

01059

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

Estudio de mecanismos de retención de alcanoles en columnas de cromatografía gaseosa con fases estacionarias constituídas por mezclas de escualano y óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO).

TESIS
Nº 01059

Trabajo de Tesis presentado por LÍlian M. Romero para optar al grado de Doctor en Ciencias Exactas.

(043.2) TESIS 01059	Universidad Nacional de La Plata Facultad de Ciencias Exactas Biblioteca 50 y 115 1° subsuelo biblioteca@exactas.unlp.edu.ar Tel 0221 422-6977/79 int. 129  DEX-57165
---------------------------	---

14

DONACION.....
Fecha 16-09-04.....
Inv. B..... Inv..... B. ST. 105

El presente trabajo de Tesis fue realizado en la División Química Analítica de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Dr. Reynaldo C. Castells y la co-dirección del Dr. Angel M. Nardillo. El mismo se pone a consideración de las autoridades de la Universidad Nacional de La Plata, con el objeto de acceder al grado académico de Doctor en Ciencias Exactas.



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

Lic. Lillian M. Romero

TESIS
N.º 1059

Dr. Reynaldo C. Castells
Director

Dr. Angel M. Nardillo
Co-Director

DONACION.....
A.....
Fecha 16-09-04
Inv. B..... inv..... B 57165

A mis Padres.

Esta página está destinada a expresar mi reconocimiento a todas aquellas personas que hicieron posible la realización de este trabajo.

En primer lugar deseo agradecer especialmente al Dr. Reynaldo Castells por su valiosa dirección y por haberme brindado la oportunidad de llevar a cabo esta tarea.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Angel Nardillo por formar parte de la dirección de este trabajo y por su permanente orientación en los quehaceres laborales cotidianos.

Asimismo quisiera reconocer a la Dra. Cecilia Castells por el constante apoyo manifestado durante la ejecución del presente trabajo.

También quisiera mencionar a mis compañeros de laboratorio con quienes compartí horas de trabajo y gratos momentos.

A todos ellos vaya mi mayor gratitud en estas breves palabras.

INDICE GENERAL

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.

I.1. La importancia del coeficiente de partición.	2
I.2. Teoría de retención.	3
I.3. Mecanismos de retención mixtos.	8
I.4. Determinación de tiempo muerto.	11
I.5. Ventajas de la CGL para la medida de K_L y aspectos que deben ser cuidados.	11
I.6. Sistemas que involucran complejación.	12
I.7. Objetivos del presente trabajo.	14
I.8. Bibliografía.	17

CAPITULO II. EXPERIMENTAL.

II.1. Tratamiento del soporte.	20
II.2. Fases estacionarias.	20
Purificación del óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO).	
Determinaciones de densidad en función de la temperatura de escualano y de sus mezclas con TOPO.	
II.3. Solutos estudiados y notación usada para identificarlos.	23
II.4. Columnas cromatográficas.	24
Preparación de los rellenos.	
Empaquetado de las columnas.	
II.5. Instrumental cromatográfico.	27
II.6. Determinaciones cromatográficas.	28
II.7. Bibliografía.	30

CAPITULO III. BÚSQUEDA DE UN SOPORTE SÓLIDO ADECUADO.

III.1. Estudios realizados sobre diferentes soportes.	32
III.1.1. Chromosorb P-CWX.	34
III.1.2. Ultrabond 20M.	35
III.1.3. Chromosorb W-CWX y Chromosorb W silanizado.	37
III.2. Efecto del tamaño de muestra sobre la retención cromatográfica: verificación de la condición de dilución infinita.	42
III.3. Bibliografía.	49

CAPITULO IV. CALCULO Y TABLAS DE RESULTADOS.

IV.1. Cálculo de resultados.	51
IV.2. Tablas de volumen de retención neto por gramo de relleno a cinco temperaturas en columnas conteniendo escualano como fase estacionaria.	53
IV.3. Tablas de volumen de retención neto por gramo de relleno a cinco temperaturas en columnas conteniendo mezclas de escualano + TOPO como fase estacionaria.	59

CAPITULO V. DISCUSIÓN.

V.1. Rellenos cromatográficos.	71
V.1.1. La elección del soporte sólido.	71
V.1.2. Distribución de la fase líquida sobre el soporte.	72
V.2. SISTEMAS ALCANOL – ESCUALANO	75
V.2.1. Adsorción sobre la interfase gas - líquido.	75
V.2.2. Estimación de las áreas superficiales de la interfase gas - líquido.	79
V.2.3. Determinación de las constantes de partición y de adsorción.	80
V.3. SISTEMAS ALCANOL – ESCUALANO + TOPO	89

V.3.1. Determinación de las constantes de asociación.	89
V.3.2. Tendencias observadas y comparación con datos de la literatura.	97
V.4. Bibliografía.	103
CAPITULO VI. CONCLUSIONES.	105

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.

I.1. La importancia del coeficiente de partición.	2
I.2. Teoría de retención.	3
I.3. Mecanismos de retención mixtos.	8
I.4. Determinación de tiempo muerto.	11
I.5. Ventajas de la CGL para la medida de K_L y aspectos que deben ser cuidados.	11
I.6. Sistemas que involucran complejación.	12
I.7. Objetivos del presente trabajo.	14
I.8. Bibliografía.	17

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.

I.1. La importancia del coeficiente de partición.

La amplia difusión alcanzada por la cromatografía gaseosa desde sus comienzos en 1952 y su permanencia en un lugar de la mayor importancia entre los métodos analíticos puede atribuirse a un proceso de evolución constante, sustentado por desarrollos propios y por la incorporación inmediata de avances tecnológicos en otras áreas: detectores versátiles y sensibles (TCD, FID, ACD, FPD, etc.), columnas capilares metálicas y de vidrio, coprocesadores para control instrumental y procesamiento de datos, sistemas automatizados de inyección, constante evolución del arsenal de fases estacionarias, soportes y adsorbentes, columnas capilares de sílice fundida con vaina polimérica y, más recientemente, disponibilidad en condiciones de rutina de técnicas hífenadas (GC/MS, GC/IR, GC/AE). Por otro lado, la cromatografía gaseosa tuvo gran influencia sobre el desarrollo de técnicas afines, como cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) y cromatografía de fluido supercrítico (SFC).

Durante todos estos años, y ante la necesidad de resolver problemas analíticos de índoles muy diversas como así mismo para estudios fisicoquímicos que consisten básicamente en determinaciones de parámetros termodinámicos, los cromatografistas han echado mano a una gran variedad de fases estacionarias y adsorbentes. Es de destacar que todas estas mediciones fisicoquímicas se basan en la facilidad de medir coeficientes de partición a dilución infinita.

El coeficiente de partición gas – líquido para el equilibrio de distribución de un soluto volátil entre una fase vapor y una líquida se define por la relación

$$K_L^0 = \frac{C_L}{C_M} \quad (1.1)$$

donde C_L y C_M representan la concentración de soluto de equilibrio en la fase líquida y en la fase vapor, respectivamente. El parámetro K_L^0 es de primordial importancia en termodinámica de solución y un término esencial en las ecuaciones de retención de cromatografía gas – líquido (CGL). El mismo puede calcularse a partir de medidas de retención, hecho que pronto fue percibido y explotado por los cromatografistas: Bradford

y col. [1] fueron los primeros autores en informar coeficientes de partición medidos cromatográficamente en 1955.

Los gráficos de C_L versus C_M pueden ser cóncavos o convexos a concentraciones moderadas; sin embargo todas las isothermas se hacen lineales a valores de concentración suficientemente bajos. La región lineal, caracterizada por K_L^0 constante, se conoce como región de la ley de Henry o de dilución infinita. La CGL es más simple a dilución infinita tanto para su tratamiento teórico como experimental. Conder y Purnell [2] han extendido la teoría a concentración de soluto finita; sin embargo, las medidas a concentración finita no han sido tan populares como las realizadas a dilución infinita, probablemente debido a que en aquellas condiciones la CGL pierde mucho de la simplicidad instrumental que constituye su principal atractivo. Consecuentemente el presente trabajo estará restringido a medidas a dilución infinita.

1.2. Teoría de retención.

Consideremos una sección transversal de columna a una distancia x desde la entrada y un tiempo t después de la inyección del soluto. La velocidad de flujo no es homogénea debido a las irregularidades del empaquetado y a los perfiles de flujo parabólico dentro de los canales; representamos con u a la velocidad lineal promedio del gas portador en la sección transversal. La migración de moléculas de soluto a través de la columna es una secuencia de transferencias entre fases y, dado que sólo ocurre movimiento cuando las moléculas están en fase móvil, su velocidad superficial lineal promedio será u veces la fracción de moléculas en la fase móvil:

$$\frac{dx}{dt} = u \frac{C_M a_M}{C_M a_M + C_L a_L} = \frac{F}{a_M + K_L^0 a_L} \quad (1.2)$$

donde a_L y a_M son las áreas transversales de fase estacionaria y fase móvil, C_L y C_M representan la concentración en equilibrio de soluto en fase líquida y vapor respectivamente y $F = u a_M$ es la velocidad de flujo volumétrico de gas portador en X .

La velocidad de migración de la banda está controlada por K_L^0 , un parámetro de equilibrio. No todas las zonas migran en condiciones de equilibrio: algunas moléculas

avanzan a una velocidad mayor que la velocidad de equilibrio, mientras que otras lo hacen a velocidades menores, constituyendo esto el origen molecular del ensanchamiento de la zona; en palabras de Giddings, "...el equilibrio ocurre en la zona central y en ningún lugar más" [3]. A dilución infinita este proceso origina un pico simétrico; la ecuación (1.2) da la velocidad del máximo del pico y, dado que K_L^0 en estas condiciones es independiente de la concentración de soluto, la velocidad del máximo del pico es independiente del tamaño de muestra. Por lo tanto picos simétricos y tiempos de retención independientes del tamaño de muestra son características de dilución infinita.

Cuando la concentración de soluto excede la región de dilución infinita las gráficas de C_L versus C_M pueden ser cóncavas o convexas y el coeficiente de partición se vuelve una función de la concentración. Cuando la isoterma es cóncava al eje C_M las moléculas en el máximo del pico serán más rápidas que aquellas a menores concentraciones y consecuentemente la banda avanzará a lo largo de la columna como un pico frontal produciendo un cromatograma de elución con coleo. En estas condiciones el tiempo de retención en el máximo del pico disminuye al aumentar el tamaño de muestra. El efecto opuesto, cromatogramas con picos con fronteo cuyos tiempos de retención en su máximo aumentan con el tamaño de muestra, se observan para isotermas que son convexas al eje C_M . A diferencia de los picos a dilución infinita, los picos asimétricos no están relacionados a un solo valor de coeficiente de partición; los valores correspondientes a diferentes concentraciones de soluto en fase móvil se pueden obtener (después de considerar las correcciones por dispersión) a partir de los tiempos de retención del lado difuso del pico por métodos desarrollados para cromatografía a concentración finita [2].

En cromatografía se debe aplicar un gradiente de presión para vencer la resistencia de flujo de la columna. En cromatografía gaseosa, dado que la fase móvil es un fluido compresible, la velocidad de flujo volumétrico aumentará desde un valor F_i a la entrada de la columna hasta un valor F_o a la salida. En cromatografía gaseosa esto debe ser tenido en cuenta al integrar la ecuación (1.2).

En el modelo más simple se hacen dos suposiciones: *a*) la fase gaseosa se comporta idealmente, y *b*) K_L^0 es independiente de la presión. Nosotros estamos tentados en pensar que *b*) es consecuencia de *a*); sin embargo, tratamientos termodinámicos rigurosos indican que esto no es estrictamente así. La integración de la ecuación (1.2) se

hará bajo esta condición simplificatoria. Con $V_M = L a_M$ y $V_L = L a_L$ representando el volumen intersticial (hueco) y volumen de fase líquida en la columna, la ecuación (1.2) puede ahora integrarse entre los límites $\{t = 0, p = p_i\}$ (correspondiente a la inyección del soluto) y $\{t = t_R, p = p_o\}$, donde t_R es el tiempo transcurrido entre la inyección del soluto y el máximo del pico de elución, es decir el tiempo de retención. El resultado es

$$V_R = F_o t_R = \frac{V_M + K_L^0 V_L}{j_3^2} \quad (1.3)$$

donde j_3^2 es un factor de corrección por compresibilidad, dado por

$$j_3^2 = \frac{3[(p_i / p_o)^2 - 1]}{2[(p_i / p_o)^3 - 1]} \quad (1.4)$$

V_R es el *volumen de retención no corregido*; dado que V_M , V_L y K_L^0 son independientes de la presión, es obvio que V_R depende de la presión. Para suprimir esta dependencia se define un *volumen de retención corregido*, V_R^0 ,

$$V_R^0 = j_3^2 V_R = j_3^2 F_o t_R = V_M + K_L^0 V_L \quad (1.5)$$

Para un soluto no sorbido con tiempo de retención t_M , a partir de la ecuación (1.5)

$$j_3^2 F_o t_M = V_M \quad (1.6)$$

t_M , conocido como tiempo muerto o tiempo de retraso de la columna, representa además el tiempo que todos los solutos pasan en la fase móvil durante su recorrido entre la entrada y salida de la columna. Es uno de los parámetros de mayor importancia de los cálculos de retención.

Otro importante parámetro de retención es el *volumen de retención neto*, V_N , obtenido al restar la ecuación (1.6) de (1.5):

$$V_N^0 = V_R^0 - V_M = j_3^2 F_0 (t_R - t_M) = K_L^0 V_L \quad (1.7)$$

Es importante enfatizar en este punto que dentro del contexto de la teoría de retención básica V_R^0 , V_N^0 y V_M son independientes de la presión; como tal ellos no representan volúmenes reducidos a una presión determinada. Lo mismo corresponde a K_L^0 .

La velocidad de gas portador se mide usualmente con un caudalímetro de burbuja jabonosa, conectado a la salida de la columna por medio de un tubo con caída de presión despreciable. La velocidad de flujo medida en el caudalímetro, $F(T_{fm})$, a la temperatura T_{fm} y presión parcial de gas portador $p_{fm} - p_w \cong p_o - p_w$, donde p_w representa la presión de saturación del agua a T_{fm} , debe ser corregida a las condiciones que prevalecen en la salida de la columna, temperatura T y presión p_o :

$$F_0(T) = F(T_{fm}) \frac{T}{T_{fm}} \left(\frac{p_o - p_w}{p_o} \right) \quad (1.8)$$

La presión de salida p_o es usualmente la presión atmosférica; T_{fm} puede ser la temperatura ambiente, pero es más conveniente usar un caudalímetro con una camisa de agua conectado a un termostato con agua circulante.

La expresión para calcular K_L^0 , a partir de la ecuación (1.7), es:

$$K_L^0 = j_3^2 F_0(T) (t_R - t_M) (\rho_L / w_L) \quad (1.9)$$

w_L es la masa de fase estacionaria y ρ_L es su densidad a la temperatura de la columna; j_3^2 y $F_0(T)$ se calculan por medio de las ecuaciones (1.4) y (1.8), respectivamente.

Para algunos cálculos del presente trabajo se empleará el volumen de retención específico definido por

$$V_g^0 = \frac{V_N^0 273.15}{w_L T} \quad (1.10)$$

Si bien la IUPAC no aconseja su uso, V_g^0 provee la mejor correlación entre retención y temperatura.

K_L^0 está relacionado al coeficiente de actividad del soluto a dilución infinita en la escala de fracción molar y usando la convención simétrica, $\gamma_1^{\infty*}$ [4]. La presión parcial de soluto sobre la solución dentro de la región de ley de Henry, p_1 , está dada por

$$p_1 = \gamma_1^{\infty*} x_1 p_1^0 \quad (1.11)$$

donde p_1^0 es la presión de saturación de soluto y x_1 su fracción molar en la solución que, a dilución infinita, puede escribirse

$$x_1 = \frac{n_1^L}{n_1^L + n_3^L} \cong \frac{n_1^L}{n_3^L} = \frac{n_1^L v_3^0}{V_L} \quad (1.12)$$

donde n_1^L y n_3^L son moles de soluto y de fase estacionaria, respectivamente, y v_3^0 es el volumen molar de fase estacionaria. Por otro lado, para una fase vapor ideal,

$$p_1 V_M = n_1^M RT \quad (1.13)$$

donde n_1^M representa los moles de soluto en la fase vapor. Usando las ecuaciones (1.11) – (1.13) se obtiene la siguiente expresión:

$$K_L^0 = \frac{RT}{\gamma_1^{\infty*} p_1^0 v_3^0} \quad (1.14)$$

La ecuación (1.11) define $\gamma_1^{\infty*}$ en términos de presión; la teoría de retención básica considera tanto K_L^0 como $\gamma_1^{\infty*}$ independientes de la presión. Consecuentemente $\gamma_1^{\infty*}$, que intenta medir las desviaciones de la fase condensada del comportamiento de solución ideal, incluye además desviaciones de la fase vapor del comportamiento del gas ideal.

Varios autores han estudiado los medios para flexibilizar las suposiciones de la teoría de retención básica. Sin embargo puede demostrarse que los efectos derivados de la no idealidad de la fase vapor son despreciables en comparación con otros errores experimentales.

I.3. Mecanismos de retención mixtos.

La suposición que la partición gas – líquido es el único mecanismo responsable para la retención del soluto está implícita en el modelo descrito en los puntos anteriores; sin embargo, como se ha demostrado en varias ocasiones, otros mecanismos de retención pueden tener lugar simultáneamente con la partición. Aunque se han propuesto varios procesos, más bien artificialmente en algunos casos, consideraciones realísticas y prácticas indican que solo es necesario tener en cuenta los siguientes procesos:

- a. Fuertes interacciones entre algunos solutos y sitios activos sobre el soporte sólido (grupos silanoles, impurezas metálicas, etc.) resultan en adsorción del soluto sobre la interfase sólido – fase estacionaria (ISL) o sobre porciones no cubiertas del sólido (IGS). Estos procesos de distribución, especialmente importantes para solutos polares, se caracterizan por isothermas altamente curvadas cuyas regiones lineales no se alcanzan aún a las concentraciones de soluto más bajas compatibles con detectores de alta sensibilidad. En otras palabras, si están presentes usualmente resultan en picos asimétricos.
- b. Mezclas con fuertes desviaciones positivas del comportamiento de la solución ideal resultan en adsorción del soluto en la interfase gas – líquido (IGL); por lo tanto para sistemas que muestran grandes coeficientes de actividad a dilución infinita se debe sospechar la ocurrencia de este mecanismo. Los rangos lineales de las isothermas de adsorción son más amplios que los correspondientes a la adsorción sobre la IGS o sobre la ISL, pero la no-linealidad comienza a concentraciones de soluto en fase gaseosa en las que la partición aún se comporta linealmente. La adsorción sobre la IGL puede ser

más insidiosa que la adsorción sobre el sólido: mientras que esta última se revela generalmente a través de picos asimétricos, la primera puede pasar inadvertida, y la literatura abunda en trabajos que informan coeficientes de actividad muy altos sin haber llevado a cabo pruebas para la adsorción; K_L^0 en estos casos puede estar afectado por importantes errores sistemáticos.

La retención en presencia de estos procesos de distribución concurrentes ha sido descripta por ecuaciones del tipo [5, 6]

$$V_N = K_L V_L + K'_A A_L + K'_I A_I + K'_S A_S \quad (1.15)$$

donde A_L , A_I y A_S representan las áreas superficiales de las IGL, ISL y IGS, respectivamente, y K'_A , K'_I y K'_S son las pendientes de las isothermas de adsorción sobre las tres superficies mencionadas; las primas denotan concentraciones finitas, esto es una región no lineal de la isoterma. Como se mencionó, la teoría cromatográfica básica dice que si la dilución infinita no se alcanza por cualquiera de los procesos de distribución, los picos resultantes serán asimétricos, con máximos cuyos tiempos de retención serán dependientes del tamaño de muestra. Varios métodos para medir coeficientes de partición en presencia de asimetría han sido discutidos por Zhang y col. [7], quienes concluyeron que determinaciones adecuadas demandan que los efectos de adsorción sean minimizados.

Por lo tanto los picos simétricos son un prerequisite para la medida de cualquier cantidad termodinámica. Los soportes de diatomeas clásicos presentan en este sentido serias dificultades para el estudio de solutos aún moderadamente polares, especialmente con fases estacionarias no polares. Se obtiene considerable mejora al usar soportes silanizados, especialmente cuando se usan con fases estacionarias de moderada o alta polaridad. Sin embargo los solutos altamente polares, como alcoholes y aminas, eluyen como picos asimétricos de columnas rellenas con fases estacionarias de baja polaridad cargadas sobre soportes silanizados. En tópicos posteriores de este trabajo se harán más referencias al soporte.

Debido a su alta incidencia sobre la exactitud de los resultados, es necesario asegurar que las medidas están siendo hechas bajo condiciones de dilución infinita. La primera prueba es la observación visual y medida de la asimetría del pico. Cruickshank y

Everett [8] sugirieron medidas del factor de sesgo η , definido como la relación del valor absoluto de las pendientes de las tangentes de la parte posterior y frontal de un pico cromatográfico; picos con η mayores que 1.2 o menores que 0.8 no deberían ser usados. Se obtiene una mejor indicación inyectando muestras de distinto tamaño y luego graficando el tiempo de retención del máximo del pico contra el área del pico [7, 9]; este método está libre de subjetividades, es más sensible, y da información directa acerca del rango de tamaño de muestra dentro del cual se cumple la ley de Henry.

Se debe recalcar que tiempos de retención independientes del tamaño de muestra significan que todos los mecanismos de retención operan bajo condiciones de dilución infinita, pero no la ausencia de adsorción como contribución a la retención. La simetría de pico usualmente significa que los efectos del soporte sólido están ausentes; bajo estas condiciones la ecuación (1.15) puede escribirse como:

$$V_N^0 = K_L^0 V_L + K_A^0 A_L \quad (1.16)$$

donde K_A^0 representa el coeficiente de adsorción del soluto en la IGL. Para detectar contribuciones de adsorción V_N^0 se mide en varias columnas que contengan distinta fracción de masa de fase estacionaria; generalmente en un rango entre 0.02 y 0.15 para soportes de diatomeas blancos y entre 0.02 y 0.25 para los rosados. Para comparar resultados medidos en columnas que normalmente contienen distintas masas de relleno los volúmenes de retención deben expresarse por gramo de relleno. Todos los V_N^0 que aparecen de acá en adelante tienen cm^3/g como unidades; en estas condiciones V_L y A_L de la ecuación (1.16) están dados en cm^3/g y cm^2/g , respectivamente. Luego se grafica V_N^0 / V_L contra $1/V_L$ y el gráfico resultante se analiza en términos de la ecuación (1.16). Son posibles dos comportamientos:

- a. La gráfica es una línea horizontal cuando la adsorción no contribuye a la retención; en este caso la altura de la línea es $V_N^0 / V_L = K_L^0$.
- b. Se obtiene una parábola convexa a la absisa cuando están presentes los efectos de adsorción; en este caso la extrapolación a $1/V_L = 0$ da K_L^0 .

Con la condición de que los picos sean simétricos, K_L^0 se puede obtener en el caso b) independientemente de que ocurra adsorción por uno o más mecanismos. Es

bastante obvio que los coeficientes de partición obtenidos a través de extrapolaciones como las mencionadas en b) son considerablemente menos exactos que los medidos en sistemas donde no esté presente ningún tipo de contribución por adsorción.

I.4. Determinación de tiempo muerto.

El tiempo de retención de un soluto no sorbido o tiempo muerto, t_M , es un parámetro fundamental para la determinación de cualquier función termodinámica; un t_M medido incorrectamente es causa de un error sistemático cuya magnitud debe ser evaluada. El tiempo de retención de un pico de aire ha sido tomado como t_M en trabajos con catarómetros; también se ha sugerido el uso de neón debido a que ha mostrado tiempos de retención más bajos en la mayoría de los sistemas cromatográficos [10]. El tiempo de retención del pico de metano ha sido la elección usual en trabajos con detectores de ionización de llama (FID); esto dio lugar a muchas discusiones y propuestas alternativas [11]. Cabe señalar que para los objetivos de este trabajo la medición de t_M por inyección de metano es suficiente.

I.5. Ventajas de la CGL para la medida de K_L y aspectos que deben ser cuidados.

En suma, la CGL es una herramienta poderosa y atractiva para la medida de coeficientes de partición; es instrumentalmente simple, requiere muy pequeñas cantidades de sustancia en un grado no demasiado alto de pureza, la temperatura es fácilmente modificada y se puede coleccionar una gran cantidad de datos en tiempos relativamente cortos. Sin embargo su aparente simplicidad puede ser engañosa y la información que proporciona puede ser errónea si no se perciben correctamente y toman en consideración algunos de sus aspectos complejos. El número de parámetros experimentales que tienen que ser controlados no es pequeño, no siempre los instrumentos comerciales son aptos para este propósito y las fuentes de errores sistemáticos deben estar bajo control.

Los picos simétricos constituyen el primer requisito a satisfacer; los resultados a partir de picos asimétricos carecen de valor y los autores deberían demostrar con evidencia experimental que sus medidas fueron llevadas a cabo a dilución infinita. El segundo requisito es asegurar que la partición es el único mecanismo de retención que opera en su sistema cromatográfico. Esto puede controlarse comparando resultados

obtenidos en dos columnas con fracción de masa de fase estacionaria considerablemente distinta; si se detectan efectos de adsorción, se deberían usar columnas adicionales que cubran un rango de fracción de masa para corregirlos. El tiempo muerto debe ser medido correctamente. Son indispensables medidas replicadas, ya que los datos de K_L^0 son de escaso valor si no se especifican sus límites de error. Las correcciones por imperfecciones de fase gaseosa son pertinentes solo en aquellos casos en los que los mencionados errores sistemáticos están ausentes o completamente minimizados.

I.6. Sistemas que involucran complejación.

La cromatografía gaseosa ha sido ampliamente usada para el estudio de asociaciones moleculares. El tema despertó interés después de una presentación de Purnell durante un simposio cromatográfico celebrado en 1966 [12], en el cual el autor bosquejó varias posibilidades del enfoque. Un gran número de trabajos fue publicado en los siguientes 15 – 20 años y se encuentran disponibles revisiones que cubren parte de ese período [13, 14].

En la aproximación experimental más común, un soluto X, que reacciona rápida y reversiblemente con un aditivo A para dar un complejo de estequiometría 1 : 1, es cromatografiado en columnas que contienen distintas concentraciones C_A del aditivo A en un solvente inerte S (un alcano, si es posible) como fase estacionaria. El coeficiente de partición aparente gas – fase estacionaria de X está dado por:

$$K_L = K_L^* (1 + K_1 C_A) \quad (1.17)$$

donde K_1 es la constante de formación estequiométrica del complejo AX en S y K_L^* es el coeficiente de partición del soluto X no complejoado en la fase estacionaria mixta, S + A. Si K_L^* se supone independiente de C_A y por lo tanto igual al coeficiente de partición K_L^0 de X entre S puro y la fase gaseosa, K_1 se puede obtener a partir de medidas de K_L a varios valores de C_A . Una alternativa propuesta por Martire y col. [15 – 17] consiste en medir K_L para un soluto que no se compleja con A, suponiendo que la relación de K_L en (A + S) y en S puro es igual a la relación K_L^* / K_L^0 para el soluto que se compleja; sin embargo, esta igualdad no puede ser confirmada experimentalmente y los efectos de

correcciones de este tipo son impredecibles. En este punto es necesario aclarar que en este trabajo el símbolo numeral en K_L^0 y V_N^0 es reservado para parámetros medidos en solvente S puro, siendo K_L y V_N reservados a mezclas S + A.

La mayoría de las investigaciones en complejación se hicieron con solutos escasa o moderadamente polares, tales como el estudio de enlaces hidrógeno entre haloalcanos y aditivos electrodonores o transferencia de carga entre moléculas aromáticas y aditivos con grupos receptores de baja densidad electrónica. En estudios que involucran solutos más polares (o sea el tipo de solutos con los que se esperan interacciones más diversas e intensas), inmediatamente se manifiestan complicaciones relacionadas a dificultades en lograr condiciones de dilución infinita; este es el tipo de problema encontrado por Martire y col. [15 – 17] y por Cadogan y Purnell [18] durante sus investigaciones sobre enlace hidrógeno de alcoholes alifáticos. La cromatografía gaseosa de estos solutos en fases estacionarias del tipo de solventes inertes sufre de los dos inconvenientes ya mencionados en una sección anterior: en primer lugar la fuerte adsorción del soluto sobre superficies silíceas (ya sea regular o silanizada) resulta en una asimetría de pico muy marcada y en segundo lugar las no idealidades fuertemente positivas de las mezclas alcohol + alcano conducen a adsorción no despreciable del soluto en la interfase gas – líquido; afortunadamente, la asimetría de pico de este origen puede evitarse trabajando con tamaño de muestra suficientemente pequeño.

