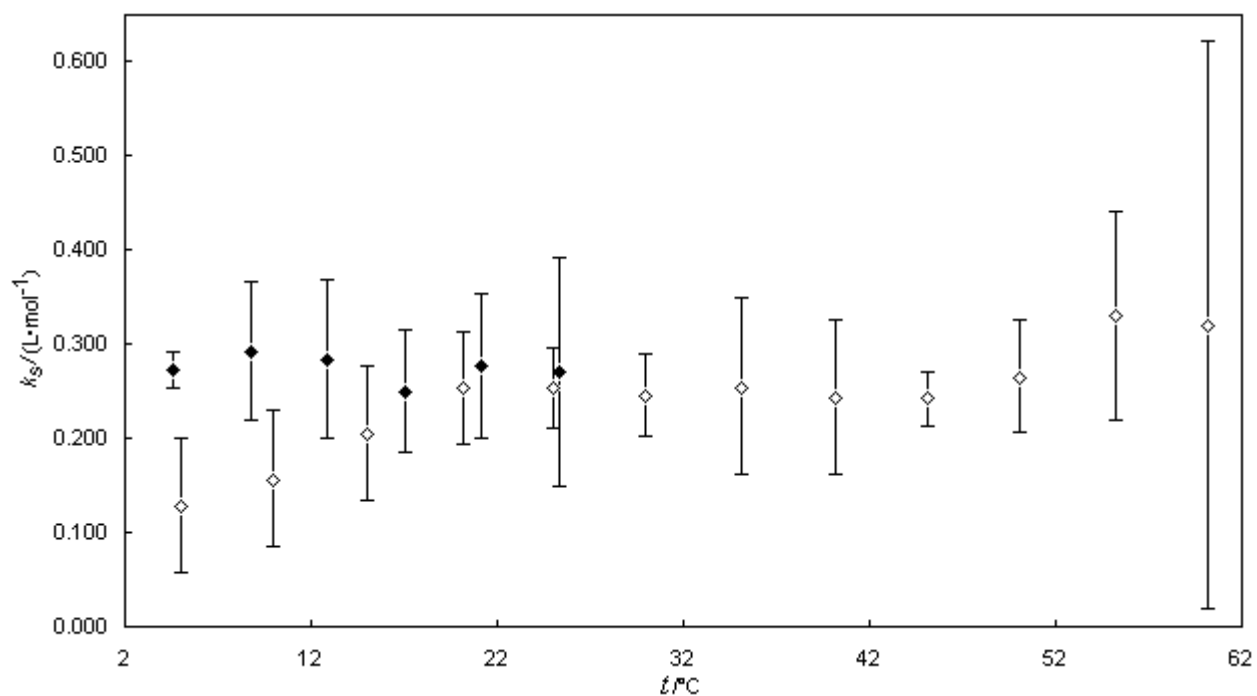


Figura 4.4. Parámetros de Sechenov para salting-out de antraceno ◇ NaCl en soluciones acuosas (este trabajo) y ◆ en agua de mar (Whitehouse, 1985).

Hasimoto et al. (1984) encontraron que el factor principal que afecta a la solubilidad de antraceno en agua de mar es el efecto de *salino*. Mientras que la materia orgánica disuelta no parece tener una influencia importante sobre la solubilidad. Así, las soluciones acuosas de NaCl con salinidades equivalentes al agua de mar se podían utilizar como sustituto para el agua de mar durante el estudio del comportamiento de la solubilidad de los HAPs en disoluciones de electrolitos. Los resultados presentados en la Figura 4.4 parecen confirmar el análisis.

4.5. Propiedades termodinámicas de transferencia de antraceno en disoluciones acuosas de NaCl

El cambio de la energía libre molar parcial de Gibbs, $\Delta_{tr}G^\circ$, que acompaña la transferencia de antraceno, a presión y temperatura constantes, desde agua pura hacia soluciones acuosas de NaCl fue estimado con la ecuación 2.41 (Luning Prak y O'Sullivan, 2007, 2009). En algunos casos la energía libre de Gibbs de transferencia de una molécula de un no electrolito, desde agua hacia una solución acuosa de sal de una composición dada es pequeña. Estos pequeños valores son el resultado de la cancelación aproximada de los términos entálpicos y entrópicos (Lampreia et al., 2006; Mendonça et al., 2003). Así,

para tener una mejor comprensión del fenómeno salino es importante estimar estos parámetros termodinámicos (Heftter et al., 2006; Noubigh et al., 2008). La estimación del término entálpico se efectuó empleando la ecuación 2.43 (Mendonça et al., 2003; Lampreia et al., 2006; Noubigh et al., 2007). la variación de $\Delta_{tr}G^{\circ}/T$ como función de T se presenta en la Figura 4.5. La estimación del término entrópico se realizó con la ecuación 2.43 (Noubigh et al., 2007; Noubigh et al., 2008).

Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.8 y en la Figura 4.5. Las incertidumbre de los valores fueron calculados considerando la incertidumbre asociada a todos los parámetros implicados en la estimación. Dentro de la incertidumbre experimental de la estimación de $\Delta_{tr}G^{\circ}$ la mayor parte de los valores son positivos indicando que no es termodinámico favorable la transferencia de antraceno en agua pura a sistemas acuosos de cloruro de sodio.

La variación del $\Delta_{tr}G^{\circ}/T$ en función de T para los sistemas estudiados en este trabajo se presenta en la Figura 4.5.

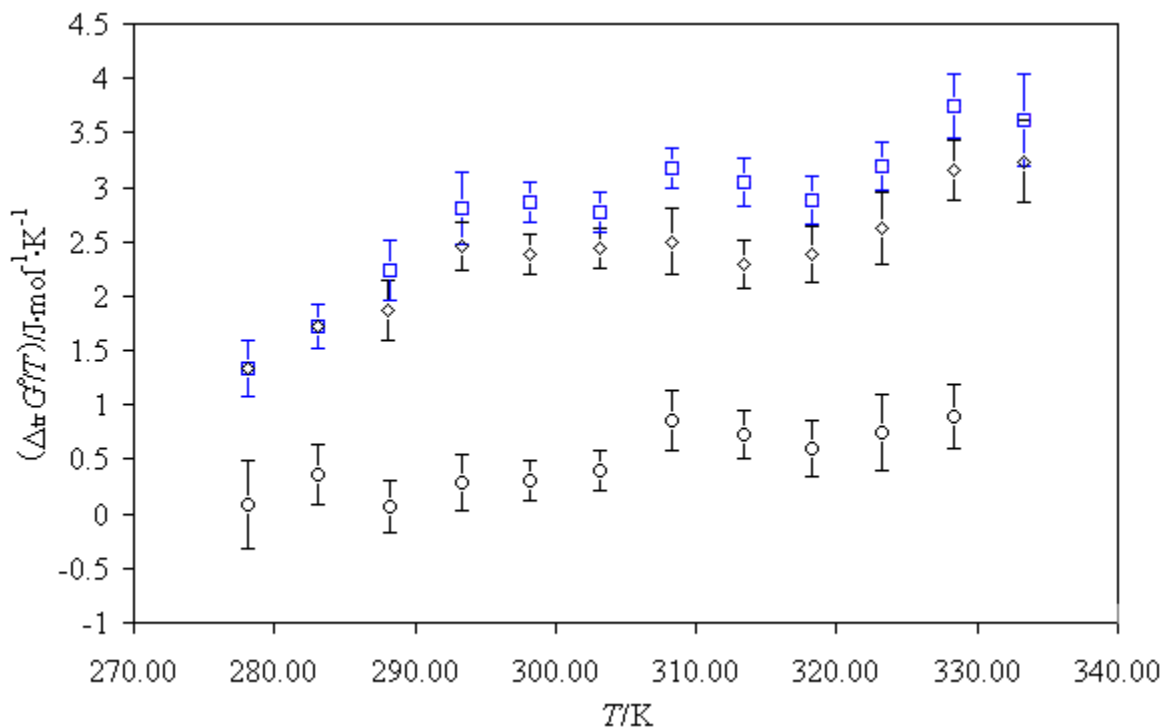


Figura 4.5. Variación de $\Delta_{tr}G^{\circ}/T$ como función de la temperatura. (○) NaCl acuoso 0.1006 m, (◇) NaCl acuoso 0.5056 m, (□) NaCl acuoso 0.6082 m.

Los valores de $\Delta_{tr}G^\circ$, $\Delta_{tr}H^\circ$ y $\Delta_{tr}S^\circ$ (como función de la temperatura) asociados a la transferencia de antraceno, desde agua pura hacia una disolución acuosa de cloruro de sodio se presentan en la Tabla 4.8. La incertidumbre de los valores presentados en la Tabla 4.8 se estimó tomando en consideración la incertidumbre asociada a todos los parámetros involucrados en el cálculo de cada propiedad (ISO, 1995).

Tabla 4.8. Energía libre molar de Gibbs, $\Delta_{tr}G^\circ$, entalpía molar, $\Delta_{tr}H^\circ$, y entropía molar, $\Delta_{tr}S^\circ$, asociada a la transferencia de antraceno desde agua pura hacia soluciones acuosas de NaCl.

T/K		Concentraciones de NaCl en soluciones acuosas		
		0.1006 mol·kg ⁻¹	0.5056 mol·kg ⁻¹	0.6082 mol·kg ⁻¹
278.12	$\Delta_{tr}G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	20 ± 110	370 ± 74	368 ± 74
	$\Delta_{tr}H^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1200 ± 3000	-2500 ± 310	-5260 ± 150
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1220 ± 3002	2870 ± 319	5628 ± 167
	$\Delta_{tr}S^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	-4 ± 11	-10.3 ± 1.1	-20.24 ± 0.60
283.07	$\Delta_{tr}G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	102 ± 76	489 ± 61	485 ± 60
	$\Delta_{tr}H^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1300 ± 3100	-2480 ± 310	-4960 ± 140
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1402 ± 3101	2969 ± 316	5445 ± 152
	$\Delta_{tr}S^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	-5 ± 11	-10.5 ± 1.1	-19.24 ± 0.54
288.15	$\Delta_{tr}G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	20 ± 68	538 ± 77	644 ± 75
	$\Delta_{tr}H^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1300 ± 3300	-2450 ± 300	-4620 ± 130
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1320 ± 3001	2988 ± 310	5264 ± 150
	$\Delta_{tr}S^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	-5 ± 11	-10.4 ± 1.1	-18.27 ± 0.52
293.35	$\Delta_{tr}G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	83 ± 75	722 ± 64	822 ± 99
	$\Delta_{tr}H^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1300 ± 3400	-2410 ± 300	-4240 ± 120
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1383 ± 3401	3132 ± 307	5062 ± 156
	$\Delta_{tr}S^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	-5 ± 12	-10.7 ± 1.0	-17.30 ± 0.53

Tabla 4.8. (Continuación) Energía libre molar de Gibbs, $\Delta_{tr}G^0$, entalpía molar, $\Delta_{tr}H^0$, y entropía molar, $\Delta_{tr}S^0$, asociada a la transferencia de antraceno desde agua pura hacia soluciones acuosas de NaCl.

T/K		Concentraciones de NaCl en soluciones acuosas		
		0.1006 mol·kg ⁻¹	0.5056 mol·kg ⁻¹	0.6082 mol·kg ⁻¹
298.21	$\Delta_{tr}G^0/J\cdot\text{mol}^{-1}$	90 ± 53	714 ± 52	851 ± 51
	$\Delta_{tr}H^0/J\cdot\text{mol}^{-1}$	-1400 ± 3500	-2360 ± 290	-3850 ± 110
	$-T\Delta_{tr}S^0/J\cdot\text{mol}^{-1}$	1490 ± 3500	3074 ± 295	4701 ± 121
	$\Delta_{tr}S^0/J\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	-5 ± 12	-10.3 ± 1.0	-15.80 ± 0.41
303.15	$\Delta_{tr}G^0/J\cdot\text{mol}^{-1}$	118 ± 53	740 ± 54	833 ± 57
	$\Delta_{tr}H^0/J\cdot\text{mol}^{-1}$	-1400 ± 3600	-2310 ± 290	-3421 ± 96
	$-T\Delta_{tr}S^0/J\cdot\text{mol}^{-1}$	1518 ± 3600	3050 ± 295	4254 ± 112
	$\Delta_{tr}S^0/J\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	-5 ± 12	-10.1 ± 1.0	-14.03 ± 0.37
308.25	$\Delta_{tr}G^0/J\cdot\text{mol}^{-1}$	265 ± 87	772 ± 91	979 ± 54
	$\Delta_{tr}H^0/J\cdot\text{mol}^{-1}$	-1500 ± 3700	-2250 ± 280	-2938 ± 83
	$-T\Delta_{tr}S^0/J\cdot\text{mol}^{-1}$	1765 ± 3701	3022 ± 294	3917 ± 99
	$\Delta_{tr}S^0/J\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	-6 ± 12	-9.8 ± 1.0	-12.71 ± 0.32
313.35	$\Delta_{tr}G^0/J\cdot\text{mol}^{-1}$	225 ± 69	718 ± 64	949 ± 66
	$\Delta_{tr}H^0/J\cdot\text{mol}^{-1}$	-1600 ± 3800	-2180 ± 270	-2421 ± 68
	$-T\Delta_{tr}S^0/J\cdot\text{mol}^{-1}$	1825 ± 3801	2898 ± 277	3370 ± 95
	$\Delta_{tr}S^0/J\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	-6 ± 12	-9.25 ± 0.89	-10.75 ± 0.30

Tabla 4.8. (Continuación) Energía libre molar de Gibbs, $\Delta_{tr}G^{\circ}$, entalpía molar, $\Delta_{tr}H^{\circ}$, y entropía molar, $\Delta_{tr}S^{\circ}$, asociada a la transferencia de antraceno desde agua pura hacia soluciones acuosas de NaCl.

T/K		Concentraciones de NaCl en soluciones acuosas		
		0.1006 mol·kg ⁻¹	0.5056 mol·kg ⁻¹	0.6082 mol·kg ⁻¹
318.27	$\Delta_{tr}G^{\circ}/J\cdot mol^{-1}$	192 ± 77	760 ± 74	916 ± 73
	$\Delta_{tr}H^{\circ}/J\cdot mol^{-1}$	-1600 ± 4000	-2100 ± 260	-1884 ± 53
	$-T\Delta_{tr}S^{\circ}/J\cdot mol^{-1}$	1792 ± 4001	2860 ± 270	2800 ± 90
	$\Delta_{tr}S^{\circ}/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	-6 ± 13	-8.99 ± 0.85	-8.80 ± 0.28
323.22	$\Delta_{tr}G^{\circ}/J\cdot mol^{-1}$	240 ± 110	850 ± 100	1036 ± 71
	$\Delta_{tr}H^{\circ}/J\cdot mol^{-1}$	-1600 ± 4100	-2020 ± 250	-1306 ± 37
	$-T\Delta_{tr}S^{\circ}/J\cdot mol^{-1}$	1840 ± 4001	2870 ± 269	2342 ± 80
	$\Delta_{tr}S^{\circ}/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	-6 ± 13	-8.88 ± 0.83	-7.25 ± 0.25
328.36	$\Delta_{tr}G^{\circ}/J\cdot mol^{-1}$	291 ± 95	1036 ± 87	1231 ± 95
	$\Delta_{tr}H^{\circ}/J\cdot mol^{-1}$	-1700 ± 4200	-1920 ± 240	-666 ± 19
	$-T\Delta_{tr}S^{\circ}/J\cdot mol^{-1}$	1991 ± 4201	2956 ± 255	1897 ± 97
	$\Delta_{tr}S^{\circ}/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	-6 ± 13	-9.00 ± 0.78	-5.78 ± 0.30
333.32	$\Delta_{tr}G^{\circ}/J\cdot mol^{-1}$		1080 ± 120	1200 ± 140
	$\Delta_{tr}H^{\circ}/J\cdot mol^{-1}$		-1820 ± 230	-2.193 ± 0.062
	$-T\Delta_{tr}S^{\circ}/J\cdot mol^{-1}$		2900 ± 310	-1202.193 ± 140
	$\Delta_{tr}S^{\circ}/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$		-8.70 ± 0.78	-3.61 ± 0.42

Como se observa en la Tabla 4.8, dentro de su incertidumbre experimental, la mayoría de los valores estimados de $\Delta_{tr}G^\circ$ son positivos, indicando que no es termodinámicamente favorable transferir antraceno desde agua pura hacia una disolución acuosa de cloruro de sodio. Asimismo, se observa que los valores de $\Delta_{tr}G^\circ$ se hacen más grandes a medida que la concentración de sal se incrementa, un resultado que es esperado en el caso de aquellos no electrolitos que experimentan un proceso de “salting-out” en disolución acuosa de un electrolito (Luning Prak y O’Sullivan, 2007, 2009).

Se ha reportado (Luning Prak y O’Sullivan, 2007, 2009), que el proceso termodinámicamente desfavorable antes mencionado puede ser causado por dos efectos: 1) a través de un proceso endotérmico en el cual $\Delta_{tr}H^\circ$ adquiere valores positivos y, 2) a través de un proceso en el cual el sistema se hace más ordenado, lo cual se manifiesta a través de valores de $\Delta_{tr}S^\circ$ negativos.

Como se observa en la Tabla 4.8, los valores estimados de $\Delta_{tr}H^\circ$ son negativos; en el caso de la disolución de NaCl 0.1006 *m*, dentro de la incertidumbre asociada a los parámetros estimados, los valores son estadísticamente iguales a cero. Esto sugiere que un proceso endotérmico no es la causa de la transferencia desfavorable del antraceno hacia las disoluciones acuosas de NaCl. Estos resultados son consistentes con los resultados reportados por Gold y Rodriguez (1989) quienes en sus estudios de la solubilidad de naftaleno (otro hidrocarburo aromático polinuclear) en disolución acuosa, encontraron que la entalpía de disolución de este hidrocarburo en agua pura es la misma que la entalpía de disolución en agua de mar ($\Delta_{tr}H^\circ = 0$; ver Tabla 4.9).

Tabla 4.9. Parámetros termodinámicos asociados al proceso: naftaleno sólido→naftaleno acuoso, a 298 K (Gold y Rodriguez, 1989).

Disolvente	$\Delta_{sol}G^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{sol}H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T\Delta_{sol}S^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Agua	30.41 ± 0.019	28.4 ± 0.1	-2.01
Agua ^a	30.55 ± 0.032	28.6 ± 1.3	-1.95
Agua de mar	31.16 ± 0.014	28.4 ± 0.09	-2.76

^a Calculado a partir de los datos experimentales de May et al. (1983).

Por otra parte, como se observa en la Tabla 4.8, todos los valores estimados de $\Delta_{tr}S^\circ$ son negativos, lo cual sugiere que un incremento en el orden del sistema provoca que la transferencia del antraceno desde agua pura hacia las disoluciones acuosas de NaCl sea desfavorable. Gold y Rodriguez (1989) también atribuyen el incremento en la energía libre a una disminución en la entropía a medida que el no electrolito (naftaleno) se incorpora en la disolución acuosa de salina ($\Delta_{tr}S^\circ < 0$, Tabla 4.9). Este proceso puede ocurrir si los iones en disolución forzan al agua a estar más organizada alrededor del no electrolito de lo que podría estar en su estado como líquido puro (Luning Prak y O'Sullivan, 2009).

Un comportamiento similar al antes descrito también ha sido observado por Luning Prak y O'Sullivan (2009) durante su estudio de la solubilidad de 2-nitrotolueno y 3-nitrotolueno en agua de mar; así como por Luning Prak y O'Sullivan (2007) durante su estudio de la solubilidad de 2,6-dinitrotolueno y trinitrobenceno en agua de mar. En contraste con lo antes discutido, Noubigh et al., (2007) han reportado que los valores positivos de $\Delta_{tr}G^\circ$ asociados a la transferencia de diversos compuestos fenólicos desde agua pura hacia disoluciones acuosas de diversos electrolitos (KCl, NaCl, LiCl) son ocasionados por un proceso endotérmico en el cual tanto $\Delta_{tr}H^\circ$ como $\Delta_{tr}S^\circ$ adquiere valores positivos. Por otra parte Arnet et al., (1972) han reportado valores tanto positivos como negativos de $\Delta_{tr}S^\circ$ asociados a la transferencia de diversos compuestos orgánicos (piperidina, butanona, acetona) desde agua pura hacia disoluciones acuosas de distintos electrolitos (NaCl, LiCl, KI) los cuales exhiben valores positivos de $\Delta_{tr}H^\circ$. Con base en la discusión antes presentada es evidente que se requiere desarrollar estudios adicionales, empleando diversos electrolitos y no electrolitos, a través de los cuales sea pueda elucidar de una forma más detallada el efecto de la estructura molecular del no electrolito sobre el proceso termodinámico asociado a su disolución en soluciones acuosas de diversos electrolitos.

CONCLUSIONES

La metodología experimental aplicada en este trabajo es apropiada (precisa y exacta) para la determinación de valores de solubilidad de compuestos altamente hidrofóbicos (como función de la temperatura) en disoluciones acuosas de electrolitos. La metodología experimental empleada hace uso de un proceso en-línea que reduce la manipulación externa de las muestras, lo cual además de mejorar la calidad de los resultados (precisión y exactitud) reduce el contacto del operador con sustancias potencialmente tóxicas.

La solubilidad del antraceno fue determinada en agua pura y en soluciones acuosas del cloruro sódico en el intervalo de temperatura (278.15 K a 333.15 K). La solubilidad del antraceno en el agua pura determinada en este trabajo comparan satisfactoriamente con los valores reportados en estudios anteriores.

La adición de cloruro de sodio a la solución acuosa, a una temperatura dada, en el intervalo antes mencionado, produce una reducción en la solubilidad agua del HAP. Dentro del intervalo de temperaturas estudiada los coeficientes de salinidad no variaron significativamente con temperatura.

Se han determinado los parámetros de Sechenov de antraceno en disolución acuosa de cloruro de sodio, como función de la concentración y de la temperatura. Dentro de la incertidumbre asociada a estos parámetros se ha establecido que su valor se mantiene constante en el intervalo de temperatura estudiado. Adicionalmente, se ha encontrado que estos parámetros son esencialmente idénticos (dentro de la incertidumbre asociada) al coeficiente de Sechenov de antraceno determinado en agua de mar.

Este comportamiento es congruente con el planteamiento de otros autores (Hashimoto et al., 1984) quienes sugieren que el factor principal que afecta la solubilidad en agua de mar de diversos compuestos orgánicos es el efecto *salino* ejercido por los principales electrolitos del agua de mar (NaCl entre éstos); y por tanto, las disoluciones acuosas de cloruro de sodio son un excelente sustituto para el agua de mar en diversos estudios enfocados a comprender la termodinámica del proceso de disolución de no electrolitos en disoluciones acuosas salinas complejas, como el agua de mar. De manera complementaria se ha determinado la entalpía de solución de antraceno en las diversas disoluciones salinas estudiadas.

Un análisis de los parámetros termodinámicos $\Delta_{tr}G^\circ$, $\Delta_{tr}H^\circ$ y $\Delta_{tr}S^\circ$ muestra que la transferencia de antraceno desde agua pura hacia disoluciones acuosas de cloruro de sodio es termodinámicamente desfavorable; la energía libre de Gibbs molar, asociada al proceso de transferencia es mayor de cero. El análisis realizado sugiere que esta condición desfavorable no es causada por un proceso endotérmico sino por un proceso en el cual se genera un incremento en el orden del sistema, una disminución en la entropía ($\Delta_{tr}S^\circ < 0$), a medida que el no electrolito se incorpora en la disolución acuosa del electrolito.

Los resultados experimentales de solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de NaCl presentados son originales y no han sido reportados hasta ahora en la literatura científica especializada.

Este trabajo servirá como base para realizar estudios relacionados con la recuperación mejorada del petróleo, los que deben incluir sistemas multicomponentes del tipo agua + electrolito + hidrocarburo + tensoactivo.

Apéndice A1

Determinación de la exactitud y precisión de instrumentos de medición empleados en este trabajo.

A1.1. Calibración del termómetro utilizado en la medición de temperaturas durante la determinación de datos de $S_{i,0}$ de antraceno

La medición de temperatura se efectuó empleando un termómetro digital, de la marca Systemtechnik AB modelo S1220 (Lidingö, Sweden), adaptado a un sensor de resistencia eléctrica de platino, con una sensibilidad de $\pm 0.01^\circ\text{C}$, el cual fue calibrado, por comparación con un termómetro calibrado de precisión de la marca Hart Scientific, Chub-E4, modelo 1529, con un intervalo de medición de $(-30 \text{ a } 250)^\circ\text{C}$ y una sensibilidad de $\pm 0.001^\circ\text{C}$, también adaptado con sensor de resistencia de platino con trazabilidad al NIST (National Institute of Standard and Technology) de Estados Unidos.

La calibración se efectuó midiendo un total de 566 puntos en el intervalo de temperatura comprendido entre -5 y 70°C . Para cada temperatura se tomaron diez lecturas cada minuto, donde se compararon las lecturas del termómetro de referencia, contra el termómetro a calibrar (Systemtechnik AB). Las mediciones de temperatura se incrementaron en intervalos de 5°C . La incertidumbre en las mediciones de temperatura durante las determinaciones experimentales de solubilidad fue de $\pm 0.01^\circ\text{C}$. El arreglo que se dispuso para la calibración de los termómetros fue el siguiente:

Se utilizó un baño térmico, se llenó con diferentes fluidos: metanol, lumbral (líquido anticongelante) y agua para poder obtener un intervalo amplio de temperatura, dentro del mismo baño, los sensores del termómetro de referencia (Hart Scientific, Chub-E4) y del termómetro a calibrar (Systemtechnik AB) se colocaron a la misma altura y lo más cerca posible, para que las condiciones de medición de temperatura fueran las mismas. A continuación se muestran las lecturas de temperaturas de los dos termómetros, termómetro a calibrar (Systemtechnik AB) y del termómetro de referencia (Hart Scientific, Chub-E4).

Tabla A.1.1 Registro de las temperaturas tomadas cada minutos del termómetro Hart Scientific, Chub-E4, y del termómetro Systemtechnik AB.

Termómetro		Termómetro		Termómetro	
Chub-E4 <i>t</i> /°C	Systemtechnik AB <i>t</i> /°C	Chub-E4 <i>t</i> /°C	Systemtechnik AB <i>t</i> /°C	Chub-E4 <i>t</i> /°C	Systemtechnik AB <i>t</i> /°C
-4.998	-4.22	-0.008	0.77	-0.004	0.78
-5.005	-4.23	-0.004	0.76	-0.013	0.78
-5.006	-4.23	-0.004	0.77	-0.005	0.78
-4.998	-4.23	-0.011	0.76	-0.004	0.78
-4.99	-4.22	-0.014	0.76	2.854	3.64
-5.002	-4.22	-0.008	0.77	2.926	3.71
-4.996	-4.22	-0.005	0.77	2.977	3.75
-4.997	-4.23	-0.003	0.76	2.991	3.76
-4.997	-4.22	-0.007	0.76	2.984	3.76
-4.998	-4.23	-0.004	0.76	2.985	3.76
-4.995	-4.23	-0.002	0.77	2.986	3.76
-4.997	-4.23	-0.001	0.76	2.988	3.77
-4.998	-4.22	-0.005	0.77	2.985	3.77
-4.999	-4.22	-0.009	0.76	2.986	3.77
-5.001	-4.22	-0.003	0.77	2.984	3.77
-4.996	-4.23	-0.007	0.78	5.024	5.80

Termómetro		Termómetro		Termómetro	
Chub-E4	Systemtechnik AB	Chub-E4	Systemtechnik AB	Chub-E4	Systemtechnik AB
$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$
5.027	5.79	10.004	10.79	11.964	12.78
5.025	5.79	10.003	10.80	11.962	12.78
5.023	5.79	10.005	10.80	11.968	12.79
5.022	5.79	10.004	10.80	11.966	12.79
5.020	5.79	10.005	10.80	11.965	12.78
5.022	5.79	10.002	10.80	11.967	12.78
5.018	5.79	10.004	10.80	11.971	12.79
5.024	5.79	10.002	10.80	11.967	12.78
5.022	5.79	10.003	10.80	11.968	12.78
5.022	5.79	10.002	10.80	11.966	12.78
5.020	5.79	10.002	10.80	11.964	12.78
5.022	5.79	10.003	10.80	11.964	12.78
5.019	5.79	10.003	10.80	11.962	12.78
5.019	5.79	10.005	10.80	11.968	12.79
5.020	5.79	10.006	10.80	11.966	12.79
5.020	5.79	10.005	10.80	11.965	12.78
5.019	5.79	10.005	10.80	11.967	12.78
5.020	5.79	10.003	10.80	14.992	15.82
5.022	5.79	10.007	10.80	14.987	15.82
7.972	8.79	10.004	10.80	14.989	15.82
7.982	8.79	10.007	10.80	14.987	15.82
7.972	8.79	10.004	10.79	14.988	15.82
7.977	8.79	10.003	10.80	14.990	15.82
7.972	8.79	10.005	10.80	14.987	15.82
7.976	8.79	10.004	10.80	14.986	15.82
7.977	8.78	10.005	10.80	14.990	15.82
7.978	8.79	10.002	10.80	14.989	15.82
7.977	8.78	10.004	10.80	14.983	15.82
7.981	8.79	10.002	10.80	14.989	15.82
10.003	10.80	10.003	10.80	14.987	15.82
10.005	10.80	10.002	10.80	14.989	15.82
10.006	10.80	10.002	10.80	14.985	15.82
10.005	10.80	10.003	10.80	14.987	15.82
10.005	10.80	11.971	12.79	14.986	15.82
10.003	10.80	11.967	12.78	14.986	15.82
10.007	10.80	11.968	12.78	14.992	15.82
10.004	10.80	11.966	12.78	14.987	15.82
10.007	10.80	11.964	12.78	14.989	15.82

Termómetro		Termómetro		Termómetro	
Chub-E4	Systemtechnik AB	Chub-E4	Systemtechnik AB	Chub-E4	Systemtechnik AB
$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$
14.987	15.82	19.978	20.83	21.946	22.82
14.988	15.82	19.978	20.83	21.950	22.81
14.990	15.82	19.978	20.83	21.946	22.81
14.987	15.82	19.973	20.83	21.947	22.81
14.986	15.82	19.975	20.83	21.946	22.81
14.990	15.82	19.973	20.82	21.944	22.81
14.989	15.82	19.974	20.83	21.963	22.83
14.983	15.82	19.974	20.83	21.954	22.82
14.989	15.82	19.976	20.83	21.947	22.82
14.987	15.82	19.976	20.83	21.942	22.81
14.989	15.82	19.977	20.83	21.943	22.81
14.985	15.82	19.976	20.82	21.946	22.82
14.987	15.82	19.974	20.83	21.950	22.81
14.986	15.82	19.976	20.83	21.946	22.81
14.986	15.82	19.976	20.83	21.947	22.81
16.974	17.81	19.977	20.83	21.946	22.81
16.966	17.81	19.973	20.83	21.944	22.81
16.959	17.80	19.976	20.83	24.961	25.84
16.957	17.80	19.978	20.83	24.964	25.84
16.957	17.81	19.978	20.83	24.961	25.84
16.957	17.80	19.978	20.83	24.962	25.84
16.957	17.80	19.973	20.83	24.964	25.84
16.953	17.80	19.975	20.83	24.961	25.84
16.960	17.80	19.973	20.82	24.961	25.84
16.953	17.80	19.974	20.83	24.962	25.84
16.974	17.81	19.974	20.83	24.961	25.84
16.966	17.81	19.976	20.83	24.961	25.84
16.959	17.80	19.976	20.83	24.961	25.84
16.957	17.80	19.977	20.83	24.964	25.84
16.957	17.81	19.976	20.82	24.961	25.84
16.957	17.80	19.974	20.83	24.962	25.84
16.957	17.80	19.976	20.83	24.964	25.84
16.953	17.80	19.976	20.83	24.961	25.84
16.960	17.80	21.963	22.83	24.961	25.84
16.953	17.80	21.954	22.82	24.962	25.84
19.977	20.83	21.947	22.82	24.961	25.84
19.973	20.83	21.942	22.81	24.961	25.84
19.976	20.83	21.943	22.81	26.940	27.82

Termómetro		Termómetro		Termómetro	
Chub-E4	Systemtechnik AB	Chub-E4	Systemtechnik AB	Chub-E4	Systemtechnik AB
$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$
26.934	27.82	31.946	32.86	34.943	35.87
26.933	27.82	31.937	32.85	34.942	35.87
26.936	27.82	31.936	32.85	36.919	37.87
26.940	27.82	31.923	32.85	36.919	37.87
26.934	27.82	31.924	32.84	36.914	37.87
26.933	27.82	31.924	32.84	36.928	37.88
26.936	27.82	31.930	32.85	36.928	37.88
29.946	30.85	31.924	32.85	36.928	37.88
29.948	30.85	34.943	35.87	36.927	37.88
29.945	30.85	34.944	35.88	36.914	37.87
29.954	30.85	34.944	35.87	36.928	37.88
29.952	30.85	34.939	35.87	36.928	37.88
29.951	30.85	34.938	35.87	36.928	37.88
29.950	30.86	34.944	35.87	36.927	37.88
29.952	30.85	34.942	35.87	36.923	37.87
29.951	30.85	34.947	35.87	36.925	37.87
29.947	30.85	34.942	35.87	36.919	37.86
29.948	30.85	34.943	35.87	36.919	37.87
29.947	30.85	34.942	35.87	36.919	37.87
29.949	30.85	34.940	35.87	39.933	40.90
29.950	30.85	34.943	35.87	39.937	40.90
29.949	30.85	34.942	35.87	39.938	40.90
29.948	30.85	34.943	35.87	39.940	40.91
29.954	30.85	34.941	35.87	39.936	40.90
29.952	30.85	34.943	35.87	39.935	40.90
29.951	30.85	34.942	35.87	39.928	40.89
29.950	30.86	34.943	35.87	39.937	40.90
29.952	30.85	34.944	35.87	39.938	40.90
29.951	30.85	34.944	35.87	39.936	40.90
29.948	30.85	34.942	35.87	39.935	40.90
29.949	30.85	34.942	35.87	39.956	41.06
29.950	30.85	34.943	35.87	39.955	41.06
29.949	30.85	34.942	35.87	39.953	41.06
31.937	32.85	34.940	35.87	39.953	41.06
31.936	32.85	34.943	35.87	39.950	41.06
31.930	32.85	34.942	35.87	39.946	41.06
31.923	32.85	34.943	35.87	39.943	41.05
31.945	32.86	34.941	35.87	39.949	41.06

Termómetro		Termómetro		Termómetro	
Chub-E4	Systemtechnik AB	Chub-E4	Systemtechnik AB	Chub-E4	Systemtechnik AB
$t / ^\circ\text{C}$	$t / ^\circ\text{C}$	$t / ^\circ\text{C}$	$t / ^\circ\text{C}$	$t / ^\circ\text{C}$	$t / ^\circ\text{C}$
39.950	41.06	47.422	48.58	54.964	56.18
39.948	41.06	47.419	48.58	54.964	56.18
39.948	41.06	47.420	48.58	54.959	56.18
42.444	43.57	47.420	48.58	54.960	56.18
42.445	43.57	47.417	48.58	54.963	56.18
42.439	43.56	47.419	48.58	54.963	56.18
42.435	43.56	49.976	51.14	54.974	56.18
42.430	43.56	49.974	51.14	54.972	56.18
42.432	43.56	49.977	51.14	54.963	56.19
42.432	43.55	49.976	51.14	54.963	56.19
42.426	43.55	49.977	51.14	54.960	56.18
42.425	43.55	49.975	51.14	54.964	56.18
42.429	43.56	49.980	51.15	54.964	56.18
42.426	43.56	49.980	51.15	54.959	56.18
44.936	46.08	49.982	51.15	54.960	56.18
44.934	46.07	49.980	51.15	54.963	56.18
44.931	46.07	49.976	51.14	54.963	56.18
44.924	46.06	49.977	51.14	57.473	58.70
44.920	46.07	49.975	51.14	57.467	58.70
44.921	46.07	49.976	51.14	57.465	58.70
44.918	46.06	49.971	51.14	57.461	58.70
44.919	46.06	49.974	51.14	57.465	58.70
44.920	46.07	49.977	51.14	57.463	58.70
44.924	46.07	52.464	53.65	57.466	58.70
44.923	46.07	52.467	53.65	57.466	58.70
47.422	48.58	52.467	53.65	57.466	58.70
47.420	48.58	52.468	53.66	57.464	58.70
47.422	48.58	52.466	53.66	57.461	58.70
47.419	48.58	52.464	53.65	57.465	58.70
47.416	48.58	52.467	53.66	57.461	58.70
47.423	48.59	52.469	53.66	57.465	58.70
47.420	48.58	52.465	53.65	57.463	58.70
47.425	48.59	52.464	53.65	57.466	58.70
47.420	48.58	52.467	53.65	57.466	58.70
47.417	48.58	52.467	53.65	57.466	58.70
47.419	48.58	52.465	53.65	57.464	58.70
47.422	48.58	52.464	53.65	57.461	58.70
47.420	48.58	54.960	56.18	59.958	61.22

Termómetro		Termómetro	
Chub-E4 <i>t</i> /°C	Systemtechnik AB <i>t</i> /°C	Chub-E4 <i>t</i> /°C	Systemtechnik AB <i>t</i> /°C
59.967	61.22	67.446	68.77
59.965	61.22	67.450	68.77
59.966	61.22	67.459	68.77
59.962	61.22	69.954	71.30
59.963	61.22	69.965	71.31
59.961	61.22	69.964	71.30
59.961	61.22	69.961	71.30
59.953	61.22	69.953	71.30
59.958	61.22	69.948	71.31
59.958	61.22	69.949	71.30
62.466	63.74	69.949	71.30
62.452	63.73	69.945	71.29
62.450	63.73	69.946	71.30
62.450	63.73	72.450	73.80
62.457	63.73	72.447	73.81
62.456	63.73	72.437	73.80
62.456	63.72	72.443	73.80
62.456	63.72	72.436	73.81
62.456	63.72	72.444	73.81
62.460	63.72	72.445	73.81
64.968	66.25	72.446	73.82
64.969	66.25	72.445	73.82
64.962	66.25	72.445	73.81
64.952	66.24	72.441	73.81
64.949	66.25		
64.951	66.25		
64.955	66.25		
64.959	66.25		
64.955	66.25		
64.956	66.25		
67.448	68.76		
67.450	68.77		
67.459	68.77		
67.453	68.77		
67.446	68.77		
67.449	68.77		
67.450	68.77		
67.442	68.76		

En la Figura A1.1 se grafica en el eje “X” la temperatura del termómetro patrón Chub-E4, ya que se considera como la temperatura real, y en el eje “Y” la temperatura del termómetro calibrado Systemtechnik y se ajustaron a una línea de tendencia, todo esto con el fin de verificar cuánto se desvía el termómetro Systemtechnik contra el termómetro de referencia (Chub-E4).

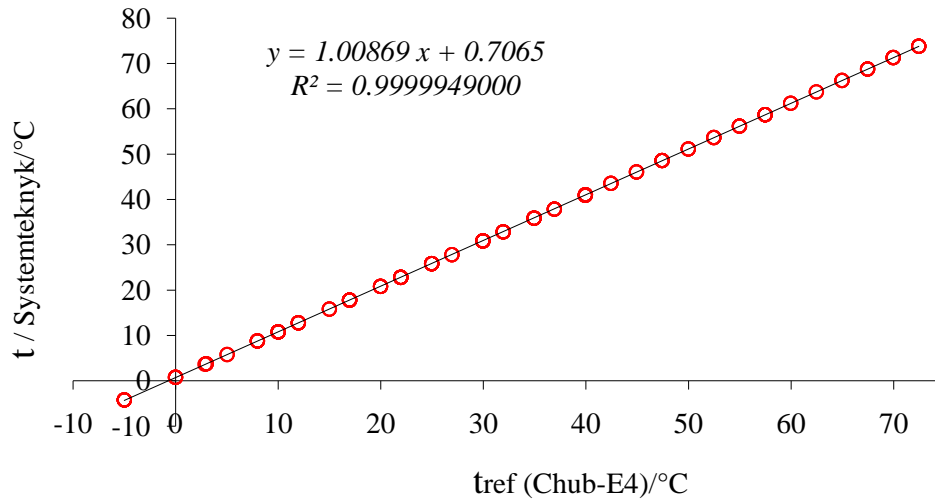


Figura A1.1. Curva de calibración del termómetro Systemtechnik. Intervalo: -5°C a 72 °C.

Los puntos representan valores promedio para cada una de las temperaturas en la Tabla A1.1. Ecuación obtenida de la curva de calibración del termómetro Systemtechnik fue:

$$a = (0.7065 \pm 0.0069) \text{ °C} = 0.7065 \text{ °C} \pm 0.98 \%$$

$$b = (1.00869 \pm 0.00019) = 1.00869 \pm 0.01884 \%$$

$$y = 1.00869x + 0.7065$$

$$n = 566 \text{ puntos}$$

$$r = 0.999997$$

$$\text{Incertidumbre: } (\pm t^*S_{x0} / \text{°C}) = 0.05$$

En la Figura A1.1 El coeficiente de correlación de 0.999997 indica que los datos se ajustan a una línea recta de manera adecuada.

Adicionalmente de acuerdo con el gráfico anterior se decidió realizar un análisis más puntual de la curva de calibración, los puntos obtenidos se dividieron en cuatro intervalos de temperatura de acuerdo con la siguiente con la Tabla A.1.2. En la Tabla se muestran los intervalos de temperatura comprendidos dentro de toda la curva de calibración, con el propósito de que a cada intervalo de temperatura se le asignaran ciertas temperaturas para que fueran medidas experimentalmente.

Tabla A.1.2. Valores de temperatura empleados para el estudio de la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas

$t/^{\circ}\text{C}^*$	$t/^{\circ}\text{C}^{**}$
5, 10, 15	-5 a 25
20, 25, 30	10 a 40
35, 40, 45	25 a 55
50, 55, 60	40 72

* Valores de temperatura a los que se obtuvieron los resultados de solubilidad.

** Intervalos de temperatura empleados para la curva de calibración del termómetro Systemtechnik.

Intervalo de temperatura analizado: (-5 a 25) °C

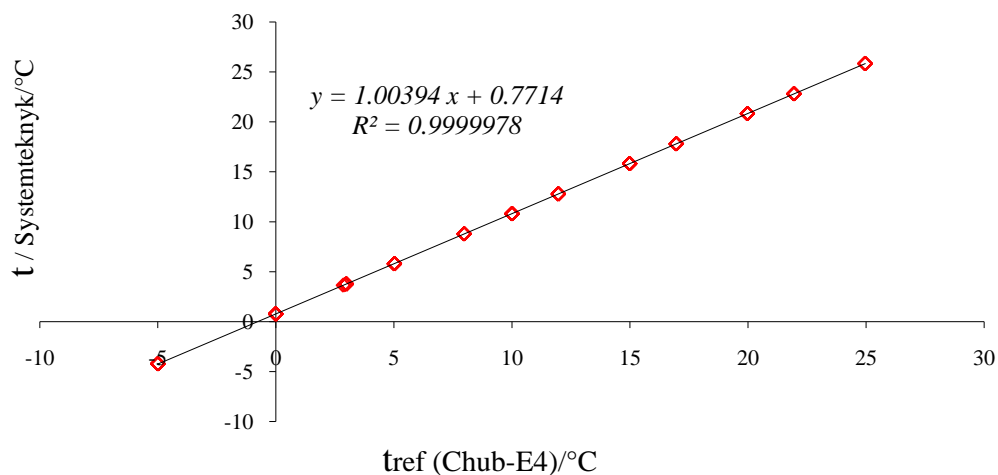


Figura A1.2. Curva de calibración del termómetro Systemtechnik. Intervalo: (-5 a 25) °C.

Los puntos representan valores promedio para cada una de las temperaturas en la Tabla A1.1.
Ecuación obtenida de la curva de calibración del termómetro Systemtechnik fue:

$$a = (0.7714 \pm 0.0029) \text{ } ^\circ\text{C} = 0.7714 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 0.38 \%$$

$$b = (1.00394 \pm 0.00022) = 1.00394 \pm 0.02191 \%$$

$$y = 1.00394 x + 0.7714$$

$$n = 176 \text{ puntos}$$

$$r = 0.999999$$

$$\text{Incertidumbre: } (\pm t * S_{x0} / ^\circ\text{C}) = 0.015$$

Intervalo de temperatura analizado: (10 a 40) °C.

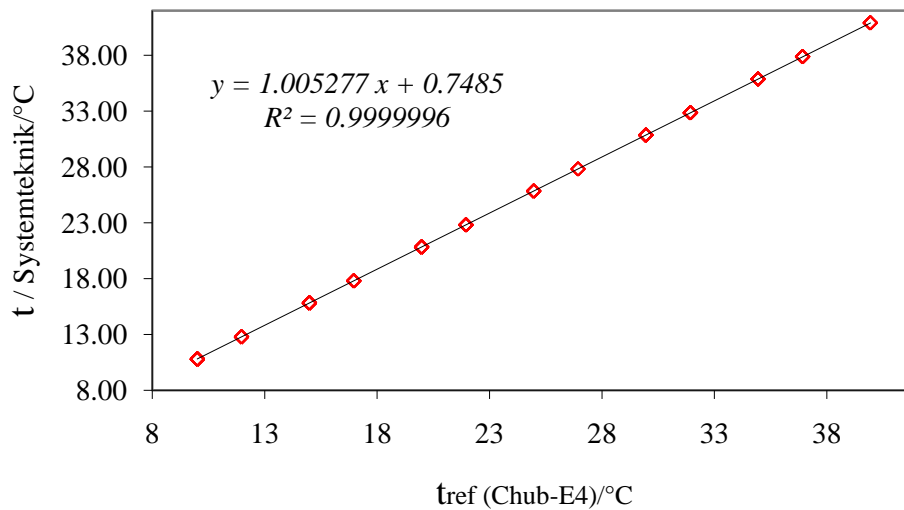


Figura A1.3. Curva de calibración del termómetro Systemtechnik. Intervalo: (10 a 40) °C.

Los puntos representan valores promedio para cada una de las temperaturas en la Tabla A1.1.
Ecuación obtenida de la curva de calibración del termómetro Systemtechnik fue:

$$a = (0.7485 \pm 0.0023) \text{ } ^\circ\text{C} = 0.7485 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 0.31 \%$$

$$b = (1.005277 \pm 0.000092) = 1.005277 \pm 0.00915 \%$$

$$y = 1.005277 x + 0.7485$$

$$n = 163 \text{ puntos}$$

$$r = 0.999999$$

$$\text{Incertidumbre: } (\pm t * S_{x0} / ^\circ\text{C}) = 0.006$$

Intervalo de temperatura analizado: (25 a 55) °C.