Los tiempos de retención de picos asimétricos son obviamente dependientes del tamaño de muestra; se han usado dos métodos para obtener volumen de retención a dilución infinita para picos asimétricos: el método de Martire y Riedl [15 – 17] y el método de Conder [19], modificado por Cadogan y Purnell [18]. Ambos implican algún tipo de extrapolación a tamaño de muestra cero de tiempos de retención medidos para muestras de diferente tamaño. La precisión de los datos obviamente es afectada por correcciones de esta naturaleza.

Si los efectos de adsorción sobre la ISL y la ISG pueden anularse por una adecuada modificación del soporte sólido, V_N^0 estaría dado por la ecuación (1.16). Se puede escribir una ecuación similar a la ecuación (1.16) usando el símbolo V_N para identificar el volumen de retención por gramo de relleno en una fase estacionaria mixta A + S:

$$V_N = K_L V_L + K_A A_L \quad (1.18)$$

donde K_L y K_A mantienen su significado como en la ecuación (1.16), pero ahora se refieren a la fase estacionaria mixta. Sustituyendo K_L por su expresión en la ecuación (1.17):

$$V_N = K_L^* V_L + K_A A_L + K_L^* K_1 V_L C_A \quad (1.19)$$

Se deben hacer dos suposiciones para medir K_1 por medio de la ecuación (1.19):

a) $K_L^* = K_L^0$, y b) $K_A = K_A^0$. Si ambas suposiciones se pueden justificar experimentalmente, K_1 se puede obtener a partir de regresiones de V_N vs. $V_L C_A$.

1.7. Objetivos del presente trabajo.

Los objetivos del presente trabajo consistieron en:

i) El estudio de las condiciones para la determinación de coeficientes de partición de solutos altamente polares como alcoholes en escualano puro. Las razones que motivaron el estudio de este tema tienen su origen en el hecho de que las medidas de coeficientes de partición gas – líquido a dilución infinita en sistemas que involucran solutos altamente polares en fase estacionarias no polares determinados por medio de cromatografía gas líquido sufre de una importante dificultad experimental. Tal dificultad consiste en que se obtienen tiempos de retención dependientes del tamaño de muestra y picos asimétricos, convirtiendo la información resultante en datos de escasa significancia termodinámica. Consecuencia de ello es que ciertos sistemas factibles de ser estudiados por cromatografía se han visto postergados o deficientemente investigados. El tratamiento de asociaciones moleculares se ha limitado a sistemas con solutos escasa o moderada polaridad. Diversas han sido las propuestas para tratar de resolver este inconveniente, pero no se ha logrado consenso acerca de las mismas.

Las medidas pudieron ser hechas en columnas capilares puesto que este tipo de columnas ofrece la ventaja de presentar una superficie sólida más inerte, pero los efectos de adsorción en la interfase gas – líquido no estarían ausentes. Se podrían corregir estos efectos de adsorción usando un conjunto de columnas capilares de igual longitud y

diámetro cargadas con películas de distinto espesor, pudiéndose predecir una contribución a la adsorción constante en capilares de 0.53 mm de diámetro interno cargadas con película uniforme menores que 5 μm ya que las diferencias de el área superficial de la interfase gas- líquido y sólido – líquido entre columnas serían despreciables. Los inconvenientes asociados a esta metodología serían: a) Dificultades experimentales en cargar tales conjuntos de capilares; b) Carr y col. [20] desarrollaron un método computacional de análisis de resultados muy conveniente pero que no contempla el fenómeno de adsorción en la interfase gas-líquido; c) se hace necesario medir la cantidad exacta de fase estacionaria dentro de cada columna para calcular los volúmenes de retención totalmente corregidos. Todas estas opciones son fuente de considerables errores.

En vista de estos inconvenientes, se decidió utilizar columnas rellenas, a partir de lo cual se hace necesario contar con un soporte apropiadamente desactivado para evitar procesos de adsorción sobre el sólido y mejorar picos asimétricos. Una técnica de modificación del soporte sólido con posibilidad de ser aplicada es la desarrollada por Aue y col. [21, 22], acerca de la cual se conoce que ha tenido éxito con soportes desnudos.

Posteriormente se pretendió encontrar un tratamiento y análisis de resultados que pudiera extenderse a otras fases estacionarias parafínicas.

ii) Una vez conseguido el objetivo anteriormente mencionado la etapa siguiente fue estudiar mezclas de óxido de tri-*n*-octilfosfina (TOPO) con escualano como fases estacionarias pensando en la posibilidad de mejorar la selectividad respecto de escualano puro.

Los óxidos de trialquilfosfina, R_3PO , se incluyen entre los donores de electrones más fuertes [23, 24]. Las constantes de asociación medidas por cromatografía gaseosa de halometanos con óxido de tri-*n*-octilfosfina (TOPO) [25] son marcadamente mayores que las de los mismos solutos con éteres, tioéteres y aminas terciarias [26 – 29]. Además de su tendencia electrodonora, el TOPO muestra un muy elevado momento dipolar, alrededor de 4.5 D [30], de modo que las asociaciones con solutos sin posibilidad de enlace hidrógeno como tetraclorometano o bromotriclorometano, probablemente resulten de interacciones electrostáticas clásicas. La aplicación del modelo más sofisticado de Martire [31] que considera la posibilidad de mecanismos de interacción simultánea,

revela que la contribución de interacción por dipolo a procesos de asociación es despreciable en el caso de moléculas con átomos de hidrógeno activo (formas halogenadas, diclorometano) [25].

Debido a la naturaleza muy básica del TOPO, es altamente probable la elución de alcoholes como picos simétricos de columnas que contengan TOPO puro como fase estacionaria, aún si se usara soporte sólido no desactivado. Sin embargo, dado que las interacciones alcohol – TOPO son tan fuertes que la adición de solo 1 % (p/p) de TOPO a escualano implica duplicar los tiempos de retención de los alcoholes estudiados, la elución desde una columna conteniendo TOPO puro demandaría tiempos de retención impracticablemente largos o el uso de temperaturas muy elevadas. El uso de soluciones de TOPO en escualano planteaba así la posibilidad de usar a la concentración de aditivo como parámetro controlador del tiempo de retención de los alcoholes; por eso su estudio era sumamente interesante desde un punto de vista analítico.

I.8. Bibliografía.

1. B.W. Bradford, D. Harvey, D.E. Chalkley; *J. Inst. Petrol.* 41, 80 (1955).
2. J.R. Conder, J.H. Purnell; *Trans. Faraday Soc.* 64, 1505 (1968); 65, 824 (1969).
3. J.C. Giddings; *Dynamics of Chromatography*, M. Dekker. New York, p. 5, 1965.
4. R.C. Castells; *J. Chromatogr.* 350, 339 (1985).
5. J.R. Conder, D.C. Locke, J.H. Purnell; *J. Phys. Chem.* 73, 70 (1969).
6. J.A. Jönsson, L. Mathiasson; in J.A. Jönsson (Editor), *Chromatographic Theory and Basic Principles*, M. Dekker, New York, 1987.
7. Y. Zhang, A.J. Dallas, P.W. Carr; *J. Chromatogr.* 594, 229 (1992).
8. A.J.B. Cruickshank, D.H. Everett; *J. Chromatogr.* 11, 289 (1963).
9. R.C. Castells, L.M. Romero, A.M. Nardillo; *J. Chromatogr. A* 848, 203 (1999).
10. R.J. Smith, J.K. Haken, M.S. Wainwright; *J. Chromatogr.* 334, 95 (1985).
11. E. Quintanilla-López, R. Lebrón-Aguilar, J.A. García-Domínguez; *J. Chromatogr. A* 767, 127 (1997).
12. J.H. Purnell, in: A.B. Littlewood (Ed.), *Gas Chromatography 1966*, Institute of Petroleum, London, p.3, 1967.
13. J.R. Conder, C.L. Young; *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, Wiley, New York, Chapter 6, 1978.
14. R.J. Laub, X.A. Wellington, in: R. Foster (Ed.), *Molecular Association*, Vol. 2, Academic Press, London, Chapter 3, 1979.
15. D.E. Martire, P. Riedl; *J. Phys. Chem.* 72, 3478 (1968).
16. H.L. Liao, D.E. Martire; *Anal. Chem.* 44, 498 (1972).
17. H.L. Liao, D.E. Martire; *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2058 (1974)
18. D.F. Cadogan and J.H. Purnell; *J. Phys. Chem.* 73, 3849 (1969).
19. J.H. Conder; *J. Chromatogr.* 39, 273 (1969).
20. Y. Zhang, A. J. Dallas, P.W. Carr; *J. Chromatogr.* 638, 43 (1993).
21. W.A. Aue, D.R. Hastings, S. Kapila; *J. Chromatogr.* 77, 299 (1973).
22. W.A. Aue, D.R. Younker; *J. Chromatogr.* 88, 7 (1974).
23. E.M. Arnett, E.J. Mitchell, T.S.S.R, Murty; *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3101 (1974).
24. M.H. Abraham, P.L. Grellier, D. V. Prior, J.J. Morris, P.J. Taylor; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 521 (1990).
25. A.M. Nardillo, R.C. Castells, E.L. Arancibia; *J. Chromatogr.* 387, 85 (1987).

26. J.P. Sheridan, D.E. Martire, Y.B. Tewari; *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3294 (1972).
27. J.P. Sheridan, D.E. Martire, F.P. Banda; *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4788 (1973).
28. T.J. Bruno, D.E. Martire, M.W.P. Harbison, A. Nicolic, C.F. Hammer; *J. Phys. Chem.* 87, 2430 (1983).
29. R.C. Castells, E.L. Arancibia, A.M. Nardillo; *J. Solution Chem.* 22, 85 (1993).
30. R.R. Carlson, D.W. Meek; *Inorg. Chem.* 87, 3834 (1971).
31. D.E. Martire; *J. Phys. Chem.* 87, 2425 (1983).

CAPITULO II. EXPERIMENTAL.

II.1. Tratamiento del soporte.	20
II.2. Fases estacionarias.	20
Purificación del óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO).	
Determinaciones de densidad en función de la temperatura de escualano y de sus mezclas con TOPO.	
II.3. Solutos estudiados y notación usada para identificarlos.	23
II.4. Columnas cromatográficas.	24
Preparación de los rellenos.	
Empaquetado de las columnas.	
II.5. Instrumental cromatográfico.	27
II.6. Determinaciones cromatográficas.	28
II.7. Bibliografía.	30

CAPITULO II. EXPERIMENTAL.

II.1. Tratamiento del soporte.

El material utilizado como soporte para las fases estacionarias fue Chromosorb W NAW Analabs (Foxboro Analytical), lote N^o 81-5 con denominación GCP-004B de tamaño de malla 60/80. Con el objetivo de obtener picos simétricos que permitan medidas válidas para la determinación de parámetros fisicoquímicos, el soporte fue modificado químicamente siguiendo el método propuesto originalmente por Aue [1]. En primer lugar se realizaron sucesivos lavados con ácido clorhídrico 6M a ebullición con el fin de eliminar impurezas debidas a hierro superficial comúnmente presente en materiales derivados de diatomeas; el tratamiento se consideró completo cuando el líquido sobrenadante resultó incoloro luego de permanecer en contacto con ácido durante una hora. Típicamente fueron necesarios cuatro lavados de media hora cada uno. El sólido fue posteriormente lavado con agua destilada hasta neutralidad, secado en estufa a 120 °C durante una noche y, finalmente, mezclado con una solución de Carbowax 20M (Alltech, Inc.) al 4% en cloroformo. El solvente fue evaporado lentamente en un cristizador de vidrio parcialmente cubierto con un vidrio de reloj, bajo campana y mezclando la suspensión en forma ocasional. La presentación original hecha en el trabajo de Aue propone utilizar un evaporador rotatorio en esta etapa del procedimiento; en este trabajo se ha recurrido a un tratamiento menos agresivo para preservar la integridad del sólido evitando su ruptura en partículas finas. Una vez seco, el soporte fue cargado en un reactor cilíndrico de vidrio Pyrex (20 x 2.5 cm de diámetro interno) que se introdujo a su vez en un horno. Se purgó con nitrógeno, fijando su caudal en 30 cm³/min. El horno se mantuvo durante 2 horas a temperatura ambiente y luego fue programado para alcanzar 270°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, mantenido en estas condiciones durante 17 hs y luego enfriado a temperatura ambiente. Finalmente, el sólido fue extraído durante 30 hs con metanol en un aparato Soxhlet, y secado en estufa a 40°C. El sólido así obtenido se denominó Chromosorb W CWX.

II.2. Fases estacionarias.

Los estudios cromatográficos se efectuaron empleando escualano de alta pureza adquirido a Hewlett-Packard y usado tal como se recibió.

El óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO), usado como aditivo del escualano para obtener las fases estacionarias mixtas, fue adquirido a Eastman Kodak y purificado según se describe a continuación.

Purificación de TOPO.

El punto de fusión de TOPO es de 53.5°C [2]. A fin de controlar la pureza del producto comercial, se determinó su punto de fusión en un instrumento Büchi (Tottoli Melting Point Apparatus, W. Büchi Scientific Apparatus Flawil); obteniéndose un valor de 51°C. Zingaro y White [2] consideran a este valor de punto de fusión indicativo de presencia de impurezas como ácido fosfinoso(s); estos autores separaron las impurezas por oxidación de ácido fosfinoso al correspondiente ácido fosfínico empleando una solución de permanganato de potasio, seguido de recristalización desde una solución de éter de petróleo para obtener el TOPO puro. Sin embargo, una solución de peróxido de hidrógeno al 30% es un oxidante más conveniente dado que su exceso puede ser eliminado por simple lavado con agua [3].

El procedimiento seguido [4] consistió en tratar 50 mL de una solución al 10% de TOPO en n-heptano (Carlo Erba p.a.) con un exceso de peróxido de hidrógeno agitando vigorosamente. Luego de tres lavados con agua, la solución fue suspendida con 2.5 gramos de alúmina activada, filtrada y finalmente percolada a través de un lecho de 5 cm de alúmina activada. Se centrifugó para eliminar los restos de alúmina, se enfrió a 9-10°C para precipitar TOPO, se filtró y se lavaron los cristales con n-heptano previamente enfriado. El n-heptano se eliminó haciendo vacío durante 48 hs. Luego del tratamiento de purificación, el punto de fusión de TOPO fue 53.5°C, coincidente con el de literatura.

Determinaciones de densidad en función de la temperatura de escualano y de sus mezclas con TOPO.

Se midió la densidad del solvente puro y de las soluciones TOPO:Escualano estudiadas a varias temperaturas. Para ello se empleó un picnómetro de aproximadamente 3 mL de capacidad construido a esos efectos. Los líquidos se introdujeron en el picnómetro empleando una jeringa con una aguja de acero inoxidable. El picnómetro se calibró previamente con agua destilada en un intervalo de temperatura entre 29 y 61°C (cada 2°C aproximadamente, 16 valores experimentales). Las lecturas de temperatura se

efectuaron empleando un termómetro calibrado a 0.01°C, y las determinaciones de masa en una balanza analítica con una precisión de ±0.01 mg. Para la correlación de los datos experimentales con la temperatura se probaron ecuaciones polinómicas que no mejoran el desvío estándar respecto de una ecuación de ajuste lineal; de modo que se adoptó esta última para indicar la dependencia de la densidad con la temperatura. Los resultados obtenidos son los siguientes.

Solvente puro: Escualano.

La ecuación de ajuste para medidas entre 30 y 65 °C cada 3 °C (12 valores experimentales), resultó

$$\rho_{SQ} \text{ (g/cm}^3\text{)} = 0.81949 (\pm s_a) - 6.0899 \times 10^{-4} (\pm s_b) \times t \quad (2.1)$$

en la que: t: temperatura (°C)

$$s_a = 5.4 \times 10^{-4}$$

$$s_b = 1.1 \times 10^{-5}$$

$$r = 0.9993.$$

Tabla II.1. Densidad de escualano a distintas temperaturas.

t (°C)	$\rho_{SQ} \text{ (g mL}^{-1}\text{)}$				$\Delta\rho$
	Ecuación 2.1	Ref. 5	Ref. 6	Ref.7	
20	0.8073	0.8063	—	—	0.0010
30	0.8012	0.8004	—	—	0.0008
40	0.7951	0.7934	—	—	0.0017
50	0.7890	—	—	0.7900	0.0010
60	0.7829	—	0.7834	0.7834	0.0005
70	0.7769	—	0.7770	0.7770	0.0001
80	0.7708	—	0.7707	—	0.0001

Los valores producidos por esta ecuación fueron comparados con resultados bibliográficos [5-7] a varias temperaturas en la Tabla II.1. Las mayores discrepancias (0.0017 g/cm^3) se presentaron a 40°C , y se observaron diferencias menores que 0.001 g/cm^3 para el resto de las temperaturas; la incidencia de estas diferencias sobre los resultados finales es despreciable.

Soluciones TOPO:Escualano.

Se prepararon mezclas TOPO - Escualano conteniendo 2.930 , 5.994 y 8.999 %, peso en peso de TOPO, a las que se les determinó la densidad en un intervalo de temperatura entre 30 y 65°C (cada 3°C , 12 valores experimentales) por el procedimiento descrito en la sección anterior.

El ajuste de los resultados experimentales utilizando un programa para dos variables independientes SigmaPlot for Windows (SPW) Versión 4.01, Copyright® 1986-1997 SPSS Inc., resultó en la siguiente ecuación

$$\rho_{\text{sol}} (\text{g/cm}^3) = 0.81949 (\pm s_a) - 6.0899 \times 10^{-4} (\pm s_b) \times t + \\ + (4.1611 (\pm s_c) + 0.04239 (\pm s_d) \times t) \times 10^{-4} \times \% \text{TOPO} \quad (2.2)$$

donde: $s_a = 1.5 \times 10^{-5}$

$$s_b = 3.3 \times 10^{-7}$$

$$s_c = 1.4 \times 10^{-2}$$

$$s_d = 3.1 \times 10^{-4}$$

II.3. Solutos estudiados y notación usada para identificarlos.

Se presenta a continuación un listado de los alcoholes estudiados consignando su origen y la correspondiente notación abreviada con que se los designará de aquí en adelante:

Soluto	Notación abreviada	Marca comercial
1-Propanol	1-3	Aldrich
2-Propanol	2-3	Aldrich
1-Butanol	1-4	Aldrich
2-Butanol	2-4	Aldrich
2-metil-1-Propanol	2/1-3	Aldrich
2-metil-2-Propanol	2/2-3	Aldrich
1-Pentanol	1-5	Aldrich
2-Pentanol	2-5	Aldrich
3-Pentanol	3-5	Aldrich
2-metil-2-Butanol	2/2-4	Aldrich
1-Hexanol	1-6	Aldrich
3-Hexanol	3-6	Aldrich
1-Heptanol	1-7	Aldrich
2-Heptanol	2-7	Aldrich
4-Heptanol	4-7	Pfaltz & Bauer
2,3-dimetil-2-Hexanol	23/2-6	Pfaltz & Bauer
3,4-dimetil-2-Hexanol	34/2-6	Pfaltz & Bauer
3,5-dimetil-3-Hexanol	35/3-6	Pfaltz & Bauer
3-Octanol	3-8	Aldrich
4-Octanol	4-8	Fluka
3-metil-3-Heptanol	3/3-7	Pfaltz & Bauer

La pureza de todos ellos es mayor a 97% y se utilizaron sin purificación previa por ser innecesario para este tipo de estudio.

II.4. Columnas cromatográficas.

Preparación de los rellenos.

Se preparó un total de veinte rellenos, siete de los cuales contenían distintos porcentajes de escualano puro sobre el soporte químicamente tratado (Chromosorb W

CWX); los otros trece rellenos fueron preparados empleando mezclas TOPO:escualano sobre el mismo soporte. El procedimiento seguido en la preparación de los rellenos es el descrito a continuación. Dadas las características de fragilidad mecánica del soporte utilizado, en todos los casos se siguió la técnica sugerida por Purnell [8] que consiste en cargar la fase estacionaria sobre el soporte en forma de una solución en un solvente volátil, el cual es luego removido por evaporación sin apelar a un evaporador rotatorio para evitar la fractura del soporte sólido. Se pesaron separadamente una masa determinada de soporte y de fase estacionaria. El soporte se colocó en un cristizador, y la fase estacionaria se disolvió en un volumen de n-hexano (Merck) suficiente para cubrir totalmente al soporte sólido; la solución se agregó sobre el soporte, se agitó suave y esporádicamente la suspensión, y se eliminó el n-hexano por evaporación a temperatura ambiente. El secado final se practicó en un desecador conectado a una bomba de vacío por un breve período de tiempo. Los porcentajes de fase estacionaria en cada relleno figuran en las Tablas II.2 y II.3. La Tabla II.3 incluye en la tercer columna la concentración molar de TOPO en escualano a 45 °C.

Empaquetado de las columnas.

Se utilizaron columnas de acero inoxidable de 1.5 y 0.75 m de longitud y 0.53 cm de diámetro interno y columnas de vidrio de 1.8 , 1.2 , 0.9 y 0.6 m de longitud con 0.2 cm de diámetro interno.

Los tubos de acero inoxidable y vidrio usados fueron limpiados de manera sucesiva con solución de ácido nítrico, con agua destilada, con acetona y con cloroformo y secadas en estufa con circulación de nitrógeno. Se llenaron haciendo vacío por medio de una bomba conectada a un extremo del tubo, al que previamente se le colocó un tapón de lana de vidrio silanizada; por el otro extremo se introdujo cuidadosamente el relleno a través de un embudo, golpeando suavemente el tubo de modo de compactar el contenido. Finalmente, cuando el tubo se llenó, se colocó otro tapón de lana de vidrio silanizada en el extremo. La masa de relleno introducida a la columna se determinó por diferencia de peso del frasco conteniendo el relleno preparado. En las Tablas II.2 y II.3 se informan las masas de relleno contenida en cada columna. Las columnas se estabilizaron haciendo circular nitrógeno a un caudal de 20 ml/min durante ocho o más horas a temperatura creciente, hasta 70 °C.

Tabla II.2. Fase estacionaria: Escualano.

Número de relleno	% p/p fase estacionaria	Masa de relleno (g)	
1	2.136	9.0396 ^a	1.2502 ^b
2	4.001	9.2502 ^a	1.2784 ^b
3	5.130	—	1.3827 ^b
4	5.960	9.5175 ^a	1.2876 ^b
5	8.043	10.1563 ^a	0.6780 ^c
6	10.355	10.5634 ^a	0.6886 ^c
7	12.035	10.8323 ^a	0.7040 ^c

Tabla II.3. Fase estacionaria: TOPO - Escualano.

Número de relleno	% p/p fase estacionaria	Molaridad de TOPO (45 ^o C)	Masa de relleno (g)	
8	2.136	0	9.0396 ^a	1.2502 ^b
9	2.063	0.0199	4.4357 ^d	0.6064 ^e
10	2.010	0.0634	4.4346 ^d	0.5855 ^e
11	2.050	0.1025	4.4430 ^d	0.5905 ^e
12	4.032	0	9.7684 ^a	1.2383 ^b
13	4.013	0.0201	4.5291 ^d	0.6215 ^e
14	3.993	0.0616	4.5881 ^d	0.6081 ^e
15	4.033	0.1028	1.2871 ^b	0.6235 ^e
16	4.006	0.2089	0.6491 ^c	0.4808 ^f
17	5.960	0	9.5175 ^a	1.2876 ^b
18	6.001	0.0205	4.7185 ^d	0.6260 ^e
19	6.012	0.0615	4.8049 ^d	0.5949 ^e
20	6.026	0.108	4.8206 ^d	0.6071 ^e

^a: columna de acero de 1.5 m de longitud y 0.53 cm de diámetro interno.

^b: columna de vidrio de 1.8 m de longitud y 0.2 cm de diámetro interno.

^c: columna de vidrio de 1.2 m de longitud y 0.2 cm de diámetro interno.

^d: columna de acero de 0.75 m de longitud y 0.53 cm de diámetro interno.

^e: columna de vidrio de 0.9 m de longitud y 0.2 cm de diámetro interno.

^f: columna de vidrio de 0.6 m de longitud y 0.2 cm de diámetro interno.

II.5. Instrumental cromatográfico.

Se emplearon dos cromatógrafos: uno para las mediciones empleando columnas de acero inoxidable y otro para las mediciones efectuadas con las columnas de vidrio.

Las medidas cromatográficas en columnas de acero inoxidable se realizaron haciendo uso de un equipo Hewlett-Packard 5750 equipado con detector de ionización de llama, electrómetro y un integrador Hewlett-Packard 3396A. Las columnas fueron sumergidas en un baño de agua termostatzado mediante un equipo compuesto por un agitador mecánico, serpentines calefactores y de enfriamiento y un termómetro de contacto marca Haake que controla la temperatura con precisión de $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$. La temperatura del baño se leyó con un termómetro FITE S.A. N^o 16033 graduado a $1/10^{\circ}\text{C}$. Como gas portador se empleó nitrógeno, el que previamente se hizo pasar por una trampa de tamiz molecular 5 Å (Hewlett-Packard 5060-9084) cuya finalidad es retener trazas de humedad contenida como impureza en el nitrógeno, una trampa para oxígeno Hewlett-Packard 3150-0414, y un tubo de cobre de 2 m de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro externo enrollado e inmerso en el baño de agua para termostatar el gas. El caudal de nitrógeno fue controlado por medio de un regulador de presión Brooks 8606 y un regulador de flujo másico Brooks 8743, siendo éstos iguales a los que posee el cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5880A. La presión de entrada se midió empleando un manómetro de mercurio conectado en un punto entre el tubo de cobre enrollado y una unión "T" de acero inoxidable de 1/4 de pulgada, una rama de la cual estaba provista de un septum a través del cual se inyectaba vapor de soluto y la otra rama conectaba con la columna cromatográfica. Las medidas de diferencia de presión se efectuaron con una precisión de ± 0.02 Torr.

El caudal de gas portador se determinó a la salida del detector empleando un caudalímetro de burbuja, al cual se le adosó un termómetro para medir la temperatura a la que emergía el gas.

El registro de la presión atmosférica se efectuó con un barómetro tipo Fortin.

Las columnas de vidrio fueron operadas en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5880A equipado con un sistema de detección por ionización de llama y una terminal impresora y procesadora de nivel 4. El gas portador nitrógeno de grado analítico se hizo pasar por una trampa para humedad (Analabs HGC-145) y una trampa para

oxígeno (Analabs HGC-244) conectadas con el regulador de presión y al controlador de flujo másico del cromatógrafo. La cámara de inyección del instrumento fue modificada a fin de acoplarla con una salida hacia un manómetro de mercurio que permitía medir las presiones de entrada con una precisión de ± 0.02 Torr.

II.6. Determinaciones cromatográficas.

La planificación de las condiciones adecuadas para operar cada soluto en las distintas columnas se realizó en base a experiencias preliminares. Las variables que se midieron en cada ensayo fueron las que se enumeran:

a. Presión atmosférica y presión a la entrada de la columna a cada temperatura experimental.

b. Caudal de gas portador. El caudal medido en las condiciones del caudalímetro es independiente de la temperatura de la columna debido a que se utilizó un regulador de flujo másico y el aumento en la viscosidad del gas portador al aumentar la temperatura se ve compensado por un incremento en la presión medida a la entrada. De modo que se medía el caudal a temperatura ambiente al comenzar la jornada de trabajo, obteniéndose lo que hemos denominado $F(T_{fm})$. A cada temperatura experimental se obtuvo el caudal promedio de gas portador a la temperatura T y presión p_0 existentes a la salida de la columna según [9, 10]:

$$F_0(T) = F(T_{fm}) \frac{T}{T_{fm}} \left(\frac{p_0 - p_w}{p_0} \right) \quad (1.8)$$

ecuación cuyos términos fueron definidos en el Capítulo I.

c. Tiempo de retención y tiempo muerto. Los solutos se inyectaron en forma de vapor, en equilibrio con líquido contenido en recipientes de 2 mL cerrados con tapones perforables. Para esto se emplearon jeringas Hamilton serie 700 de 100 a 500 μ L. Según la presión de vapor del soluto se inyectaron muestras de diferente volumen. Se inyectó en cada caso el tamaño más pequeño compatible con el ruido del instrumento (del orden de nmol) simultáneamente con una pequeña muestra de metano a fin de determinar el tiempo muerto del instrumento. Simultáneamente con la inyección de muestra se

accionaba la terminal de registro e impresión; los tiempos se midieron en el máximo del pico a la milésima de minuto. Cada soluto fue inyectado no menos de tres veces a cada temperatura de trabajo, calculándose el promedio de los tiempos registrados. Los tiempos de retención ajustados, t'_R , fueron medidos entre el máximo correspondiente al soluto y al del metano.