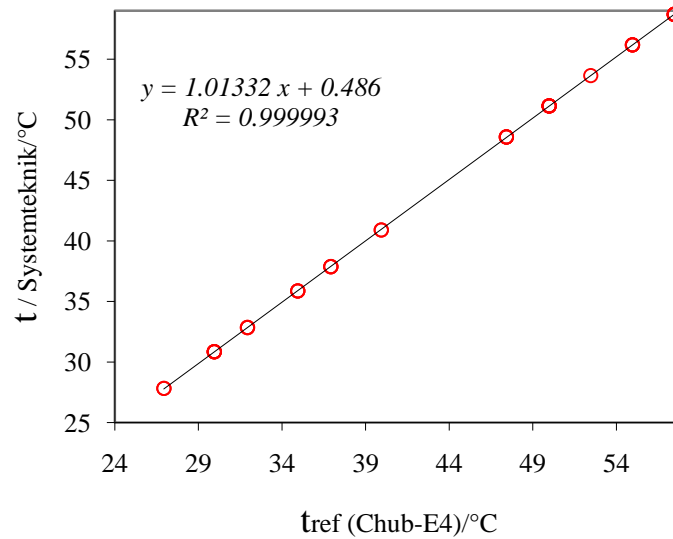


Figura A1.4. Curva de calibración del termómetro Systemtechnik. Intervalo: (25 a 55) °C.

Los puntos representan valores promedio para cada una de las temperaturas en la Tabla A1.1. Ecuación obtenida de la curva de calibración del termómetro Systemtechnik fue:

$$a = (0.486 \pm 0.024) \text{ } ^\circ\text{C} = 0.486 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 4.94 \%$$

$$b = (1.01332 \pm 0.00055) = 1.01332 \pm 0.05428 \%$$

$$y = 1.01332 x + 0.486$$

$$n = 82 \text{ puntos}$$

$$r = 0.999993$$

$$\text{Incertidumbre: } (\pm t * S_{x0} / ^\circ\text{C}) = 0.030$$

Intervalo de temperatura analizado: (40 a 70) °C.

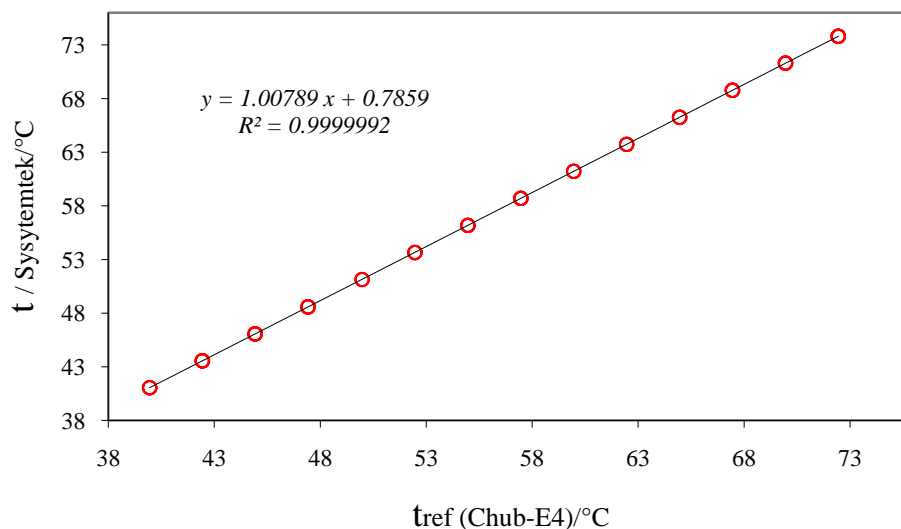


Figura A1.5. Curva de calibración del termómetro Systemtechnik. Intervalo: (40 a 70) °C.

Los puntos representan valores promedio para cada una de las temperaturas en la Tabla A1.1. Ecuación obtenida de la curva de calibración del termómetro Systemtechnik fue:

$$a = (0.7859 \pm 0.0079) \text{ °C} = 0.7859 \text{ °C} \pm 1.01 \%$$

$$b = (1.00789 \pm 0.00014) = 1.00789 \pm 0.01389 \%$$

$$y = 1.00789x + 0.7859$$

$$n = 145 \text{ puntos}$$

$$r = 0.9999992$$

$$\text{Incertidumbre: } (\pm t * S_{xo} / \text{°C}) = 0.010$$

Para cada intervalo de temperatura se realizó un análisis puntal determinado a partir de la ecuación de ajuste, en cada intervalo se muestra la ecuación de la línea de tendencia y el coeficiente de correlación (r). En la tabla A1.3 se muestra una comparación de las incertidumbres de las temperaturas.

Tabla A.1.3. Comparación de la incertidumbre en las mediciones de temperatura, de acuerdo a la curva de calibración empleada. En todos los casos $m = 3$ (se hicieron tres mediciones por punto, m es el número de mediciones).

Intervalo/°C	$t_{\text{sys}}/^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{real}}/^{\circ}\text{C}$	Incert/°C	Incert/%
-5 a 25	-4.90	-5.65	0.015	0.26
	15.00	14.17	0.015	0.10
	24.90	24.03	0.015	0.06
-5 a 70	-4.90	-5.56	0.053	0.96
	15.00	14.17	0.053	0.37
	24.90	23.99	0.053	0.22
10 a 40	10.10	9.30	0.006	0.07
	25.00	24.12	0.006	0.03
	39.90	38.95	0.006	0.02
-5 a 70	10.10	9.31	0.053	0.57
	25.00	24.08	0.053	0.05
	39.90	38.86	0.053	0.05
25 a 55	25.10	24.29	0.031	0.12
	40.00	38.99	0.029	0.07
	54.90	53.20	0.029	0.05
-5 a 70	25.10	24.18	0.053	0.21
	40.00	38.95	0.053	0.13
	54.90	53.73	0.053	0.09
40 a 70	40.10	39.01	0.010	0.03
	55.00	53.79	0.009	0.02
	69.90	68.57	0.010	0.01
-5 a 70	40.10	39.05	0.053	0.13
	55.00	53.83	0.053	0.09
	69.90	68.60	0.054	0.07

Los valores sombreados de $t_{\text{real}}/^{\circ}\text{C}$ no son iguales dentro de su incertidumbre a pesar de que sean idénticos con respecto al valor real de temperatura, la incertidumbre (Incert/°C) se calculo a partir de $\pm t^*S_{x0}/^{\circ}\text{C}$ donde $t_{(n-2), 95\%}$ es el valor de la t de Student con (n-2) grados de libertad (nivel de confianza 95 %) (Miller y Miller, 1988).

Apéndice A2

Procedimiento operacional para la determinación de la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas

A2.1 Construcción de la curva de calibración empleada en la determinación de valores de $S_{i,0}$ de antraceno.

Las disoluciones para generar la curva de calibración se prepararon a partir de una disolución madre de antraceno disuelta en acetonitrilo. La concentración de la disolución madre fue de 0.0057 g de antraceno/ 19.5001 g de disolución.

Se tomó una alícuota de 1.0203g de la disolución madre para preparar una segunda disolución de antraceno en acetonitrilo. La concentración de esta segunda disolución fue de 2.98×10^{-4} g de antraceno / 18.5803 g de disolución.

A su vez, esta segunda disolución se empleó para preparar siete disoluciones estándar de concentración conocida de antraceno con acetonitrilo. Estas disoluciones también fueron preparadas con base masa/masa. La concentración en base masa/masa se transformó a concentración con base masa/volumen, registrando la temperatura del laboratorio a la cual se prepararon y analizaron las disoluciones y, teniendo en consideración la variación de la densidad del acetonitrilo como función de la temperatura (Timmermans, 1950; Riddick y Bunger, 1970).

La concentración de las siete disoluciones estándar de antraceno en acetonitrilo se presenta en la Tabla A2.2. Por otra parte, para calcular la cantidad de antraceno inyectada al cromatógrafo durante el proceso de calibración, fue necesario utilizar el volumen conocido del rizo (loop) $26.0 \pm 0.3 \mu\text{L}$; este volumen fue determinado anteriormente (Reza et al., 2002).

Tabla A2.2. Concentraciones con base masa/masa y con base masa/ volumen de las disoluciones de antraceno en acetonitrilo empleadas para construir la curva de calibración.

Disolución	Concentración / $\mu\text{g (antraceno)} \cdot \text{kg}^{-1} (\text{disoln.})$
1	3982.45
2	6080.75
3	8079.60
4	10200.78
5	12564.63
6	14470.37
7	16450.41

Considerando el volumen de rizo $v = (26.0 \pm 0.3) \mu\text{L}$, se efectuó el cálculo de la cantidad de antraceno inyectada en cada muestra estándar de la curva de calibración.

Para el análisis de las muestras estudiadas se emplearon dos detectores; un detector UV con arreglo de diodos y un detector de fluorescencia. Esto conduce a que, para el HAP estudiado se contara con dos conjuntos de datos cromatográficos (señales cromatográficas en áreas y en alturas) para el detector UV y con otros dos conjuntos de datos cromatográficos para el detector de fluorescencia. Por razones de simplicidad en este anexo se muestran únicamente los resultados obtenidos al analizar las señales

cromatográficas, expresadas en cuentas de áreas, producidas por el detector de fluorescencia. Las cuentas de área obtenidas en el análisis de tres muestras independientes, para cada una de las disoluciones estándar de antraceno presentadas en la Tabla A2.2 se indican en la Tabla A2.3.

Estas cantidades, así como el valor promedio de área cromatográfica obtenida a partir del detector de fluorescencia se presentan en la Tabla A2.4.

Tabla A.2.3. Cuentas de área cromatográfica obtenidas en el análisis de las disoluciones estándar de antraceno.

Disolución	Cuentas de área / UA*	media / UA*	Desviación Estándar / UA*	Disolución	Cuentas de área / UA*	media / UA*	Desviación estándar / UA*
1	3354997	3354858	3989	5	10428653	10440530	18179
	3359429				10421408		
	3355306				10454579		
	3349699				10457481		
2	5126649	5122939	5515	6	12041935	12040303	13315
	5117200				12033636		
	5119343				12058185		
	5128562				12027457		
3	6797171	6795118	4097	7	13720104	13734828	34945
	6795243				13761528		
	6789351				13692357		
	6798706				13765323		
4	8400726	8431642	35656				
	8408419						
	8479368						
	8438055						

*UA = Unidades arbitrarias

Condiciones experimentales del detector de fluorescencia. Longitud de onda de excitación $\lambda_{ex} = 402$ nm, longitud de onda de emisión, $\lambda_{em} = 380$ nm, Modo de respuesta; STD, Ganancia = 10. Atenuación = 8. Fase móvil: Acetonitrilo – agua 80:20 (v/v). Flujo = $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Curva de calibración para la cuantificación de antraceno empleando el detector de fluorescencia.

Tabla A2.4. Valores empleados en la construcción de la curva de calibración para el análisis de antraceno.

Solución	Masa Antraceno inyectada/g	Cuentas área /UA
1	8.0412×10^{-8}	3354858
2	1.2278×10^{-7}	5122939
3	1.6314×10^{-7}	6795118
4	2.0597×10^{-7}	8431642
5	2.5370×10^{-7}	10440530
6	2.9218×10^{-7}	12040303
7	3.3216×10^{-7}	13734828

La curva de calibración obtenida del ajuste de los resultados presentados en las columnas

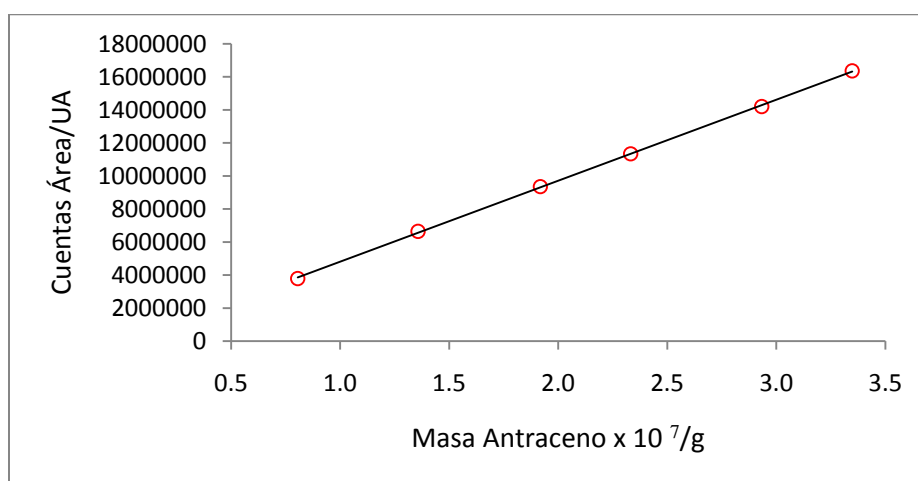


Figura A2.1 Curva de calibración de antraceno en disoluciones

$$a = (60000 \pm 120000) \text{ cuentas área}$$

$$60000 \text{ cuentas área} \pm 200.00\%$$

$$b = (4100000000000 \pm 530000000000) \text{ cuentas área/g}$$

$$4100000000000 \text{ cuentas área/g} \pm 1.29 \%$$

$$y = 60000 + 4100000000000 x$$

Así la ecuación para determinar la cantidad de antraceno presente en las disoluciones acuosas analizadas durante las determinaciones de datos experimentales de $S_{i,0}$ como función de la temperatura, a partir de la señal cromatográfica del detector de fluorescencia, se estableció como:

$$m / \mu g \text{ antraceno} = \frac{ACr - 60000}{41000000000000} \quad (A2.1)$$

Donde ACr = Cuentas de área cromatográfica.

A2.2. Análisis de incertidumbres

La desviación estándar de la cantidad de antraceno (μg) determinadas en las disoluciones acuosas analizadas, S_{x_0} , se efectuó a partir de las ecuaciones A2.2 y A.2.3:

$$S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (A2.2)$$

donde

$$S_{yx} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (A2.3)$$

En las ecuaciones anteriores y_0 es el valor experimental de y (señal cromatográfica) a partir del cual se determina el valor de la concentración x_0 . S_{x_0} es la desviación estándar de x_0 . Además los valores de \hat{y} son los puntos sobre la recta de regresión calculada, correspondientes a los valores individuales de x , es decir, los valores de y ajustados”, \bar{y} y \bar{x} representan los valores promedio de los conjuntos de datos x_i y y_i respectivamente, b es la pendiente de la recta de regresión (41000000000000), n es el número de puntos empleados para construir dicha recta y m es el numero de lecturas realizadas para obtener el valor de y_0 .

Como se ha indicado, la curva de calibración se construyó analizando, por triplicado, siete estándares de concentración diferente ($n = 7$), comprendidos en el intervalo de concentración antes

mencionado. Adicionalmente las determinaciones experimentales de solubilidad se efectuaron realizando entre tres y cuatro determinaciones independientes para cada temperatura ($m = 3$, $n = 4$).

Una vez estimada la desviación estándar S_{x_0} , incertidumbre en la cantidad de antraceno (μg) detectada en las disoluciones acuosas analizadas, $C_{\text{antraceno}}$, se estimó como:

$$C_{\text{antraceno}} = \pm t^* S_{x_0} \quad (\text{A2.4})$$

donde $t_{(n-2), 95\%}$ valor de la t de Student con n-2 grados de libertad (nivel de confianza 95 %) (Miller y Miller, 1988).

A2.3. Análisis cromatográfico de las disoluciones acuosas de antraceno

El análisis de antraceno estudiado en este trabajo se efectuó empleando un detector de UV-visible con arreglo de diodos (UV-AD) y un detector de fluorescencia. Algunas de las ventajas de emplear estos sistemas de detección se describe a continuación.

A2.3.1. Empleo del detector de UV-visible con arreglo de diodos

El detector UV-AD detecta automáticamente compuestos con absorción dentro del intervalo de longitud de onda comprendido entre 190 y 800 nm. A través del monitoreo de la absorbancia como función del tiempo, dentro de un intervalo amplio de longitudes de onda, el detector UV-AD proporciona información espectral relativa a cada pico detectado durante el análisis cromatográfico.

La respuesta detectada por el detector de arreglo de diodos durante el análisis de antraceno estudiado, fue como se muestra en la Figura. A2.2.

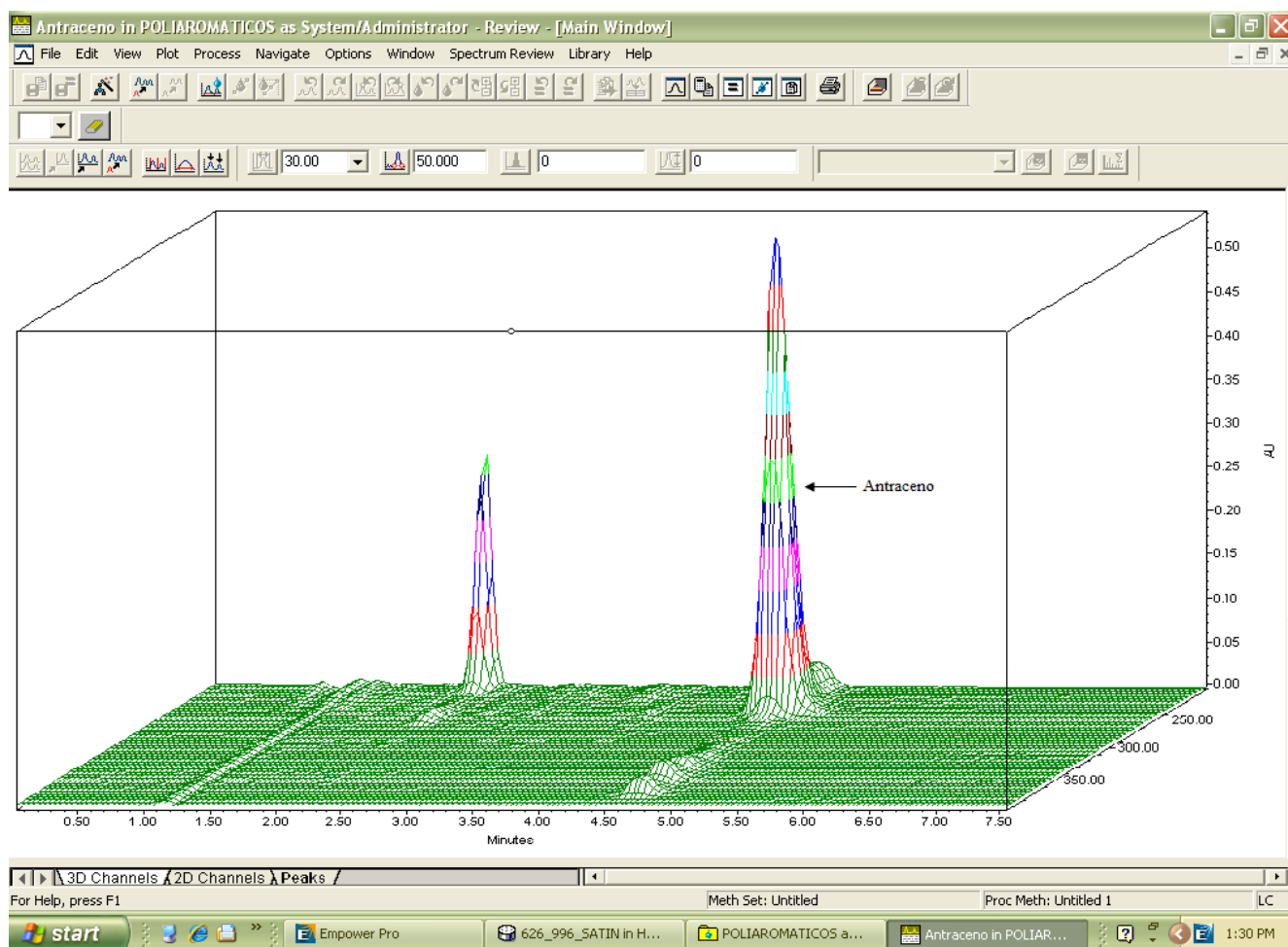


Figura A2.2. Resultados obtenidos durante el análisis de una disolución acuosa de antraceno, empleando el detector UV con arreglo de diodos. Condiciones experimentales como las descritas en la sección 3.1.6.

En esta Figura se presentan los resultados obtenidos durante el análisis de 26 μl de una disolución de antraceno (disuelta en acetonitrilo) con una concentración de $3.1 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Como se observa en esta figura, además del cromatograma típico en el que se representa la intensidad de la señal cromatográfica como función del tiempo de retención (t_r), el detector UV-AD genera adicionalmente el espectro UV de cada soluto detectado durante el análisis (intensidad de la señal [en unidades de absorvancia, UA] como función de la longitud de onda [nm]). Adicionalmente, es posible obtener una representación de la información cromatográfica en una superficie tiempo de retención vs longitud de onda (λ).

La información cromatográfica mostrada en la Figura A2.2 se presenta de manera más desglosada en la figura A2.3.

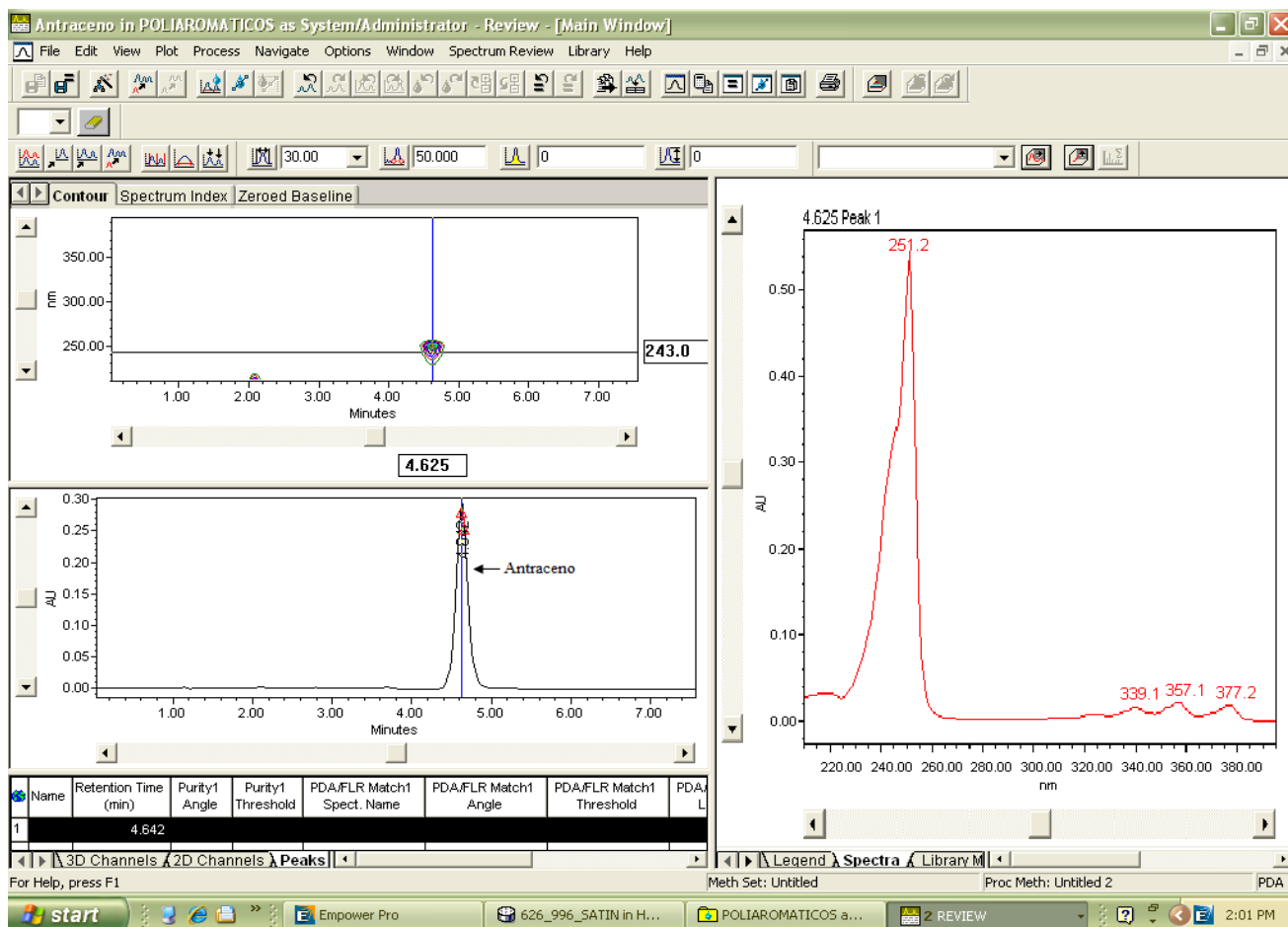


Figura A2.3 Resultados obtenidos durante el análisis de una disolución acuosa de antraceno empleando el detector UV con arreglo de diodos. Condiciones experimentales como las descritas en la sección 3.1.6.

Como se observa en la Figura A2.2 alrededor del minuto 2 aparece una impureza, mientras que en la Figura A2.3 apenas si es perceptible si nos posicionáramos por debajo de los 243 nm podríamos ubicar o hacer más perceptible la impureza, aunque como la intensidad de antraceno tiene una mayor intensidad de señal de acuerdo a la ventana superior izquierda de la Figura A2.3 es por ello que marca los 243 nm. De la información presentada en las tres ventanas principales de esta figura, la información presentada del lado derecho corresponde al espectro UV del compuesto que eluye con un $t_r = 4.625$ minutos durante el análisis cromatográfico (ventana interior izquierda). Este espectro es idéntico al UV reportado en la literatura para el antraceno (Beach, 1982), el cual se presenta en la Figura A2.4.

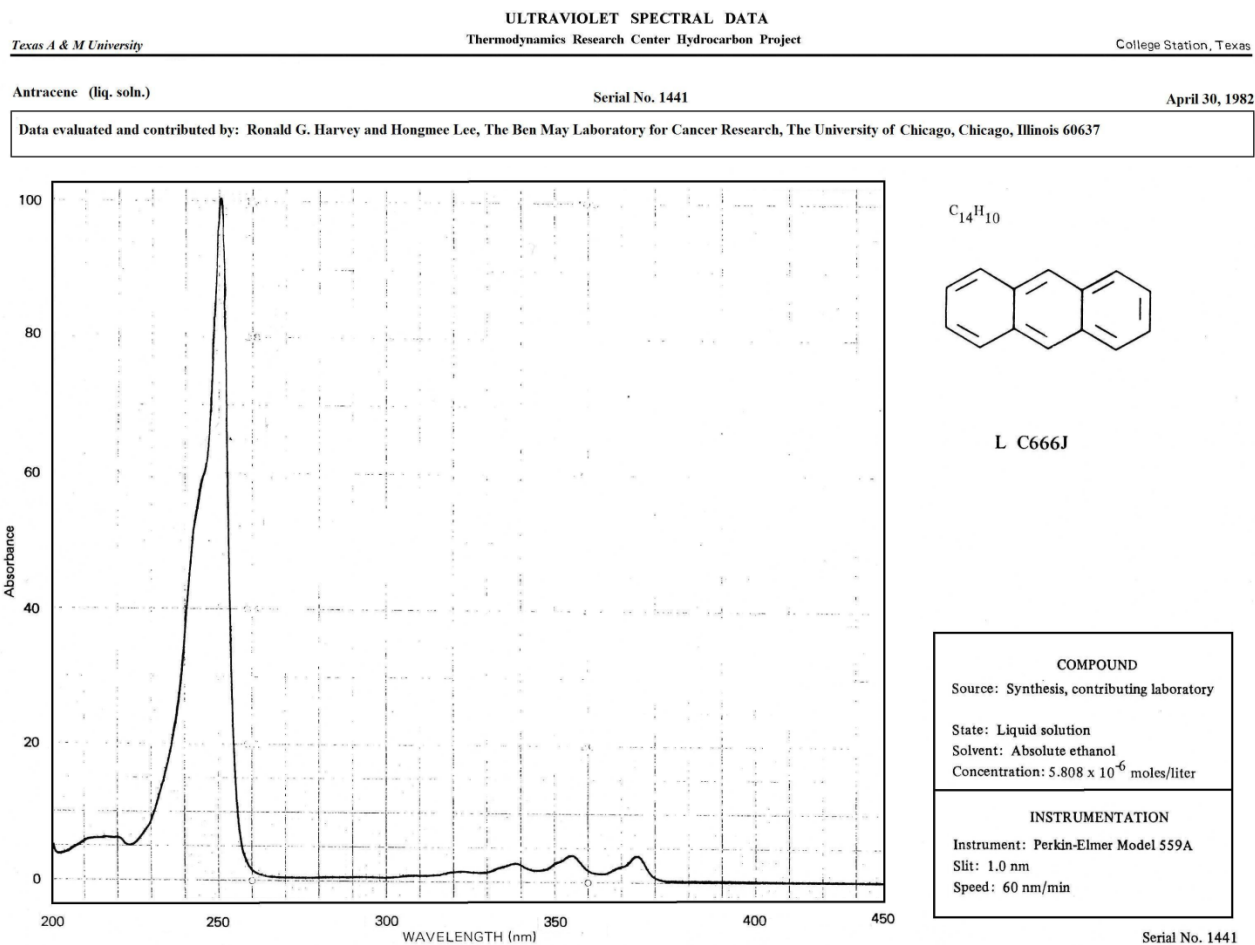


Figura A2.4. Espectro ultravioleta del antraceno (Beach, 1982).

En la superficie t_r vs. λ (ventana superior izquierda de la Figura A2.3.) se observa adicionalmente que a los tiempos de retención comprendidos entre aproximadamente 1 y 4 minutos se presenta una serie adicional de señales. Estas señales estuvieron relacionadas con el desequilibrio experimental por la columna analítica, debido al proceso de conmutación de las válvulas durante el proceso de desorción del antraceno extraído; así como la presencia de posibles impurezas en la muestra del hidrocarburo poliaromático analizado. Un análisis más detallado de esta serie de señales se presenta en la Figura A2.5

Como se aprecia en esta figura (particularmente en la ventana derecha, en la cual se representan los espectros UV del antraceno y de las otras señales antes mencionadas), a la longitud de onda empleada para efectuar el análisis (243nm), ninguna de las señales con tiempos de retención por debajo de los cuatro minutos tuvo algún efecto de interferencia en el análisis de antraceno.

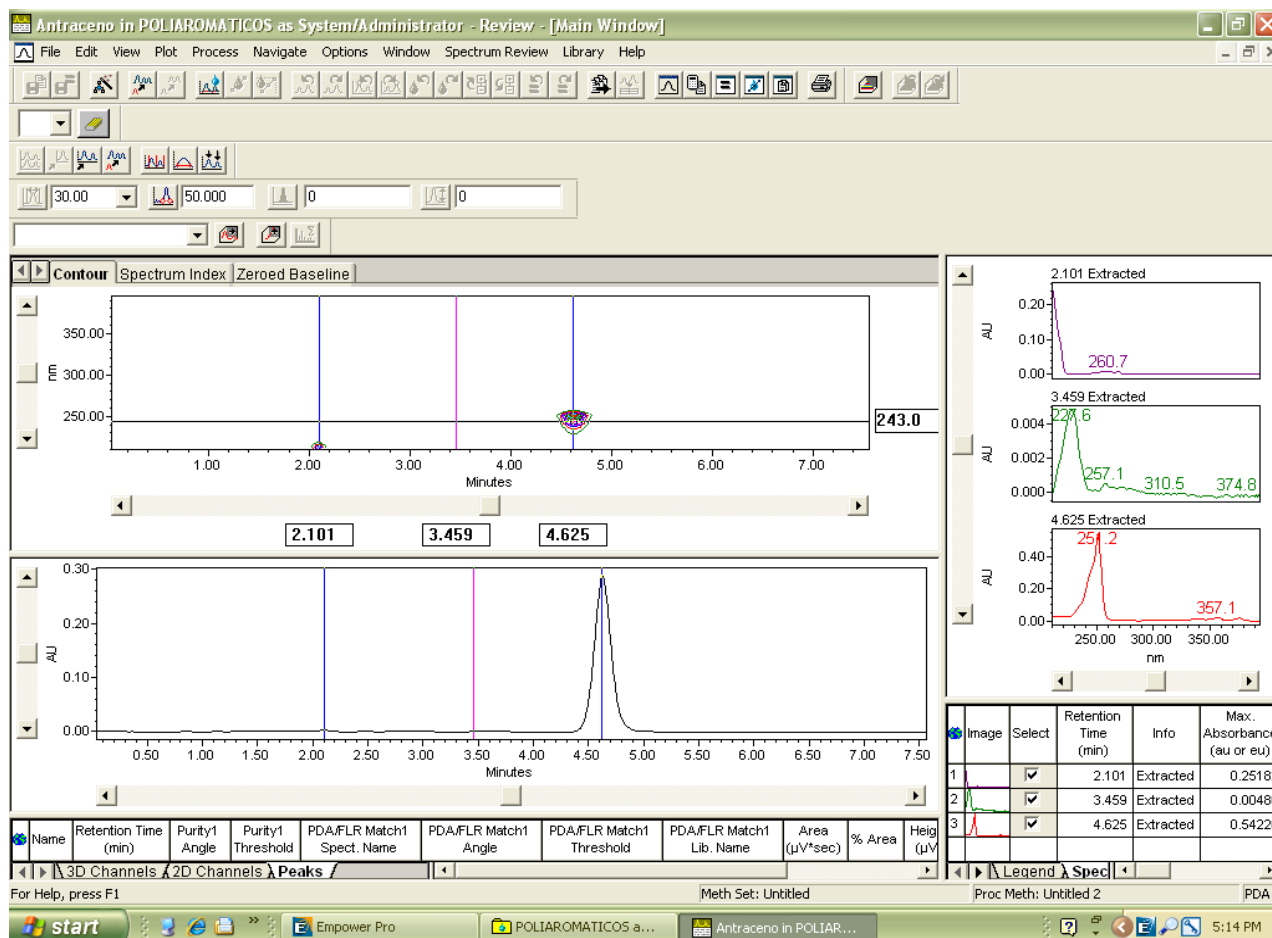


Figura A2.5. Resultados obtenidos durante el análisis de una disolución acuosa de antraceno, empleando el detector UV con arreglo de diodos. Acercamiento de las señales con $t_r < 4$ minutos.

El espectro de UV de cada compuesto analizado también sirve para seleccionar la longitud de onda mas apropiada para alcanzar una mayor sensibilidad durante el análisis cromatográfico. Por ejemplo, en el análisis del antraceno se eligió la longitud de onda de 243nm, ya que como se aprecia en el espectro, es a este valor de λ en donde ocurre la mayor absorción.

Cuando el análisis se efectúa a otro valor de λ , la sensibilidad en la detección de antraceno disminuye. En la Figura A2.6 se presentan los resultados obtenidos al analizar la muestra de antraceno al analizar la muestra antes mencionada (Figuras A2.2 y A2.3), pero empleando una $\lambda = 230$ nm como se observa en este caso, la intensidad de la señal correspondiente al antraceno se reduce y comienzan a visualizarse las impurezas, con respecto a la intensidad de la señal obtenida durante el análisis a 243 nm (Figura A2.3).

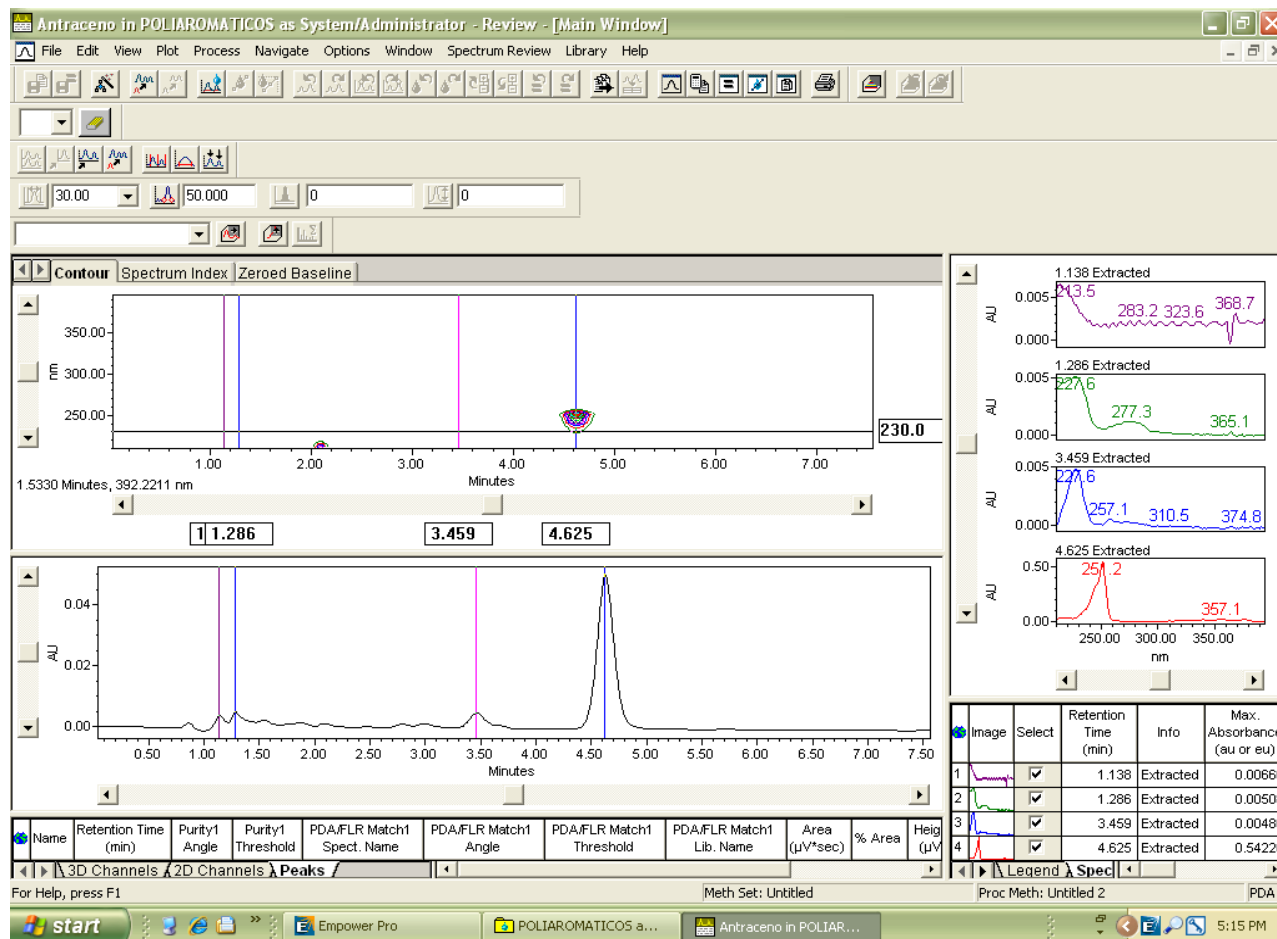


Figura A2.6 Resultados obtenidos durante el análisis de una disolución acuosa de antraceno, empleando el detector UV con arreglo de diodos. $\lambda = 230$ nm, el resto de las condiciones experimentales como las descritas en la sección 3.1.6.

Adicionalmente, el sistema de análisis de los resultados obtenidos con el detector UV-AD también permite analizar el espectro de cada pico cromatográfico detectado. Este análisis hace posible establecer si la señal cromatográfica correspondiente a un compuesto específico está traslapada con la señal de otro compuesto. El sistema de análisis de resultados cromatográficos efectúa el análisis de homogeneidad espectral basado en la comparación del espectro obtenido en el vértice del pico, con respecto a diversos espectros obtenidos en distintos puntos en el resto del pico. Como resultado de esta comparación se derivan dos parámetros importantes: el ángulo de pureza (*purity angle*) y el ángulo de umbral (*threshold angle*). Para que un pico sea espectralmente homogéneo, el ángulo de pureza debe ser inferior al ángulo de umbral a lo largo de la extensión del pico. En la Figura A2.7 se presenta en análisis de homogeneidad espectral para el pico de antraceno presentado en el cromatograma de la Figura A2.3.

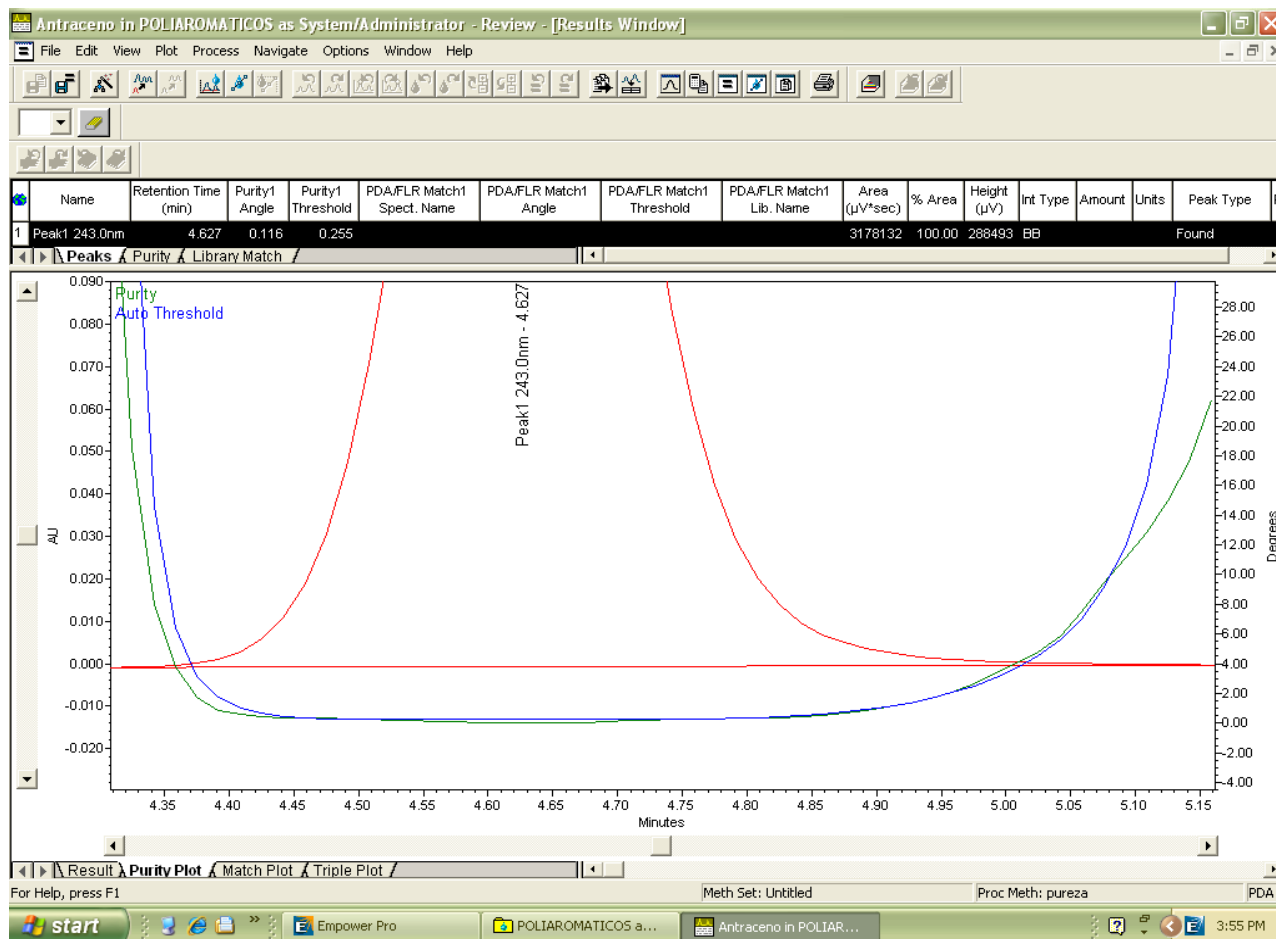


Figura A2.7. Análisis de homogeneidad espectral del pico de antraceno presentado en el cromatograma de la figura A2.3.

Como se observa en la Figura A2.7, para el pico con un t_r de 4.627, el ángulo de pureza se localiza siempre por debajo del ángulo de umbral (dentro de toda la región abarcada por el pico), lo cual indica que el pico considerado es espectralmente homogéneo. Los ángulos de pureza y de umbral crecen en los extremos del pico debido a efectos de ruido en la línea base, en este caso podemos observar que el antraceno no es puro, y tan solo comienza a ser puro entre el intervalo de $t_r = 4.35$ a 4.43.

De esta manera, el detector UV-AD además de ser una excelente herramienta analítica para alcanzar una alta sensibilidad y selectividad en los análisis, permite evaluar la pureza de los diversos picos cromatográficos detectados. Cuando un pico no presenta la homogeneidad espectral deseada es posible modificar las condiciones del análisis cromatográfico a fin de optimizarla.

A2.3.2 Empleo del detector de fluorescencia

El empleo del detector de fluorescencia también permitió incrementar la sensibilidad y la selectividad durante el análisis de los HAPs considerados. La Figura A2.8 muestra los espectros de fluorescencia de excitación y de emisión del antraceno (Sadtler, 1973). Como se observa en esta figura, debido a que cada uno de los espectros antes mencionados exhiben máximos, a diferentes longitudes de onda, es posible trabajar a las condiciones que incrementen la sensibilidad de cada análisis. Por ejemplo, en el análisis del antraceno se eligieron como longitudes de onda de excitación (λ_{ex}) y de emisión (λ_{em}), 402 y 380 nm, respectivamente; debido a que a estas condiciones se presentaban los máximos de cada uno de los espectros considerados.

El cromatograma obtenido al analizar la disolución de antraceno descrita en la sección A2.3.1, empleando los valores de λ_{ex} y λ_{em} antes mencionados se presenta en la Figura A2.9. Como se puede observar, el cromatograma obtenido se encuentra prácticamente libre de picos adicionales, debido a la alta selectividad del detector.

Esta selectividad radica en el hecho de que aún y cuando dos compuestos con capacidad de fluorescer puedan presentar por ejemplo, valores similares de λ_{ex} , es menos probable que puedan exhibir de manera simultánea, valores similares de λ_{em} .