El uso de metano como indicador de tiempo muerto encuentra su justificación en medidas muy cuidadosas llevadas a cabo por Quintanilla-López y col. [11] quienes estimaron un factor de capacidad para metano entre 0.007 usando neón como indicador de tiempo muerto y 0.014 usando argón o las ecuaciones propuestas por los autores empleando rellenos con cargas de escualano mayores a las usadas en este trabajo. Las máximas diferencias porcentuales entre los volúmenes de retención así calculados y los obtenidos usando neón en la determinación del tiempo muerto alcanzan 0.28% y en caso de usar argón estas diferencias son del 0.55%.

d. Temperatura. Las temperaturas experimentales para cada columna fueron cinco en los intervalos entre 30 y 50°C o entre 40 y 60°C, dependiendo de la volatilidad de los solutos.

A partir de los parámetros medidos, se calcularon los volúmenes de retención específicos utilizando la ecuación

$$V_g^0 = \left[\frac{j_3^2 F_0(T) (t_R - t_M)}{w_L} \right] \left(\frac{273.15}{T} \right) \quad (2.3)$$

Siendo j_3^2 el factor de corrección por compresibilidad, definido en la ecuación (1.4). A partir de los volúmenes de retención específicos se calcularon los volúmenes de retención neto por gramo de relleno usando

$$V_N = V_g^0 \left[\frac{w_L}{(w_L + w_{SS})} \right] \left(\frac{T}{273.15} \right) \quad (2.4)$$

donde w_{SS} es la masa de soporte sólido.

II.7. Bibliografía.

1. W.A. Aue, C.R. Hastings, S. Kapila, *J. Chromatogr.* 77, 299 (1973).
2. R.A. Zingaro, J.C. White, *J. Inorg Nuc. Chem*, 12, 315 (1960).
3. R.H. Williams, L.A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5418 (1952).
4. R.C. Castells, A.M. Nardillo, *J. Solution Chem*, Vol 14, N^o 2, 87 (1985).
5. A.J. Ashworth, D.H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1609 (1960).
6. D.F. Cadogan, J.H. Purnell, *J. Chem. Soc. A*, 2133 (1968).
7. D.F. Cadogan, J.R. Conder, D.C. Locke, J.H. Purnell, *J. Phys. Chem.*, 73, 708 (1969).
8. H. Purnell, "Gas Chromatography", Wiley: London, 1962, pag. 240 y 241.
9. J.R. Conder y C.L. Young, "Physicochemical Measurements by Gas Chromatography", Wiley: New York, 1979, capítulo 2.
10. R.J. Laub y R.L. Pecsok, "Physicochemical Applications of Gas Chromatography", Wiley-Interscience: New York, 1979.
11. J.E. Quintanilla-López, R. Lebrón-Aguilar, J.A. García-Dominguez, *J. Chromatogr. A*, 767, 127 (1997).

CAPITULO III. BÚSQUEDA DE UN SOPORTE SÓLIDO ADECUADO.

III.1. Estudios realizados sobre diferentes soportes.	32
III.1.1. Chromosorb P-CWX.	34
III.1.2. Ultrabond 20M.	35
III.1.3. Chromosorb W-CWX y Chromosorb W silanizado.	37
III.2. Efecto del tamaño de muestra sobre la retención cromatográfica: verificación de la condición de dilución infinita.	42
III.3. Bibliografía.	49

CAPITULO III. BÚSQUEDA DE UN SOPORTE SÓLIDO ADECUADO.

III.1. Estudios realizados sobre diferentes soportes.

En cromatografía gas – líquido empleando columnas rellenas se requiere de un sólido de granulometría adecuada que soporte sobre su superficie a la fase estacionaria líquida; por lo tanto debe ser un material poroso de elevada superficie específica. Deberá tener, además, baja actividad superficial y adecuadas propiedades mecánicas, como resistencia a la ruptura. Los materiales utilizados como soporte incluyen tierras de diatomeas, esferas de vidrio y polímeros fluorocarbonados (Teflon); siendo los más utilizados los preparados a partir de tierras de diatomeas, de los cuales hay dos tipos principales: los soportes rosados (tipo P) derivados de diatomita refractaria y los soportes blancos (tipo W) que químicamente son los rosados tratados con un fundente como carbonato de sodio.

La influencia del sólido elegido como soporte sobre la retención ha sido ampliamente documentada. Cuando se los usa sin fase estacionaria (cromatografía gas – sólido, CGS), la adsorción del soluto sobre el soporte en la interfase gas – sólido (IGS) determina la retención del mismo, aún cuando no se observe coleo en los picos eluidos. Es un fenómeno conocido el hecho que alcoholes y aminas presentan picos con coleo muy intenso sobre soportes diatomeos. Más aún, en Teflon, un soporte considerado inerte, la retención de muchos tipos de solutos polares y no polares [1] se ha visto afectada por el soporte.

Cuando se utilizan fases líquidas se produce retención por adsorción en la interfase gas – líquido (IGL) debida a la alta relación superficie a volumen del líquido depositado, y eventualmente sobre porciones desnudas del soporte (IGS). También pueden modificarse las propiedades fisicoquímicas del líquido masivo al adsorberse sobre un soporte dado; por ejemplo, se pueden formar películas moleculares altamente orientadas. Además de influir en la retención, el soporte contribuye al control del ancho de pico al determinar la distribución del líquido estacionario sobre el mismo, y en consecuencia el espesor de la película depositada, que constituye un parámetro crítico en la cinética de transferencia entre fases.

Todas estas contribuciones de adsorción o modificaciones de las propiedades del líquido por las características del soporte elegido interfieren en estudios de la termodinámica soluto-solvente por medio de CGL. Medidas exactas de coeficientes de partición termodinámico demandan que los posibles efectos de adsorción sean minimizados. Teóricamente, esto se puede lograr desactivando el soporte y/o minimizando el área superficial para la adsorción.

El efecto de tratar la superficie del soporte por reacción con hexametildisilazano (HMDS) o dimetildiclorosilano (DMCS) tiene como objeto disminuir el número de grupos oxhidrilos superficiales, los que son progresivamente reemplazados por grupos metilos. Como consecuencia, se produce una disminución de la adsorción sobre el soporte sólido.

Algunos autores han considerado la influencia desactivante de la fase estacionaria [2, 3] usando cargas variables de fase estacionaria sobre distintos tipos de soporte. Urone y col. [3] estudiaron el posible efecto desactivante ejercido por el depósito de un hidrocarburo saturado como escualano sobre el soporte desnudo y silanizado. Sus conclusiones indican que no existe desactivación, excepto cuando el soluto es un hidrocarburo saturado. Por otra parte, Scholtz y Brandt [2] hallaron que una fase altamente polar como el polietilenglicol (PEG 400) desactiva la superficie del soporte aún para solutos altamente polares como los alcoholes.

Un procedimiento que propone la deposición de delgadas películas de material polimérico sobre la superficie de un adsorbente conduciendo a soportes altamente desactivados fue desarrollado por Aue y col. [4]. El método, descrito en el capítulo anterior, consiste en cubrir Chromosorb W con Carbowax 20M, someter el producto a un tratamiento térmico y extraer luego exhaustivamente con un solvente adecuado. El material así obtenido, cuando se lo usa desnudo [5] o con fase líquida no polar depositada posteriormente [6], fue adecuado para el análisis de compuestos polares, produciendo picos simétricos con cortos tiempos de retención [5].

Los ensayos iniciales tuvieron como objetivo el desarrollo de un soporte silíceo sobre el que se pudiera depositar la fase líquida escualano y que permitiera la obtención de picos simétricos al inyectar solutos muy polares como son los alcoholes. Los resultados obtenidos con distintos soportes silíceos se detallan a continuación.

III.1.1. Chromosorb P-CWX.

El material así designado se obtuvo a partir de Chromosorb P NAW Analabs (Foxboro Analytical), lote N^o 81-5 con denominación GCP-001B de malla 60/80, que fue extraído con ácido clorhídrico 6 M, lavado con agua y secado en estufa; luego de depositar 4.62 % p/p de Carbowax 20M, fue sometido al tratamiento térmico y extracción descriptos en el capítulo anterior. El material así tratado se denominará Chromosorb P-CWX. Para su evaluación cromatográfica se empaquetó una columna de vidrio de 1.2 m de longitud y 2 mm de diámetro interno, y se inyectó benceno, n-heptano, 2-propanol y 2-butanol como solutos de prueba. Los picos que se obtuvieron se muestran en la Figura III.1 y de ella se infiere claramente la asimetría resultante.

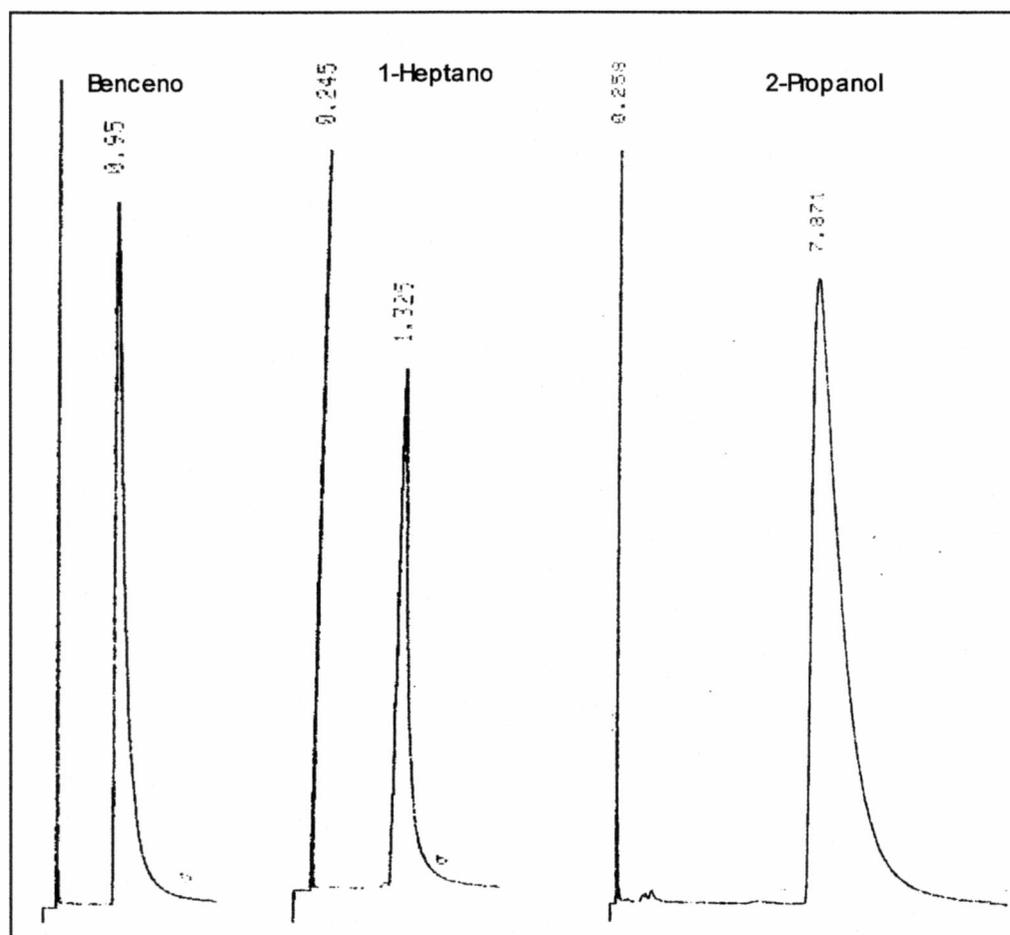


Figura III.1. Cromatogramas de benceno, 1-heptano y 2-propanol en Chromosorb P-CWX T= 50 °C.

A continuación se depositó 4.94 % p/p de escualano sobre el mismo soporte; el subsecuente ensayo cromatográfico produjo también picos asimétricos para alcoholes, tal como lo muestra la Figura III.2. En este caso puede decirse que el depósito de escualano no tuvo ningún efecto desactivante adicional al tratamiento con Carbowax 20M.

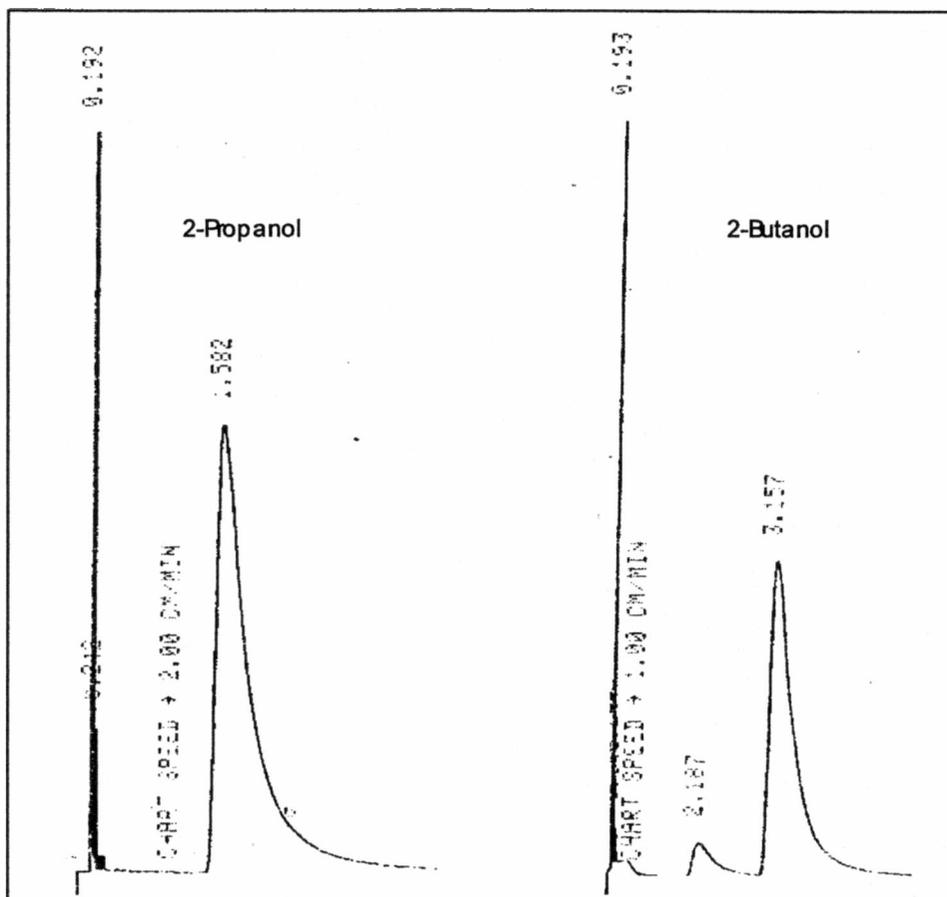


Figura III.2. Cromatogramas de 2-propanol y 2-butanol en Chromosorb P-CWX cargado con 4.94 % de Escualano. T= 50 °C.

III.1.2. Ultrabond 20M.

Este material, comercializado por Alltech Inc., es preparado a partir de Chromosorb W y Carbowax 20M, por el procedimiento de Aue. Se le ensayó sin depósito de fase estacionaria, en una columna de vidrio de 1.2 m x 2 mm diámetro interno; los alcoholes ensayados generaron picos con muy poca asimetría, con la excepción de metanol. Los cromatogramas obtenidos de la inyección de 1-propanol, 2-butanol y metanol a 40 °C se muestran en la Figura III.3. Por otra parte, en la Tabla III.1. se comparan los tiempos de retención ajustados con los obtenidos en el anterior ensayo

empleando Chromosorb P modificado y sin depósito de escualano. Utilizando Ultrabond 20M no solo mejoró sensiblemente la simetría de los picos, sino que la retención fue significativamente menor, especialmente cuando se inyectaron alcoholes. Esto indica que en las columnas rellenas con Chromosorb P-CWX ocurre un mecanismo de retención adicional de adsorción sobre la superficie del sólido cuyos grupos silanoles no estarían totalmente cubiertos.

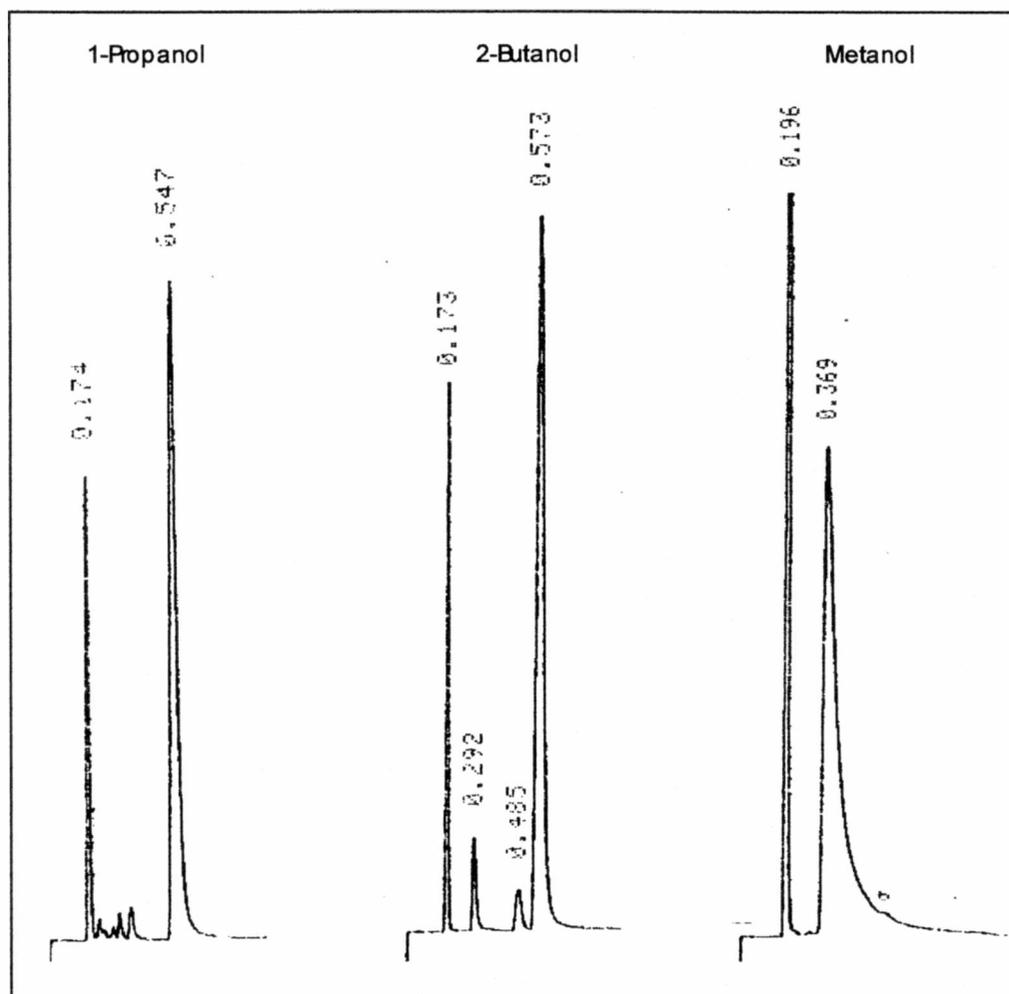


Figura III.3. Cromatogramas de 1-propanol,2-butanol y metanol en Ultrabond 20M.
T= 40 °C.

Tabla III.1. Tiempos de retención ajustados (min.).

^a : T = 50 °C. ^b : T = 40 °C.

Soluto	Chromosorb P-CWX ^a	Ultrabond 20M ^b
Benceno	0.76	0.334
1-Heptano	1.075	0.227
2-Propanol	7.613	0.452
2-Butanol	13.333	1.020

III.1.3. Chromosorb W–CWX y Chromosorb W silanizado.

a. El Chromosorb W, de malla 60/80, tratado siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo anterior y denominado en este trabajo Chromosorb W-CWX, fue primero estudiado sin depósito de fase líquida. Los ensayos, realizados inyectando los alcoholes 2-propanol, 2-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol como solutos de prueba en columnas de vidrio de 1.2 m x 2 mm de diámetro interno, arrojaron resultados alentadores en cuanto a los tiempos de retención y a la simetría observada en los picos, lo que constituía el primer objetivo de estos ensayos experimentales. El pico de metanol constituye una excepción. La Figura III.4 muestra comparativamente los cromatogramas de 2-propanol y metanol en estas columnas.

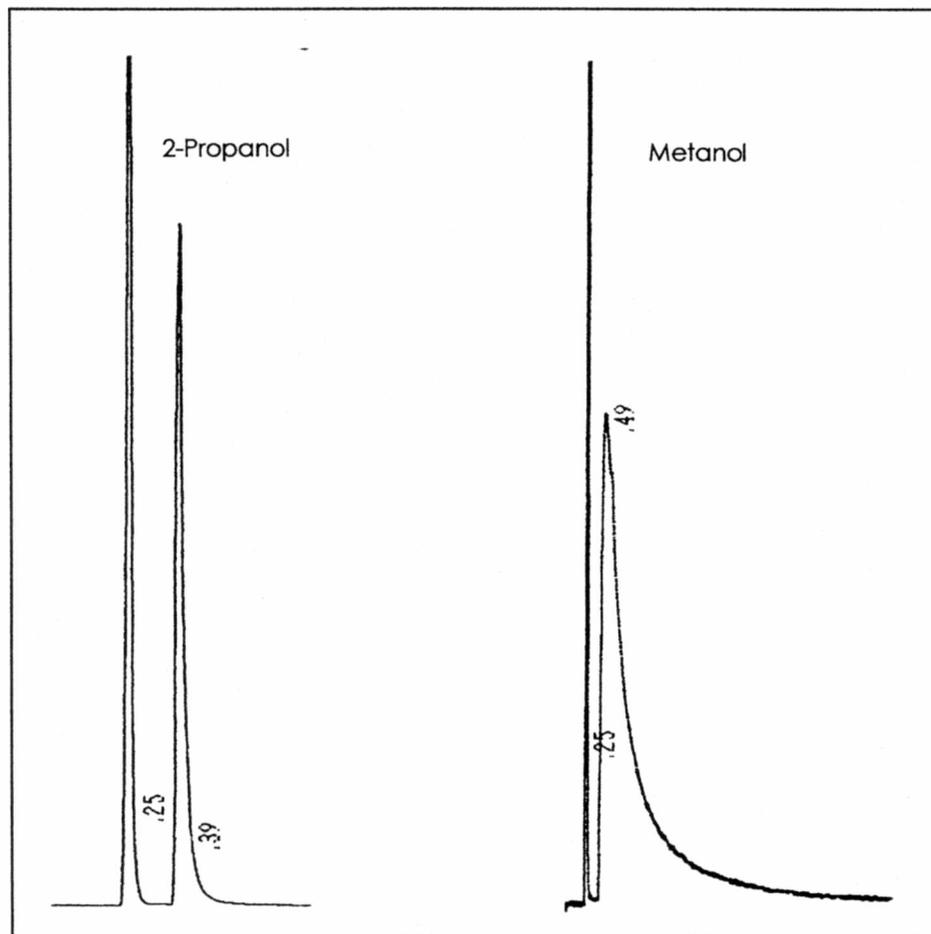


Figura III.4. Cromatogramas de 2-propanol metanol en Chromosorb W-
T = 40 °C.

Igualmente promisorios fueron los resultados obtenidos al inyectar estos alcoholes en columnas obtenidas al depositar 1.94 y 8.62% (p/p) de escualano como fase líquida estacionaria sobre el Chromosorb W-CWX. Las Figuras III.5 y III.6 muestran cromatogramas de varios alcoholes cromatografiados con este material.

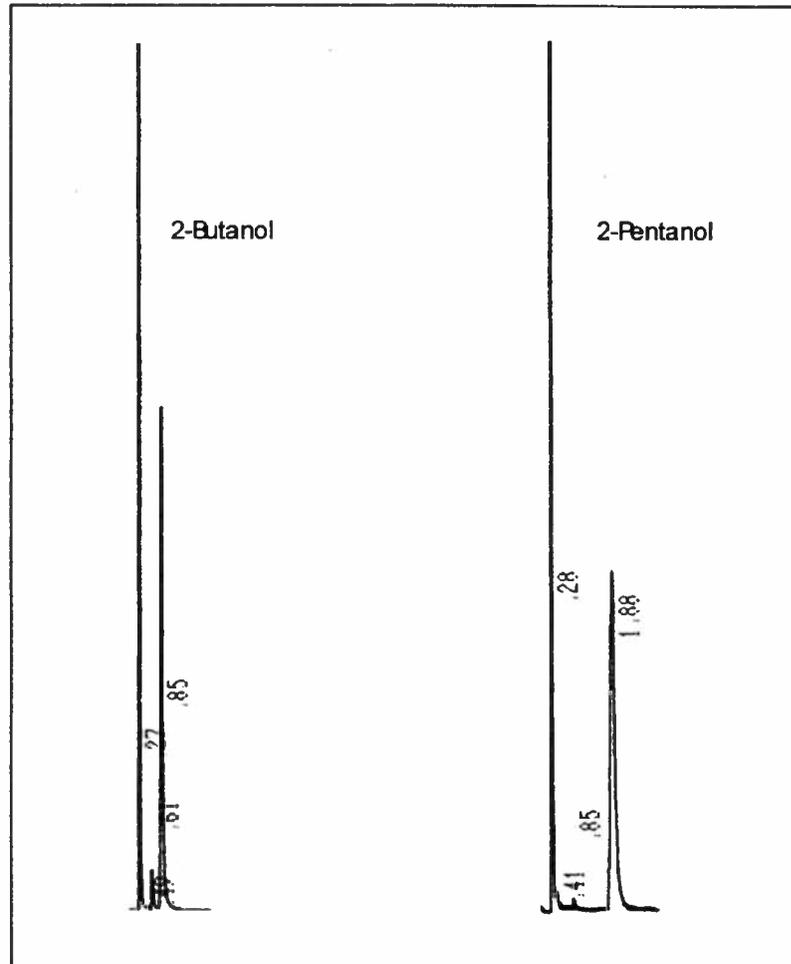


Figura III.5. Cromatogramas de 2-butanol y 2-pentanol en Chromosorb W-CWx con 1.94 % de Escualano. T= 30 °C.

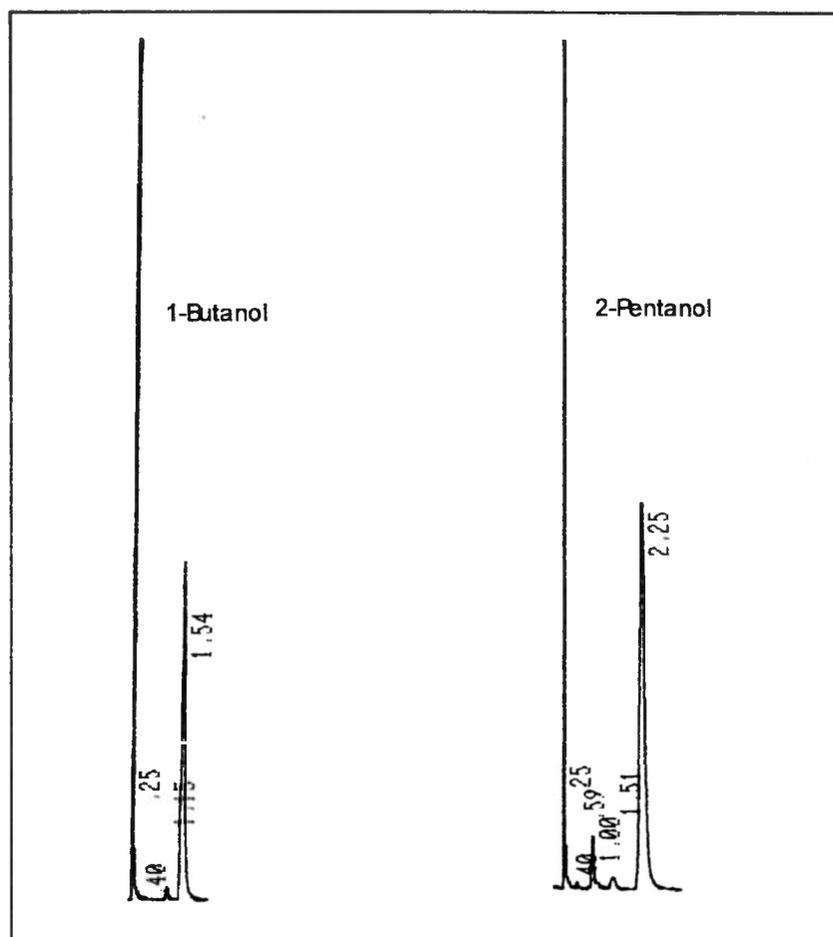


Figura III.6. Cromatogramas de 1-butanol y 2-pentanol en Chromosorb W-CWX con 8.62 % de Escualano. T= 50 °C.

b. A continuación se estudió la posible sustitución de Chromosorb W-CWX por Chromosorb silanizado (Chromosorb W DMCS). Sobre ambos soportes se depositó 5.13% p/p de escualano y se rellenaron dos columnas de vidrio de longitud 1.8 m y d.i. 2 mm en las cuales se estudió la retención y forma de los picos de 1-butanol y 1-pentanol.