ANTHRACENE

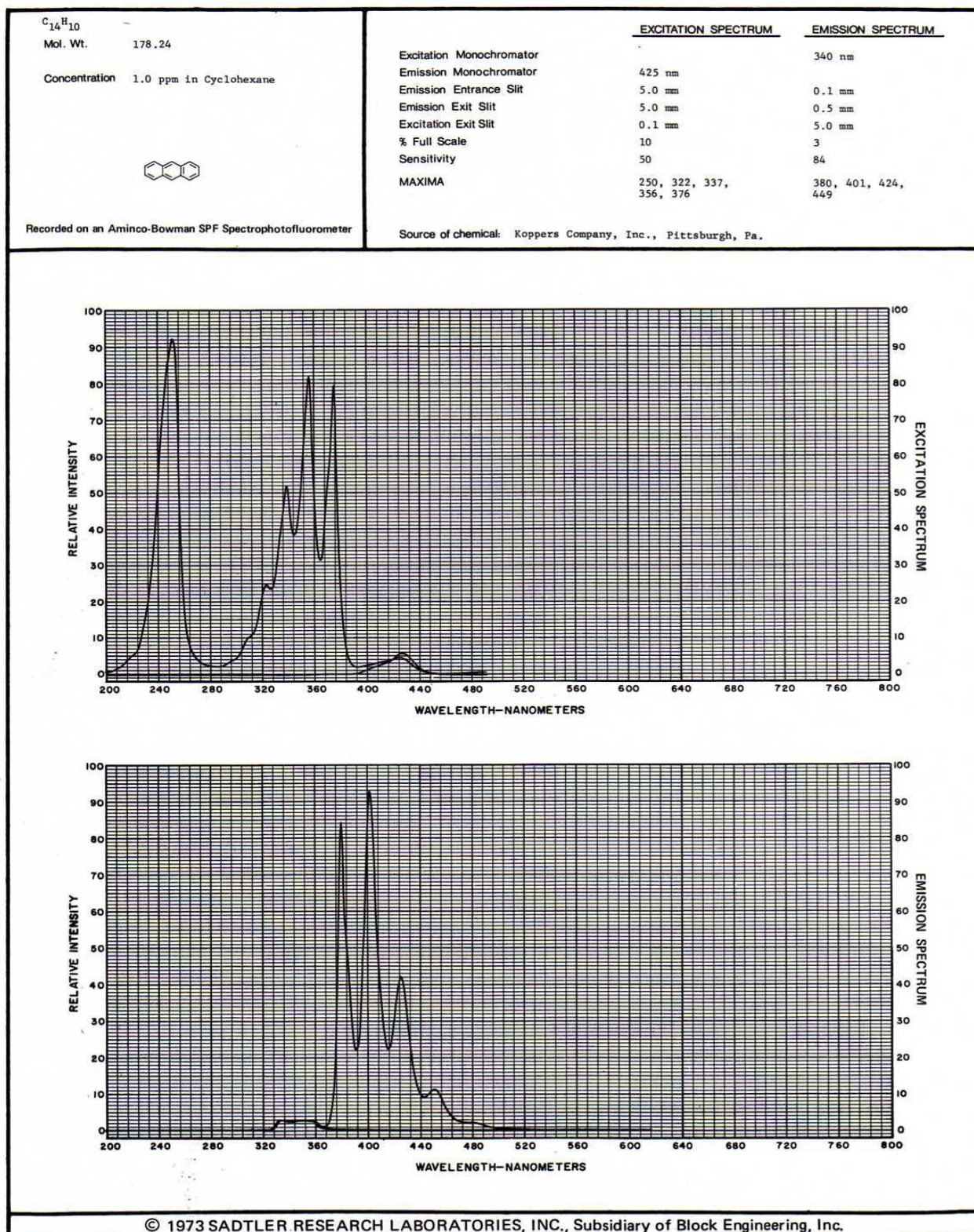


Figura A2.8. Espectro de fluorescencia del antraceno (Sandler, 1973)

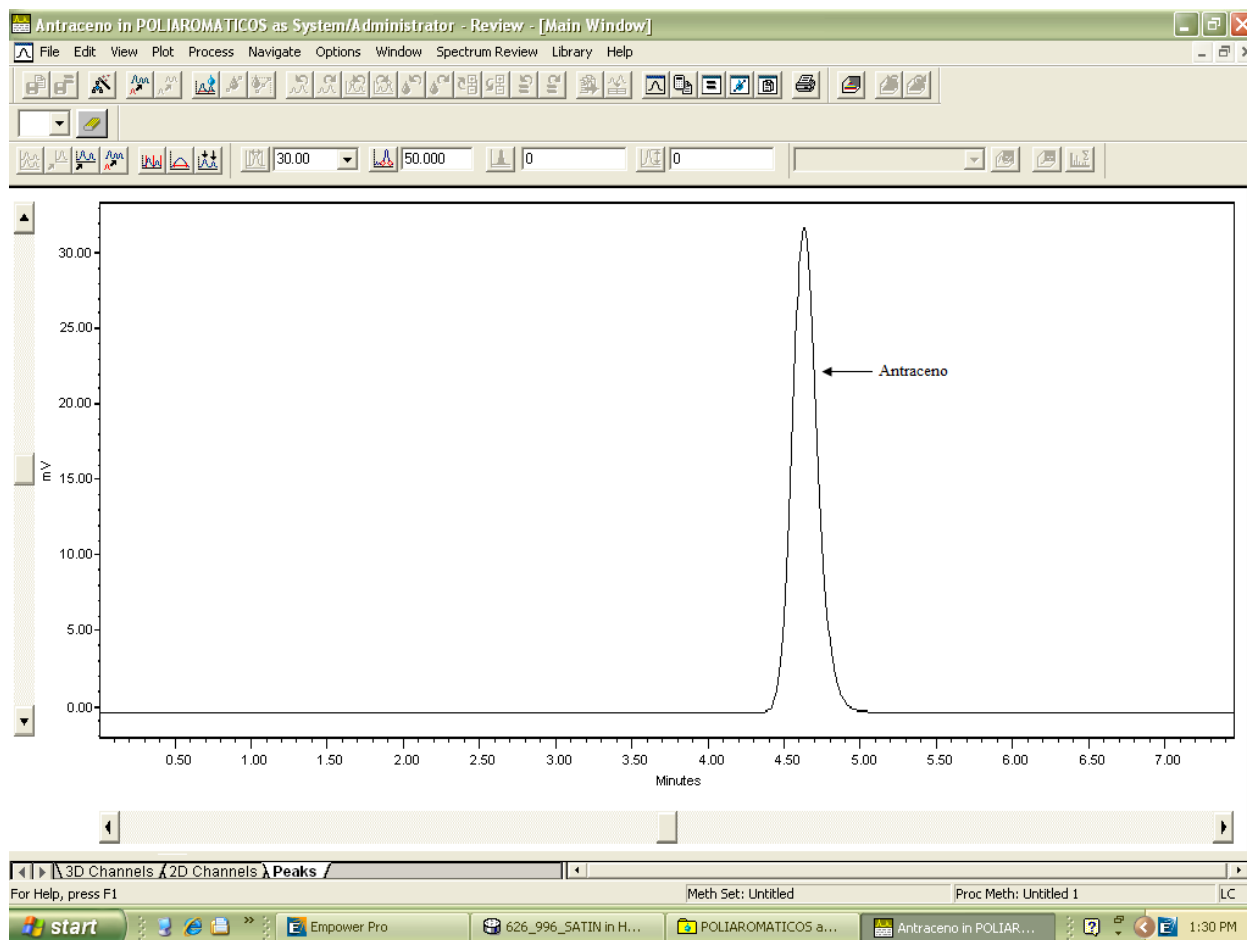


Figura A2.9. Resultados obtenidos durante el análisis de una disolución acuosa de antraceno, empleando el detector de fluorescencia. Condiciones experimentales como las descritas en la sección 3.1.6.

REFERENCIAS

- Akiyoshi, M.; Deguchi, T.; Sanemasa, I. **1987**. The vapor saturation method for preparing aqueous solutions of solid aromatic hydrocarbons. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3935-3939.
- Allen, J.O.; Sarofím, A.F.; Smith, K.A. **1999**. Thermodynamic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons in the subcooled liquid state. *Polycyclic Aromatic Compd.*, **13**, 261-283.
- Andersson-Skóld, Y.; Grennfelt, P.; Plejfel, K. **1992**. Photochemical ozone creation potentials: A study of different concepts. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **42**, 1152-1156.
- Andersson T. A., Hartonen K. M., Riekkola M-L. **2005**. Solubility of acenaphthene, anthracene, and Pyrene in Water At 50 °C to 300 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 1177-1183.
- Baker, E.G. **1962**. Distribution of hydrocarbons in petroleum. *Am. Assoc. Petrol. Geologist. Bull*, **46**, 76-84.
- Baker, E.G. **1967**. A Geochemical evaluation of petroleum migration and accumulation. In fundamental aspects of petroleum geochemistry. Nagy, B.; Colombo, U. (Eds). *Elsevier. New York, NY. USA. pp. 299-330*.
- Bazúa E. **1999**. Equilibrio Físico. *UNAM, Facultad de Química. Ciudad Universitaria, México D.F., México*.
- Beach L.H. (Editor). **1982**. Selected ultraviolet spectral data. Thermodynamics Research Center. Hydrocarbon Project. *Texas A&M College Station. USA*.
- Beg U.M; Gevao B.; Al-Jandal N.; Beg K. R.; Butt S. A.; Ali L. N.; Al-Hussaini M. **2009**. Polycyclic aromatic hydrocarbons in three varieties of fish from Kuwait bay. *Polycyclic. Aromatic. Comp.*, **29**, 75-89.
- Bestougeff, M.A. **1967**. Petroleum Hydrocarbons. In Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry. Nagy, B.; Colombo, U. (Eds). *Elsevier. New York, NY. USA. pp. 77-108*.

- Bhatia, S.R.; Sandler, S.I. **1995**. Temperature dependence of infinite dilution activity coefficients in octanol and octanol/water partition coefficients of some volatile halogenated organic compounds. *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 1196-1198.
- Billington, J.W.; Huang, G-L.; Szeto, F.; Shiu, W.Y.; Mackay, D. **1988**. Preparation of aqueous solutions of sparingly soluble organic substances: I. Single component systems. *Environ. Toxicol. Chem.*, **7**, 117-124.
- Blyshak L.A., Dodson K.Y., Patonay G., Warner I.M., May W.E. **1989**. Determination of cyclodextrin formation constants using dynamic coupled-column liquid chromatography. *Anal. Chem.*, **61**, 955-960.
- Caceci M.S. **1989**. Estimating error limits in parametric curve fitting. *Anal. Chem.*, **61**, 2324-2327.
- Carroll, J.J.; Jou, F-Y.; Mather, A.E. **1997**. Fluid phase equilibria in the system n-butane + water. *Fluid Phase Equil.*, **140**, 157-169.
- CENAM, **2009**. Patrón Nacional de Temperatura. Centro Nacional de Metrología, México. Home Page. <http://www.cenam.mx/publicaciones/descargas/PDFFiles/cnm-pne-2.PDF> (acceso Diciembre 8, 2009).
- Clever H.L. Sechenov salt-effect parameter. **1983**. *J. Chem. Eng. Data*, **28**, 340-343.
- Coates, M.; Conell, D.W.; Barron, D.M. **1985**. Aqueous solubility and octan-1-ol to water partition coefficients of aliphatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 628-632.
- Collins, A.G. **1992**. Properties of produced water. In petroleum engineering handbook. Bradley, H.B. (Ed.), Chapter 24. 3rd printing. Society of petroleum engineers. Richardson, TX. USA.
- Conway, B. E.; Novak, D. M. In **1975**. *Chemistry and physics of aqueous gas solutions*; Adams, W. A., Ed.; The electrochemical society: Princeton, NJ, p 115.
- Coyle, G.T.; Harmon, T.C.; Suffet I.H. **1997**. Aqueous solubility depression for hydrophobic organic chemicals in the presence of partially miscible organic solvents, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 384-389.

- Danielsson, L-G.; Zhang, Y-H. **1996**. Methods for determining n-octanol-water partition constants. *Trends Anal. Chem.*, **75**, 188-196.
- Danzer K., Currie L.A. **1998**. Guidelines for calibration in analytical chemistry. *Pure Appl. Chem.*, **70**, 993-1014.
- Davis W. W., Krahl M. E., Clowes G. H. A. **1942**. Solubility of Carcinogenic and Related Hydrocarbons in Water. *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 108–110.
- de Maagd P.G-J., ten Hulscher D.Th.E.M., van den Heuvel H., Opperhuizen A., Sijm D.T.H.M. **1998**. Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: aqueous solubilities, n-octanol/water partition coefficients, and Henry's law constants. *Environ. Toxicol. Chem.*, **17**, 251–257.
- Desnoyers, J. E.; Jolicoeur, C. **1969**. Hydration effects and thermodynamic properties of ions. *Mod. Aspects Electrochem*, **5**, 1–89.
- DeVoe, H.; Miller, M. M.; Wasik, S. P. **1981**. Generator column and high pressure liquid chromatography for determining aqueous solubilities and octanol-water partition coefficients of hydrophobic substances. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **86**, 361-366.
- Dohányosová P., Dohnal V., Fenclová D. **2003**. Temperature dependence of aqueous solubility of anthracenes: accurate determination by a new generator column apparatus. *Fluid Phase Equilib.*, **214**, 151-167.
- Doucette, W. J. **1985**. *Measurement and Estimation of Octanol/Water Partition Coefficients and Aqueous Solubilities of Halogenated Aromatic Hydrocarbons*. Ph.D Thesis. The University of Wisconsin-Madison. University Microfilms International. *Ann Arbor, MI. USA*.
- EFSA. **2008**. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. *The EFSA Journal*, **724**, 1-114.

Eisler, R. **1987**. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review, U.S. Fish and Wildlife Service Biological Report 85 (1.11); U.S. *Fish and Wildlife Service: Ballston, VA*.

Etzweiler F., Senn E., Schmidt H.W.H. **1995**. Method for Measuring Aqueous Solubilities of Organic Compounds. *Anal. Chem.*, 67, 655–658.

Eucken, A.; Hertzberg, G. Z. **1950**. Aussalzeffekt und Ionenhydratation, *Z. Phys. Chem.* 195, 1-23.

Geffcken, G. Z. **1904**. Solubilities of hydrogen, oxygen, nitrous oxide, and carbon dioxide are determined in various concentrations of different salt Solutions; colloids have practically no influence on solubility. *Phys. Chem.* 49, 257-302.

Gill, S.J.; Nichols, N.F.; Wadso, I. **1975**. Calorimetric determination of enthalpies of solution of slightly soluble liquids. I. Application to benzene in water. *J. Chem. Thermodynamics*, 7, 175-183.

Glasstone, S.; Dimond, D. A.; Jones, E. C. **1926**. Solubility influences. Part II. The effect of various salts on the solubility of ethyl acetate in water. *J. Chem. Soc.* *129*, 2935-2939.

Glasstone, S.; Bridgman, J.; Hodgson, W. R. P. **1927**. Solubility influences Part IV The salting-out of aniline from aqueous solutions. *J. Chem. Soc.* 635- 640.

Goewie, C.E.; Nielen, M.W.F.; Frei, R.W.; Brinkman, U.A.Th. **1984**. Optimization of precolumn design in liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 301. 325-334.

Gold G., Rodriguez S. **1989**. The effect of temperature and salinity on the Setschenow parameters of naphthalene in seawater. *Can. J. Chem.*, 67, 822-826.

Gridin, V.V; Litani-Barzilai, I.; Kadosh, M.; Schechter, I. 1998. Determination of aqueous solubility and surface adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by laser multiphoton ionization. *Anal. Chem.*, 70, 2685-2692.

Gross P. M. 1933. The "salting out" of non-electrolytes from aqueous solutions. *Chem. Rev.*, 13, 91–101.

- Grover P. K., Ryal R.L. **2005**. Critical appraisal of salting-out and its implications for chemical and biological sciences. *Chem. Rev.*, **105**, 1-10.
- Guggenheim E.A. **1959**. Thermodynamics, 4th edn, North-Holland, Amsterdam.
- Guzmán-Torres D., Eiguren-Fernández A., Cicero-Fernández P., Maubert-Franco M., Retama-Hernández A., Ramos Villegas R., Miguel A. H. **2009**. Effects of meteorology on diurnal and nocturnal levels of priority polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental and organic carbon in PM₁₀ at a source and a receptor area in Mexico City. *Atmos. Environ.*, **43**, 2693-2699.
- Haines, R.I.S.; Sandler, S.I. **1995**. Aqueous solubilities and infinite dilution activity coefficients of several polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 833-836.
- Haritash A.K., Kaushik C.P. **2009**. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *J. Hazard. Mater.*, **169**, 1-15.
- Hashimoto Y., Tokura K., Ozaki K., Strachan W.M.J. **1982**. A comparison of water solubilities by the flask and micro-column methods. *Chemosphere*, **11**, 991-1001.
- Hashimoto Y., Tokura K., Kishi H., Strachan W.M.J. **1984**. Prediction of seawater solubility of aromatic compounds. *Chemosphere*, **13**, 881-888.
- He L., Song J., Peng P. **2008**. Characterization of extractable and non-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments from the Pearl River Delta, China. *Environ. Pollut.*, **156**, 769-774.
- Hefter G.T., Kleinschmidt M., Mackay D., Meyers P.A., Miyamoto H., Shiu W.Y. **2006**. IUPAC-NIST solubility data series. 81. Hydrocarbons with water and seawater - Revised and updated part 12. C₅-C₂₆ hydrocarbons with seawater. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, 785-838.
- Hefter G.T.; Tomkins R. P. T. **2003**. The experimental determination of solubilities, *Wiley Series in solutions, Wiley IUPAC, PGT Fogg University of North London, UK*.

Hildebrand, J.H.; Prausnitz, J.M.; Scott, R. L. **1970**. Regular and Related Solutions. Van Nostrand-Reinhold, New York, NY. USA.

Hogdson, G.W.; Hitchon, B.; Taguchi, K. **1964**. The water and hydrocarbon cycles in the formation of oil accumulations. In recent researches in the fields of hydrosphere, atmosphere, and nuclear geochemistry. Miyake, Y.; Koyamer, T. (Eds). *Maruza. Tokyo, Jpn.* pp. 217-242

Hunt, J.M. **1961**. Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **22**, 37-49.

ISO. **1995**. *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, International Standards Organization, Genève, Switzerland

IUPAC. **1989a**. Analytical chemistry division commission on solubility data. Solubility data series. Volume 37, Part I. Hydrocarbons with water and sea water. Hydrocarbons C₅ to C₇. Shaw, D. (Ed.). *Pergamon Press, Oxford. UK.*

IUPAC. **1989b**. Analytical Chemistry Division Commission on Solubility Data. Solubility Data Series. Volume 38, Part II, Hydrocarbons with water and sea water. Hydrocarbons C₈ to C₃₆. Shaw, D. (Ed.). *Pergamon Press. Oxford, UK.*

IUPAC. **2009**. The "Gold Book", Compendium of Chemical Terminology. *C. b. Wilkinson.*

<http://goldbook.iupac.org/> (acceso Diciembre 14, 2009).

Jacob, J. **1996**. The significance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens, *Pure Appl. Chem.*, **68**, 301-308.

Jacob, J. **2008**. The significance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens. 35 years research on PAH-a retrospective., *Polycycl. Aromat. Comp.*, **28**, 242-272.

Karásek P., Planeta J., Roth M. **2006**. Solubility of solid polycyclic aromatic hydrocarbons in pressurized hot water at temperatures from 313 K to the melting point *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 616-622.

Kesvatera, T. **1990**. pH-Dependent salting-out effect in enzyme-catalyzed reaction-kinetics. *Biochim. Biophys. Acta* 1039, 21-24.

- Khan S., Aijun L., Zhang S., Hu Q., Zhu Y-G. **2008**. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in lettuce grown in the soils contaminated with long-term wastewater irrigation. *J. Hazard. Mater.*, **152**, 506-515.
- Kishi H., Hashimoto Y. **1989**. Evaluation of the procedures for the measurement of water solubility and n-octanol/water partition coefficient of chemicals. Results of a ring test in Japan. *Chemosphere*, **18**, 1749-1759.
- Klevens H.B. **1950**. Solubilization of polycyclic hydrocarbons. *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 283-298.
- Kobayashi, R.; Song, K.Y.; Sloan, E.D. **1992**. Phase Behavior of Water/Hydrocarbon Systems. In Petroleum Engineering Handbook. Bradley, H.B. (Ed.), Chapter 19. 3rd printing. Society of Petroleum Engineers. Richardson, TX. USA.
- Kruyt, H. R.; Robinson, C. **1926**. Proceedings of the koninklijke akademie van wetenschappen te Amsterdam. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 29, 1244.
- Laitinen, J.; Samarut, J.; Holtta, E. **1994**. A nontoxic and versatile protein salting-out method for isolation of DNA. *Biotechniques*, **17**, 316, 318, 320–322.
- Laliberté M., Cooper W. E. 2004. Model for Calculating the Density of Aqueous Electrolyte Solutions. *J. Chem. Eng. Data*, **49**, 1141–1151.
- Lampreia I. M. S., Magalhães S. R. J., Rodrigues S. I. M., Mendonça A. F. S. S. **2006**. Solubility of proline–leucine dipeptide in water and in aqueous sodium chloride solutions from T = (288.15 to 313.15) K. *J. Chem. Thermodyn.*, **38**, 240–244.
- Lindahl, M.; Faris, A.; Wadstrom, T.; Hjerten, S. **1981**. A new test based on Salting-out to measure relative surface hydrophobicity of bacterial cells. *Biochim. Biophys. Acta*, **677**, 471-476.
- Long F. A., McDevit W. F., **1952**. Activity coefficients of no electrolyte solutes in aqueous salt solutions. *Chem. Rev.*, **51**, 119–169.

- Luning Prak D.J., O'Sullivan D.W. **2007**. Solubility of 4-Nitrotoluene, 2,6-Dinitrotoluene, 2,3-Dinitrotoluene, and 1,3,5-Trinitrobenzene in Pure Water and Seawater. *J. Chem. Eng. Data*, 52, 2446–2450.
- Luning Prak D.J., O'Sullivan D.W. **2009**. Assessing the Salting-Out Behavior of Nitrobenzene, 2-Nitrotoluene, and 3-Nitrotoluene from Solubility Values in Pure Water and Seawater at Temperatures between (277 and 314) K. *J. Chem. Eng. Data*, 54, 1231–1235.
- Lyman J., Fleming R. **1940**. Composition of sea water. *J. Marine Res.*, 3, 134-140.
- Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A., Terelak H. **2008**. Monitoring of the total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in arable soils in Poland. *Chemosphere*, 73, 1284-1291.
- Mackay, D. **1991**. Multimedia environmental models. The fugacity approach. *Lewis Pub. Chelsea, MI, USA*.
- Mackay, D.; Shiu, W.Y. **1977**. Aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, 22, 399-402.
- Mackay, D.; Shiu, W.Y.; Ma, K.C. **1992a**. *Illustrated Handbook of Physico-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, VI: Monoaromatic hydrocarbons, chlorobenzenes, and PCBs*. Lewis Pub. Chelsea, MI, USA.
- Mackay, D.; Shiu, W.Y.; Ma, K.C. **1992b**. *Illustrated Handbook of Physico-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, V.2: Polynuclear Aromatic Hydrocarbon. Polychlorinated Dioxin, and Didenzofurans* Lewis Pub. Chelsea, MI, USA.
- Mackay, D.; Shiu, W.Y.; Ma, K.C. **1993**. *Illustrated Handbook of Physico-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, V.3: Volatile Organic Chemicals*. Lewis Pub. Chelsea, MI, USA.

- Martinez, G.; Shaw, E. M.; Carrillo, M.; Zanuy, S. **1998**. Protein Salting-out method applied to genomic DNA isolation from fish whole blood. *BioTechniques*, **24**, 238-239.
- Martin, R.L.; Winters, J.C.; Williams, J.A. **1963**. Composition of Crude Oils by Gas Chromatography: Geological Significance of Hydrocarbons Distribution. 6 th World Petroleum Congress. Section V, Paper 13. *Houston, TX. USA*.
- May W. E. **1997**. The solubility behavior of some aromatic hydrocarbons in aqueous systems. Doctoral Dissertation, *University of Maryland, College Park, MD*.
- May, W.E.; Wasik, S.P.; Freeman, D.H. **1978a**. Determination of the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons by a coupled column liquid chromatography technique. *Anal. Chem.*, **50**, 175-179.
- May, W.E., Wasik, S.P., Freeman, D.H. **1978b**. Determination of the solubility behavior of some polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Anal. Chem.*, **50**, 997-1000.
- May, W.E.; Wasik, S.P.; Miller, M.M.; Tewari, Y.B.; Brown-Thomas, J.M.; Goldberg, R.N.. **1983**. Solution Thermodynamics of some slightly soluble hydrocarbons in water. *J. Chem. Eng. Data*, **28**, 197-200.
- McAuliffe, C. **1966**. Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cycloolefin and aromatic hydrocarbons, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1267-1271.
- McGowan, J.C. **1954**. The physical toxicity of chemicals. IV. Solubilities, partition coefficients and physical toxicities. *J. Appl. Chem.*, **4**, 41-47.
- Mendonça A.F.S.S., Pereira S.N.R., Lampreia I.M.S. **2003**. Solubility of triethylamine in calcium chloride aqueous solution from 20 to 35 °C. *J. Solution Chem.*, **32**, 1033-1044.
- Miller M.M., Wasik S.P., Huang G. L., Shiu W.Y., Mackay D. **1985**. Relationships between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 522-529.

Miller, D.J.; Hawthorne, S.B.; Gizir, A.M.; Clifford, A.A. **1998**. Solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in subcritical water from 298 K to 498 K. *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 1043-1047.