En la Figura III.7 se muestra, a modo comparativo, los cromatogramas obtenidos a 45 °C para 1-pentanol en 5.13 % de Escualano sobre Chromosorb DMCS y Chromosorb W-CWX.

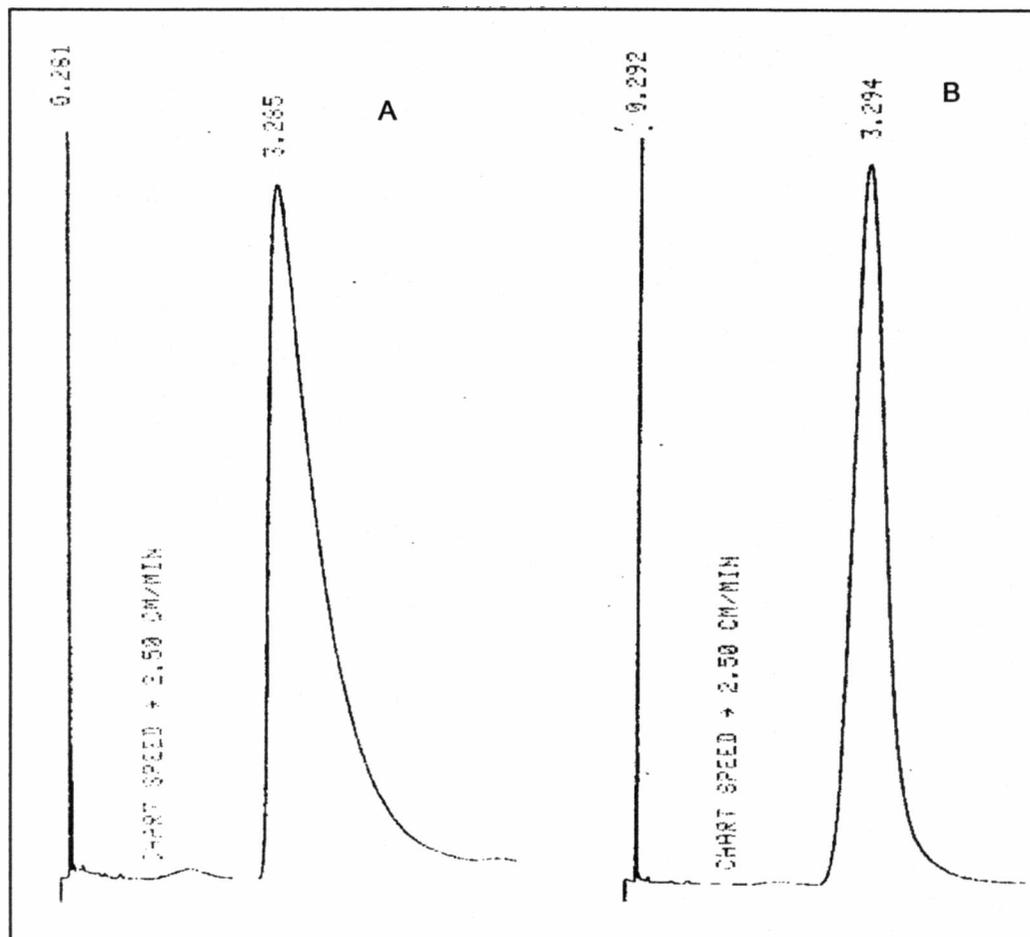


Figura III.7. Cromatogramas de 1-pentanol en 5.13 % de Escualano sobre:
 A: Chromosorb DMCS
 B: Chromosorb WCWX
 T= 45°C.

El comportamiento en cuanto a la forma de los picos de los solutos de prueba utilizados empleando Chromosorb W-CWX permitiría asumir que dado que la superficie del soporte sólido se encuentra cubierta y pasivada por una micropelícula de Carbowax, el mecanismo de retención está minimizado en su componente de adsorción sobre la superficie sólida; no así en el caso de Chromosorb W DMCS en el que habría interacciones con los grupos silanoles superficiales que contribuyen al mecanismo de retención

III.2. Efecto del tamaño de muestra sobre la retención cromatográfica: verificación de la condición de dilución infinita.

Como se discutió en la Introducción, la adsorción del soluto por el soporte, en caso que sea importante, usualmente se manifiesta con coleo de los picos y una disminución del volumen de retención con el aumento del tamaño de muestra.

Para estudiar el efecto de la variación del tamaño de muestra sobre la retención se eligió a 1-Butanol y 1-pentanol como solutos de prueba. Se llevaron a cabo experiencias empleando las columnas de vidrio de 1.8 m x 2 mm d.i conteniendo 5.13 % p/p de escualano sobre soporte Chromosorb W-CWX y sobre Chromosorb W DMCS. Los tiempos de retención ajustados determinados, t'_R , fueron corregidos por leves diferencias en velocidad de flujo y contenido de relleno entre ambas columnas. El estudio consistió en la inyección de cantidades variables de muestra, en forma de vapor, en un rango que varió desde unos pocos microlitros a 1 cm³ de vapor a temperatura ambiente y algunas muestras, inyectadas en estado líquido, empleando para esto una microjeringa de 1 mm³. En ningún caso se midió con exactitud el volumen de vapor o de líquido inyectados; se determinó en cambio el área del pico de soluto y el t_R en el máximo. Las Figuras III.8 y III.9. presentan gráficamente los resultados de este estudio para 1-butanol y 1-pentanol, respectivamente.

Se aprecian valores de t'_R muy constantes en la columna que contiene Chromosorb W-CWX para muestras cuyo tamaño arrojan áreas menores que 10⁶ cuentas (unidades). Estas áreas corresponden a tamaños de muestra de aproximadamente 400 mm³ de vapor, cantidades de soluto sumamente grandes en términos de mediciones termodinámicas. Dentro del rango de t'_R constante, los tiempos de retención medios para 1-butanol y 1-pentanol son 1.504 min y 4.080 min, respectivamente, y los desvíos estándar de los mismos son 0.002 min y 0.006 min, respectivamente.

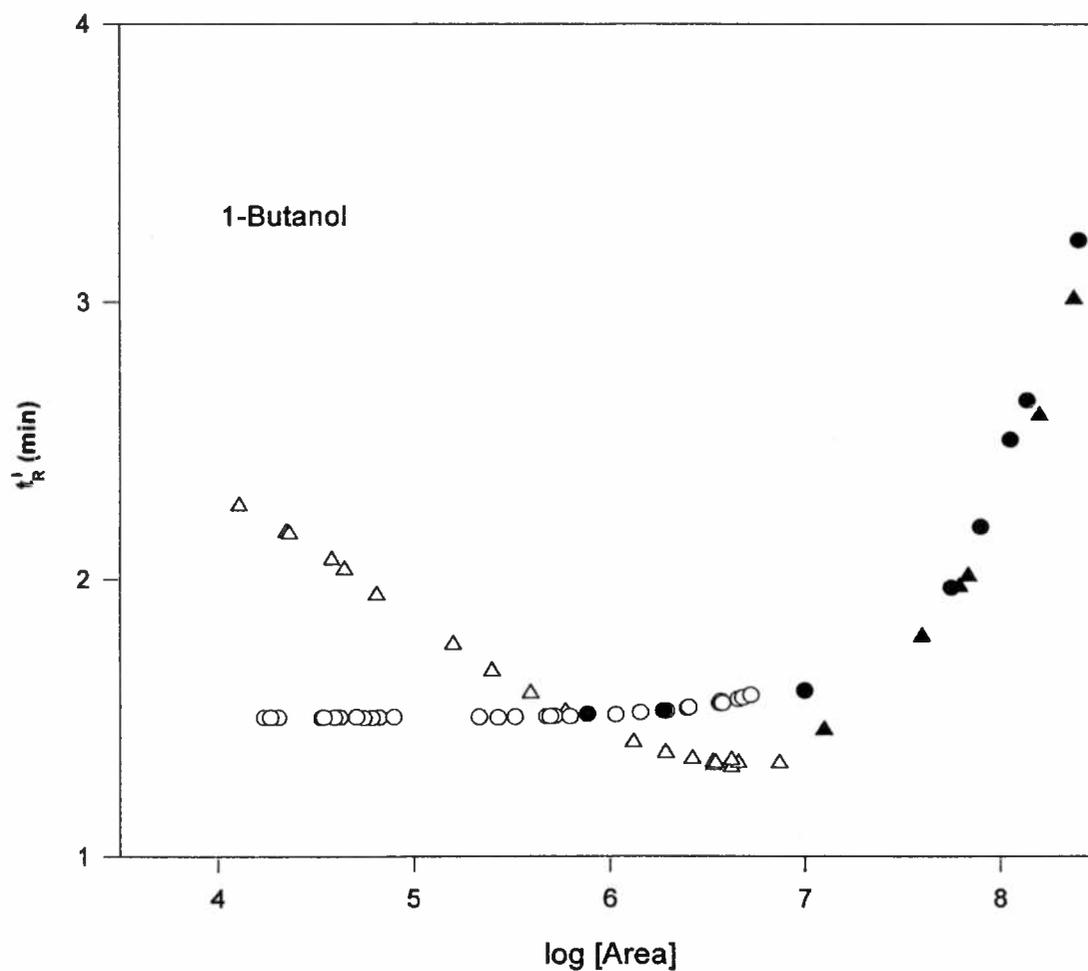


Figura III.8. Efecto del tamaño de muestra inyectado sobre el tiempo de retención de 1-Butanol.
 Círculos: Columna rellena con 5.13 % (p/p) de Escualano sobre Chromosorb W-CWX.
 Triángulos: Columna rellena con 5.13 % de Escualano sobre Chromosorb W DMCS.
 Símbolos vacíos: muestras de vapor. Símbolos llenos: muestras líquidas.

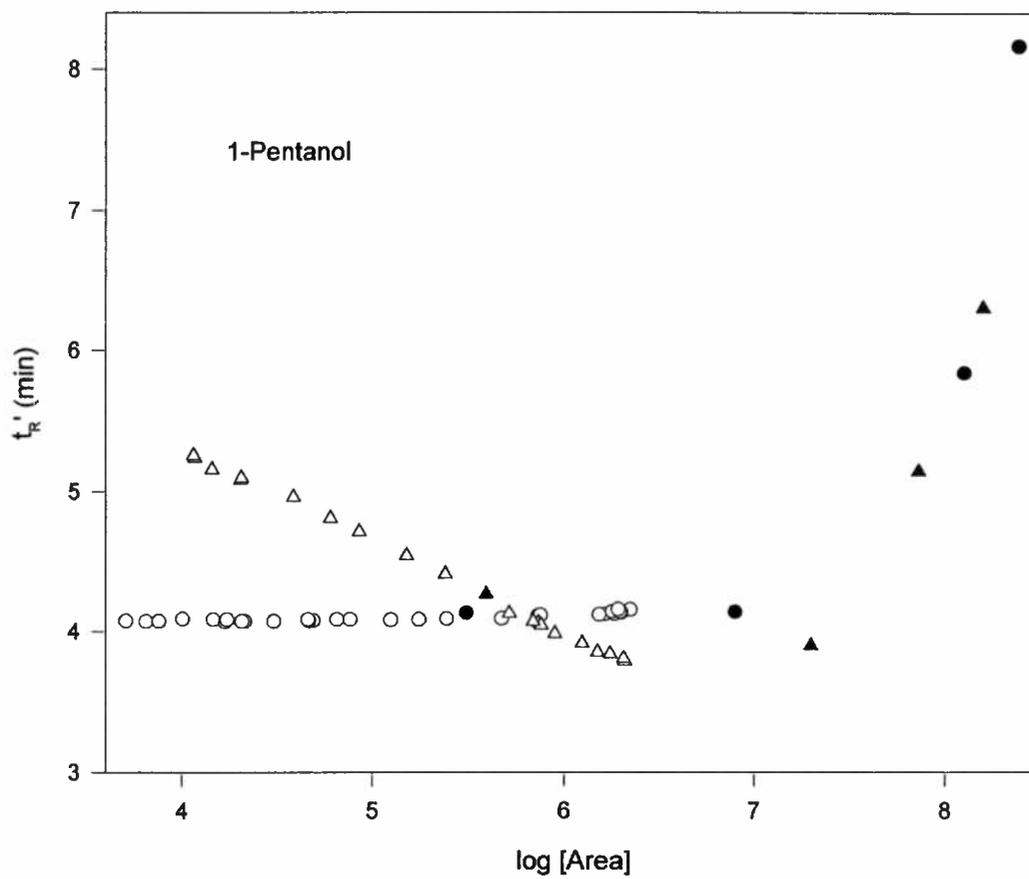


Figura III.9. Efecto del tamaño de muestra inyectado sobre el tiempo de retención de 1-Pen
 Símbolos como en la Figura III.8.

Por otra parte, en la columna preparada a partir de Chromosorb W DMCS se observa una muy notoria caída en t'_R , a medida aumenta el volumen de vapor inyectado, dentro del rango de tamaño de muestra donde existe constancia en el tiempo de retención en la columna rellena con Chromosorb W-CWX. Este comportamiento retentivo se atribuye a la existencia de un gran número de grupos silanoles residuales, no completamente desactivados por la reacción de silanización, sobre la superficie del Chromosorb W DMCS. Por otra parte, la constancia en la retención de estos alcoholes en un amplio intervalo de volumen inyectado indica claramente un muy eficiente cubrimiento de sitios activos sobre la sílica por el tratamiento químico efectuado con Carbowax 20M.

En ambas columnas se observa un aumento en los tiempos de retención cuando se trabaja con muestras muy grandes (áreas de picos mayores a 10^7 unidades). Zhang y col. [7] adjudican este comportamiento a asociaciones soluto-soluto en la fase líquida; en nuestra opinión lo que ocurre es la saturación del proceso de adsorción en la interfase gas-líquido, apartándose de la linealidad de las isothermas.

La Figura III.10 muestra los resultados obtenidos con cuatro alcoholes (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol y 2-metil-2-propanol) cromatografiados a 45°C en una columna de 1.5 m x 0.53 cm d.i. rellena con 4.00 % p/p de escualano sobre Chromosorb W-CWX. En la misma se observan valores de t'_R constantes para muestras de vapor cuyo tamaño varía de 2 a 500 mm^3 .

Por el contrario, ensayos realizados empleando los solutos etanol y metanol, cromatografiados en las mismas condiciones, muestran una franca disminución del tiempo de retención con el aumento del tamaño de muestra inyectada. La Figura III.11. muestra los resultados obtenidos con etanol. El hecho que tanto metanol como etanol no manifiesten el comportamiento registrado para el resto de los alcoholes utilizados en este estudio se puede atribuir al menor tamaño molecular de ambos que les permitiría el acceso a sitios del soporte a los que el Carbowax 20M, por tratarse de una gran molécula, no puede llegar.

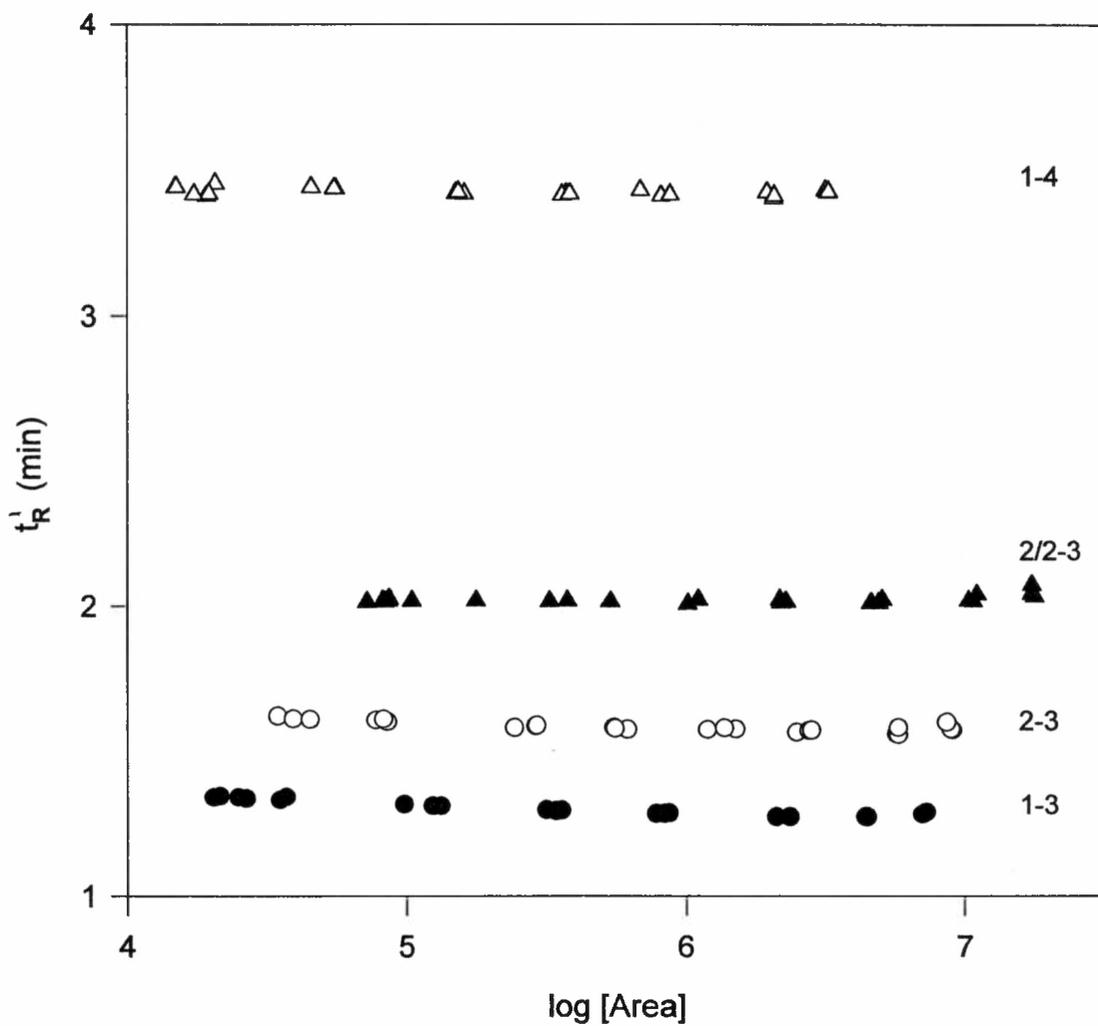


Figura III.10. Efecto del tamaño de muestra inyectado sobre el tiempo de retención de una serie de alcoholes.
 Columna rellena con 4.00 % (p/p) de Escualano sobre Chromosorb W-CWX.
 Para la nomenclatura de los solutos, ver Capítulo II.

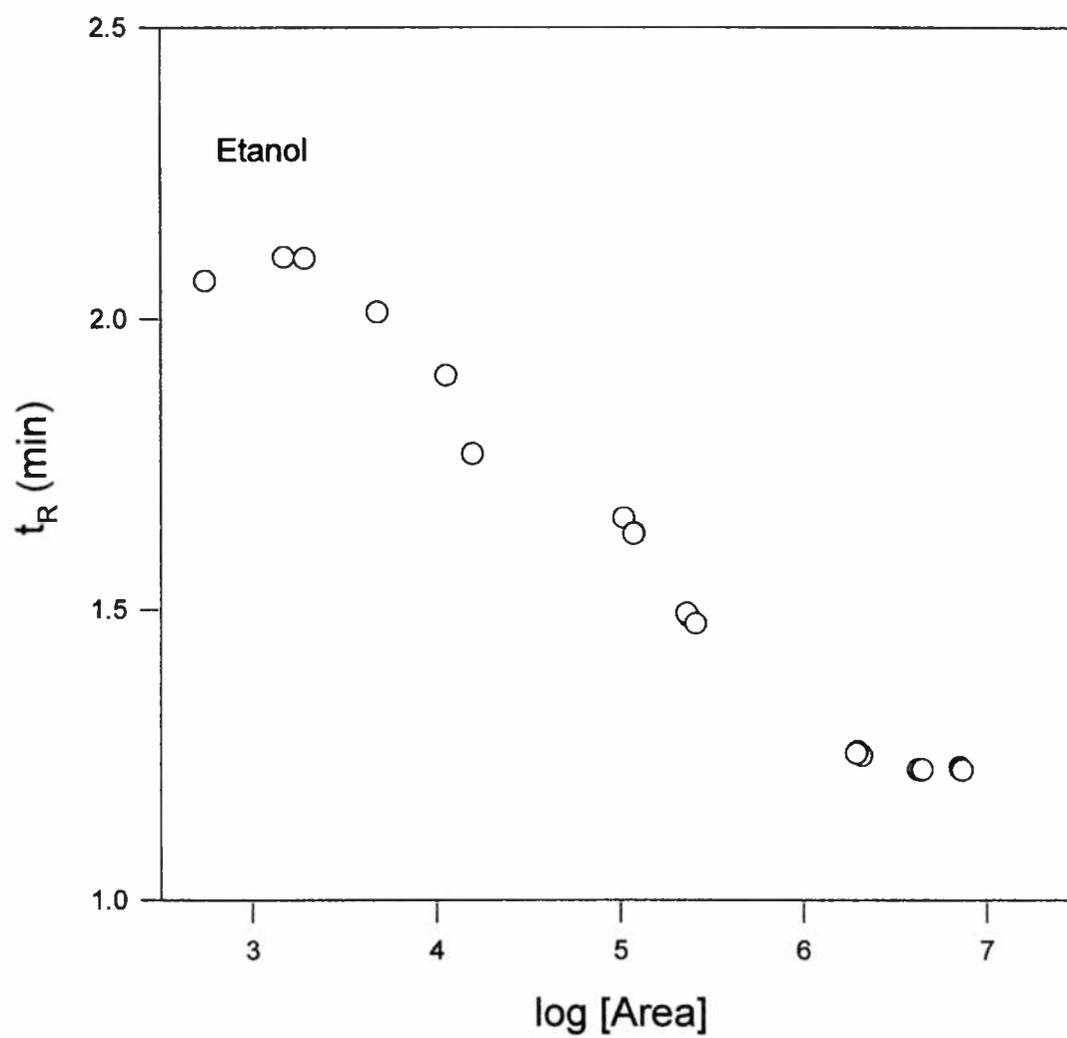


Figura III.11. Efecto del tamaño de muestra inyectada sobre el tiempo de retención de Etanol.
Columna rellena con 4.00 % (p/p) de Escualano sobre Chromosorb W-CWX.

En vista de estos resultados se eligió Chromosorb W-CWX como material soporte para la continuación del presente trabajo. Con el mencionado soporte se obtienen picos simétricos, con tiempos de retención independientes del tamaño de muestra para alcoholes de mayor peso molecular, cuando son cromatografiados en columnas rellenas con escualano cargado sobre el soporte modificado con Carbowax 20M. Se puede inferir entonces que todos los procesos de distribución operarán dentro de sus respectivas regiones de ley de Henry al inyectar muestras de alcoholes de tamaños usualmente empleados en medidas termodinámicas con la excepción de los solutos metanol y etanol. Por otro lado las Figuras III.8 y III.9 muestran que la extrapolación a muestra cero de los tiempos de retención en columnas preparadas con Chromosorb W DMCS de ningún modo aseguran resultados a dilución infinita.

III.3. Bibliografia.

1. J.R. Conder, *Anal. Chem.* 43,367 (1971)
1. R.G. Scholz and W.W. Brandt, *Gas Chromatography*, 3rd International Symposium p7 Ed. N Brenner, J.E. Callen and M.D. Weiss, Academic Press, New York, 1962.
2. P.Urone, Y. Takahashi and G.H. Kennedy, *J. Phys. Chem* 74, 2326 (1970)
3. W.A. Aue, C.R. Hastings, S. Kapila, *J. Chromatogr.* 77, 299 (1973).
4. W.A. Aue, D.R. Younker, *J. Chromatogr.* 88,7 (1974)
5. J.A. Jonsson, L.Mattiasson, Z. Suprinowicz, *J.Chromatogr.* 207, 69 (1981)
6. Y. Zhang, A.J. Dallas and P.W. Carr; *J. Chromatogr.*, 638, 43 (1993).

CAPITULO IV. CALCULO Y TABLAS DE RESULTADOS.

IV.1. Cálculo de resultados.	51
IV.2. Tablas de volumen de retención neto por gramo de relleno a cinco temperaturas en columnas conteniendo escualano como fase estacionaria.	53
IV.3. Tablas de volumen de retención neto por gramo de relleno a cinco temperaturas en columnas conteniendo mezclas de escualano + TOPO como fase estacionaria.	59

CAPITULO IV. CALCULO Y TABLAS DE RESULTADOS.

IV.1. Cálculo de resultados.

Para obtener información termodinámica de sistemas cromatográficos en los cuales la retención obedece a procesos simultáneos de partición y adsorción se deben analizar datos obtenidos en una serie de columnas cuyos rellenos difieren en la fracción en peso de fase estacionaria. La expresión de retención más adecuada para estos estudios es la ecuación

$$V_N^0 = K_L^0 V_L + K_A^0 A_L + K_I^0 A_I \quad (4.1)$$

que es la versión de la ecuación (1.15) en condiciones de dilución infinita y suponiendo que en el relleno no existen porciones de soporte sólido desnudo (es decir, $A_S = 0$). Por otro lado para combinar en un cálculo volúmenes de retención medidos en rellenos con diferente fracción de fase estacionaria, tanto V_N^0 como V_L , A_L y A_I deben expresarse por gramo de relleno.

Es común que las determinaciones se hagan a varias temperaturas, por ejemplo cuando interesa estimar las entalpías y entropías de transferencia entre fases. En estos casos se presenta una dificultad experimental: es trabajoso y puede demandar mucho tiempo termostatar todas las columnas a exactamente las mismas temperaturas.

Con el objeto de homogeneizar las pequeñas diferencias de temperaturas en que se operaron las distintas columnas y de obtener datos de V_g^0 a una misma temperatura para permitir referencias comunes, comparaciones correctas y mejor análisis de resultados, se ajustaron los volúmenes de retención específicos a la ecuación

$$\ln V_g^0 = -\frac{\Delta H_s^0}{R T} + \text{cte} \quad (4.2)$$

en la que ΔH_s^0 es la entalpía de sorción.

Las diferencias entre valores de V_g^0 que surgen por cálculo utilizando la ecuación (4.2) y los valores obtenidos experimentalmente fueron menores que 0.3%; de modo que las interpolaciones fueron consideradas adecuadas.

El tratamiento de los resultados en este trabajo demanda el conocimiento de los volúmenes de retención neto por gramo de relleno, que se ha calculado a partir de los V_g^0 usando la expresión

$$V_N = V_g^0 \left[\frac{w_L}{(w_L + w_{SS})} \right] \left(\frac{T}{273.15} \right) \quad (2.4)$$

donde w_L y w_{SS} son las masas de fase estacionaria y de soporte sólido y T es la temperatura de la columna.

Los resultados de V_N calculados por esta metodología a varias temperaturas en columnas con escualano o con escualano + TOPO, se han reunido en las Tablas IV.1 a IV.17.

Tabla IV.1. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 2.136 % de Escualano.

Soluto	T (°C)						
	30	34	38	42	46	50	56
1-3	6.424	5.503	4.732	4.085	3.539	3.077	27.79
2-3	2.920	2.535	2.208	1.931	1.694	1.491	14.11
1-4	17.21	14.34	12.00	10.09	8.520	7.225	68.44
2-4	7.803	6.672	5.728	4.936	4.270	3.707	36.05
2/1-3	11.02	9.295	7.872	6.695	5.717	4.901	33.07
2/2-3	3.325	2.896	2.531	2.220	1.953	1.724	44.37
1-5	45.65	37.36	30.73	25.40	21.10	17.61	66.19
2-5	21.43	17.94	15.08	12.74	10.81	9.203	36.33
3-5	20.87	17.53	14.79	12.53	10.66	9.106	82.02
2/2-4	11.04	9.413	8.058	6.926	5.975	5.174	78.21

Soluto	T (°C)						
	40	44	48	52	56	60	60
1-6	74.87	60.80	49.63	40.71	33.56	27.79	27.79
3-6	33.61	28.01	23.45	19.72	16.65	14.11	14.11
1-7	202.0	160.9	128.9	103.8	84.09	68.44	68.44
2-7	97.04	78.82	64.35	52.80	43.53	36.05	36.05
4-7	86.49	70.67	58.04	47.89	39.71	33.07	33.07
23/2-6	116.4	95.08	78.02	64.34	53.31	44.37	44.37
34/2-6	183.3	148.0	120.1	98.00	80.35	66.19	66.19
35/3-6	94.08	77.03	63.39	52.41	43.54	36.33	36.33
3-8	230.2	185.3	150.0	122.1	99.81	82.02	82.02
4-8	216.9	175.1	142.1	115.9	94.97	78.21	78.21
3/3-7	141.1	114.6	93.6	76.81	63.34	52.47	52.47

Tabla IV.2. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 4.001 % de Esculano.