Miller J.C., Miller J.N., **2005**. Statistics and chemometrics for analytical chemistry, Fifth edition. Pearson Prentice Hall, Harlow, England.

Miller, S. A.; Dykes, D. D.; Polesky, H. F. **1988**. A simple salting out procedure for extracting DNA from human nucleated cells *Nucleic Acids Res.* **16** (3), 1215.

Mohr P.J., Taylor B.N., Newell D.B. **2008**. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **37**, 1187-1284.

Morrison, T. J. **1952**. The salting-out of non-electrolytes. Part I. The effect of ionic size, ionic charge, and temperature. *J. Chem. Soc.* 3814.

Muller, N. **1990**. Search for a realistic view of hydrophobic effects. *Acc. Chem. Res.*, **23**, 23-28.

Nancollas H. F. **1987**. Compendium of Analytical Nomenclature. IUPAC. Orange Book

http://old.iupac.org/publications/analytical_compendium/ (**acceso Diciembre 14, 2009**).

Nain A. K. **2006**. Densities and volumetric properties of (acetonitrile + an amide) binary mixtures at temperatures between 293.15 K and 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.*, **38**, 1362-1370.

Neff J.M. **1982**. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment and cancer risk to aquatic organisms and man. In Symposium: Carcinogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in the marine environment. Richards N.L. and Jackson D.L. (Eds.). EPA-600/9-82-013. Gulf Breeze, FL. pp 385-409.

Nicholls, A; Sharp, K.A.; Honig, B. **1991**. Protein folding and association: insights from the interfacial and thermodynamic properties of hydrocarbons. *Próteins Struct. Genet.*, **11**, 281-296.

Nikolaou A., Kostopoulou M., Petsas A., Vagi M., Lofrano G., Meric S. **2009**. Levels and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments. *Trends Anal. Chem.*, **28**, 653-664.

- NIOSH. **1977**. Criteria for a recommended standard-occupational exposure to refined petroleum solvents. US department. health, education, and welfare. Public health service. *Washington, DC. USA*.
- Noble, A. **1993**. Partition coefficients (n-octanol-water) for pesticides. *J. Chromatogr. A*, **642**, 3-14.
- Noguera, N. I.; Tallano, C. E.; Bragos, I. M.; Milani, A. C. **2000**. Modified salting-out method for DNA isolation from newborn cord blood nucleated cells. *J. Clin. Lab. Anal.* **14**, 280-283.
- Noubigh A., Abderrabba M., Provost E. **2007**. Temperature and salt addition 3effects on the solubility behaviour of some phenolic compounds in water. *Fluid Phase Equilib.*, **39**, 297-303.
- Noubigh A., Abderrabba M., Provost E., Cherif M. **2008**. Solubility of some phenolic compounds in aqueous alkali metal nitrate solution from (298.15 to 318.15) K. *Fluid Phase Equilib.*, **40**, 1612-1616.
- Novák, J.P.; Matous, J.; Pick, J. **1987**. Liquid-Liquid Equilibrio. Studies in Modern Thermodynamics. Volume 7. Elsevier. *Amsterdam, The Netherlands*.
- Ogawa, H.; Murakami, S.; Takigawa, T.; Ohba, M. **1997**. Thermodynamic properties of rigid polycyclic molecules. 1: enthalpies of solution of fused ring polycyclic aromatic hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib.*, **136**, 279-287.
- OGP, **2002**. Aromatics in produced water: occurrence, fate & effects, and treatment. International Association of Oil & Gas Producers, Report No. 1.20/324.
- Oleszek-Kudlak S., Shibata E., Nakamura T. **2004**. The effects of temperature and inorganic salts on the aqueous solubility of selected chlorobenzenes *J. Chem. Eng Data*, **49**, 570-57.
- Peake, E.; Hogdson, G.W. **1965**. Alkanes in aqueous systems. I. Exploratory investigations on the accommodation of C₂₀-C₃₃ n-alkanes in distilled water and occurrence in natural water systems. *J. Arn. Oil. Chem Soc.*, **43**, 215-222.

- Pemex. **1999**. Informe de Seguridad, Salud y Medio Ambiente. Petróleos Mexicanos. *México, D.F., México.*
- Pemex. **2000**. Anuario Estadístico 2000. Petróleos Mexicanos. *México, D.F., México.*
- Pemex. **2002**. Evaluación general de riesgo ecológico e impacto de las operaciones industriales. Petróleos Mexicanos- PEP Regiones Marinas, Versión 1.3. *México, D.F., México*
- Pemex. **2008**. Anuario Estadístico 2008. Petróleos Mexicanos. *México, D.F., México.*
- Perkampus, H.H. (Editor). 1982. DMS UV atlas of organic compounds. Vol. I-V. Plenum Press. *New York, NY. USA.*
- Perez-Tejeda P., Maestre A., Delgado-Cobos P., Burgess J. **1990**. Single-ion Setschenow coefficients for several hydrophobic non-electrolytes in aqueous electrolyte solutions. *Can. J. Chem.*, **68**, 243-246.
- Phulwinder K. Grover and Rosemary L. Ryall. **2005**. Critical appraisal of salting-out and its implications for chemical and biological sciences. *Chem Rev.* 105, **1**, 1-10.
- Pinal R., Rao P.S.C., Lee L.S., Cline P.V., Yalkowsky S.H. **1990**. Cosolvency of partially miscible organic solvents on the solubility of hydrophobic organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 639-647.
- Price, L.C. **1976**. Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration. *Am. Assoc. Petrol. Geologist. Bull.*, **60**, 213-244.
- Poulson S.R.; Harrington R.R, Drever J.I. **1999**. The solubility of toluene in aqueous salt solutions. *Talanta*, **48**, 633-641.
- Ramachandran S. D., Sreezeey M. J., Hodson P. V., Boudreau M., Courtenay S., Lee K., King T., Dixon J. A. **2006**. Influence of salinity and fish species on PAH uptake from dispersed crude oil. *Mar. Pollut. Bull.*, **52**, 1182-1189.

- Reza, J. **1995**. Determinación de Trazas de Fenoles en Agua por Cromatografía de Líquidos con Extracción en Fase Sólida en Línea. Tesis de Maestría en Química (Química Analítica). Facultad de Química. UNAM. *México, D.F., México*.
- Reza, J.; Salazar, G.; Trejo, A. **1996a**. Consideraciones técnicas para la formulación de mezclas de disolventes industriales II. Comportamiento de evaporación. *Rev. Inst. Mex. Ing. Quím.*, **7-8**, 27-34.
- Reza, J.; Vera-Avila, L.E.; Covarrubias, R. **1996b**. On-line trace enrichment, cleanup and determination of the most hydrophilic priority pollutant phenols in water. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **63**, 301-314.
- Reza, J.; Salazar, G.; Trejo, A. **1997**. Evaluation of composition and evaporation behavior of commercial thinner samples expended in México City. *Intern. J. Environ. Pollut.*, **13**, 87-95.
- Reza, J.; Trejo, A.; Vera-Avila, L.E. **1999**. Generator column determination of water solubilities for saturated C₆ to C₈ Hydrocarbons. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **73**, 281-295.
- Reza, J.; Trejo, A.; Vera-Avila, L.E. **2000**. Water Solubility and Solution Enthalpy of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In Proceedings of the Fourteenth Symposium on Thermophysical Properties. Haynes, W.M.; Stevenson, B.A.; (Eds). University of Colorado at Boulder. *Boulder, CO. USA*.
- Reza J., Trejo A.. **2004**. Temperature dependence of the infinite dilution activity coefficient and Henry's law constant of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Chemosphere*, **56**, 537-547.
- Reza J., Trejo A. and Vera-Ávila L.E.. **2002**. Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on line-solid phase extraction-liquid chromatographic method. *Chemosphere*, **47 (9)**, 933-945.
- Riddick J. A., Bunger W. B. **1970**. Organic solvents. Physical properties and methods of purification. Vol. II. Third edition. Wiley-Interscience. *New York*.

- Rößling, G.L.; Franck, E.U. **1983**. Solubility of anthracene in dense gases and liquids to 200°C and 2000 bar. *Ber. Bunsenges. Phys Chem.*, **87**, 882-890.
- Ryal R.L. **2005**. Critical appraisal of salting-out and its implications for chemical and biological sciences. *Chem. Rev.*, **105**, 1-10.
- Salahuddin, A.; Waseem, A.; Kan, M. Y.; Qasim, M. A.; Sibghatullah. **1983**. A possible relation between the salting-out behaviour of protein and their surface hydrophobicity. *Indian J. Biochem. Biophys.* **20**, 127-131.
- Samoilov, O. Ya. **1965**. *Structure of Electrolyte Solutions and the Hydration of Ions; Engl. Transl., Consultants Bureau Enterprises, Inc.: New York.*
- Sanemasa, I.; Ishibashi K., Kamaru M., Deguchi T. **1989**. A modified vapor saturation method for preparing aqueous solutions of solid aromatic hydrocarbons. *Bull. Chem Soc. Jpn.*, **62**, 2908-2912.
- Sadtler **1976**. Research Laboratories. Fluorescence Spectra. Vol. 1 (1/250). Sadtler Research Laboratories.
- Sandler, S.I. **1999**. Chemical and Engineering Thermodynamics. 3rd ed. John Wiley and Sons. *New York, NY. USA.*
- Sawamura, S. **2000**. Pressure dependence of the solubilities of anthracene and phenanthrene in water at 25 °C. *J. Solution Chem.*, **29**, 369-375.
- Schlautman, M.A., Yim, S.B., Carraway, E.R., Lee, J.L., Herbert, B.E., 2004. Testing a surface tension-based model to predict the salting out of polycyclic aromatic hydrocarbons in model environmental solutions. *Water Res.* 38, 3331–3339.
- Schwarz, F.P. **1977**. Determination of temperature dependence of solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by a fluorescence method. *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 273-277.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., **1993**. Environmental Organic Chemistry. John Wiley and Sons. *New York, N. Y. USA*.

Shinoda, K. **1977**. "Iceberg" formation and solubility. *J. Phys Chem.*, **8**, 1300-1302.

Shiu, W-Y.; Ma, K-C. **2000**. Temperature dependence of physical-chemical properties of selected chemicals of environmental interest. I. Mononuclear and polynuclear aromatic hydrocarbons. *J. Phys Chem. Ref. Data*, **29**, 41-130.

Shukla P., Gopalani M., Ramteke D.S., Wate S.R. **2007**. Influence os salinity on PAH uptake from water soluble fraction of crude oil in *Tilapia mossambica*. *Bull Environ. Contam. Toxicol.*, **79**, 601-605.

Silverstein, T.P. **1998**. The real reasons why oil and water don't mix. *J. Chem. Educ.*, **75**, 116-118.

Smith, H.V.; Arnold K.E. **1992**. Crude oil emulsions. In Petroleum Engineering Handbook. Bradley, H.B. (Ed.), Chapter 19. 3rd printing. Society of Petroleum Engineers. Richardson, TX. USA.

Smith. J.M. **1997**. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. Quinta edición ed. México, Mc Graw Hil.

Smith L.E., Denissenko M.F., Bennett W.P., Li H., Amin S., Tang M-S., Pfeifer G.P. **2000**. Targeting of lung cancer mutational hotspots by polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Natl. Cancer I.*, **92**, 803-811.

Smith, S. W. **1975**. A new salting out technique for colorimetric free fatty acid assays. *Anal. Biochem.*. *Anal. Biochem.* **67**, 531-537.

Sonnefeld, W.J.; Zoller, W.H.; May, W. E. **1983**. Dynamic coupled-column liquid chromatographic determination of ambient temperatura vapor pressures of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Anal. Chem.*, **55**, 275-280.

- Subra, P.; Hennion, M.C.; Rosset, R.; Freí, R.W. **1988**. Recovery of organic compounds from large-volume aqueous samples using on-line liquid chromatographic preconcentration techniques. *J. Chromatogr.*, **456**, 121-141.
- Taguchi, T.; Kasai, M. **1983**. A new method of vesicle formation by salting-out and its application to the reconstitution of sarcoplasmic-reticulum. *Biochim. Biophys. Acta*, 729, 229.
- Tammann, G. Z. **1926**. Modification of solubility of non electrolytes using additions of hard volatiles substances. *Anorg. Allg. Chem.* 158, 1, 25
- Tang Y., Li Z., Li Y. **1995**. Salting effect in partially miscible systems of n-butanol-water and butanone-water 2. An extended Setschenow equation and its application. *Fluid Phase Equilib.*, **105**, 241-258.
- Tewari, Y.B.; Miller, M.M.; Wasik, S.P.; Martire, D.E. **1982**. Aqueous solubility and octanol/water partition coefficient of organic compounds at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **27**, 451-454.
- Timmermans, J. **1950**. Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. *Elsevier. New York, NY. USA*.
- Tippee, B. (Ed.). **1999**. International Petroleum Encyclopedia. PennWell Pub. Tulsa, OK. USA.
- Tissot, B.P.; Welte, D.H. **1982**. Petroleum Formation and Occurrence. A New Approach to Oil and Gas Exploration. Springer-Verlag. *Berlin, Germany*.
- Tsonopoulos, T.; Prausnitz, J.M. **1971**. Activity coefficients of aromatic solute in dilute aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**, 593-600.
- Tsonopoulos, C.; Wilson, G.M. **1983**. High-temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. *AIChE Journal*, **29**, 990-999.
- Tsonopoulos, C. **1999**. Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of normal alkanes and water. *Fluid Phase Equilib.*, **156**, 21-33.

- Tsonopoulos, C. **2001**. Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of hydrocarbons and water. *Fluid Phase Equil*, **186**. 185-206.
- Vadas G. G., MacIntyre W. C. and Burris D. R. **1991**. Aqueous solubility of liquid hydrocarbon mixtures containing dissolved solid components. *Environ. Toxicol. Chem.*, **10**, 633-639.
- Van Haelst, A.G.; Zhao, Q.; van der Wielen, F.W.M.; Govers, H.A.J. **1996**. Determination of aqueous solubilities of tetrachlorobenzyltoluenes individually and in a mixture by a modified generator column technique. *Chemosphere*, **33**, 257-264.
- Velapoldi R.A., White P.A., May W.E, Eberhardt K.R. **1983**. Spectrofluorimetric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous effluents from generator columns *Anal. Chem.*, **55**, 1896-1901.
- Walker C.H., **2001**. Organic Pollutants. An ecotoxicological perspective. *Taylor and Francis. New York. USA*.
- Walsham, J.G.; Edwards, G.D. **1971**. A model of evaporation from solvent blends. *J. Paint Technol*, **43**, 64-72.
- Wang J., Bi Y., Pfister G., Henkelmann B., Zhu K., Schramm K-W. **2009**. Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China. Source: *Chemosphere*, **75**, 1112-1118.
- Wang X. W., Zhong N. N., Hu D. M., Liu Z. Z., Zhang Z. H. 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) pollutants in groundwater from coal gangue stack area: characteristics and origin. *Water Sci. Technol.*, **59**, 1043-1051.
- Wasik, S. P., Miller, M.M., Tewari, Y.B., May, W.E., Sonnefeld, W.J., DeVoe, H., Zoller, W.H. 1983. Determination of the vapor pressure, aqueous solubility, and octanol/water partition coefficient of hydrophobic substances by coupled generator column/liquid chromatographic methods. *Res. Rev.* **85**, 29-42.

- Wauchope, R.D.; Getzen F.W.. 1972. Temperature dependence of solubilities in water and heats of fusion of solid aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 38-41.
- Weil-Malherbe H. 1946. The solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by purines. *Biochem. J.*, **40**, 351–363.
- Wheatley, A.D.; Sandra, S. **1998**. Use of fluorescence emission spectra for the routine identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid chromatography., *J. Liq. Chrom. Reí. Technol*, **21**, 2509-2521.
- Whitehouse B. G. 1984. The effects of temperature and salinity on the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Mar. Chem.*, **14**, 319-332.
- Whitehouse B. G. Observation of abnormal solubility behavior of aromatic hydrocarbons in seawater. *Mar. Chem.*, **17**, 277-284.
- Whyatt R.M., Jedrychowski W., Hemminki K., Santella R.M., Tsai W-Y., Yang K., Perera F.P. 2001. Biomarkers of polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA damage and cigarette smoke exposures in paired maternal and newborn blood samples as a measure of differential susceptibility. *Cancer Epidem. Biomar.*, **10**, 581-588.
- Wilkinson, A. D. **1997**. Compendium of Chemical Terminology. *IUPAC. Blackwell Scientific Publications, Oxford*.
- Wolery, T. J.; Jackson, K. J. , Bourcier WL, Bruton CJ, Viani BE, Knauss KG, Delany JM. **1990**. Current status of the EQ3/6 software package for geochemical modeling. In: Melchior DC Bassett RK (eds). *Chem. Model. Aqueous Syst. II*. Am Chem Soc Symp Ser. **416**, 15. 104–116.
- Wong, K. P.; Foster, J. F. **1969**. The Microheterogeneity of Plasma Albumin VI. Membrane Equilibrium Salting-Out as a Method of Demonstrating Microheterogeneity of Proteins *Biochemistry*, **8**, 4104, 4096.

- Xie W-H., Shiu W-Y., Mackay D. **1997**. A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater. *Mar. Environ. Res.*, **44**, 429-444.
- Yurteri, C.; Ryan, D.F.; Callow, J.J.; Gurol, M.D. **1987**. The effect of chemical composition of water on Henry's Law Constants. *J. Water. Port C-Asce.*, **59**, 950-956.
- Vadas G. G., MacIntyre W. C. and Burris D. R. **1991** Aqueous solubility of liquid hydrocarbon mixtures containing dissolved solid components. *Environ. Toxicol. Chem.*, **10**, 633-639.
- Viamajala S., Peyton B.M., Richards L.A., Petersen J.N. **2007**. Solubilization, solution equilibria and biodegradation of PAH's under thermophilic conditions. *Chemosphere*, **66**,(6):1094-1106.
- Zhang, X.; Gobas, F.A.P.C. **1995**. A thermodynamic analysis of the relationships between molecular size, hydrophobicity, aqueous solubility and octanol-water partitioning of organic chemicals. *Chemosphere*, **31**, 3501-3521.
- Zhang Y., Tao S. **2009**. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmos. Environ.*, **43**, 812-819.

Trabajos de divulgación generados con resultados de esta Tesis

DI.1. Publicación Internacional

El artículo ya ha sido aceptado para su publicación en la revista *The Journal of Chemical Thermodynamics* y será citado en línea de acuerdo con la siguiente referencia **42 (11) 1386-1392 (2010)**.

El cual se muestra a continuación.

DI.2. Trabajos presentados en Congresos

Israel Arias, Joel Reza y Arturo Trejo. Estudio de la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio, como función de la temperatura. *VII Simposium Internacional de la ESIQIE*, "Ing. Estanislao Ramírez Ruiz", del IPN. México D.F., 21 de Mayo de **2008**.

Israel Arias, Joel Reza y Arturo Trejo. Estudio de la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio, como función de la temperatura. *XXIII Congreso Nacional de Termodinámica*. Sociedad Mexicana de Termodinámica-Tecnológico de Estudios Superiores Ecatepec (TESE), Estado de México, 11 de Septiembre de **2008**.

Israel Arias, Joel Reza y Arturo Trejo. Efecto de la temperatura y de la salinidad sobre los parámetros de Sechenov para antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio. *XXIV Congreso Nacional de Termodinámica*. Sociedad Mexicana de Termodinámica-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Pue., 7 al 11 de septiembre de **2009**.

Israel Arias, Joel Reza y Arturo Trejo. Cambio de la energía de Gibbs y de la entalpía asociada a la transferencia de antraceno desde agua pura hasta disoluciones acuosas de cloruro de sodio. Trabajo aceptado para presentarse en el *XXV Congreso Nacional de Termodinámica*. Sociedad Mexicana de Termodinámica-ESIQIE del IPN. México D.F. 20 al 24 de Septiembre de **2010**.

A3.3 Trabajos publicados en extenso en Memorias de Congresos

Israel Arias, Joel Reza y Arturo Trejo. Estudio de la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio, como función de la temperatura. Memorias del VII Simposium Internacional de la ESIQIE, "Ing. Estanislao Ramírez Ruiz", del IPN. Disco electrónico, pp. 384

Israel Arias, Joel Reza y Arturo Trejo. Estudio de la solubilidad de antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio, como función de la temperatura. *Memorias del XXIII Congreso Nacional de Termodinámica.* Sociedad Mexicana de Termodinámica. Ecatepec, Estado de México. **2008.** pp. 311-319. ISBN: 978-607-7593-01-0.

Israel Arias, Joel Reza y Arturo Trejo. Efecto de la temperatura y de la salinidad sobre los parámetros de Sechenov para antraceno en disoluciones acuosas de cloruro de sodio. *Memorias del XXIV Congreso Nacional de Termodinámica.* Sociedad Mexicana de Termodinámica. México, D. F. **2009.** pp. 104-113. ISBN: 978-607-7593-02-7.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Temperature and sodium chloride effects on the solubility of anthracene in water

Israel Arias-González, Joel Reza *, Arturo Trejo **

Instituto Mexicano del Petróleo, Dirección de Investigación y Posgrado, Programa de Ingeniería Molecular, Área de Investigación en Termofísica, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, 07730, México D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 February 2010
Received in revised form 28 May 2010
Accepted 14 June 2010
Available online 19 June 2010

This paper is dedicated to Professor Fernando del Río (Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México) to commemorate his 70th birthday

Keywords:

Anthracene
Solubility
Sodium chloride
Solubility-temperature dependence
Sechenov parameter
Transfer thermodynamic properties

ABSTRACT

The solubility of anthracene was measured in pure water and in sodium chloride aqueous solution (salt concentration, $m/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.1006, 0.5056, \text{ and } 0.6082$) at temperatures between (278 and 333) K. Solubility of anthracene in pure water agrees fairly well with values reported in earlier similar studies. Solubility of anthracene in sodium chloride aqueous solutions ranged from ($6 \cdot 10^{-8}$ to $143 \cdot 10^{-8}$) $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Sodium chloride had a salting-out effect on the solubility of anthracene. The salting-out coefficients did not vary significantly with temperature over the range studied. The average salting-out coefficient for anthracene was $0.256 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

The standard molar Gibbs free energies, $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$, enthalpies, $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$, and entropies, $\Delta_{\text{tr}}S^\circ$, for the transfer of anthracene from pure water to sodium chloride aqueous solutions were also estimated. Most of the estimated $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ values were positive [(20 to 1230) $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]. The analysis of the thermodynamic parameters shows that the transfer of anthracene from pure water to sodium chloride aqueous solution is thermodynamically unfavorable, and that this unfavorable condition is caused by a decrease in entropy.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a class of organic compounds consisting of hydrogen and carbon arranged in the form of two or more fused benzene rings. They are primarily formed by incomplete combustion of organic matter during several industrial and natural processes [1].

PAHs are widely distributed in the environment and have been detected in sediments, soils, air, surface waters, animal and plant tissues, and food [2–11]. It is estimated that during 2004, the total global atmospheric emission of the 16 PAHs listed by the US EPA as priority pollutants, was 520 giga grams [1]. Since many PAHs have been identified as carcinogens or mutagens [12–16] there is an increasing concern regarding their environmental fate, their measurement, and their ultimate control [17].

From a global standpoint the largest emissions of PAHs are into the atmosphere [15]. Once in atmosphere PAHs can be adsorbed on to airborne particles and disperse regionally and intercontinentally through long-range atmospheric transport [1]. Airborne PAHs eventually enter surface waters due to precipitation of particles or to diffusion processes [15].