Soluto	T (°C)					
	30	34	38	42	46	50
1-3	7.809	6.705	5.780	5.002	4.344	3.786
2-3	3.781	3.307	2.902	2.556	2.258	2.000
1-4	22.43	18.89	15.97	13.57	11.57	9.911
2-4	10.93	9.413	8.139	7.064	6.152	5.377
2/1-3	14.70	12.52	10.71	9.202	7.934	6.865
2/2-3	4.819	4.226	3.719	3.284	2.908	2.583
1-5	62.16	51.45	42.80	35.76	30.02	25.31
2-5	31.48	26.54	22.47	19.11	16.32	13.99
3-5	31.54	26.69	22.68	19.35	16.58	14.26
2/2-4	17.13	14.71	12.67	10.96	9.520	8.294

Soluto	T (°C)					
	40	44	48	52	56	60
1-6	108.6	88.96	73.27	60.63	50.41	42.09
3-6	53.87	45.39	38.40	32.63	27.84	23.84
1-7	285.5	230.2	186.6	152.1	124.5	102.5
2-7	151.2	123.8	102.0	84.36	70.11	58.53
4-7	145.6	118.2	96.53	79.21	65.30	54.09
23/2-6	188.6	155.2	128.3	106.6	88.92	74.52
34/2-6	288.4	234.6	191.8	157.6	130.1	107.9
35/3-6	162.9	133.6	110.1	91.21	75.89	63.42
3-8	388.6	313.7	254.7	207.8	170.4	140.4
4-8	371.1	299.6	243.2	198.4	162.7	134.0
3/3-7	232.1	189.5	155.5	128.3	106.3	88.47

Tabla IV.3. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 5.960 % de Escualano.

Soluto	T (°C)					
	30	34	38	42	46	50
1-3	9.444	8.159	7.075	6.158	5.378	4.713
2-3	4.721	4.148	3.657	3.234	2.869	2.553
1-4	27.78	23.57	20.08	17.18	14.76	12.72
2-4	14.37	12.42	10.77	9.379	8.195	7.184
2/1-3	18.44	15.82	13.62	11.77	10.20	8.882
2/2-3	6.426	5.652	4.987	4.415	3.920	3.491
1-5	77.22	64.94	54.86	46.54	39.65	33.91
2-5	41.44	35.13	29.90	25.55	21.93	18.88
3-5	42.33	35.94	30.65	26.24	22.55	19.46
2/2-4	23.23	20.00	17.29	15.00	13.06	11.41

Soluto	T (°C)					
	40	44	48	52	56	60
1-6	139.7	116.0	96.74	81.04	68.18	57.60
3-6	73.25	62.17	52.98	45.33	38.93	33.56
1-7	389.7	315.2	256.3	209.5	172.1	142.1
2-7	206.3	170.1	140.9	117.2	98.01	82.29
4-7	194.0	160.5	133.4	111.4	93.46	78.72
23/2-6	269.1	221.4	183.1	152.2	127.1	106.6
34/2-6	405.5	330.3	270.4	222.5	184.0	152.9
35/3-6	224.6	186.0	154.8	129.4	108.7	91.63
3-8	550.8	445.0	361.4	295.1	242.2	199.7
4-8	520.5	419.6	340.1	277.1	227.0	186.8
3/3-7	326.3	269.2	221.2	182.6	151.5	126.3

Tabla IV.4. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 8.043 % de Escualano.

Soluto	T (°C)						
	30	34	38	42	46	50	
1-3	11.34	9.870	8.618	7.551	6.638	5.854	
2-3	5.786	5.117	4.540	4.040	3.606	3.228	
1-4	34.04	29.03	24.85	21.36	18.43	15.96	
2-4	18.08	15.71	13.70	11.98	10.52	9.267	
2/1-3	22.71	19.58	16.94	14.71	12.82	11.21	
2/2-3	8.199	7.242	6.417	5.703	5.084	4.545	
1-5	95.40	79.97	67.34	56.95	48.37	41.24	
2-5	52.91	44.98	38.40	32.91	28.31	24.45	
3-5	54.55	46.45	39.71	34.09	29.37	25.40	
2/2-4	30.14	26.01	22.53	19.59	17.09	14.96	

Soluto	T (°C)				
	40	44	48	52	56
1-6	172.7	143.3	119.5	100.1	84.23
3-6	93.21	78.66	66.66	56.72	48.45
1-7	473.8	385.0	314.5	258.1	212.9
2-7	259.8	214.4	177.8	148.2	124.0
4-7	246.1	203.8	169.6	141.8	119.0
23/2-6	346.0	285.0	235.9	196.1	163.8
34/2-6	513.4	419.0	343.7	283.3	234.6
35/3-6	286.9	237.8	198.1	165.7	139.2
3-8	701.8	567.8	461.9	377.6	310.2
4-8	666.1	539.5	439.2	359.4	295.5
3/3-7	421.6	345.1	284.0	234.7	195.0

Tabla IV.5. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 10.355 % de Escualano.

Solutos	T (°C)					
	30	34	38	42	46	50
1-3	13.33	11.64	10.19	8.961	7.903	6.991
2-3	6.905	6.123	5.446	4.859	4.347	3.900
1-4	40.67	34.78	29.86	25.75	22.29	19.36
2-4	22.07	19.20	16.76	14.68	12.90	11.38
2/1-3	27.30	23.59	20.47	17.82	15.58	13.66
2/2-3	10.07	8.904	7.900	7.030	6.275	5.616
1-5	118.9	99.81	84.18	71.31	60.65	51.79
2-5	65.02	55.33	47.29	40.58	34.97	30.25
3-5	67.46	57.48	49.18	42.26	36.46	31.57
2/2-4	37.36	32.25	27.95	24.32	21.23	18.60

Solutos	T (°C)					
	40	44	48	52	56	60
1-6	217.3	180.6	150.9	126.6	106.6	90.21
3-6	120.3	101.6	86.21	73.43	62.80	53.90
1-7	589.0	480.5	393.9	324.6	268.7	223.4
2-7	335.2	276.8	229.6	191.4	160.2	134.7
4-7	319.8	264.9	220.5	184.4	154.8	130.5
23/2-6	446.6	368.4	305.4	254.3	212.7	178.7
34/2-6	663.2	543.1	446.9	369.6	307.0	256.2
35/3-6	377.5	312.7	260.3	217.7	182.8	154.2
3-8	899.9	729.7	594.8	487.3	401.1	331.8
4-8	868.2	704.2	574.2	470.5	387.5	320.5
3/3-7	551.5	452.6	373.4	309.4	257.6	215.4

Tabla IV.6. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 12.035 % de Escualano.

Soluto	T (°C)						
	30	34	38	42	46	50	
1-3	14.62	12.78	11.22	9.875	8.721	7.726	
2-3	7.640	6.788	6.049	5.406	4.846	4.355	
1-4	44.60	38.25	32.93	28.46	24.69	21.49	
2-4	24.71	21.53	18.82	16.52	14.54	12.4	
2/1-3	30.09	26.07	22.67	19.78	17.32	15.22	
2/2-3	11.33	10.03	8.911	7.941	7.096	6.359	
1-5	133.1	111.9	94.49	80.14	68.24	58.35	
2-5	72.88	62.11	53.15	45.66	39.37	34.08	
3-5	75.93	64.77	55.48	47.71	41.18	35.67	
2/2-4	42.19	36.47	31.64	27.55	24.07	21.10	

Soluto	T (°C)						
	40	44	48	52	56	60	
1-6	244.3	203.5	170.3	143.1	120.8	102.3	
3-6	136.6	115.6	98.18	83.75	71.72	61.64	
1-7	684.9	558.4	457.7	377.0	312.1	259.5	
2-7	380.7	314.7	261.3	218.0	182.7	153.7	
4-7	364.6	302.2	251.7	210.5	176.9	149.2	
23/2-6	518.7	427.6	354.4	295.0	246.8	207.3	
34/2-6	770.5	630.8	519.0	429.2	356.6	297.7	
35/3-6	431.5	357.8	298.1	249.4	209.6	176.9	
3-8	1045	847.1	690.3	565.5	465.6	385.2	
4-8	986.4	803.6	658.0	541.6	448.0	372.3	
3/3-7	640.9	525.9	433.7	359.5	299.3	250.4	

Tabla IV.7. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 2.063 % de fase estacionaria 0.0199 M de TOPO en Escualano.

Solutos	T (°C)							
	30	34	38	42	46	50		
1-3	8.944	7.502	6.323	5.352	4.551	3.885		
2-3	4.018	3.438	2.953	2.548	2.206	1.918		
1-4	25.04	20.64	17.10	14.24	11.92	10.02		
2-4	11.16	9.380	7.921	6.719	5.724	4.897		
2/1-3	16.54	13.76	11.51	9.669	8.161	6.918		
2/2-3	4.684	3.997	3.426	2.948	2.547	2.209		
1-5	48.91	40.52	33.74	28.23	23.73	20.04		
2-5	31.10	25.58	21.15	17.57	14.67	12.30		
3-5	30.15	24.88	20.63	17.20	14.40	12.12		
2/2-4	15.32	12.85	10.82	9.156	7.781	6.641		

Solutos	T (°C)							
	40	44	48	52	56	60		
1-6	82.51	67.55	55.58	45.97	38.19	31.88		
3-6	32.80	27.57	23.28	19.74	16.81	14.38		
1-7	228.0	187.9	155.6	129.5	108.2	90.89		
2-7	97.01	79.21	65.01	53.62	44.44	37.01		
4-7	83.61	68.71	56.76	47.11	39.28	32.91		
23/2-6	109.3	92.42	78.48	66.92	57.29	49.24		
34/2-6	183.2	153.0	128.3	108.1	91.52	77.77		
35/3-6	83.34	68.85	57.17	47.69	39.96	33.64		
3-8	245.3	203.0	168.7	140.9	118.2	99.63		
4-8	232.0	191.9	159.5	133.2	111.8	94.16		
3/3-7	130.5	109.9	92.90	78.88	67.25	57.56		

Tabla IV.8. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 2.010 % de fase estacionaria 0.0634 M de TOPO en Escualano.

Soluto	T (°C)						
	30	34	38	42	46	50	
1-3	13.49	11.06	9.109	7.543	6.277	5.248	
2-3	5.916	4.930	4.128	3.472	2.934	2.490	
1-4	40.24	32.31	26.09	21.19	17.30	14.20	
2-4	17.42	14.16	11.57	9.511	7.855	6.520	
2/1-3	27.59	22.32	18.16	14.85	12.21	10.09	
2/2-3	6.983	5.800	4.842	4.062	3.423	2.897	
1-5	131.2	105.1	84.62	68.54	55.81	45.69	
2-5	49.76	39.72	31.90	25.76	20.92	17.08	
3-5	47.95	38.41	30.95	25.07	20.43	16.73	
2/2-4	23.21	18.92	15.50	12.77	10.58	8.800	

Soluto	T (°C)				
	40	44	48	52	56
1-6	213.3	169.0	134.6	107.9	86.94
3-6	86.32	70.06	57.17	46.89	38.65
1-7	614.4	475.5	370.4	290.3	229.0
2-7	255.8	201.9	160.3	128.0	102.8
4-7	229.4	181.6	144.7	115.9	93.39
23/2-6	284.3	225.6	180.1	144.6	116.7
34/2-6	512.7	400.3	314.6	248.7	197.8
35/3-6	219.7	175.2	140.5	113.3	91.89
3-8	685.4	530.5	413.2	323.9	255.5
4-8	652.4	505.1	393.6	308.7	243.6
3/3-7	335.8	265.5	211.2	169.0	135.9

Tabla IV.9. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 2.050 % de fase estacionaria 0.1025 M de TOPO en Escualano.

Soluto	T (°C)						
	30	34	38	42	46	50	
1-3	19.80	15.99	12.99	10.61	8.713	7.190	
2-3	8.444	6.949	5.748	4.779	3.992	3.350	
1-4	60.70	47.92	38.06	30.42	24.45	19.76	
2-4	25.49	20.47	16.52	13.42	10.95	8.988	
2/1-3	42.48	33.76	26.99	21.71	17.55	14.27	
2/2-3	10.08	8.257	6.797	5.623	4.675	3.906	
1-5	228.1	178.7	140.8	111.7	89.14	71.54	
2-5	74.55	58.52	46.23	36.74	29.38	23.62	
3-5	72.12	56.73	44.91	35.77	28.66	23.09	
2/2-4	33.88	27.12	21.84	17.68	14.40	11.79	

Soluto	T (°C)						
	40	44	48	52	56	60	
1-6	356.2	276.5	216.0	169.8	134.3	106.8	
3-6	140.5	111.7	89.25	71.75	58.00	47.13	
1-7	1016	773.0	592.0	456.5	354.3	276.7	
2-7	419.1	324.2	252.4	197.8	156.0	123.7	
4-7	376.7	292.2	228.1	179.2	141.6	112.6	
23/2-6	446.0	347.7	272.8	215.4	171.0	136.6	
34/2-6	830.0	636.4	491.2	381.6	298.4	234.7	
35/3-6	350.8	274.1	215.5	170.5	135.6	108.5	
3-8	1115	847.6	648.3	499.3	387.0	301.9	
4-8	1055	801.6	613.4	472.5	366.3	285.8	
3/3-7	520.3	403.9	315.6	248.1	196.2	156.1	

Tabla IV.10. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 4.032 % de Escualano.

Soluto	T (°C)						
	30	34	38	42	46	50	
1-3	7.147	6.168	5.343	4.645	4.052	3.547	
2-3	3.449	3.025	2.663	2.351	2.082	1.850	
1-4	20.53	17.39	14.79	12.64	10.83	9.326	
2-4	9.865	8.528	7.400	6.444	5.632	4.938	
2/1-3	13.45	11.52	9.907	8.551	7.407	6.440	
2/2-3	4.305	3.788	3.344	2.961	2.630	2.343	
1-5	61.32	51.17	42.90	36.13	30.55	25.95	
2-5	28.50	24.09	20.46	17.44	14.93	12.83	
3-5	28.44	24.13	20.57	17.60	15.12	13.03	
2/2-4	15.38	13.23	11.43	9.905	8.616	7.521	

Soluto	T (°C)				
	40	44	48	52	56
1-6	107.5	88.78	73.65	61.37	51.37
3-6	51.98	43.87	37.18	31.65	27.04
1-7	286.8	232.0	188.6	154.1	126.6
2-7	144.1	119.1	98.92	82.53	69.16
4-7	135.7	112.1	93.08	77.61	65.00
23/2-6	183.8	151.4	125.3	104.2	87.00
34/2-6	263.1	214.6	175.9	144.9	119.9
35/3-6	152.2	125.9	104.6	87.36	73.26
3-8	382.7	309.1	251.0	204.9	168.0
4-8	363.8	294.3	239.3	195.6	160.6
3/3-7	223.9	183.6	151.2	125.2	104.1

Tabla IV.11. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 4.013 % de fase estacionaria 0.0201 M de TOPO en Escualano.

Soluto	T (°C)						
	30	34	38	42	46	50	
1-3	12.81	10.77	9.100	7.719	6.575	5.623	
2-3	5.896	5.031	4.310	3.707	3.201	2.773	
1-4	37.99	31.24	25.81	21.44	17.88	14.99	
2-4	17.66	14.81	12.47	10.55	8.956	7.637	
2/1-3	25.88	21.46	17.87	14.96	12.57	10.62	
2/2-3	7.437	6.343	5.431	4.669	4.029	3.490	
1-5	94.81	78.08	64.62	53.75	44.91	37.69	
2-5	50.84	41.70	34.37	28.48	23.70	19.82	
3-5	50.38	41.39	34.18	28.36	23.64	19.80	
2/2-4	25.61	21.42	17.99	15.18	12.86	10.94	

Soluto	T (°C)						
	40	44	48	52	56	60	
1-6	163.6	133.3	109.1	89.82	74.27	61.69	
3-6	72.81	60.75	50.91	42.85	36.22	30.74	
1-7	481.6	383.5	307.1	247.3	200.1	162.8	
2-7	211.6	171.9	140.4	115.2	95.03	78.73	
4-7	192.4	156.9	128.7	106.0	87.80	73.02	
23/2-6	264.3	215.7	177.0	145.9	120.8	100.5	
34/2-6	434.9	350.2	283.5	230.7	188.7	155.1	
35/3-6	201.0	164.8	135.7	112.3	93.40	78.01	
3-8	591.6	471.6	378.0	304.6	246.8	201.0	
4-8	554.2	443.0	356.1	287.8	233.8	190.9	
3/3-7	314.9	255.8	209.0	171.5	141.5	117.2	

Tabla IV.12. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 3.993 % de fase estacionaria 0.0616 M de TOPO en Escualano.

Soluto	T (°C)						
	30	34	38	42	46	50	
1-3	23.17	18.89	15.48	12.75	10.55	8.775	
2-3	10.16	8.438	7.040	5.900	4.967	4.200	
1-4	75.51	59.88	47.77	38.33	30.92	25.08	
2-4	31.55	25.59	20.86	17.09	14.08	11.65	
2/1-3	53.22	42.46	34.08	27.50	22.31	18.20	
2/2-3	12.78	10.57	8.790	7.343	6.162	5.193	
1-5	234.6	185.8	148.0	118.6	95.51	77.36	
2-5	96.72	76.50	60.88	48.72	39.21	31.73	
3-5	94.84	75.24	60.04	48.19	38.89	31.56	
2/2-4	45.80	36.95	29.98	24.45	20.05	16.52	

Soluto	T (°C)						
	40	44	48	52	56	60	
1-6	376.8	295.3	232.9	184.7	147.3	118.1	
3-6	155.9	125.2	101.2	82.15	67.04	54.99	
1-7	1083	830.5	641.0	497.8	389.0	305.8	
2-7	459.6	359.6	283.0	224.0	178.4	142.8	
4-7	417.7	327.8	258.8	205.5	164.1	131.8	
23/2-6	512.0	403.1	319.3	254.4	203.8	164.2	
34/2-6	929.3	719.6	560.7	439.6	346.8	275.0	
35/3-6	403.1	318.7	253.4	202.7	163.0	131.7	
3-8	1227	944.2	731.5	570.2	447.2	352.8	
4-8	1179	907.1	702.2	547.0	428.7	338.0	
3/3-7	605.8	475.0	374.7	297.3	237.2	190.3	

Tabla IV.13. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 4.033 % de fase estacionaria 0.1028 M de TOPO en Escualano.

Soluto	T (°C)				
	30	34	38	42	50
1-3	42.71	34.05	27.30	22.02	17.85
2-3	17.84	14.51	11.86	9.745	8.047
1-4	139.1	109.2	86.33	68.63	54.88
2-4	57.30	45.41	36.21	29.04	23.42
2/1-3	93.58	74.11	59.05	47.31	38.13
2/2-3	22.29	18.03	14.66	11.99	9.851
1-5	406.4	311.6	240.5	186.9	146.2
2-5	166.2	130.0	102.3	81.00	64.51
3-5	161.9	126.8	99.99	79.31	63.28
2/2-4	74.25	59.34	47.71	38.56	31.34

Soluto	T (°C)				
	40	44	48	52	60
1-6	596.4	455.2	349.9	270.6	210.6
3-6	241.6	188.3	147.7	116.5	92.46
1-7	1616	1209	911.5	691.9	528.7
2-7	679.9	522.6	404.3	314.8	246.6
4-7	618.6	476.6	369.5	288.3	226.4
23/2-6	705.1	542.1	419.5	326.6	255.9
34/2-6	1326	1002	762.5	584.2	450.5
35/3-6	569.4	442.4	345.9	272.1	215.3
3-8	1771	1328	1003	763.0	584.1
4-8	1695	1269	957.3	727.0	555.7
3/3-7	819.7	627.5	483.6	375.0	292.7

Tabla IV.14. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (ml/g) en columnas conteniendo 4.006 % de fase estacionaria 0.2089 M de TOPO en Escualano.

Soluto	T (°C)					
	30	34	38	42	46	50
1-3	58.13	46.01	36.63	29.33	23.62	19.12
2-3	32.93	26.48	21.40	17.40	14.21	11.67
1-4	253.5	195.5	151.8	118.7	93.33	73.84
2-4	105.4	82.78	65.40	51.97	41.54	33.39
2/1-3	179.8	139.8	109.4	86.14	68.24	54.38
2/2-3	40.43	32.31	25.96	20.98	17.05	13.93
1-5	770.2	588.4	452.6	350.5	273.2	214.2
2-5	308.3	236.8	183.2	142.6	111.7	88.05
3-5	296.9	228.7	177.3	138.3	108.6	85.77
2/2-4	132.8	104.1	82.09	65.13	51.98	41.71

Soluto	T (°C)					
	40	44	48	52	56	60
1-6	1125	855.7	655.4	505.3	392.0	306.0
3-6	431.9	335.4	262.1	206.0	162.9	129.6
1-7	2805	2064	1530	1143	859.7	651.1
2-7	1241	931.7	704.7	536.7	411.5	317.5
4-7	1118	841.6	638.0	487.0	374.1	289.3
23/2-6	1119	843.9	640.7	489.8	376.9	291.8
34/2-6	2259	1676	1252	942.6	714.3	545.0
35/3-6	989.7	750.1	572.4	439.7	339.9	264.4
3-8	2939	2160	1600	1194	897.6	679.3
4-8	2852	2098	1556	1162	873.8	661.7
3/3-7	1308	983.5	744.6	567.6	435.6	336.4

Tabla IV.15. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 6.001 % de fase estacionaria 0.0205 M de TOPO en Esculamo.

Soluto	T (°C)						
	30	34	38	42	46	50	
1-3	16.97	14.26	12.04	10.21	8.688	7.425	
2-3	7.830	6.711	5.775	4.989	4.325	3.763	
1-4	52.25	42.84	35.30	29.24	24.33	20.34	
2-4	24.30	20.38	17.17	14.53	12.34	10.53	
2/1-3	35.99	29.74	24.69	20.60	17.26	14.53	
2/2-3	10.27	8.793	7.556	6.518	5.644	4.904	
1-5	165.8	136.0	112.2	92.99	77.44	64.78	
2-5	71.73	58.69	48.27	39.90	33.14	27.65	
3-5	71.91	58.91	48.51	40.14	33.37	27.88	
2/2-4	36.52	30.49	25.56	21.53	18.22	15.47	

Soluto	T (°C)						
	40	44	48	52	56	60	
1-6	288.9	234.4	191.1	156.6	128.9	106.6	
3-6	131.1	110.5	93.51	79.48	67.82	58.09	
1-7	820.6	651.7	520.5	418.0	337.5	273.9	
2-7	385.8	312.4	254.3	208.1	171.1	141.3	
4-7	357.2	290.3	237.1	194.6	160.6	133.0	
23/2-6	468.5	381.6	312.5	257.1	212.6	176.6	
34/2-6	770.9	618.0	498.1	403.6	328.8	269.1	
35/3-6	376.0	307.3	252.4	208.3	172.7	143.8	
3-8	1049	833.4	666.2	535.4	432.6	351.4	
4-8	995.3	790.3	631.2	506.9	409.2	332.1	
3/3-7	559.7	453.2	369.0	301.9	248.2	205.0	

Tabla IV.16. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 6.012 % de fase estacionaria 0.0615 M de TOPO en Escualano.

Soluto	T (°C)						
	30	34	38	42	46	50	
1-3	34.39	27.76	22.53	18.39	15.08	12.43	
2-3	14.95	12.33	10.21	8.502	7.110	5.973	
1-4	105.2	83.95	67.40	54.41	44.17	36.03	
2-4	47.48	38.21	30.92	25.15	20.57	16.91	
2/1-3	77.52	61.68	49.36	39.73	32.15	26.16	
2/2-3	19.24	15.80	13.03	10.81	9.004	7.536	
1-5	368.6	290.6	230.5	184.0	147.6	119.1	
2-5	139.6	110.5	87.95	70.42	56.70	45.90	
3-5	137.9	109.5	87.49	70.30	56.79	46.12	
2/2-4	67.45	54.26	43.90	35.41	29.19	23.99	

Soluto	T (°C)				
	40	44	48	52	56
1-6	589.4	460.3	361.6	285.8	227.2
3-6	249.1	199.4	160.6	130.0	105.8
1-7	1677	1284	989.2	767.2	598.7
2-7	733.4	571.7	448.5	353.9	280.9
4-7	669.5	523.8	412.4	326.5	260.0
23/2-6	821.8	645.1	509.5	404.7	323.2
34/2-6	1464	1130	878.2	686.5	539.9
35/3-6	656.4	517.3	410.2	327.1	262.3
3-8	1960	1503	1160	901.5	704.7
4-8	1858	1425	1101	855.2	668.6
3/3-7	960.3	751.3	591.3	468.2	372.8

Tabla IV.17. Volúmenes de retención neto por gramo de relleno (mL/g) en columnas conteniendo 6.026 % de fase estacionaria 0.108 M de TOPO en Esculano.

Soluto	T (°C)						
	30	34	38	42	46	50	
1-3	61.10	48.59	38.87	31.27	25.29	20.57	
2-3	25.82	20.94	17.07	13.99	11.52	9.538	
1-4	185.8	144.1	112.5	88.33	69.80	55.48	
2-4	82.93	65.62	52.23	41.82	33.66	27.25	
2/1-3	141.6	110.5	86.83	68.63	54.56	43.63	
2/2-3	32.66	26.37	21.40	17.47	14.33	11.81	
1-5	622.2	480.7	373.9	292.7	230.5	182.6	
2-5	235.1	181.5	141.1	110.3	86.85	68.76	
3-5	232.6	179.7	139.8	109.4	86.18	68.28	
2/2-4	108.1	84.99	67.24	53.52	42.84	34.48	

Soluto	T (°C)						
	40	44	48	52	56	60	
1-6	952.7	731.6	565.5	439.9	344.3	271.0	
3-6	385.3	302.4	238.8	189.7	151.5	121.7	
1-7	2647	1994	1513	1156	888.4	687.4	
2-7	1134	867.1	667.5	517.1	403.1	316.2	
4-7	1032	791.4	611.0	474.7	371.0	291.8	
23/2-6	1180	911.3	708.6	554.3	436.3	345.4	
34/2-6	2203	1674	1280	985.4	763.4	595.1	
35/3-6	962.6	744.9	580.1	454.6	358.3	284.1	
3-8	2964	2231	1691	1290	991.2	766.3	
4-8	2809	2115	1604	1224	940.9	727.6	
3/3-7	1367	1052	814.8	635.1	498.1	393.0	

CAPITULO V. DISCUSIÓN.

V.1. Rellenos cromatográficos.	71
V.1.1. La elección del soporte sólido.	71
V.1.2. Distribución de la fase líquida sobre el soporte.	72
V.2. SISTEMAS ALCANOL – ESCUALANO	75
V.2.1. Adsorción sobre la interfase gas - líquido.	75
V.2.2. Estimación de las áreas superficiales de la interfase gas - líquido.	79
V.2.3. Determinación de las constantes de partición y de adsorción.	80
V.3. SISTEMAS ALCANOL – ESCUALANO + TOPO	89
V.3.1. Determinación de las constantes de asociación.	89
V.3.2. Tendencias observadas y comparación con datos de la literatura.	97
V.4. Bibliografía.	103

CAPITULO V. DISCUSIÓN.

V.1. Rellenos cromatográficos.

V.1.1. La elección del soporte sólido.

Con el propósito de determinar las funciones termodinámicas de solución y de adsorción en la interfase gas – líquido de nuestros sistemas nos interesa eliminar, tanto como sea posible, la contribución a la retención cromatográfica debida a efectos de adsorción sobre el soporte sólido. La asimetría en los picos cromatográficos de los solutos seleccionados como testigo en este estudio indica la clara presencia de efectos de adsorción cuando el soporte no ha sido tratado previamente (ver cromatogramas de Figura III.1 a III.3 y III.7 del Capítulo III). Estos efectos de adsorción se observaron tanto para los ensayos realizados con Chromosorb P como con Chromosorb W, con y sin tratamiento de silanizado.