In order to develop accurate models that estimate the transfer and transformation of PAHs into marine systems, the solubility of these compounds under various temperature and salinity conditions needs to be known. The water solubility is a fundamental parameter in controlling both the extent to which aquatic biota are exposed to organic pollutant compounds and the potential distribution of these compounds throughout the hydrologic system [18–20]. Water solubilities are also parameters of thermodynamic interest to gain information on the nature of the highly non-ideal (water + hydrocarbon) systems [21,22].

The change in solubility of a nonelectrolyte in an aqueous solution, which results from the addition of an electrolyte, is known as the salting effect [23]. There can either be a decrease or an increase in solubility of the nonelectrolyte with increasing concentrations of added electrolyte. These phenomena are known as salting-out and salting-in, respectively [24,25–27]. Salting effect can depend on temperature [28,29]. Depending on the kinds of electrolyte and nonelectrolyte in the aqueous system, the salting effect could vary slightly [30–34] or significantly [27,29,35] with temperature.

Following our previous studies related to the solubility of PAHs in aqueous systems [36,37] in this work, we report results related to the effect of sodium chloride, NaCl, and temperature on the solubility of anthracene in aqueous solution. Solubility results were used to calculate properties such as standard molar Gibbs free energies, $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$, enthalpies, $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$, and entropies, $\Delta_{\text{tr}}S^\circ$, of transfer

* Corresponding author. Tel.: +52 55 9175 8376.

** Corresponding author. Tel.: +52 55 9175 8376.

E-mail addresses: jreza@imp.mx (J. Reza), atrejo@imp.mx (A. Trejo).

of anthracene from pure water to sodium chloride aqueous solution. The Sechenov parameters were also estimated.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The source, the mole fraction purity x , and the relative molar mass M of the chemicals were as follows: anthracene (Chem Service, West Chester, PA; $x = 0.99$; $M = 178.2292$), methanol (J.T. Baker, Xalostoc, Mexico; HPLC grade, $x = 0.999$; $M = 32.0419$), sodium chloride (J.T. Baker, Xalostoc, México; $x = 0.99$; $M = 58.4425$), acetonitrile (Caledon Lab., Georgetown, ON, Canada; HPLC grade, $x = 0.998$; $M = 41.0520$), methylene chloride (Fermont, Monterrey, México; HPLC grade, $x = 0.999$; $M = 84.9320$). All these reagents were used without further purification. Water (electrical resistivity = $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$; $M = 18.0153$) was purified by a Nanopure deionizer (Barnstead Thermolyne, Dubuque, IA). 100/120 mesh Chromosorb W-HP, was provided by Chromatography Research Supplies (Louisville, KY). Before use, Chromosorb W-HP was washed by Soxhlet extraction with acetonitrile and methanol. After washing, the solid support was dried overnight at 120°C and stored in a desiccator until used.

2.2. Method

The solubility of anthracene in aqueous solution was determined by the dynamic coupled column liquid chromatographic (DCCLC) technique developed by May *et al.* [38,39]. The experimental setup and method have been well described [36].

Saturated solutions of anthracene were generated by pumping the studied aqueous solution through a stainless steel generator column ($25 \text{ cm} \times 4.2 \text{ mm i.d.}$) packed with 100/120 mesh Chromosorb W-HP, coated with anthracene (0.4 g of PAH/100 g of solid support).

Before any measurement was taken, 1100 cm^3 of the studied aqueous solution was pumped through the generator column to equilibrate it. After equilibration a known amount of the aqueous phase was passed through the generator column and the dissolved anthracene was extracted using a stainless steel ($2.0 \text{ cm} \times 4.2 \text{ mm i.d.}$) extraction column packed with a $5\text{-}\mu\text{m}$ C18 bonded stationary phase (Spherisorb ODS-2; Waters Associates, Milford, MA). The eluted aqueous sample was collected and carefully weighted.

Desorption of anthracene from the extraction column was carried out by a 0.7572:0.2428 (mass fraction) (acetonitrile + water) mixture. This mixture was also used during the chromatographic analysis step.

When anthracene was extracted from a NaCl aqueous solutions it was necessary, previous to the desorption step, to eliminate the NaCl present in the extraction column, otherwise, the fritted disks at the ends of the column got blocked. Elimination of NaCl was carried out by passing 0.5 cm^3 of pure water (flow rate = $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) through the extraction column.

Analysis of anthracene was performed by reverse-phase liquid chromatography with fluorescence ($\lambda_{\text{EX}} = 402 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{EM}} = 380 \text{ nm}$) and ultraviolet (235 nm) detection. The wavelengths used in the analyses do not correspond to any maximum in the fluorescence or UV spectra of anthracene [40,41]; however, the attained sensitivity was appropriate for quantifying the PAH. A $12.5 \text{ cm} \times 4.6 \text{ mm i.d.}$ analytical column, packed with a $5\text{-}\mu\text{m}$ polymeric bonded phase (EnviroSep™-PP; Phenomenex, Torrance, CA), was used in all the chromatographic analyses.

The molality of the studied sodium chloride aqueous solutions was $m/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = (0.1006 \pm 0.0002)$, (0.5056 ± 0.0009) , and (0.6082 ± 0.0011) .

Temperature determinations were carried out with a standard platinum resistance thermometer calibrated to the ITS-90 [42]. The uncertainty in the temperature measurements was 0.01 K.

Quantification of anthracene in the saturated aqueous solutions was carried out through an unweighted 7 point calibration. Only fresh solutions were used during the calibration process.

To reduce the uncertainty during the quantification of anthracene the calibration curve was constructed in a narrow concentration interval ($3.1 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ to $12.7 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). In addition, the mass of the collected aqueous sample, at the studied temperatures, was varied in such a way that the size of the chromatographic signal used to quantify the anthracene was always located in a point close to the centroid of the regression line [43]. The mass of the collected aqueous samples varied from 0.6625 g to 16.1744 g.

The uncertainty during the quantification of anthracene was estimated using standard statistical techniques [36,43]. The uncertainty related to other steps of the experimental procedure was also determined and appropriately considered during the calculation of the uncertainty of the solubility values [44].

2.3. Accuracy of experimental determinations

The solubility of anthracene in water has been determined by several authors. Experimental determinations include studies at room temperature and atmospheric pressure [18,45–60], at moderated temperature and atmospheric pressure [31,39,61–65], and at high temperature or high pressure [66–70].

To evaluate the accuracy of experimental values determined in this work these values were compared with other experimental data previously reported.

The solubility of anthracene in water determined in this work is presented in table 1. The reported values are averages of typically three to five independent determinations. Uncertainty in the experimental values ranged from 1.4% to 2.5%. Values reported in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ were calculated considering the density of the studied aqueous solution. Densities of NaCl aqueous solutions as a function of temperature and salt concentration were estimated through the method reported by Laliberté and Cooper [71]. The effect of the small amount of dissolved anthracene in the NaCl aqueous solutions was not considered during the density estimations.

Figure 1 presents a comparison between the solubility data determined in this work and other solubility values previously reported. As observed, despite the large number of solubility values reported, most of them are only in partial agreement. This discrepancy is mainly due to several factors that can adversely affect both the accuracy and the precision of the experimental determinations [38,39]. It has been established that the DCCLC technique circumvents many of these factors [39,64]. Hence, only those values determined with this technique [21,31,36,39,61,64,65] were used

TABLE 1
Solubility of anthracene in water as a function of temperature.

T/K	$S_{i,0} \cdot 10^8 / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$S_{i,0} \cdot 10^8 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$S_{i,0} \cdot 10^9 / x$
278.11	7.32 ± 0.18	7.32 ± 0.18	1.318 ± 0.032
288.13	13.22 ± 0.22	13.21 ± 0.22	2.381 ± 0.039
293.38	18.48 ± 0.31	18.44 ± 0.31	3.329 ± 0.056
298.24	25.05 ± 0.37	24.98 ± 0.36	4.513 ± 0.066
303.14	34.10 ± 0.49	33.95 ± 0.49	6.143 ± 0.089
308.25	48.03 ± 0.67	47.74 ± 0.67	8.65 ± 0.12
313.35	64.6 ± 1.0	64.1 ± 1.0	11.63 ± 0.18
318.26	86.5 ± 1.6	85.6 ± 1.5	15.58 ± 0.28
323.19	115.2 ± 2.8	113.9 ± 2.7	20.76 ± 0.50
333.34	217.9 ± 4.3	214.2 ± 4.2	39.25 ± 0.77

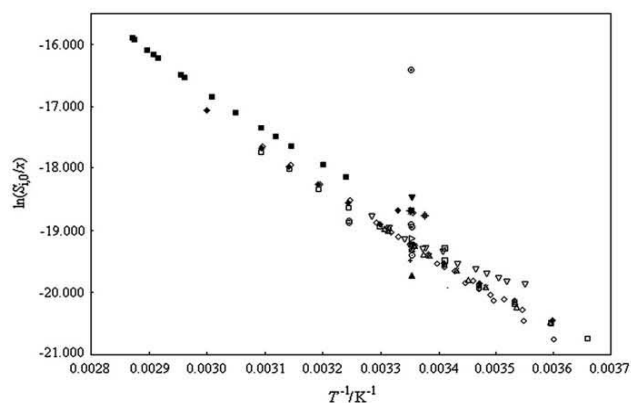


FIGURE 1. Solubility of anthracene in water as a function of temperature: \blacklozenge This work; \square Dohányosová *et al.* [61]; \diamond Reza *et al.* [36]; \triangle May *et al.* [21]; \circ Whitehouse [31]; \times May *et al.* [39]; ∇ Schwarz [62]; \blacktriangle Sanemasa *et al.* [54]; \bullet Davis *et al.* [45]; \oplus Miller *et al.* [50]; \blacksquare Wuauchope and Getzen [63]; \blacklozenge Miller *et al.* [67]; \star Haines and Sandler [59]; \oplus Klevens, [46]; \blacktriangledown de Maagd *et al.* [60]; \ast Mackay and Shiu, [48]; \odot Vadas *et al.* [57]; \ominus Perez-Tejeda *et al.* [55]; \blackstar Akiyoshi *et al.* [51]; \blacktriangleright Etzweiler *et al.* [58]; $+$ Billington *et al.* [52]; \blacktriangleleft Wasik *et al.* [18]; \odot Tsonopoulos and Prausnitz [47]; \oplus Pinal *et al.* [56]; \boxtimes Kishi and Hashimoto [53]; \square Hashimoto *et al.* [49]; \oplus Blyshak *et al.* [64]; \odot Velapoldi *et al.* [65].

for quantitative comparison. To carry out the comparison experimental values reported in the literature were fitted to the expression:

$$\ln(S_{i,0}/x) = A + B/(T/T_0) + C \ln(T/T_0), \quad (1)$$

at the scaling temperature $T_0 = 298.15$ K [61].

The parameters obtained in the fitting of the literature data [21,31,36,39,61,64,65] were used to estimate solubility values at the specific temperatures presented in table 1. Fractional deviation between experimental results obtained in this work ($S_{i,0}$) and solubility values estimated from the fitting of literature data ($S_{i,0Lit}$) was calculated as $10^2 \cdot (S_{i,0} - S_{i,0Lit})/S_{i,0Lit}$. The average fractional deviation between the values from this work and those estimated from the fitting of the data reported by May *et al.* [21,39], Velapoldi *et al.* [65], Reza *et al.* [36], Dohányosová *et al.* [61], Whitehouse [31], and Blyshak *et al.* [64], were 0 (3 data points), 0 (3 data points), 1.83 (3 data points), 0.0090 (7 data points), 1.19 (8 data points), 11.62 (4 data points), and 11.21 (3 data points), respectively. This comparison was carried out only within the specific temperature range studied by the several authors.

The solubility of anthracene in water determined in this work shows a good agreement with the values estimated from the fitting of experimental data by May *et al.* [21,39], Velapoldi *et al.* [65], Reza *et al.* [36], and Dohányosová *et al.* [61]. Even though the agreement with the values derived from the fitting of the data by Whitehouse [31], and Blyshak *et al.* [64], is somewhat worse we considered that both the setup and the experimental procedure used in this work were appropriate to determine water solubility values with an adequate accuracy.

2.3.1. Thermodynamic parameters associated to the solution process of anthracene

To additionally verify the accuracy of the experimental results, the thermodynamic parameters ($\Delta_{sol}H^\infty$, $\Delta_{sol}G^\infty$, and $\Delta_{sol}S^\infty$) associated to the process of solution of solid anthracene to an infinitely dilute aqueous solution were also estimated. The estimation was carried using equations (2) to (4) [61]:

$$\begin{aligned} \Delta_{sol}H^\infty/R &= (T/K)^2 [\partial \ln(S_{i,0}/x) / \partial (T/K)] \\ &= -(T/K)[(B/(T/T_0)) - C], \end{aligned} \quad (2)$$

TABLE 2

Parameters in equation (1) used to fit experimental solubility results determined in this work.

C_s^a / (mol · kg ⁻¹)	A	B	C	s^b
0	-34.190 ± 0.917	14.974 ± 0.914	33.553 ± 0.850	0.016
0.1006	-34.184 ± 0.036	14.922 ± 0.039	32.897 ± 0.076	0.017
0.5056	-45.54 ± 7.80	26.05 ± 7.80	43.47 ± 7.62	0.038
0.6082	-52.15 ± 2.64	32.61 ± 2.63	49.49 ± 2.65	0.034

^a Concentration of sodium chloride in the aqueous solution.

^b Standard deviation of the fit.

TABLE 3

Thermodynamic parameters characterizing the dissolution of solid anthracene at infinite dilution in pure water, at 298.15 K.

$\Delta_{sol}G^\infty$ / (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta_{sol}H^\infty$ / (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta_{sol}S^\infty$ / (kJ · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	Reference
47.6 ± 3.2	46.1 ± 3.1	-0.005 ± 0.010	This work
47.725 ± 0.020	47.725 ± 0.020	-0.0085 ± 0.0009	Dohányosová <i>et al.</i> [61]
48 ± 23	48 ± 23	0.002 ± 0.079	Reza <i>et al.</i> [36]
47.20 ± 0.44	47.20 ± 0.44	-0.0016 ± 0.0014	May <i>et al.</i> [21]

$$\begin{aligned} \Delta_{sol}G^\infty/R &= -(T/K) \ln(S_{i,0}/x) \\ &= -(T/K)[A + (B/(T/T_0)) + C \ln(T/T_0)], \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{sol}S^\infty/R &= [(\Delta_{sol}H^\infty - \Delta_{sol}G^\infty)/(R(T/K))] \\ &= A + (C \ln(T/T_0)) + C. \end{aligned} \quad (4)$$

The parameters, obtained in the fitting of the results presented in table 1, to equation (1), are given in table 2. The fitting was carried out taking into account the uncertainty of the experimental solubility results (weighted least squares; [43]). Uncertainty in the fitted parameters was determined by the jackknife procedure [72].

The thermodynamic parameters associated to the solution process of solid anthracene to its infinitely dilute aqueous solution, at 298.15 K, are presented in table 3. The corresponding parameters reported by Dohányosová *et al.* [61] as well as the parameters estimated from experimental solubility data previously reported [21,36] are also included.

As observed in table 3, within their uncertainty, the thermodynamic parameters estimated from the solubility results show a good agreement with the corresponding literature parameters. This agreement was considered as an additional evidence that both the setup and the experimental procedure were appropriate to determine water solubility values with an adequate accuracy.

3. Results and discussion

3.1. Solubility of anthracene in sodium chloride aqueous solutions

The solubility of anthracene in sodium chloride aqueous solutions, as a function of temperature, is presented in table 4. Solubility values are averages of typically three to four independent determinations. Uncertainty of results presented in table 4 ranges from 1.0% to 4.5%, with an average value of 2.4%.

Figure 2 shows the variation of the solubility of anthracene in the studied NaCl aqueous solutions as a function of temperature. In this figure are also included values for the solubility of anthracene in a 0.5 molar (M) NaCl aqueous solution reported by Schwarz [62].

As observed in tables 1 and 4 and in figure 2, the solubility of anthracene in the aqueous systems decreases as the molality of the salt increases. This decrease is more evident when comparing the anthracene solubility in both pure water and 0.6 m NaCl aqueous solution. However, in some cases the solubility reduction is not so evident. For example (within the uncertainty of experimental results) the solubility of anthracene in both NaCl 0.5 m and NaCl 0.6 m is essentially the same (with the exception of the solubility values determined at 298 K, 303 K, and 308 K). Similarly, the anthracene solubility in both pure water and NaCl 0.1 m is basically equal in the temperature range from (278 to 293) K. This behavior is similar to that

TABLE 4
Solubility of anthracene in sodium chloride aqueous solutions as a function of temperature.

NaCl 0.1006 m		NaCl 0.5056 m		NaCl 0.6082 m	
T/K	$S_f \cdot 10^8 / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	T/K	$S_f \cdot 10^8 / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	T/K	$S_f \cdot 10^8 / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$
278.12	7.23 ± 0.29	278.13	6.11 ± 0.12	278.10	6.09 ± 0.12
283.09	9.26 ± 0.26	283.04	7.73 ± 0.16	283.08	7.71 ± 0.15
288.18	13.05 ± 0.30	288.13	10.35 ± 0.28	288.17	9.86 ± 0.26
293.33	17.79 ± 0.46	293.35	13.47 ± 0.27	293.35	12.88 ± 0.48
298.20	24.06 ± 0.38	298.21	18.41 ± 0.27	298.20	17.35 ± 0.25
303.15	32.41 ± 0.49	303.16	24.92 ± 0.40	303.14	23.92 ± 0.41
308.31	43.1 ± 1.3	308.17	34.8 ± 1.1	308.28	31.99 ± 0.51
313.34	59.0 ± 1.3	313.34	48.06 ± 0.92	313.34	43.77 ± 0.88
318.26	80.1 ± 1.8	318.31	63.6 ± 1.3	318.26	59.7 ± 1.2
323.23	104.8 ± 3.5	323.22	82.4 ± 2.4	323.23	76.50 ± 0.80
328.35	143.5 ± 4.4	328.37	107.5 ± 3.0	328.35	99.7 ± 3.1
		333.32	144.5 ± 5.4	333.30	138.4 ± 6.3

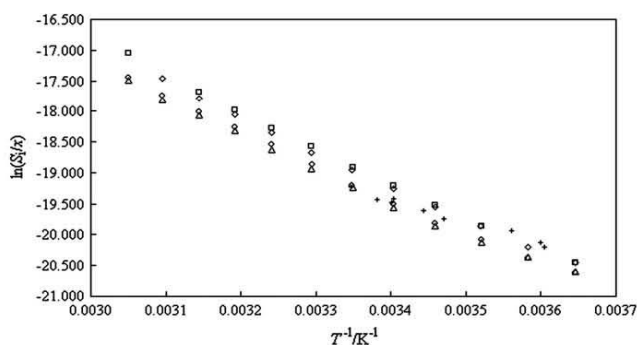


FIGURE 2. Solubility of anthracene in aqueous solutions of sodium chloride (NaCl), as a function of temperature and salt concentration: (□) Pure water; (○) NaCl 0.1006 m; (△) NaCl 0.5056 m; (△) NaCl 0.6082 m; (+) NaCl 0.5 M, Schwarz [62].

observed by Whitehouse [31] who found that little or no significant difference exists in the solubility of several PAHs between distilled water and 0.4 mass percent seawater or between 3.3 mass percent and 3.6 mass percent seawater. This indicates that fairly large changes in salinity are required to cause significant changes in the solubility of PAHs [31]. Thus, concern about salinity effects upon PAHs solubility should be focused at interfaces where large changes in salinity occur (for example, interfaces where terrestrial runoff meets the marine environment, marine oil spills, offshore production platforms, urban sewage disposal sites, etc. [31]).

Unlike salinity, small decreases in temperature provoke significant decreases in the anthracene solubility. For example, results in tables 1 and 4 indicate that a 5 K decrease in temperature provokes the same reduction in the solubility of anthracene in (pure) water as a change in the salt concentration from 0 to NaCl 0.6 m. A similar behavior has also been observed for the solubility of other PAHs in seawater [31]. Thus, the solubility in aqueous system of compounds such as anthracene is more sensitive to small changes in temperature than to small changes in salinity.

3.2. Sechenov parameters

The influence of an electrolyte on the aqueous solubility of a nonelectrolyte can be expressed by the equation commonly known as the empirical Sechenov equation [26].

$$\lg(S_{i0}/S_i) = k_S C_S, \quad (5)$$

where S_{i0} and S_i are the solubilities of the nonelectrolyte in water and in the aqueous electrolyte solution, respectively; C_S is the concentration of the electrolyte in the aqueous solution; and k_S is the Sechenov or salting parameter. The Sechenov equation is usually suitable for nonelectrolytes that have a small solubility in water and it is not valid for partially miscible systems in which the nonelectrolyte and water have high mutual solubility [73].

The units used to express the electrolyte and nonelectrolyte concentrations affect the numerical value of k_S . It is not possible to say with certainty which of the modes of expressing the salting parameter is the best; however, it is important to consider that there are small, but significant, differences in the numerical values of the salting parameter depending on what units of electrolyte and nonelectrolyte concentration are used [74].

Salting parameters at infinite dilution were determined [27,35] from the slope of the $\lg(S_{i0}/S_i)$ vs. $C_S/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ plot, obtained at each studied temperature. Both S_{i0} and S_i were expressed in $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. A linear fit was obtained at all considered temperatures (correlation coefficients ranged from 0.988 to 0.999). Uncertainty in k_S was estimated as $\pm t_{(n-2)} s_b$, where s_b is the standard deviation of the slope and $t_{(n-2)}$ represents the value of the t of Student with $(n-2)$ degrees of freedom and a confidence level of 95%.

Table 5 shows a comparison between Sechenov parameters at 298 K, determined in this work, and other values previously reported [55,62,75–78].

As observed in table 5, the Sechenov parameter, at around 298 K, estimated in this work agrees with the values reported by Perez-Tejeda *et al.* [55], May *et al.* [75], and Hefter *et al.* [78]. The reported value also compares well with the value reported by Whitehouse [77], even though this value was estimated from solubility data of anthracene in seawater. On the other hand, the k_S value determined in this work is significantly lower than that reported by Schwarz [62]. However, the value by Schwarz [62] is significantly higher than the rest of the k_S values presented in table 5. The value by Hashimoto *et al.* [76] was estimated at a different temperature and from solubility data of anthracene in seawater; thus, it was included in table 5 only for qualitative comparison.

The Sechenov parameters for anthracene in NaCl aqueous solution, as a function of temperature, are reported in table 6.

Even though it was intended to carry out the solubility determinations (in both pure water and NaCl aqueous solutions) at equal intervals of 5 K, the real temperatures at which solubilities were determined, were slightly different. These small differences were neglected during the calculation of the Sechenov parameters. Temperature values reported in table 6 represent the average of the four temperature values used for estimating the k_S parameters (tables 1 and 4).

The solubility of anthracene in sodium chloride aqueous solutions (table 4) was also fitted to equation (1). The fitting was carried out taking into account the uncertainty of the experimental solubility results (weighted least squares). Uncertainty in the fitted parameters was determined by the jackknife procedure [72]. The parameters obtained during the fitting of experimental solubility results are presented in table 2. These parameters were used to estimate water solubility data at equal tem-

TABLE 5
Sechenov parameter, at around 298.15 K, for the salting-out of anthracene in NaCl aqueous solution.

T/K	$k_S/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$k_S/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	Reference
298.21	0.270 ± 0.042	0.274 ± 0.043	This work
298.2	0.306 ± 0.010		Perez-Tejeda <i>et al.</i> [55]
298.15		0.238 ± 0.004	May <i>et al.</i> [75], Hefter <i>et al.</i> [78]
298.2		0.44 ± 0.03	Schwarz [62]
298.45		0.270 ^a ± 0.120	Whitehouse [77]
293.15		0.326 ^a	Hashimoto <i>et al.</i> [76]

^a Values estimated from solubility data of anthracene in seawater.

TABLE 6
Sechenov parameters for the salting-out of anthracene in NaCl aqueous solution as a function of temperature.

T^a/K	$k_S/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	r^b
278.12	0.146 ± 0.070	0.9879
283.07 ^c	0.174 ± 0.071	0.9910
288.15	0.221 ± 0.071	0.9946
293.35	0.270 ± 0.057	0.9976
298.21	0.270 ± 0.042	0.9987
303.15	0.262 ± 0.043	0.9986
308.25	0.272 ± 0.091	0.9940
313.34	0.260 ± 0.082	0.9947
318.27	0.259 ± 0.031	0.9992
323.22	0.282 ± 0.056	0.9980
328.36 ^d	0.330 ± 0.063	0.9981
333.32 ^d	0.33 ± 0.32	0.9974

^a Average of the temperature values presented in tables 1 and 4.

^b Correlation coefficient of the regression line obtained during the fitting of the $\lg(S_{i0}/S_i)$ vs. $C_S/\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ data.

^c S_{i0} values used for estimating k_S at these temperatures were calculated from equation (1) and parameters reported in table 2.

^d Sechenov parameter at this temperature was estimated from solubility data of anthracene in pure water and in aqueous NaCl 0.5 m and 0.6 m.

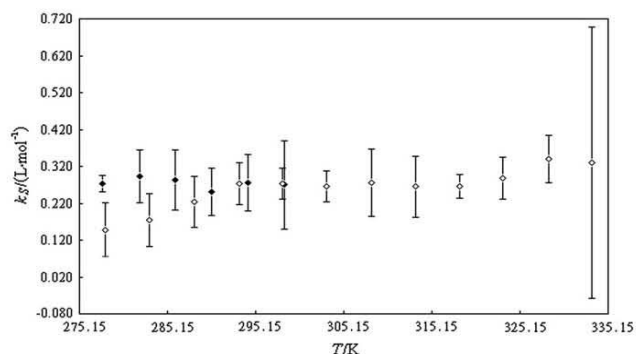


FIGURE 3. Sechenov parameters for the salting-out of anthracene in both (\circ) sodium chloride aqueous solution (this work) and (\blacklozenge) seawater (Whitehouse [77]).

perature values within each considered interval. However, when these data were used for estimating the Sechenov parameters the obtained uncertainty was higher than that reported in table 6.

Solubility of anthracene in water at 283.07 K and 328.36 K, as well as solubility in NaCl 0.1 m, at 333.32 K, were not experimentally determined. Thus, $S_{T,0}$ values used for estimating the Sechenov parameters at 283.07 K and 328.36 K were calculated from the fitting of results in table 1 to equation (1). On the other hand, Sechenov parameter at 333.32 K was estimated only from the solubility values in pure water, in NaCl 0.5 m, and in NaCl 0.6 m. The reduction in the number of solubility values used for calculating k_s at 333.32 K produced a notable increase in the uncertainty of the corresponding Sechenov parameter.

Figure 3 presents the variation of the Sechenov parameters, as a function of temperature, for the salting-out of anthracene in NaCl aqueous solution. For comparison, the Sechenov parameters for the salting-out of anthracene in seawater reported by Whitehouse [77] are also included. Results in figure 3 are given in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-3}$ because the salting parameters reported by Whitehouse [77] are expressed in these units.

As observed in figure 3, within the uncertainty of the presented results, the Sechenov parameters for the salting-out of anthracene in NaCl aqueous solution are essentially constant along the studied temperature range. This behavior is sim-

TABLE 7

Standard molar Gibbs free energy of transfer, $\Delta_{tr}G^\circ$, enthalpy of transfer, $\Delta_{tr}H^\circ$, and entropy of transfer, $\Delta_{tr}S^\circ$, of anthracene from pure water to sodium chloride aqueous solutions.

T/K		Concentration of the NaCl aqueous solution		
		0.1006 mol \cdot kg $^{-1}$	0.5056 mol \cdot kg $^{-1}$	0.6082 mol \cdot kg $^{-1}$
278.12	$\Delta_{tr}G^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	20 \pm 110	370 \pm 74	368 \pm 74
	$\Delta_{tr}H^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1200 \pm 3000	-2500 \pm 310	-5260 \pm 150
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1220 \pm 3002	2870 \pm 319	5628 \pm 167
	$\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-4 \pm 11	-10.3 \pm 1.1	-20.24 \pm 0.60
283.07	$\Delta_{tr}G^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	102 \pm 76	489 \pm 61	485 \pm 60
	$\Delta_{tr}H^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1300 \pm 3100	-2480 \pm 310	-4960 \pm 140
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1402 \pm 3101	2969 \pm 316	5445 \pm 152
	$\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-5 \pm 11	-10.5 \pm 1.1	-19.24 \pm 0.54
288.15	$\Delta_{tr}G^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	20 \pm 68	538 \pm 77	644 \pm 75
	$\Delta_{tr}H^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1300 \pm 3300	-2450 \pm 300	-4620 \pm 130
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1320 \pm 3001	2988 \pm 310	5264 \pm 150
	$\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-5 \pm 11	-10.4 \pm 1.1	-18.27 \pm 0.52
293.35	$\Delta_{tr}G^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	83 \pm 75	722 \pm 64	822 \pm 99
	$\Delta_{tr}H^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1300 \pm 3400	-2410 \pm 300	-4240 \pm 120
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1383 \pm 3401	3132 \pm 307	5062 \pm 156
	$\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-5 \pm 12	-10.7 \pm 1.0	-17.30 \pm 0.53
298.21	$\Delta_{tr}G^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	90 \pm 53	714 \pm 52	851 \pm 51
	$\Delta_{tr}H^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1400 \pm 3500	-2360 \pm 290	-3850 \pm 110
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1490 \pm 3500	3074 \pm 295	4701 \pm 121
	$\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-5 \pm 12	-10.3 \pm 1.0	-15.80 \pm 0.41
303.15	$\Delta_{tr}G^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	118 \pm 53	740 \pm 54	833 \pm 57
	$\Delta_{tr}H^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1400 \pm 3600	-2310 \pm 290	-3421 \pm 96
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1518 \pm 3600	3050 \pm 295	4254 \pm 112
	$\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-5 \pm 12	-10.1 \pm 1.0	-14.03 \pm 0.37
308.25	$\Delta_{tr}G^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	265 \pm 87	772 \pm 91	979 \pm 54
	$\Delta_{tr}H^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1500 \pm 3700	-2250 \pm 280	-2938 \pm 83
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1765 \pm 3701	3022 \pm 294	3917 \pm 99
	$\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-6 \pm 12	-9.8 \pm 1.0	-12.71 \pm 0.32
313.35	$\Delta_{tr}G^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	225 \pm 69	718 \pm 64	949 \pm 66
	$\Delta_{tr}H^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1600 \pm 3800	-2180 \pm 270	-2421 \pm 68
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1825 \pm 3801	2898 \pm 277	3370 \pm 95
	$\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-6 \pm 12	-9.25 \pm 0.89	-10.75 \pm 0.30
318.27	$\Delta_{tr}G^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	192 \pm 77	760 \pm 74	916 \pm 73
	$\Delta_{tr}H^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1600 \pm 4000	-2100 \pm 260	-1884 \pm 53
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1792 \pm 4001	2860 \pm 270	2800 \pm 90
	$\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-6 \pm 13	-8.99 \pm 0.85	-8.80 \pm 0.28
323.22	$\Delta_{tr}G^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	240 \pm 110	850 \pm 100	1036 \pm 71
	$\Delta_{tr}H^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1600 \pm 4100	-2020 \pm 250	-1306 \pm 37
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1840 \pm 4001	2870 \pm 269	2342 \pm 80
	$\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-6 \pm 13	-8.88 \pm 0.83	-7.25 \pm 0.25
328.36	$\Delta_{tr}G^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	291 \pm 95	1036 \pm 87	1231 \pm 95
	$\Delta_{tr}H^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1700 \pm 4200	-1920 \pm 240	-666 \pm 19
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1991 \pm 4201	2956 \pm 255	1897 \pm 97
	$\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-6 \pm 13	-9.00 \pm 0.78	-5.78 \pm 0.30
333.32	$\Delta_{tr}G^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$		1080 \pm 120	1200 \pm 140
	$\Delta_{tr}H^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$		-1820 \pm 230	-2.193 \pm 0.062
	$-T\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$		2900 \pm 310	-1202 \pm 140
	$\Delta_{tr}S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$		-8.70 \pm 0.78	-3.61 \pm 0.42

ilar to the variation of k_s as a function of temperature observed for other PAHs dissolved in salt aqueous solutions [32,75,77]. Additionally, Sechenov parameters determined in this work are essentially equal to the Sechenov parameters of anthracene in seawater reported by Whitehouse [77].

Hasimoto et al. [76] found that the main factor affecting the seawater solubility of chemicals is the salting-out effect by the main salts in seawater, while dissolved organic matter does not seem to have a major influence on solubility. Thus, NaCl aqueous solutions with salinities equivalent to seawater could be used as a surrogate for seawater during the study of the solubility behavior of chemicals of very low solubilities. Results presented in figure 3 seem to confirm this observation.

3.3. Thermodynamic parameters of transfer

The standard molar Gibbs free energy for the transfer of anthracene, at constant pressure and temperature, from pure water to aqueous solution of sodium chloride, $\Delta_{tr}G^\circ$, was estimated from the following equation [33,34]:

$$\Delta_{tr}G^\circ/R = (\Delta_{tr}H^\circ - T\Delta_{tr}S^\circ)/R = (T/K) \cdot \ln [(S_{i,0}/x)/(S_i/x)]. \quad (6)$$

In some cases the standard molar Gibbs free energy of transfer of a nonelectrolyte molecule, from water to aqueous salt solutions of a given composition is small. These small values are the result of the approximate cancellation of the enthalpic and the entropic terms [27,35]. Thus, in order to get a deeper understanding of the salting phenomena it is important to estimate these thermodynamic parameters [79,80].

Estimation of $\Delta_{tr}H^\circ$ was done through the following equation [27,35,79,80]:

$$\Delta_{tr}H^\circ = -T^2[\partial(\Delta_{tr}G^\circ/T)/\partial T]_p. \quad (7)$$

Data were treated by regression analysis. A quadratic equation as a function of T was used. Estimation of $\Delta_{tr}S^\circ$ was carried out through the following equation:

$$\Delta_{tr}S^\circ = (\Delta_{tr}H^\circ - \Delta_{tr}G^\circ)/T. \quad (8)$$

The values of $\Delta_{tr}G^\circ$, $\Delta_{tr}H^\circ$, and $\Delta_{tr}S^\circ$ are presented in table 7. Uncertainty in the reported values was calculated taking into account the uncertainty associated to all the parameters involved in the estimation.

As observed in table 7, within their experimental uncertainty, most of the estimated $\Delta_{tr}G^\circ$ values are positive indicating that it is not thermodynamically favorable to transfer anthracene from a pure water system to a sodium chloride aqueous system. It is also observed that the $\Delta_{tr}G^\circ$ values increase as the salt concentration increases, a result that is expected when compounds are salted-out [33,34].

The thermodynamically unfavorable transfer could be caused by an endothermic process, $\Delta_{tr}H^\circ$ being positive, or by the system becoming more ordered, negative $\Delta_{tr}S^\circ$ [34]. Gold and Rodriguez [32] found that the enthalpy of solution of the HAP naphthalene into pure water was the same as the enthalpy of solution into seawater ($\Delta_{tr}H^\circ = 0$). The observed increase in the Gibbs free energy of solution of naphthalene in seawater as compared to the value in pure water was attributed to a decrease in entropy ($\Delta_{tr}S^\circ < 0$). Thus concluding that the water structure formation, promoted by the hydrocarbon was predominant over the destruction of the structure induced by the electrolytes.

As observed in table 7, at low salt concentration (0.1006 mol \cdot kg⁻¹), within their uncertainty, the $\Delta_{tr}H^\circ$ values straddle zero for all the studied temperatures, suggesting that an endothermic process is not causing the unfavorable transfer. On the other hand, at higher salt concentrations (0.5056 mol kg⁻¹ and 0.6082 mol \cdot kg⁻¹) a net exothermic process is evident for the transfer of anthracene from pure water to sodium chloride aqueous solutions. When the nonelectrolyte is dissolved in water, the structure of water is increased and the $\Delta_{tr}H^\circ$ value will be negative. In all the cases the estimated $\Delta_{tr}S^\circ$ values are negative, which suggest that an increase in order in the system causes the transfer of anthracene from pure water to sodium chloride aqueous solution to be unfavorable. During their study of the solubility of naphthalene in seawater Gold and Rodriguez [32] also attribute the increase in free energy to a decrease in entropy as the non-electrolyte moves into the salt solution. Such results could occur if the ions in solution force the water to be more organized around the nonelectrolyte [34]. A similar behavior has been described by Luning Prak and O'Sullivan [34] for the transfer of 2-nitrotoluene and 3-nitrotoluene from pure water to seawater.

4. Conclusions

The solubility of anthracene was determined in pure water and in sodium chloride aqueous solutions. The solubility of anthracene in pure water determined in this work shows a good agreement with values reported in previous studies. The addition of sodium chloride to the aqueous solution, at a given temperature, produces a reduction in the aqueous solubility of the PAH. Within the studied temperature range the salting-out coefficients did not vary significantly with temperature. The transfer of anthracene from pure water to sodium chloride aqueous solution is thermodynamically

unfavorable. A thermodynamic analysis suggests that this unfavorable condition is caused by a decrease in entropy.

Acknowledgements

This work was supported by Instituto Mexicano del Petróleo under Research Projects D.00406 and I.00432. I. Arias-González thanks the National Council for Science and Technology (CONACyT-México) for a grant as Research Assistant.

References

- [1] Y. Zhang, S. Tao, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 812–819.
- [2] U.M. Beg, B. Gevao, N. Al-Jandal, K.R. Beg, S.A. Butt, L.N. Ali, M. Al-Hussaini, *Polycyclic Aromat. Comp.* 29 (2009) 75–89.
- [3] R. Eisler, Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review, US Fish and Wildlife Service Biological Report 85 (1.11), US Fish and Wildlife Service, Ballston, VA, 1987.
- [4] EFSA, *The EFSA Journal* 724 (2008) 1–114.
- [5] D. Guzmán-Torres, A. Eiguren-Fernández, P. Cicero-Fernández, M. Maubert-Franco, A. Retama-Hernández, R. Ramos Villegas, A.H. Miguel, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 2693–2699.
- [6] L. He, J. Song, P. Peng, *Environ. Pollut.* 156 (2008) 769–774.
- [7] S. Khan, L. Aijun, S. Zhang, Q. Hu, Y.-G. Zhu, J. Hazard. Mater. 152 (2008) 506–515.
- [8] B. Maliszewska-Kordybach, B. Smreczak, A. Klimkowicz-Pawlas, H. Terelak, *Chemosphere* 73 (2008) 1284–1291.
- [9] A. Nikolou, M. Kostopoulou, A. Petsas, M. Vagi, G. Lofrano, S. Meric, *Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 653–664.
- [10] J. Wang, Y. Bi, G. Pfister, B. Henkelmann, K. Zhu, K.-W. Schramm, *Chemosphere* 75 (2009) 1112–1118.
- [11] X.W. Wang, N.N. Zhong, D.M. Hu, Z.Z. Liu, Z.H. Zhang, *Water Sci. Technol.* 59 (2009) 1043–1051.
- [12] J. Jacob, *Pure Appl. Chem.* 68 (1996) 301–308.
- [13] J. Jacob, *Polycyclic Aromat. Comp.* 28 (2008) 242–272.
- [14] L.E. Smith, M.F. Denissenko, W.P. Bennett, H. Li, S. Amin, M.-S. Tang, G.P. Pfeifer, *J. Natl. Cancer I.* 92 (2000) 803–811.
- [15] C.H. Walker, *Organic Pollutants. An Ecotoxicological Perspective*, Taylor & Francis, New York, 2001.
- [16] R.M. Whyatt, W. Jedrychowski, K. Hemminki, R.M. Santella, W.-Y. Tsai, K. Yang, F.P. Perera, *Cancer Epidem. Biomar.* 10 (2001) 581–588.
- [17] A.K. Haritash, C.P. Kaushik, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 1–15.
- [18] S.P. Wasik, M.M. Miller, Y.B. Tewari, W.E. May, W.J. Sonnefeld, H. DeVoe, W.H. Zoller, *Res. Rev.* 85 (1983) 29–42.
- [19] S.D. Ramachandran, M.J. Swezey, P.V. Hodson, M. Boudreau, S. Courtenay, K. Lee, T. King, J.A. Dixon, *Mar. Pollut. Bull.* 52 (2006) 1182–1189.
- [20] P. Shukla, M. Gopalani, D.S. Ramteke, S.R. Wate, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 79 (2007) 601–605.
- [21] W.E. May, S.P. Wasik, M.M. Miller, Y.B. Tewari, J.M. Brown-Thomas, R.N. Goldberg, *J. Chem. Eng. Data* 28 (1983) 197–200.
- [22] R.P. Schwarzenbach, P.M. Gschwend, D.M. Imboden, *Environmental Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1993.
- [23] P.K. Grover, R.L. Ryal, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1–10.
- [24] W.-H. Xie, W.-Y. Shiu, D. Mackay, *Mar. Environ. Res.* 44 (1997) 429–444.
- [25] P.M. Gross, *Chem. Rev.* 13 (1933) 91–101.
- [26] F.A. Long, W.F. McDevit, *Chem. Rev.* 51 (1952) 119–169.
- [27] I.M.S. Lampraia, S.R.J. Magalhães, S.I.M. Rodrigues, A.F.S.S. Mendonça, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 240–244.
- [28] M. Jaoui, C. Achard, M. Rogalski, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 297–303.
- [29] M.L. Brendel, S.I. Sandler, *Fluid Phase Equilib.* 165 (1999) 87–97.
- [30] D.J. Luning Prak, D.W. O'Sullivan, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 448–450.
- [31] B.G. Whitehouse, *Mar. Chem.* 14 (1984) 319–332.
- [32] G. Gold, S. Rodriguez, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 822–826.
- [33] D.J. Luning Prak, D.W. O'Sullivan, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 2446–2450.
- [34] D.J. Luning Prak, D.W. O'Sullivan, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 1231–1235.
- [35] A.F.S.S. Mendonça, S.N.R. Pereira, I.M.S. Lampraia, *J. Solution Chem.* 32 (2003) 1033–1044.
- [36] J. Reza, A. Trejo, L.E. Vera-Ávila, *Chemosphere* 47 (2002) 933–945.
- [37] J. Reza, A. Trejo, *Chemosphere* 56 (2004) 537–547.
- [38] W.E. May, The solubility behavior of some aromatic hydrocarbons in aqueous systems, Doctoral Dissertation, University of Maryland, College Park, MD, 1977.
- [39] W.E. May, S.P. Wasik, D.H. Freeman, *Anal. Chem.* 50 (1978) 175–179.
- [40] Sadtler Research Laboratories, *Fluorescence Spectra*, vol. 1 (1/250), Sadtler Research Laboratories, 1976.
- [41] L.H. Beach (Ed.), *Selected Ultraviolet Spectral Data*, Thermodynamics Research Center, Hydrocarbon Project, Texas A&M College Station, 1982.
- [42] CENAM, *Patrón Nacional de Temperatura*, Centro Nacional de Metrología, México. <http://www.cenam.mx/publicaciones/descargas/PDFfiles/cnm-pne-2.PDF>, 2010 (accessed 09.01.2010).
- [43] J.C. Miller, J.N. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, fifth ed., Pearson Prentice-Hall, Harlow, England, 2005.

- [44] ISO, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, International Standards Organization, Genève, Switzerland, 1995.
- [45] W.W. Davis, M.E. Krahl, G.H.A. Clowes, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 108–110.
- [46] H.B. Klevens, *J. Phys. Colloid Chem.* 54 (1950) 283–298.
- [47] C. Tsionopoulos, J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 10 (1971) 593–600.
- [48] D. Mackay, W.Y. Shiu, *J. Chem. Eng. Data* 22 (1977) 399–402.
- [49] Y. Hashimoto, K. Tokura, K.W.M.J. Ozaki, *Chemosphere* 11 (1982) 991–1001.
- [50] M.M. Miller, S.P. Wasik, G.L. Huang, W.Y. Shiu, D. Mackay, *Environ. Sci. Technol.* 19 (1985) 522–529.
- [51] M. Akiyoshi, T. Deguchi, I. Sanemasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60 (1987) 3935–3939.
- [52] J.W. Billington, G.-L. Huang, F. Szeto, W.Y. Shiu, D. Mackay, *Environ. Toxicol. Chem.* 7 (1988) 117–124.
- [53] H. Kishi, Y. Hashimoto, *Chemosphere* 18 (1989) 1749–1759.
- [54] I. Sanemasa, K. Ishibashi, M. Kamaru, T. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62 (1989) 2908–2912.
- [55] P. Perez-Tejeda, A. Maestre, P. Delgado-Cobos, J. Burgess, *Can. J. Chem.* 68 (1990) 243–246.
- [56] R. Pinal, P.S.C. Rao, L.S. Lee, P.V. Cline, S.H. Yalkowsky, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 639–647.
- [57] G.G. Vadas, W.C. MacIntyre, D.R. Burris, *Environ. Toxicol. Chem.* 10 (1991) 633–639.
- [58] F. Etzweiler, E. Senn, H.W.H. Schmidt, *Anal. Chem.* 67 (1995) 655–658.
- [59] R.I.S. Haines, S.I. Sandler, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 833–836.
- [60] P.G.-J. de Maagd, D.Th.E.M. ten Hulscher, H. van den Heuvel, A. Opperhuizen, D.T.H.M. Sijm, *Environ. Toxicol. Chem.* 17 (1998) 251–257.
- [61] P. Dohányosová, V. Dohnal, D. Fenclová, *Fluid Phase Equilib.* 214 (2003) 151–167.
- [62] F.P. Schwarz, *J. Chem. Eng. Data* 22 (1977) 273–277.
- [63] R.D. Wauchope, F.W. Getzen, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 38–41.
- [64] L.A. Blyshak, K.Y. Dodson, G. Patonay, I.M. Warner, W.E. May, *Anal. Chem.* 61 (1989) 955–960.
- [65] R.A. Velapoldi, P.A. White, W.E. May, K.R. Eberhardt, *Anal. Chem.* 55 (1983) 1896–1901.
- [66] G.L. Röbling, E.U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983) 882–890.
- [67] D.J. Miller, S.B. Hawthorne, A.M. Gizir, A.A. Clifford, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 1043–1047.
- [68] S. Sawamura, *J. Solution Chem.* 29 (2000) 369–375.
- [69] T.A. Andersson, K.M. Hartonen, M.-L. Riekkola, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 1177–1183.
- [70] P. Karásek, J. Planeta, M. Roth, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 616–622.
- [71] M. Laliberté, W.E. Cooper, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 1141–1151.
- [72] M.S. Caceci, *Anal. Chem.* 61 (1989) 2324–2327.
- [73] Y. Tang, Z. Li, Y. Li, *Fluid Phase Equilib.* 105 (1995) 241–258.
- [74] H.L. Clever, *J. Chem. Eng. Data* 28 (1983) 340–343.
- [75] W.E. May, S.P. Wasik, D.H. Freeman, *Anal. Chem.* 50 (1978) 997–1000.
- [76] Y. Hashimoto, K. Tokura, H. Kishi, W.M.J. Strachan, *Chemosphere* 13 (1984) 881–888.
- [77] B.G. Whitehouse, *Mar. Chem.* 17 (1985) 277–284.
- [78] G.T. Hefter, M. Kleinschmidt, D. Mackay, P.A. Meyers, H. Miyamoto, W.Y. Shiu, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 35 (2006) 785–838.
- [79] A. Noubigh, M. Abderrabba, E. Provost, *J. Chem. Thermodyn.* 39 (2007) 297–303.
- [80] A. Noubigh, M. Abderrabba, E. Provost, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 1612–1616.