Scholtz y Brandt [1] consideraron que los soportes derivados de diatomeas poseen dos tipos de sitios de adsorción, los que pueden formar enlaces de hidrógeno con el soluto y los que lo adsorben sólo a través de interacciones dipolares o fuerzas de van der Waals. Los sitios capaces de interactuar por enlace de hidrógeno incluyen el grupo siloxano (Si-O-Si) que puede actuar como aceptor de protones, y el grupo silanol (Si-OH), más reactivo, capaz de actuar como donador de protones. Existen, al menos, dos estrategias para minimizar la adsorción sobre estos sitios: una de ellas consiste en la silanización del soporte y la otra estrategia consiste en depositar una película sumamente delgada de polietilenglicol capaz de formar enlaces de hidrógeno con grupos reactivos del soporte, utilizando la técnica de Aue. La presencia de este polímero suprime los efectos de adsorción de solutos formadores de enlaces hidrógeno como alcoholes, cetonas y éteres; no es eficiente frente a aminas. En el Capítulo III se informó que la retención cromatográfica por gramo de soporte de solutos formadores de enlace hidrógeno fue diez veces mayor cuando se empleó Chromosorb P-CWX que con Chromosorb W-CWX. Si bien los soportes rosados difieren de los blancos en poseer una mayor concentración superficial de impurezas metálicas, la diferencia en la adsorptividad entre ambos sólidos se debe en gran medida a la mayor área superficial por unidad de volumen de los soportes rosados (aproximadamente 8 veces más grande) [2].

En este estudio, se usó Chromosorb W desactivado por polietilenglicol como soporte, al que hemos denominado Chromosorb W-CWX. Por otro lado, tomando en consideración que el escualano moja al soporte desactivado con polietilenglicol (ver sección siguiente) y que los porcentajes de fase estacionaria aplicados superan netamente a las cantidades necesarias para formar una monocapa [3, 4], queda asegurada la inexistencia de soporte sólido desnudo.

Como lo muestran los gráficos de las Figuras III.8 a III.10 del Capítulo III precedente, el uso de Chromosorb W – CWX como soporte para las fases estacionarias utilizadas en el presente trabajo permite inferir que todos los procesos de distribución operarán dentro de sus respectivas regiones de ley de Henry al inyectar muestras de alcanos (a excepción de metanol y etanol) cuyos tamaños son los usualmente empleados en medidas termodinámicas.

V.1.2. Distribución de la fase líquida sobre el soporte.

La Figura V.1 representa a una gota de líquido reposando sobre una superficie sólida. En ella los vectores γ_{sv} , γ_{sl} y γ_{lv} representan las tensiones superficiales en las interfases sólido – vapor, sólido – líquido y líquido – vapor, respectivamente, mientras que θ es llamado ángulo de contacto. Constituye el modelo a partir del cual Young en 1805, suponiendo al sistema en equilibrio y aplicando consideraciones mecánicas, dedujo su conocida ecuación [5]

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (5.1)$$

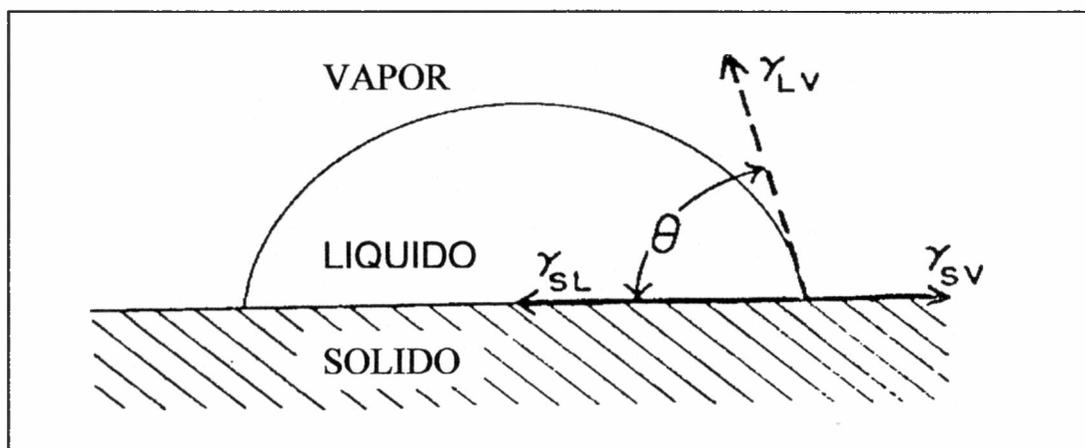


Figura V.1. Diagrama esquemático del ángulo de contacto (θ) formado por una gota reposando sobre una superficie sólida.

Este modelo aparentemente simple involucra deficiencias teóricas y experimentales; entre otras cosas, porque no existen métodos confiables para medir γ_{SV} y γ_{SL} . De todos modos constituye una descripción semicuantitativa del fenómeno e introduce el ángulo de contacto, parámetro accesible a determinación experimental.

Zisman encontró que al representar los cosenos de los ángulos de contacto de líquidos sobre una misma superficie en función de las tensiones superficiales de los líquidos, los puntos experimentales se distribuían alrededor de una recta de pendiente negativa. Llamó *tensión superficial crítica*, γ_C , al valor de γ_{LV} para el cual $\cos \theta = 1$. Notar que $\cos \theta = 1$ significa un ángulo de contacto de cero grados y en consecuencia todo líquido con γ_{LV} menor que γ_C se exhibe libremente sobre la superficie; en química de superficies se dice que el líquido *moja* la superficie. Por el contrario, si γ_{LV} es mayor que γ_C el líquido tenderá a formar gotas o lentes sobre la superficie. Algunos autores prefieren definir que existe mojado de la superficie para $\theta < 90$ grados. De todos modos si la carga de líquido se incrementa, las gotas, incluso para líquidos que no mojan la superficie, pueden llegar a coalescer y cubrir toda la superficie. Por citar un ejemplo, el politetrafluoretileno (PTFE) tiene una muy baja tensión superficial crítica (18 dynas/cm) y es mojado completamente solo por hidrocarburos de cadena corta de baja energía superficial como etano o n-butano [7]. Por su parte, el tratamiento de la superficie de tierras diatomeas y de soportes de tipo refractario con agentes silanizantes que cubren su superficie con grupos metilos, le confiere al sólido una baja energía superficial. En consecuencia, los soportes silanizados usualmente usados para reducir la adsorción simultánea de los solutos polares por el soporte sólido sufren de falta de mojado por la mayoría de las fases estacionarias. A escala molecular, el no mojado de los soportes silanizados usuales se debe a que la superficie está cubierta por una capa de grupos metilos de baja adsorptividad; la tensión superficial crítica de una capa de polimetilsiloxano se ha estimado en 24 dynas/cm [6], pudiéndose suponer un valor del mismo orden de magnitud o levemente menor para la superficie de un Chromosorb silanizado. La mayoría de las fases estacionarias usuales tienen tensiones superficiales de magnitudes superiores. La tensión superficial de escualano, por ejemplo, es de alrededor de 27 dynas/cm a 30 °C [8 - 10], de modo que una superficie silanizada no será mojada por esta fase líquida; esto explicaría la evidencia de fuerte efecto de adsorción sobre la

superficie del soporte sólido cuando se estudia la retención cromatográfica en fase estacionaria escualano depositada sobre sílice silanizada. Por otra parte, la mayoría de otros soportes preparados a partir de tierras de diatomeas y no silanizados, tanto rosados como blancos, tienen una alta energía superficial y tensión superficial crítica y son mojados por todas las fases líquidas normales. Así, un Chromosorb no silanizado puede ser mojado por una parafina normal constituida por más de ocho átomos de carbono, tal como el heptadecano y el octadecano usados por Parcher y col. [11] y Liao y col. [12], respectivamente. Se ha estimado, para las sílices no desactivadas, que las tensiones superficiales críticas son de alrededor de 45 dynas/cm [13]. Considerando que los óxidos de polietileno tienen valores de γ_c del orden de 43 dynas/cm [14], se puede esperar una alta tensión superficial crítica de mojado para sólidos silíceos modificados con Carbowax a menos que estén presentes fuertes efectos no aditivos.

Por lo expuesto arriba, el escualano se distribuirá similarmente sobre las superficies de soportes sólidos no desactivados y sobre aquellos modificados con Carbowax siguiendo el modelo generalmente aceptado de una fina película y un condensado capilar que propuso Giddings [15]. De acuerdo a su teoría, un sólido poroso con capacidad de ser mojado, retiene el líquido en parte por fuerzas de adsorción y en parte por fuerzas capilares. El líquido capilar ubicado en los poros más angostos del sólido está en equilibrio con una capa uniforme adsorbida sobre el resto de la superficie. Las fuerzas de adsorción son intensas para la primera monocapa de líquido pero disminuyen rápidamente con la distancia desde la superficie [16]. Por lo tanto, según Giddings, cuando el líquido se deposita progresivamente sobre el soporte desnudo, primero se adsorbe en capas monomoleculares y posteriormente multimolecular sobre toda la superficie, luego se acumulará en finos poros y progresivamente aparece en grandes cavidades, al mismo tiempo que la capa adsorbida aumenta su espesor. Sobre los soportes de tierras diatomeas el cubrimiento completo inicial de monocapa ocurre con cargas que varían de 0.01 a 0.2 % [15, 17, 18] dependiendo de la orientación de las moléculas adsorbidas y de la superficie específica del sólido. Aunque el modelo de Giddings supone equilibrio entre el líquido contenido en capilares y el adsorbido, la carga inicial del soporte probablemente deposita el líquido en una configuración de no equilibrio y el equilibrio se alcanza luego de completar la práctica usual de acondicionamiento de la columna por un período de tiempo a temperatura elevada.

V.2. SISTEMAS ALCANOL - ESCUALANO

V.2.1. Adsorción sobre la interfase gas - líquido.

En condiciones en las que la carga de fase estacionaria del relleno exceda 0,2 – 0,4 % (p/p) es lícito despreciar la contribución debida a la adsorción sobre la interfase gas – sólido. Si además se logra la condición de dilución infinita, la ecuación general de retención, (ec. 1.15), se puede escribir de la manera señalada en el Capítulo anterior:

$$V_N^0 = K_L^0 V_L + K_A^0 A_L + K_I^0 A_I \quad (4.1)$$

En ella se considera que los fenómenos de adsorción y de solución son independientes y que sus contribuciones son aditivas.

El método utilizado para evidenciar contribuciones a la retención por solución y por adsorción es medir el volumen de retención variando el contenido de fase estacionaria sobre el soporte. Nuestros resultados de volúmenes de retención en Chromosorb W- CWX indican que se alcanzó la zona lineal de todos los procesos de distribución entre fases que contribuyen a la retención (tiempos de retención independientes del tamaño de muestra) pero de ningún modo podemos decir que no acontezcan procesos de adsorción. Más aún, existe evidencia que señala su presencia, como puede corroborarse al observar las Figuras V.2 a V.4 en las que se ha representado la variación del volumen de retención neto por gramo de relleno en función del porcentaje de fase estacionaria para todos los alcoholes estudiados a 45 °C; los resultados han sido graficados en tres figuras por razones de claridad. De no existir efectos de adsorción se deberían haber obtenido rectas convergentes al origen de coordenadas.

Los efectos de adsorción de solutos polares de bajo peso molecular, como alcoholes, aminas y cetonas en la interfase gas-líquido de solventes no polares como los hidrocarburos saturados ha sido considerada despreciable por algunos autores [8, 11, 19]; mientras que para otros [9, 10, 12] es muy significativa en comparación con la partición entre las fases gas y líquido masivo. Este aparente conflicto entre los resultados de medidas clásicas de tensión superficial de soluciones [9] y las conclusiones de estudios cromatográficos [11] tiene su origen en los altamente cuestionables valores de área interfásial gas – líquido, A_L .

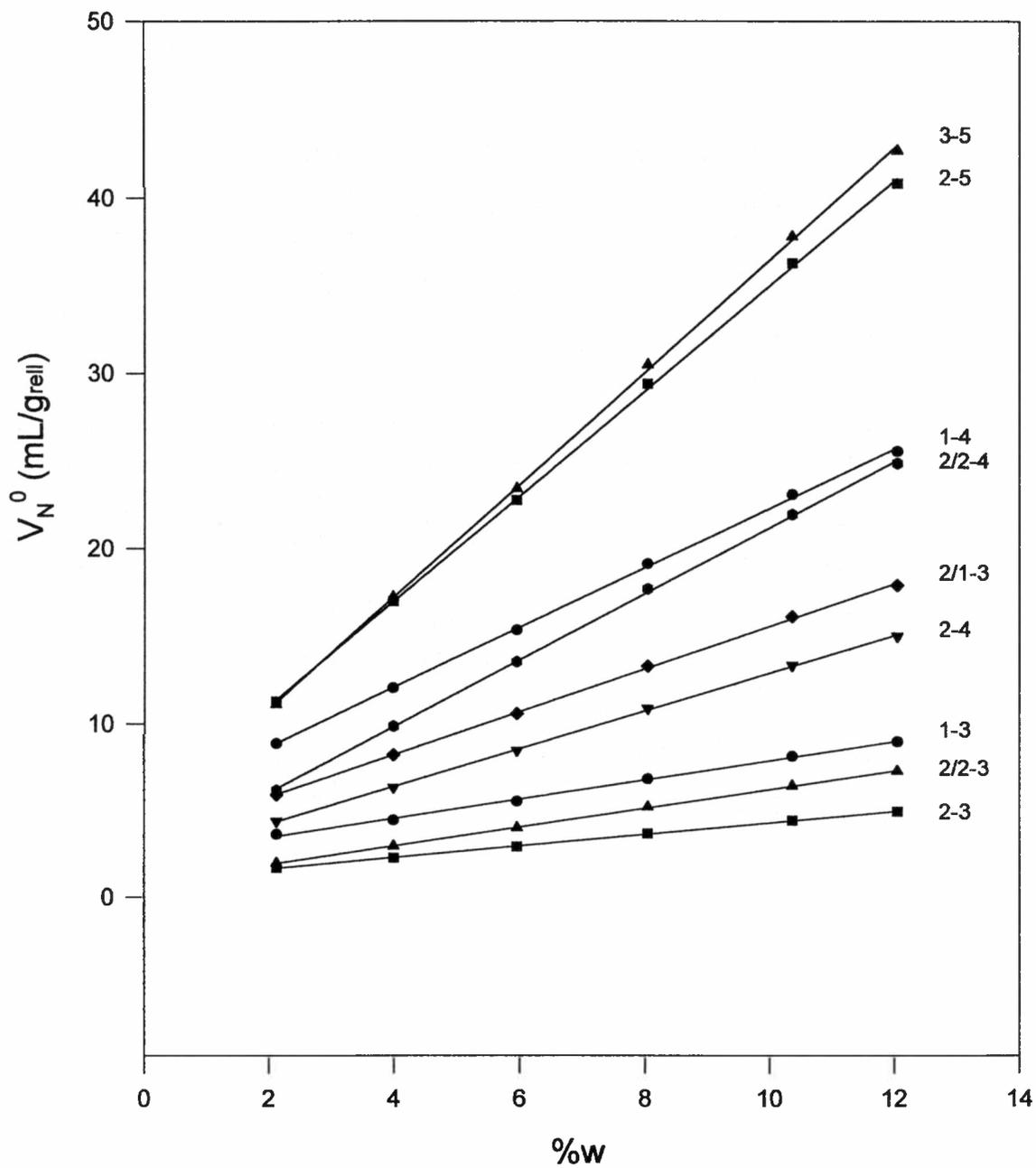


Figura V.2. Variación del volumen de retención neto por gramo de relleno con el porcentaje de fase estacionaria escualano. $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para la nomenclatura de los solutos, ver Capítulo II.

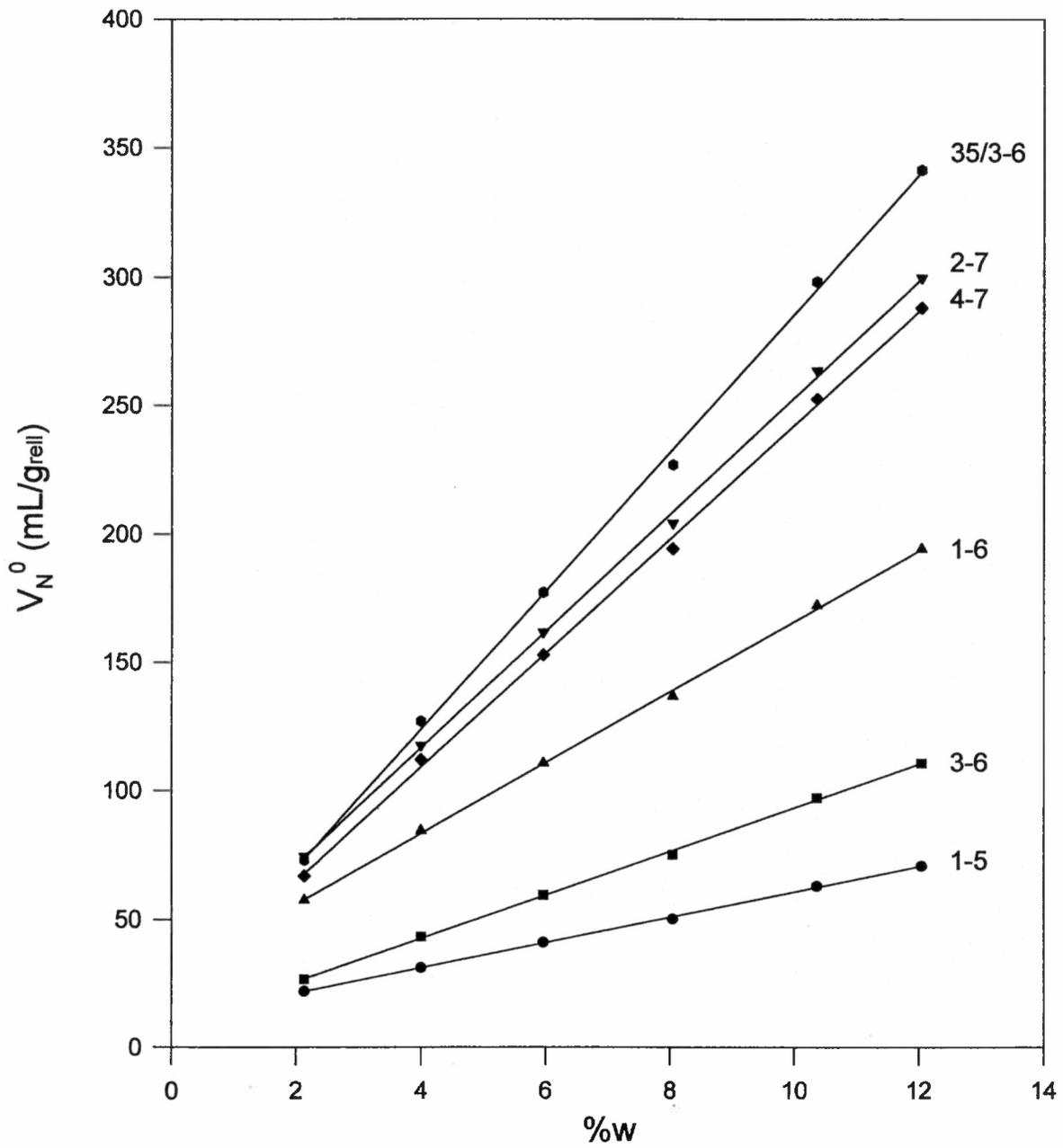


Figura V.3. Variación del volumen de retención neto por gramo de relleno con el porcentaje de fase estacionaria escualano. $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para la nomenclatura de los solutos, ver Capítulo II.

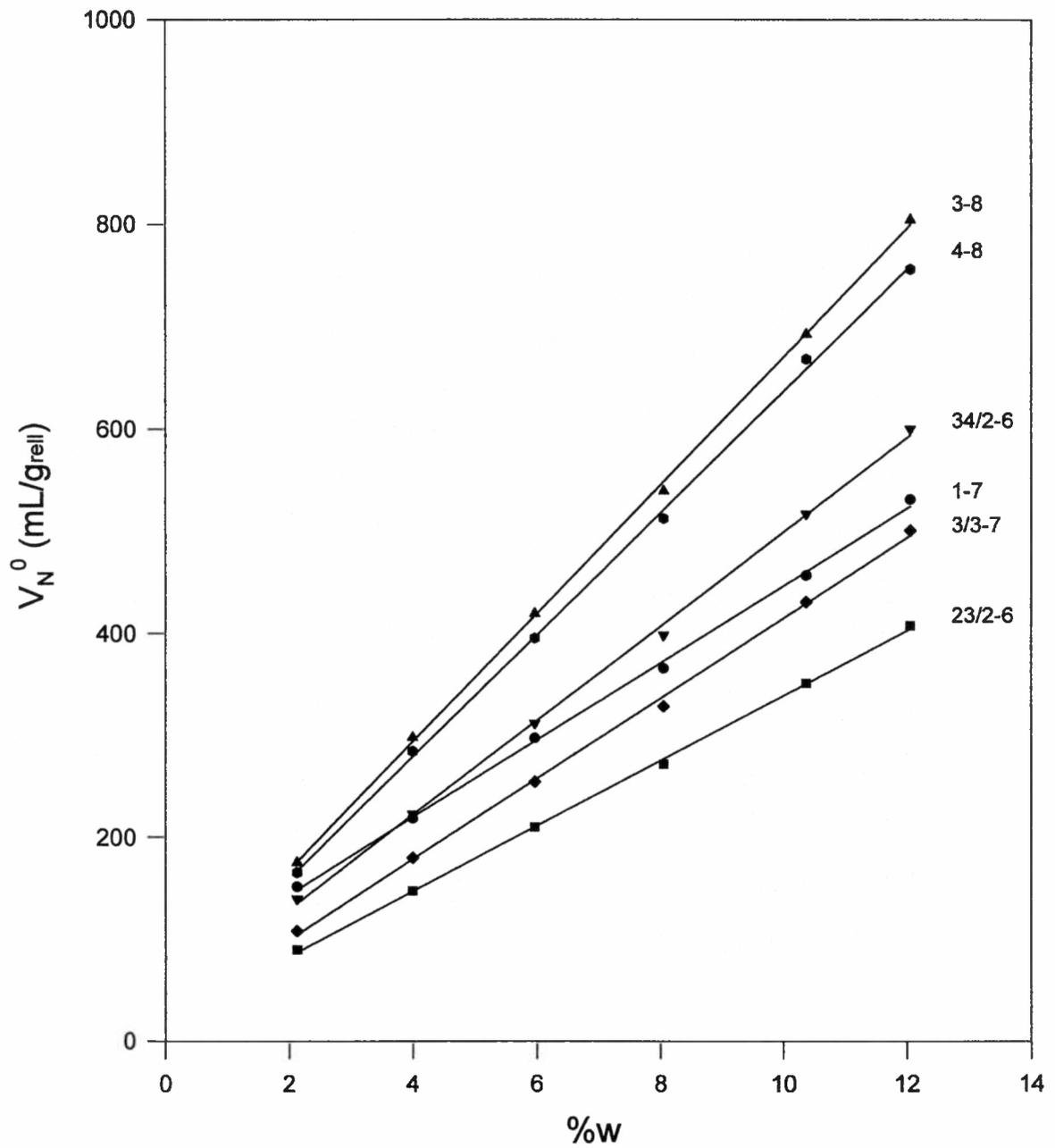


Figura V.4. Variación del volumen de retención neto por gramo de relleno con el porcentaje de fase estacionaria escualano. $T = 45^{\circ}\text{C}$. Para la nomenclatura de los solutos, ver Capítulo II.

V.2.2. Estimación de áreas superficiales de la interfase gas - líquido.

A fin de cuantificar independientemente las distintas contribuciones a la retención, se hace necesario disponer de valores de las áreas superficiales gas - líquido, A_L , de rellenos conteniendo distintas concentraciones de fase estacionaria. Existen dos fuentes para estos datos. Una de ellas son los estudios realizados por Martin [20] quien midió áreas superficiales para β,β' -tiodipropionitrilo (TDPN) sobre Chromosorb W y sobre Chromosorb P por el método de desorción cromatográfico de flujo continuo. Sus resultados arrojan áreas superiores para Chromosorb P que las de Chromosorb W y en ambos casos las áreas disminuyen marcadamente con las primeras adiciones de líquido, probablemente debido a que se realiza en primer término el llenado de poros pequeños, y por encima del 2% (p/p) el área superficial de líquido disminuye en forma lineal y monótona con el aumento de concentración de fase estacionaria. En nuestro caso, la pequeña cantidad de Carbowax 20M depositado sobre la superficie de Chromosorb W - CWX tendría sólo efectos menores, probablemente bloqueando los poros más pequeños; de modo que se pueden predecir valores de A_L cercanos a los observados para el soporte no modificado para cargas de escualano mayores a 2 % (p/p).

Por otra parte, Pecsok y col. [21] evaluaron sistemas equivalentes a los estudiados por Martin por un método estático de adsorción de kriptón a baja temperatura encontrando que las mediciones arrojaban áreas superficiales anómalas para las superficies líquidas, siendo éstas un 60 - 70% superiores que las determinadas por Martin en el caso de Chromosorb W. Los autores postularon que, al disminuir la temperatura abruptamente a -196°C para realizar las mediciones de adsorción, se producía un agrietamiento en la superficie de la fase estacionaria. Sin embargo, las tendencias observadas en ambos trabajos se manifestaban en el mismo sentido de disminución del área al aumentar el porcentaje de fase líquida.

Un trabajo posterior de Purnell y col. [22] finalmente concilió la discordancia entre los resultados obtenidos por Martin y los de Pecsok y colaboradores. Purnell y colaboradores midieron por métodos estáticos (balanza de Mc Bain y tensiómetro de Du Noy) los coeficientes de actividad y la tensión superficial de mezclas de β,β' -tiodipropionitrilo con algunos de los solutos que habían sido estudiados por Martire [20] y por Pecsok y col. [21]. Extrapolando sus resultados a dilución infinita pudieron calcular los valores de K_L^0 y K_A^0 que, usados en combinación con los valores de

volúmenes de retención informados en [20] y en [21] permitieron calcular los valores de A_L para los rellenos utilizados en estos dos últimos trabajos. Así encontraron coincidencia entre valores de A_L calculados a partir de datos de Martín y a partir de datos de Pecsok y col. La Figura V.5, extraída de la referencia [22], muestra esos resultados.

Teniendo en cuenta que se espera similar distribución de fase líquida en los rellenos usados en el presente trabajo y en los tratados por autores precedentes [20 – 22], se realizó una ampliación de la figura 8 (a) de la referencia [22] para tomar de allí valores de A_L para distintos % de fase líquida.

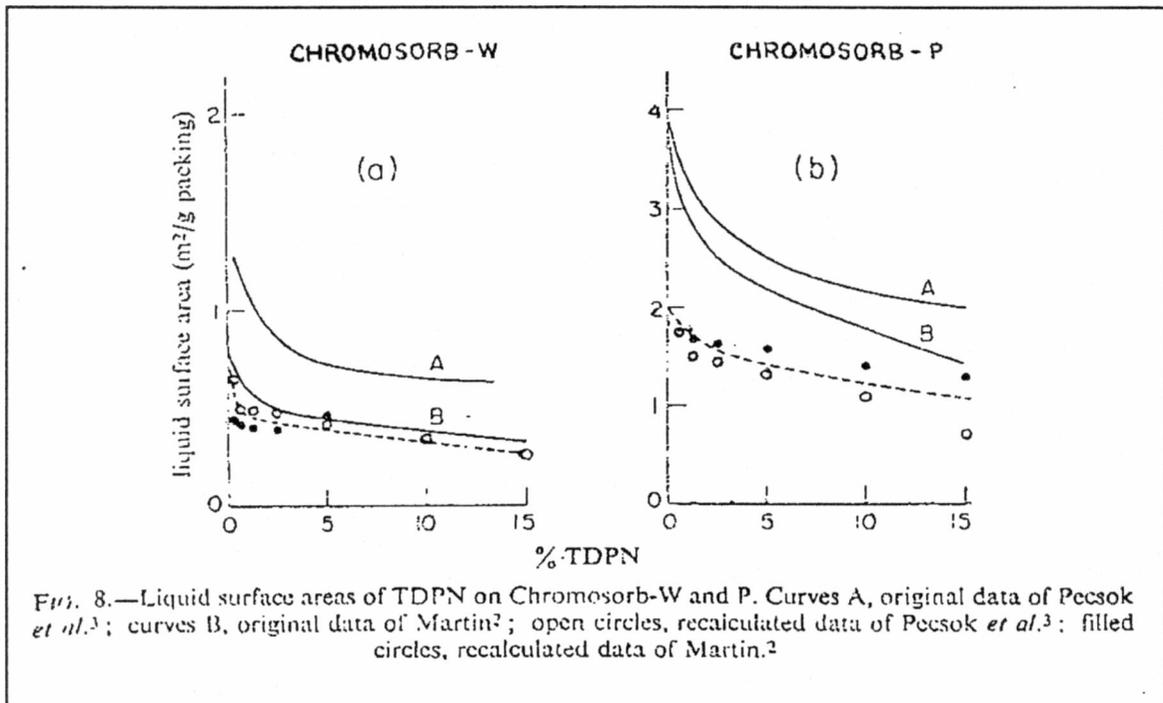


Figura V.5. Áreas superficiales líquidas de TDPN sobre Chromosorb W y P, extraída de referencia [22].

V.2.3. Determinación de las constantes de partición y de adsorción.

Las distintas estrategias de análisis de datos desarrolladas con anterioridad para situaciones en las que se producen mecanismos de retención de partición y adsorción simultáneos han sido presentados en el Capítulo I.

Las observaciones de Martin y de Pecsok de dependencia lineal entre el área líquida, A_L , y el contenido de fase estacionaria para cargas superiores al 2% (p/p), V_L , se puede expresar a través de la siguiente ecuación:

$$A_L = a - b V_L \quad (5.2)$$

De igual modo, para la interfase líquido-sólido se puede escribir que:

$$A_I = (1 - \rho V_L) S_I \quad (5.3)$$

Tanto A_L como A_I representan áreas superficiales por gramo de relleno. En estas ecuaciones a y b son constantes; ρ es la densidad de la fase líquida y S_I es el área superficial específica de soporte sólido. El ajuste de la ecuación (5.2) a partir de los datos tomados de la figura 8 (a) de la referencia [22] arrojan valores para a y b de $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$ y 14700 cm^{-1} , respectivamente.

Estas dos últimas ecuaciones en combinación con la ecuación (4.1), resulta en

$$\frac{V_N^0}{V_L} = B + \frac{C}{V_L} \quad (5.4)$$

siendo:

$$B = K_L^0 - (b K_A^0 + \rho K_I S_I) \quad (5.5)$$

$$C = a K_A^0 + K_I^0 S_I \quad (5.6)$$

De (5.5) y (5.6), se obtiene que,

$$K_L^0 = B + \rho C + (b - \rho a) K_A^0 \quad (5.7)$$

Escribiendo la ecuación (5.4) en una forma ligeramente distinta

$$V_N^0 = C + B V_L \quad (5.8)$$

Vemos que para que se observe la relación lineal entre V_N y $w\%$ que muestran las Figuras V.2 – V.4 (o lo que es lo mismo entre V_N y V_L) se debe cumplir al menos una de las siguientes condiciones:

- 1- Una contribución constante debida a adsorción cuando se aumenta el contenido de fase estacionaria. Esta condición se cumpliría en el caso de emplear una serie de columnas capilares de iguales dimensiones (longitud y diámetro interno) cargadas con film de distinto espesor. En este caso, las áreas de las interfases gas-líquido y líquido-sólido serán prácticamente constantes y, por lo tanto, $K_A^0 A_L + K_I^0 A_I$ será constante e independiente de V_L . De acuerdo a la ecuación (4.1), K_L^0 estará dada por la ordenada de un gráfico de V_N^0/V_L vs. $1/V_L$. Esta condición no es factible de cumplir operando columnas rellenas.
- 2- Las áreas de interfase gas – líquido y sólido – líquido disminuyen linealmente con V_L según las ecuaciones (5.2) y (5.3). Estos son los casos cuando se usan Chromosorb W o Chromosorb P cargado con un líquido que moje su superficie y esté presente en concentraciones mayores a 2 y a 7% (p/p), respectivamente. En esta situación no es válida en absoluto la igualdad generalmente aceptada entre K_L^0 y la ordenada al origen de un gráfico V_N^0/V_L vs. $1/V_L$. Dicha ordenada sería B y, por la ecuación (5.5) nos llevaría a subestimar el valor de K_L^0 .

Ajustando los volúmenes de retención de los alcoholes estudiados a 40 y 50 °C a la ecuación (5.4) por cuadrados mínimos, se obtuvieron los valores de B, C y sus respectivas desviaciones estándar. Los mismos se informan en la Tabla V.1.

Tabla V.1. Valores de B y C obtenidos por ajuste de volúmenes de retención con la ecuación (5.4) a 40 y 50 °C.

Soluto	40 °C		50 °C	
	B ± s _B	C ± s _C	B ± s _B	C ± s _C
1-3	48.7 ± 1.30	3.05 ± 0.068	36.5 ± 1.22	2.06 ± 0.065
2-3	29.4 ± 0.31	1.26 ± 0.016	22.8 ± 0.30	0.87 ± 0.016
1-4	159.6 ± 1.33	6.67 ± 0.070	115.2 ± 0.88	4.09 ± 0.047
2-4	99.5 ± 0.67	2.62 ± 0.035	73.1 ± 0.56	1.72 ± 0.030
2/1-3	113.2 ± 0.82	4.20 ± 0.043	83.3 ± 0.59	2.65 ± 0.031
2/2-3	48.8 ± 0.31	1.05 ± 0.016	37.2 ± 0.27	0.71 ± 0.014
1-5	471.2 ± 4.70	15.2 ± 0.24	325.4 ± 3.82	8.79 ± 0.203
2-5	287.6 ± 1.80	6.13 ± 0.096	201.0 ± 1.21	3.77 ± 0.065
3-5	307.8 ± 1.90	5.34 ± 0.102	214.8 ± 1.39	3.31 ± 0.074
2/2-4	179.5 ± 1.30	2.66 ± 0.069	128.8 ± 0.94	1.71 ± 0.050
1-6	1355 ± 17.7	38.8 ± 0.93	884.1 ± 9.21	21.06 ± 0.490
3-6	825.8 ± 9.20	11.6 ± 0.49	552.7 ± 8.16	6.67 ± 0.433
1-7	3785 ± 63.1	99.8 ± 3.32	2331 ± 34.0	51.95 ± 1.80
2-7	2266 ± 24.5	36.3 ± 1.29	1433 ± 14.2	19.56 ± 0.753
4-7	2230 ± 51.4	27.7 ± 2.71	1411 ± 16.3	14.72 ± 0.865
23/2-6	3170 ± 32.8	30.7 ± 1.73	1977 ± 18.9	17.1 ± 1.00
34/2-6	4605 ± 59.3	58.8 ± 3.12	2852 ± 38.9	31.5 ± 2.07
35/3-6	2701 ± 48.3	22.4 ± 2.55	1728 ± 15.4	11.15 ± 0.766
3-8	6494 ± 62.8	56.9 ± 3.31	3893 ± 24.3	30.3 ± 1.21
4-8	6181 ± 83.8	52.5 ± 4.42	3713 ± 41.9	28.2 ± 2.08
3/3-7	3923 ± 51.6	35.2 ± 2.72	2438 ± 25.6	18.4 ± 1.27

Pecsok y Gump midieron coeficientes de partición y de adsorción gas-líquido a dilución infinita para metanol y etanol en escualano por métodos estáticos [9]. Desafortunadamente, en este trabajo no se pudieron obtener medidas de tiempos de retención confiables para estos dos alcoholes debido a que sus picos de elución presentan asimetría, siendo esta característica suficiente motivo de invalidez para ser usados con el fin de obtener datos termodinámicos confiables. La posible causa de la asimetría para estos dos solutos fue esbozada en el Capítulo III. A efectos de comparar los resultados de la bibliografía [9] con los aquí presentados, comenzaremos suponiendo que $K_A^0 \sim C/a$, lo que implica despreciar efectos de adsorción en la interfase líquido – sólido (ver ecuación (5.6)).

En la Figura V.6 se han graficado valores de $\ln C/a$ ($\sim \ln K_A^0$, dentro de la anterior suposición) a 50 °C correspondientes a 1-alcanoles normales vs. el número de átomos de carbono, $n = 3- 7$, donde la línea corresponde a un ajuste de los resultados a un polinomio de segundo grado y se comparan los resultados obtenidos extrapolando a $n = 1$ y $n = 2$ con los de Pecsok y Gump. Si bien son mayores los resultados estáticos, la coincidencia es altamente aceptable. Es de destacar que en cualquier caso los resultados indican que los efectos de adsorción en la interfase líquido – sólido son efectivamente despreciables en comparación a los de adsorción en la interfase gas – líquido dado que el soporte sólido no estaba presente en los experimentos de Pecsok y Gump. Esta observación nos habilita a usar la simplificación de la ecuación (5.6), con lo que se puede reescribir la ecuación (5.7) como,

$$K_L^0 = B + \frac{b}{a} C \quad (5.9)$$

Los coeficientes de partición a 40 y 50 °C calculados por medio de la ecuación (5.9) se muestran en la Tabla V.2.

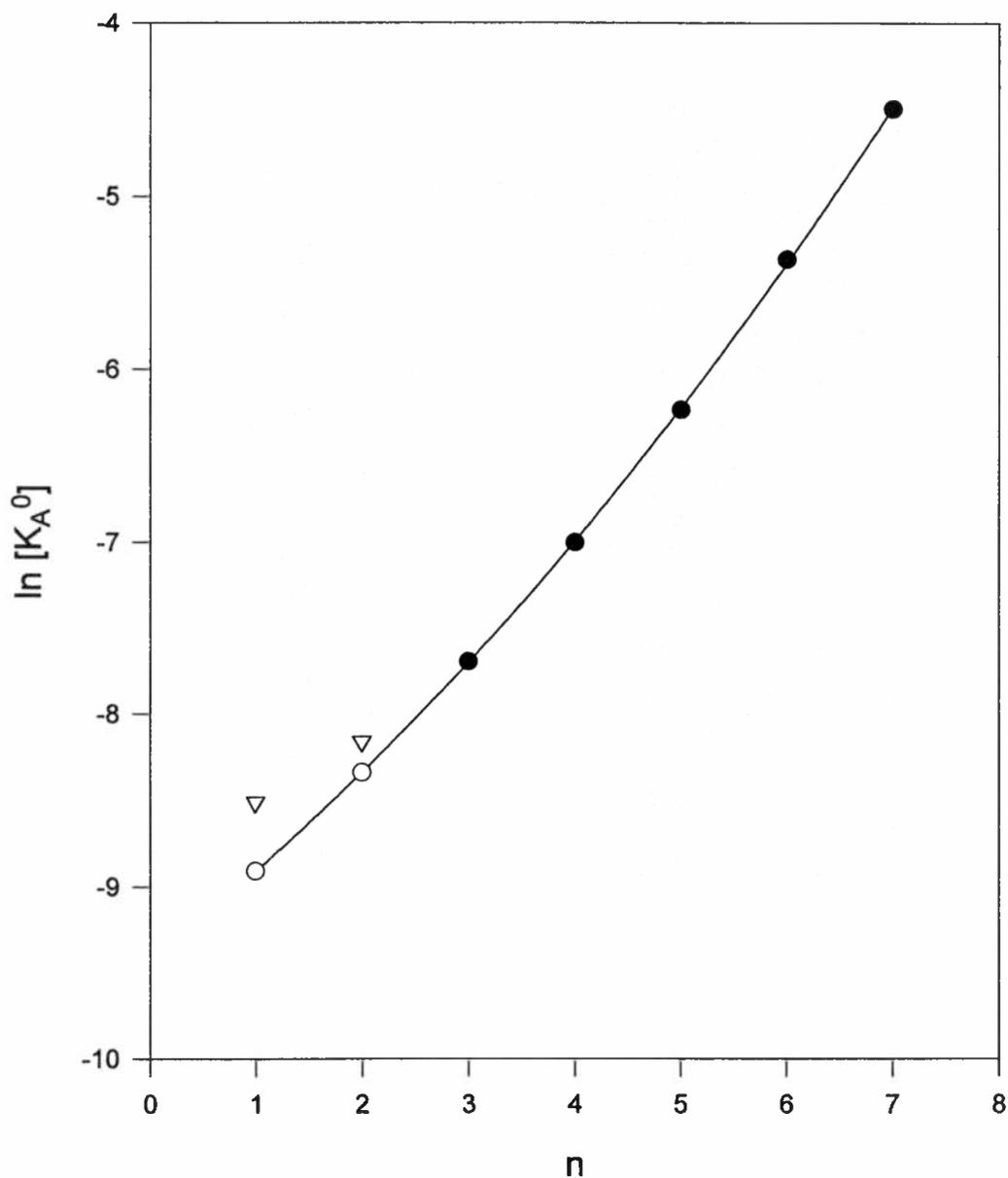


Figura V.6. $\ln(C/a) = \ln K_A^0$ versus el número de átomos de carbono de n-1alcoholes, n.

- Valores experimentales; ○ valores extrapolados;
- ▽ valores medidos estáticamente (Pecsok y Gump [9])

Tabla V.2. Coeficientes de partición: (a) Calculados por medio de la ecuación (5.9) a 40 y 50 °C. (b) Resultados de referencia 23.

Soluto	K_L^0		
	T = 40°C	T = 50°C	
	(a)	(a)	(b)
1-3	58.7	43.2	-
2-3	33.6	25.7	26
1-4	181.5	168.6	148
2-4	108.1	78.7	94
2/1-3	127.0	91.9	109
2/2-3	52.3	39.5	46
1-5	521.3	354.1	-
2-5	307.7	213.3	264
3-5	325.4	225.6	-
2/2-4	188.3	134.4	169
1-6	1488	952.8	-
3-6	863.8	574.5	-
1-7	4112	2500	-
2-7	2384	1497	-
4-7	2320	1459	-
23/2-6	3270	2033	-
34/2-6	4797	2955	-
35/3-6	2774	1764	-
3-8	6680	3992	-
4-8	6353	3805	-
3/3-7	4038	2498	-

De la comparación entre los valores de K_L^0 así calculados y los valores de la ordenada B de la Tabla V.1 se concluye que en ningún caso la diferencia es despreciable. Dentro de un grupo de isómeros, la subestimación de coeficientes de partición es mayor para alcoholes primarios; en el caso de 1-propanol en escualano a 40°C supera el 20%.

Con la intención de comparar los resultados de este estudio con los obtenidos por otros autores, se indagó acerca de los mismos. Los coeficientes de partición informados por Cadogan y col. [23] incluidos en la Tabla V.2., son entre 15 y 25 % mayores que los aquí presentados, a excepción de 1-butanol. Sus resultados fueron calculados a partir de picos asimétricos aplicando el método de concentración de soluto finita propuesto por Conder [24] y reseñado en el Capítulo I. Cadogan y col. usaron Sil-O-Cel HMDS (Sil-O-Cel, tratado con hexametildisilazano) como soporte sólido. La distribución de escualano sobre esta superficie puede ser compleja [25, 26]; siendo este hecho, sumado a la operación a concentración de soluto finita, motivos de la curvatura en los gráficos de V_N/V_L obtenidos por esos autores.

A pesar de que últimamente ha habido un renovado interés en la obtención de coeficientes de partición a dilución infinita de mezclas alcohol – alcano para comparar sus valores con los predichos por modelos semiempíricos, dos revisiones que han sido publicadas recientemente [27, 28] no mencionan al escualano como solvente. La comparación con los coeficientes de partición para metanol y etanol medidos por Pecsok y Gump es el test más confiable encontrado para comparar con nuestros resultados. En la Figura V.7 se ha representado la relación entre $\ln K_L^0$ y el número de átomos de carbono, n , de n -alcoholes. Los puntos experimentales se unieron mediante un ajuste polinómico de segundo grado y se extrapolaron a $n=1$ y 2. Los triángulos corresponden a los datos experimentales de Pecsok. Es destacable la concordancia entre resultados extrapolados y los datos experimentales obtenidos por dichos autores, sobretudo al considerar que sus experimentos se realizaron sobre escualano puro, en ausencia de soporte sólido.

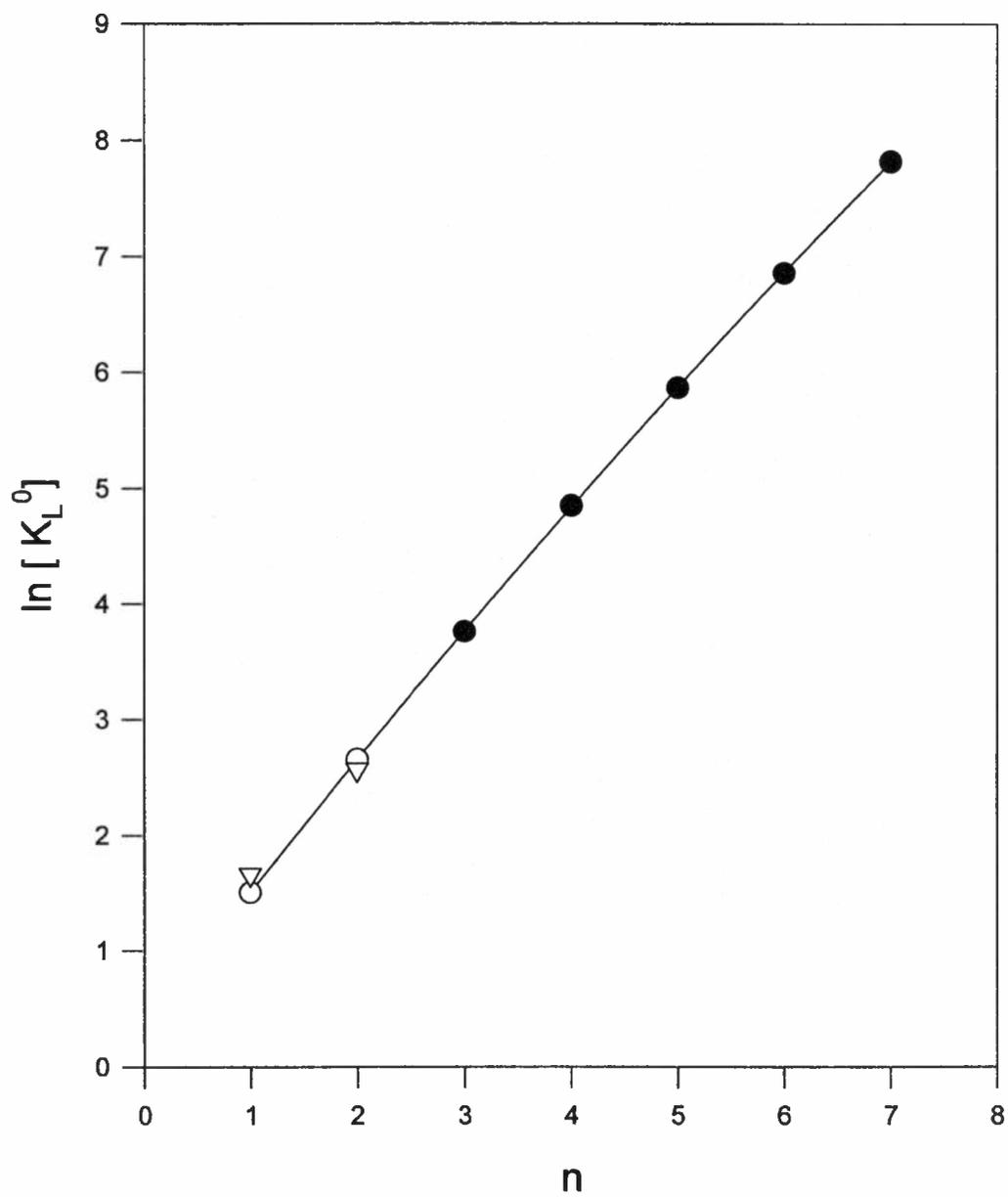


Figura V.7. $\ln K_L^0$ versus el número de átomos de carbono, n .
Símbolos como en la Figura V.6.

V.3. SISTEMAS ALCANOL – ESCUALANO + TOPO

V.3.1. Determinación de las constantes de asociación.

La adición de un complejante a la fase estacionaria fue pensada en términos de ganar un nuevo parámetro para controlar y mejorar la separación analítica; variando la concentración del aditivo podrían lograrse separaciones que no eran factibles usando escualano puro. Para predecir esos efectos era imprescindible conocer las constantes de asociación alcohol – TOPO. En breve se verá que esas expectativas no se confirmaron dado que las únicas diferencias de importancia en los valores de las constantes de asociación se observan entre los grupos de alcoholes primarios, secundarios y terciarios, pero que no existen diferencias de utilidad práctica entre alcoholes pertenecientes a una misma de estas familias. Sin embargo, la medición de las constantes de asociación tal como se efectuó en el presente trabajo significa un importante avance teórico – experimental en el estudio de asociaciones moleculares en sistemas en los que la retención cromatográfica ocurre por partición y adsorción simultánea.

En el Capítulo I se vió (ecuación 1.19) que el volumen de retención neto por gramo de relleno para un soluto capaz de asociarse con un aditivo A venía dado por

$$V_N = K_L^* V_L + K_A A_L + K_L^* K_1 V_L C_A \quad (1.19)$$

Con el símbolo V_N^0 representamos el volumen de retención neto por gramo de relleno en una columna cuya fase estacionaria es escualano puro:

$$V_N^0 = K_L^0 V_L + K_A^0 A_L \quad (5.10)$$

Para poder utilizar la ecuación (5.10) con el objeto de estimar K_1 , se debe suponer que:

a) $K_L^* = K_L^0$

b) $K_A = K_A^0$

Si ambas suposiciones se pueden justificar experimentalmente, K_1 se puede obtener a partir de regresiones de V_N vs $V_L C_A$.

Para la aplicación de la ecuación (5.10) es de fundamental importancia la demostración previa de que el coeficiente de partición de X no complejoado en mezclas A+S es idéntica al coeficiente de partición del soluto en S puro, y de que el coeficiente de adsorción del soluto sobre la interfase gas – líquido no es afectado por la presencia de A. En base a consideraciones teóricas se puede demostrar que ninguno de estos supuestos es estrictamente obedecido, sin embargo para los propósitos del presente trabajo, y en relación con las limitaciones impuestas por nuestros errores experimentales, será suficiente demostrar la independencia de K_L^0 y K_A^0 respecto de C_A dentro del rango de concentraciones de aditivo estudiado.

Restando la ecuación (5.10) de la (1.19), se obtiene la siguiente expresión:

$$V_N - V_N^0 = (K_L^* - K_L^0) V_L + (K_A - K_A^0) A_L + K_L^* K_1 V_L C_A \quad (5.11)$$

Al graficar los valores de $(V_N - V_N^0)$ medidos en las trece columnas que aparecen en la Tabla II.3 en función de $C_A V_L$, se obtienen líneas rectas. En las Figuras V.8 a V.10 se muestra, a modo de ejemplo, la representación gráfica para los solutos 2-metil-2-propanol, 1-hexanol y 4-octanol. Los símbolos representan distintos porcentajes en peso de fase estacionaria depositada sobre el relleno. La línea continua corresponde a la recta de la regresión con todos los puntos, la línea discontinua representa la recta de la regresión obtenida eliminando los valores correspondientes a $V_L C_A = 0$ (ver la discusión siguiente). En la Tabla V.3 se presentan las ordenadas y pendientes con sus respectivos desvíos estándar que resultan de las regresiones de datos a 45 °C para todos los solutos estudiados. Comportamientos iguales se observaron a todas las temperaturas; se les omite por no agregar información novedosa respecto a la encontrada a 45 °C.

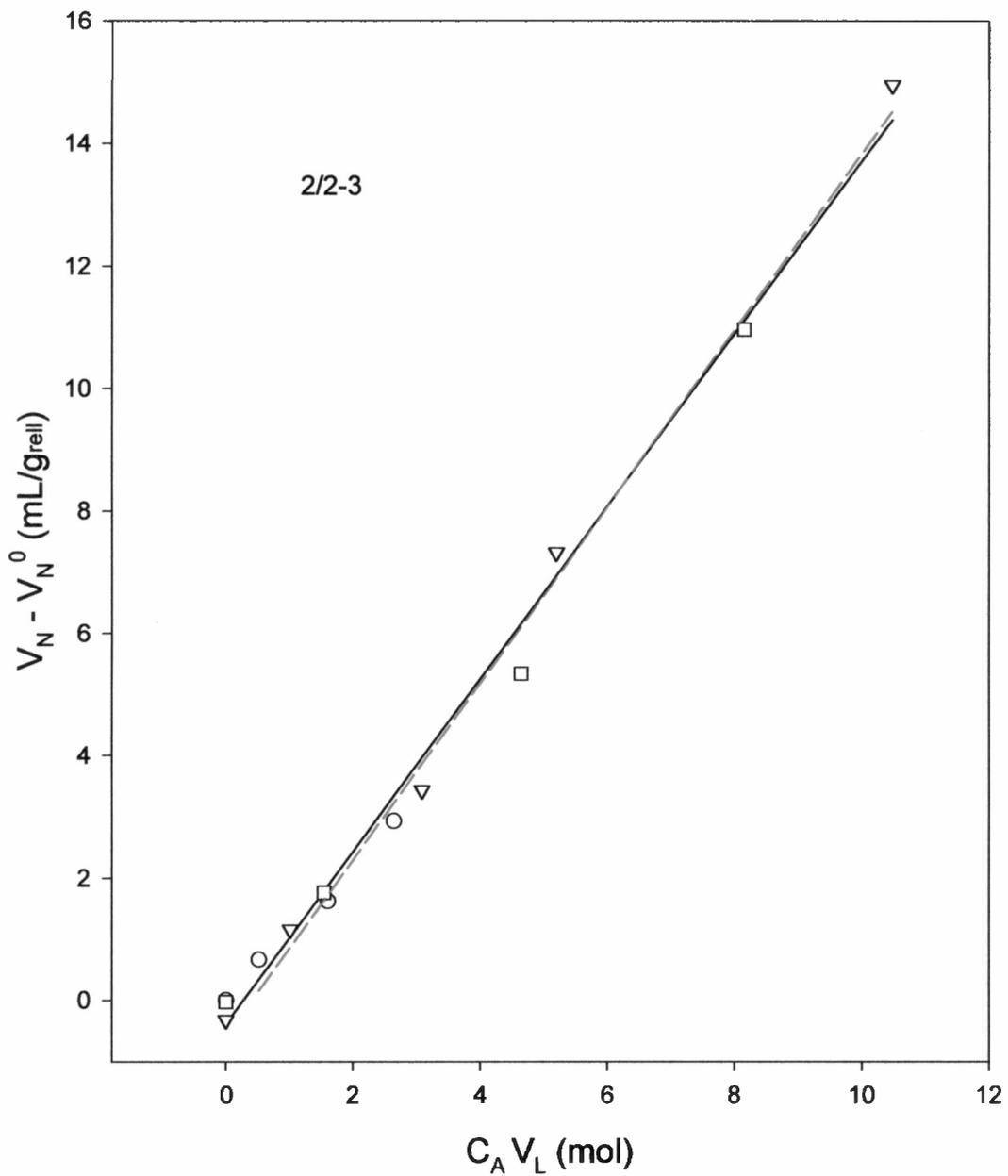


Figura V.8. Gráfico de $(V_N - V_N^0)$ de 2-metil-2-propanol a 45°C en columnas cromatográficas conteniendo distintas relaciones de TOPO/escualano y tres porcentajes (p/p) de fase estacionaria en el relleno:

○ 2% ▽ 4% □ 6%

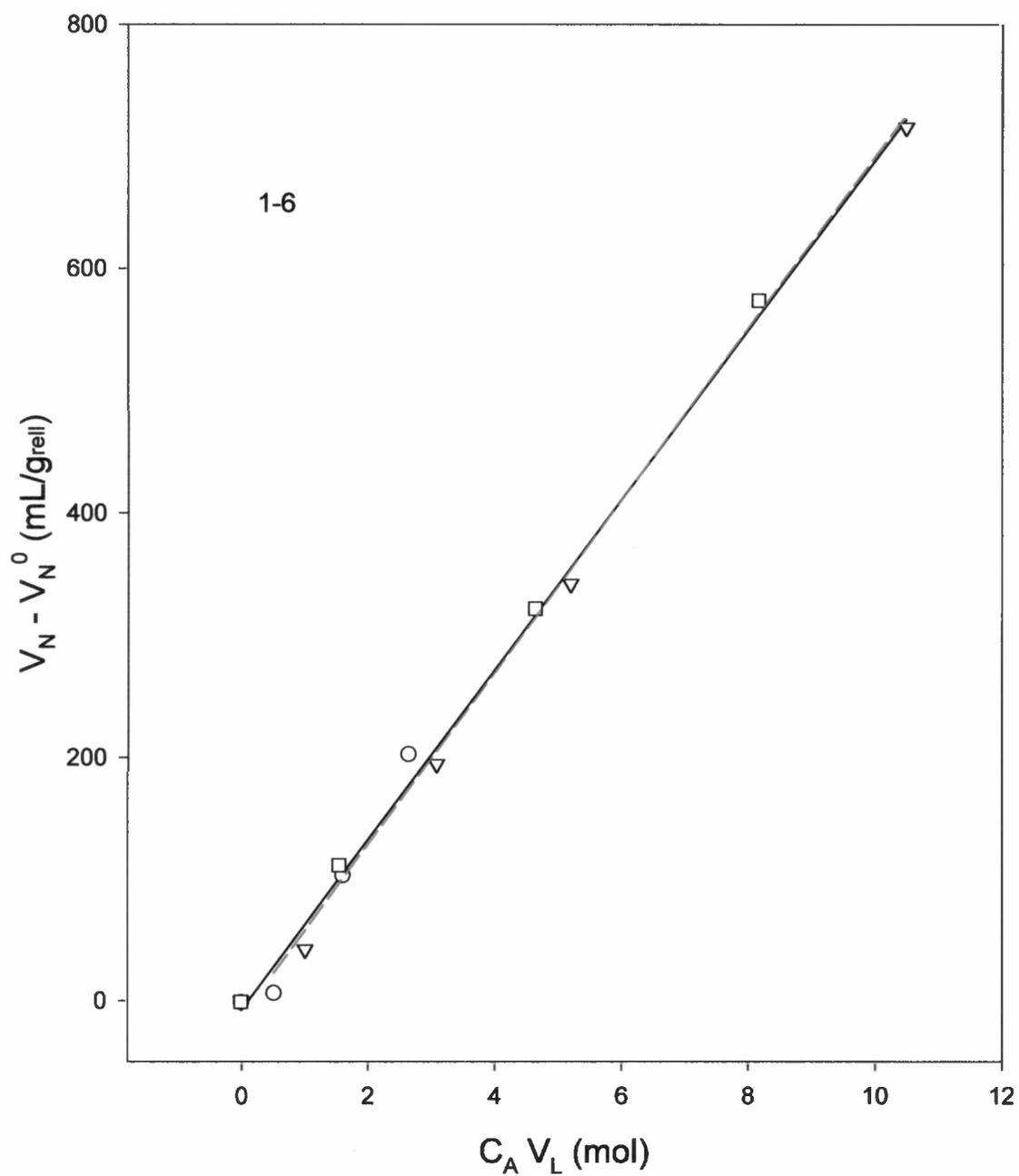


Figura V.9. Gráfico de $(V_N - V_N^0)$ de 1-hexanol a 45°C en columnas cromatográficas conteniendo distintas relaciones de TOPO/escualano y tres porcentajes (p/p) de fase estacionaria en el relleno:
 ○ 2% ▽ 4% □ 6%

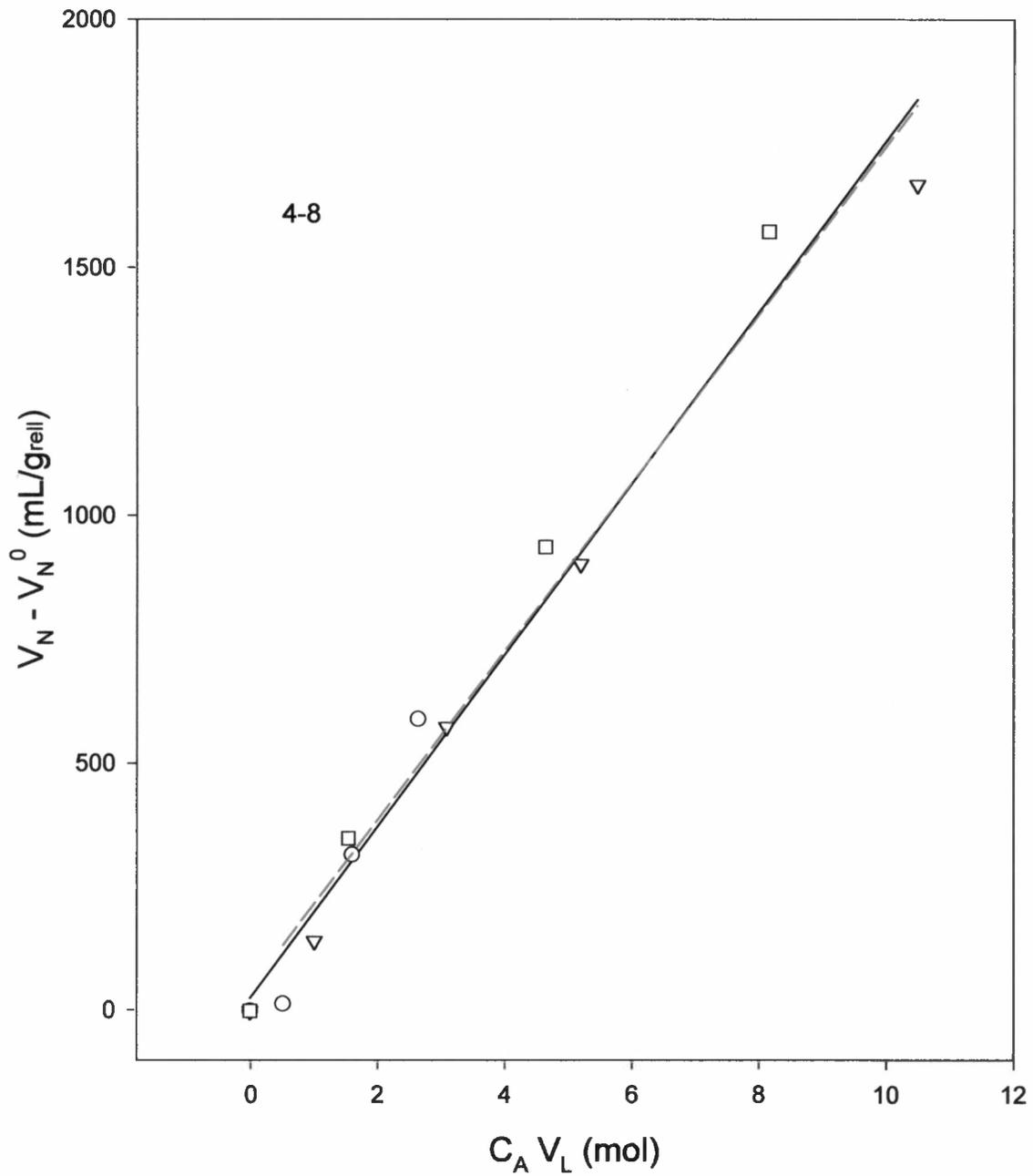


Figura V.10. Gráfico de $(V_N - V_N^0)$ de 4-octanol a 45°C en columnas cromatográficas conteniendo distintas relaciones de TOPO/escualano y tres porcentajes (p/p) de fase estacionaria en el relleno:

○ 2% ▽ 4% □ 6%

Tabla V.3. Pendientes (P) y ordenadas (O) resultantes del ajuste de volúmenes de retención a la ecuación (5.11). T = 45 °C.

Soluto	P ± s(P)	O ± s(O)
1-3	2.228 ± 0.130	0.01 ± 0.57
2-3	1.179 ± 0.034	-0.33 ± 0.15
1-4	7.985 ± 0.262	-1.89 ± 1.14
2-4	3.511 ± 0.106	-1.00 ± 0.46
2/1-3	6.050 ± 0.158	-1.50 ± 0.69
2/2-3	1.410 ± 0.038	-0.38 ± 0.17
1-5	25.04 ± 0.432	-2.6 ± 1.88
2-5	9.41 ± 0.299	-2.2 ± 1.31
3-5	9.13 ± 0.269	-2.1 ± 1.17
2/2-4	4.23 ± 0.115	-0.90 ± 0.503
1-6	69.8 ± 1.29	-7.2 ± 5.64
3-6	26.98 ± 0.638	-2.4 ± 2.78
1-7	174.3 ± 6.77	16.0 ± 29.5
2-7	75.6 ± 2.52	-3.0 ± 9.82
4-7	68.2 ± 2.13	-3.1 ± 9.3
23/2-6	68.7 ± 4.16	12.8 ± 18.16
34/2-6	138.9 ± 6.19	11.7 ± 27.04
35/3-6	59.3 ± 2.41	-1.0 ± 10.5
3-8	179.9 ± 9.08	29.6 ± 39.61
4-8	173.4 ± 7.91	24.1 ± 34.01
3/3-7	78.5 ± 4.57	13.7 ± 19.95

En la Tabla V.3 se observa que las ordenadas al origen de la regresión no difieren estadísticamente de cero. Analizando la ecuación (5.11), una ordenada nula puede se puede interpretar como indicativo de que tanto K_L^* como K_A son independientes de la

presencia de TOPO. Liao y col [29] en sus mediciones empleando di-*n*-octilmetilamina como donador de electrones en *n*-octadecano y haloalcanos como solutos aceptores de electrones propusieron una dependencia lineal entre constantes obtenidas en ausencia y en presencia de asociaciones moleculares, esto es,

$$K_L^* = K_L^0 (1 + \alpha C_A) \quad (5.12)$$

y

$$K_A = K_A^0 (1 + \beta C_A) \quad (5.13)$$

donde α y β son constantes. En este último caso, si se introducen las ecuaciones (5.12) y (5.13) en (5.11) y se reordenan los términos, la pendiente de la ecuación resultante estaría dada por:

$$P = K_L^0 (\alpha + K_1 + 2 \alpha K_1 C_A) + \beta K_A^0 \left(\frac{A_L}{V_L} \right) \quad (5.14)$$

y aunque es probable que la curvatura de las Figuras V.8 a V.10 (y las correspondientes a los otros solutos) no pudiera ser detectada, los puntos correspondientes a rellenos de 2, 4 y 6 % (p/p) deberían quedar representados en líneas diferentes debido a que sus cocientes A_L/V_L difieren en más de 60 %. Una posibilidad adicional en relación a la interpretación de los resultados de la regresión es que ellos pudieran estar afectados por la incorporación de los tres puntos correspondientes a $C_A V_L = 0$; de modo que se quitaron estos tres puntos, y las regresiones hechas con los diez puntos remanentes también resultaron en ordenada cero, con pendientes que diferían en menos de 3 % de las obtenidas en la primera regresión (observar las líneas discontinuas de color de las Figuras V.8 a V.10). En base a las consideraciones anteriormente expuestas, se puede concluir que K_L^* y K_A no difieren significativamente de K_L^0 y K_A^0 , respectivamente, dentro de los límites impuestos por nuestros errores experimentales.

Las constantes de asociación a 45 °C, calculadas a partir de $K_1 = P/K_L^0$, se presentan en la Tabla V.4; sus desvíos estándar se obtuvieron a partir de los correspondientes desvíos estándar de K_L^0 y P por cálculos convencionales de

propagación de errores. Los coeficientes de variación, $s(K_1)/K_1$, van de 0.026 a 0.048, con un promedio de 0.04; siendo éste un nivel de precisión aceptable para parámetros calculados a partir de datos medidos en varias columnas, similar a los de constantes de asociación medidos por otros métodos experimentales.

Tabla V.4. Coeficientes de partición (K_L^0) en escualano y constantes de asociación alcohol : TOPO (K_1 , $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$). $T = 45^\circ \text{C}$.

Soluto	$K_L^0 \pm s(K_L^0)$	$K_1 \pm s(K_1)$
1-3	50.25 ± 0.51	44.34 ± 2.3
2-3	29.29 ± 0.19	40.26 ± 1.6
1-4	152.4 ± 1.3	52.39 ± 2.1
2-4	92.06 ± 0.50	38.14 ± 1.6
2/1-3	107.8 ± 0.9	56.12 ± 2.3
2/2-3	45.34 ± 0.25	31.10 ± 1.3
1-5	428.4 ± 3.5	58.44 ± 1.5
2-5	255.6 ± 1.7	36.82 ± 1.6
3-5	270.1 ± 1.8	33.82 ± 1.4
2/2-4	158.6 ± 1.1	26.66 ± 1.1
1-6	1185 ± 9	58.80 ± 1.6
3-6	701.9 ± 6.2	38.44 ± 1.3
1-7	3191 ± 4	54.62 ± 1.8
2-7	1882 ± 18	40.14 ± 1.5
4-7	1837 ± 19	37.14 ± 1.5
23/2-6	2569 ± 22	26.72 ± 1.4
34/2-6	3733 ± 44	37.21 ± 1.5
35/3-6	2194 ± 25	27.04 ± 1.4
3-8	5126 ± 39	35.10 ± 1.7
4-8	4879 ± 38	35.54 ± 1.4
3/3-7	3148 ± 39	24.95 ± 1.3

V.3.2. Tendencias observadas y comparación con datos de la literatura.

En la Figura V.11 se representó el valor de las constantes de asociación de alcoholes con TOPO, K_1 , obtenidas a 45°C en función del número de átomos de carbono. Los símbolos azules representan las constantes de asociación de alcoholes primarios, los verdes corresponden a alcoholes secundarios y los rojos a los terciarios.

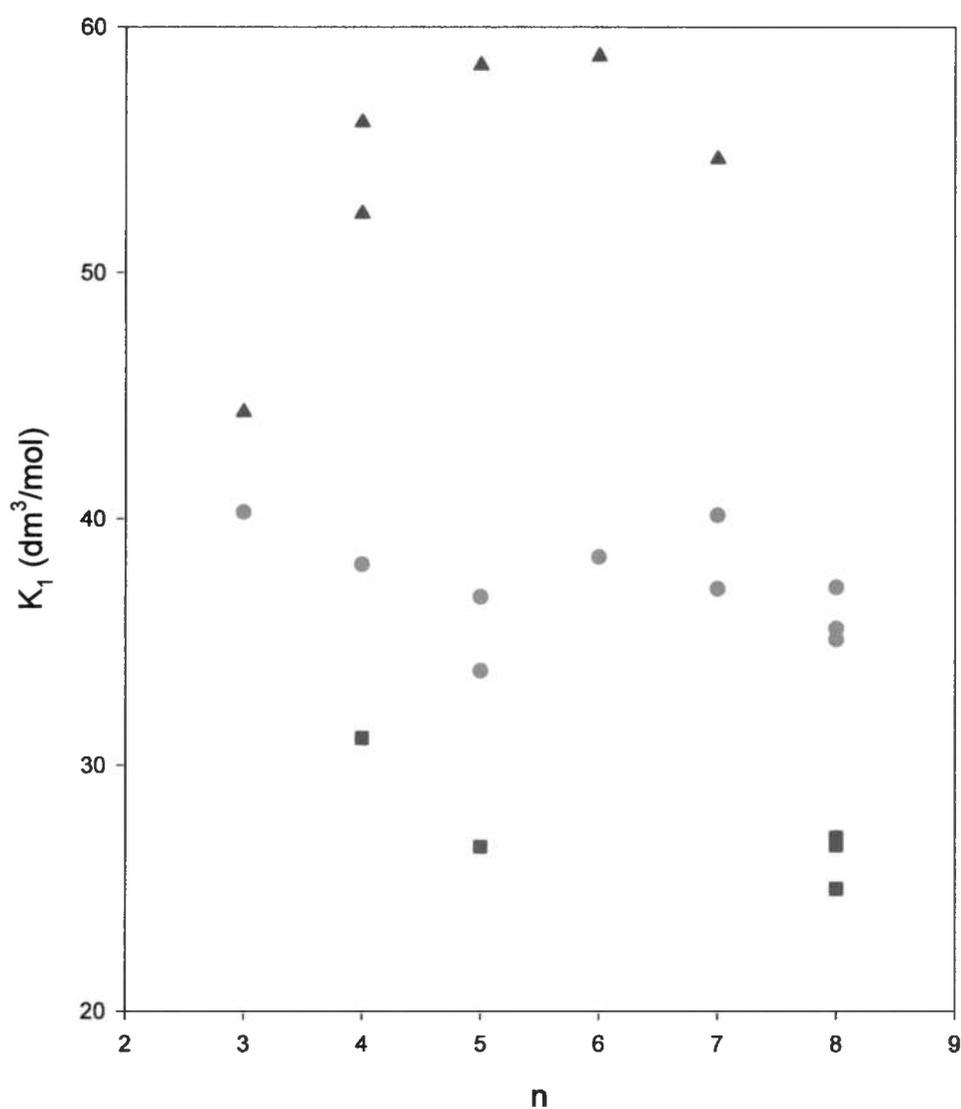


Figura V.11. Constantes de asociación obtenidas a 45 °C para todos los solutos *versus* el número de átomos de carbono.

Símbolos: azules: alcoholes primarios; verdes: alcoholes secundarios; rojos: alcoholes terciarios.

De la Figura V.11 surge que los valores de K_1 disminuyen en el orden de primario a terciario, siendo esta tendencia coincidente con la encontrada por Martire y col. [30, 31] y por Bhattacharyya y col. [32] en sus estudios sobre la asociación de propanoles isoméricos y butanoles con éteres, tioéteres y aminas terciarias. Los valores individuales de K_1 encontrados en el presente trabajo son marcadamente superiores que los medidos frente a los complejantes estudiados por dichos autores. Sobre la base del importante número de alcoholes estudiados se puede inferir también que K_1 es escasamente afectada por factores tales como la longitud de la cadena, ramificación o punto de sustitución dentro de cada una de las tres clases de alcoholes mencionadas.

La literatura que hace referencia a complejos alcohol – TOPO es escasa. Huyskens y col. [33] reportan un valor de $K_1 = 190 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para metanol – TOPO en ciclohexano obtenido a partir de medidas calorimétricas a 25°C . La diferencia en nuestros resultados puede justificarse en términos de la distinta temperatura y al hecho de que el metanol es el ácido más fuerte en la serie de los alcoholes. La Tabla V.5. muestra valores de constantes de disociación ácida de algunos alcoholes a modo comparativo, obtenidos de la referencia [34].

Tabla V.5. Constantes ácidas. (Ref. 34)

<i>Soluto</i>	K_a
Methanol	8×10^{-16}
1- propanol	8×10^{-17}
1- butanol	8×10^{-17}
2- propanol	1×10^{-19}

Abraham y col. [35 – 37] recopilaron constantes de asociación para un gran número de ácidos y bases en tetraclorometano a 25°C y desarrollaron escalas generales de acidez y basicidad; en principio las constantes de complejación para un par ácido – base dado se puede calcular a partir de los parámetros dados en sus tablas. Aunque el TOPO no se encuentra incluido en la recopilación, están dados los parámetros para el óxido de trietilfosfina y para seis de los alcoholes de nuestra lista; las constantes de asociación calculadas son $45 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para metanol y de 16 a $24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para el resto de los

alcoholes. Si bien estos valores son menores que nuestras mediciones experimentales, vale destacar que el tetraclorometano presenta una interacción no despreciable con trialquilfosfinas, habiéndose medido un valor de $K_1 = 0.30 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ contra TOPO en escualano a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [38], comparado con $8.92 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para cloroformo bajo las mismas condiciones. En consecuencia el tetraclorometano compite con los alcoholes por los sitios de la trialquilfosfina, lo cual dificulta una clara comparación entre los resultados calculados usando los parámetros de Abraham y nuestros resultados experimentales.

Relación con los parámetros de solución

La independencia entre los valores de constantes de complejación y la estructura molecular del soluto, o sea el grado de sustitución y la longitud de la cadena carbonada, muestra una importante diferencia en relación a los procesos de solución. Los valores de coeficientes de actividad del soluto a dilución infinita en el solvente (escualano puro), γ_1^∞ , a una dada temperatura pueden calcularse de los coeficientes de partición según la expresión deducida de la ecuación (1.14):

$$\gamma_1^\infty = R T / (p_1 K_L^0 v_3^0) \quad (5.15)$$

El significado de cada símbolo ya fue asignado en el Capítulo I. Los valores calculados de coeficientes de actividad de todos los alcoholes infinitamente diluïdos en escualano y a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ se informan en la Tabla V.6. Los valores indican claramente que los coeficientes de actividad en escualano son fuertemente afectados por las características geométricas de la cadena carbonada del alcohol.

Tabla V.6. Coeficientes de actividad (γ_1^∞) de alcoholes en escualano. T = 45 °C.

Soluto	γ_1^∞
1-3	10.39
2-3	9.06
1-4	9.61
2-4	6.44
2/1-3	8.76
2/2-3	6.03
1-5	8.56
2-5	6.25
3-5	4.51
2/2-4	4.09
1-6	8.38
3-6	4.57
1-7	8.55
2-7	5.79
4-7	4.53
23/2-6	-
34/2-6	-
35/3-6	-
3-8	4.73
4-8	4.46
3/3-7	3.07

En la Figura V.12. se muestra un gráfico de la energía libre de complejación , $\Delta G_1 = -RT \ln K_1$ versus la energía libre molar parcial de exceso de solución en escualano, $G_1^{E,\infty} = R T \ln \gamma_1^\infty$. El propósito implícito en la misma es indagar acerca de alguna

posible correlación que pudiera existir entre K_1 y γ_1^∞ , es decir entre los procesos de asociación molecular alcohol-TOPO e interacción alcohol - escualano. Estos resultados nos permiten descartar totalmente alguna clase de correlación entre los fenómenos mencionados.

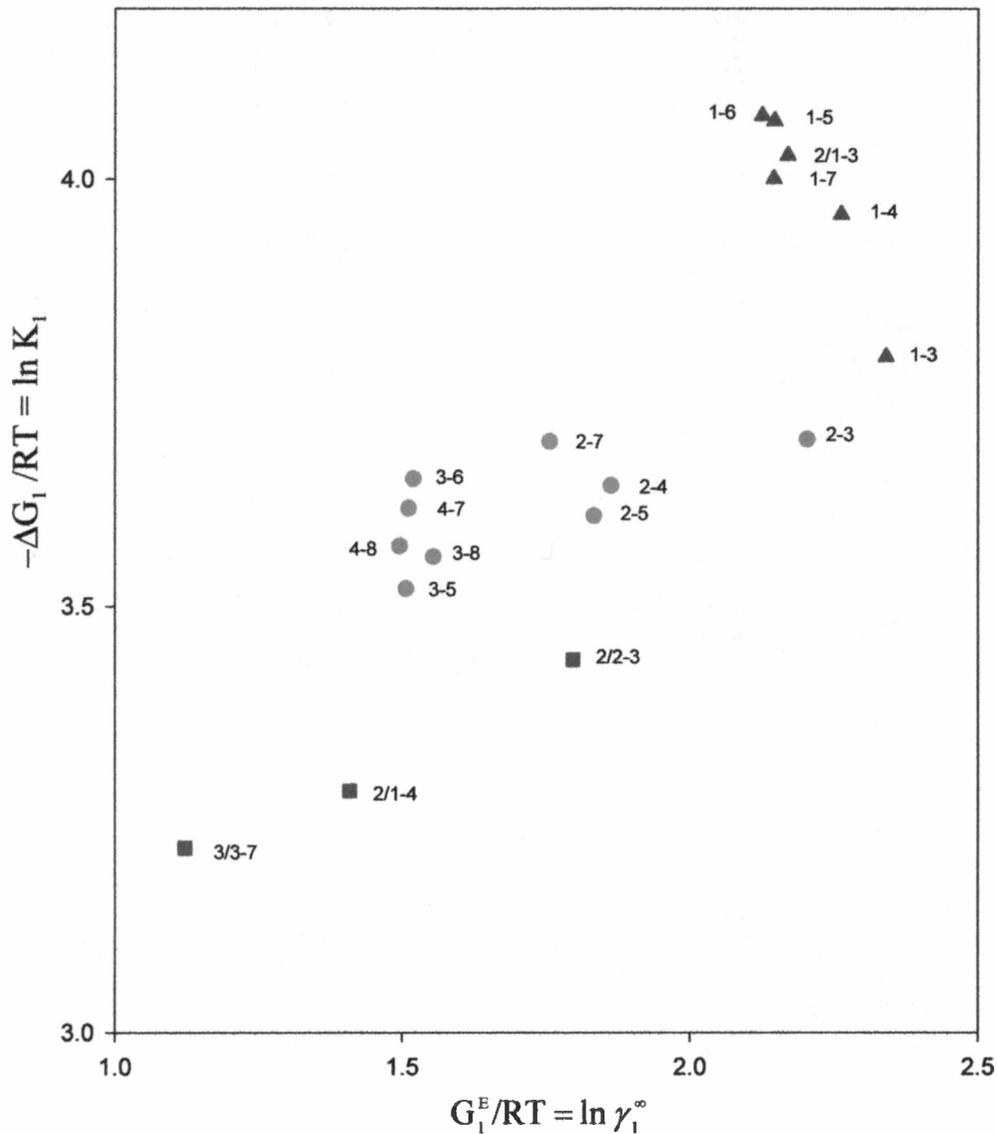


Figura V.12. Energía libre de complejación (ΔG_1) vs. energía libre molar parcial de exceso de solución en escualano (G_1^E). $T = 45^\circ\text{C}$.

Triángulos: alcoholes primarios. Círculos: alcoholes secundarios.

Cuadrados: alcoholes terciarios.

Para la nomenclatura de los solutos, ver Capítulo II.



Finalmente, se calcularon las entalpías de complejación alcohol-TOPO partir de ajustes de $\ln K_1$ versus T^{-1} . Los valores muestran poca variación entre los distintos solutos, con un valor promedio de $-21.8 \text{ KJ mol}^{-1}$ y una desviación estándar de 1.3 KJ mol^{-1} . Las posibles tendencias en las entalpías de complejación no se pueden detectar si se considera que las incertezas en ΔH_1 son cercanas a 5 – 10 %, como puede calcularse por el método desarrollado por Castells [39]. Huyskens y col. [33] midieron $-27.3 \text{ KJ mol}^{-1}$ para el par metanol – TOPO; si bien es un resultado mayor que los nuestros, esto no es inesperado si se tiene en cuenta el carácter ácido más fuerte del metanol.

V.4. Bibliografia.

1. R.G. Scholz and W.W. Brandt, Gas Chromatography, 3rd. International Symposium, p 7 Ed. N. Brenner J.E. Callen and M.D. Weiss, Academic Press, New York, 1962.
2. D.M. Ottstein, J. Gas Chromatog. 1, 11 (1963).
3. J. Serpinet, G. Untz, C. Gachet, L. De Morgues, M. Perrin; J. Chim. Phys., 71, 949 (1974).
4. P. Urone, Y. Takahashi, G.H. Kenedy; J. Phys. Chem. 74, 2326 (1970).
5. A.W. Anderson; "Physical Chemistry of Solution". J. Wiley & Sons, New York, 1976. Cap VII.
6. W.A. Zisman; J. Paint Technol., 44, 42 (1972).
7. D.P. Graham; J. Phys. Chem., 69, 4387 (1965).
8. P. Urone and F.J. Parcher; Anal. Chem., 38, 270 (1966).
9. R.L. Pecsok and B.H. Gump; J. Phys. Chem., 71, 2202 (1967).
10. J.R. Conder, D.C. Locke and J.H. Purnell; J. Phys. Chem., 73, 700 (1969).
11. J.F. Parcher and C.L. Hussey; Anal. Chem., 45, 188 (1973).
12. H.L Liao and D.E. Martire; Anal.Chem., 44, 498 (1972).
13. D.F. Cadogan, J.H. Purnell; J. Chem. Soc. A, 2133 (1968).
14. J. Crocker; Rubber Chem. Technol., 42, 30 (1969).
15. J.C. Giddings; Anal. Chem., 34, 458 (1962).
16. W.D. Harkins and G. Jura; J. Am. Chem. Soc., 66, 919 (1944).
17. J.R. Conder, D.C. Locke and J.H. Purnell; J. Phys. Chem., 73, 700 (1969).
18. J. Serpinet; J. Chromatog., 68, 9 (1972).
19. A.B. Littlewood and F.W. Willmott; Anal. Chem., 38, 1031 (1966).
20. R.L. Martin; Anal.Chem., 33, 347 (1961).
21. R.L. Pecsok, A. De Yllana, A. Abdul – Karim; Anal. Chem., 36, 452 (1964).
22. D.E. Martire, R.L. Pecsok, J.H. Purnell; Trans. Faraday Soc., 61, 2496 (1965).
23. D.F. Cadogan, J.R. Conder, D.C. Locke, J.H. Purnell; J. Phys. Chem. 73, 708 (1969).
24. J.R. Conder; J. Chromatogr., 39, 273 (1969).
25. J. Serpinet; Anal. Chem. 48, 2264 (1976).
26. J.R. Conder, N.K. Ibrahim, G.J. Rees, G.A. Oweimreen; J. Phys. Chem., 89, 2571 (1985).
27. V. Dohnal, B. Kopecká, D. Fenclová; Fluid Phase Equil., 89 (1993).
28. V. Dohnal, P. Vrbka; Fluid Phase Equil., 133, 73 (1997).

29. H.L. Liao, D.E. Martire, J.P. Sheridan; *Anal. Chem.* 45, 2087 (1973).
30. D.E. Martire, P. Riedl; *J. Phys. Chem.* 72, 3478 (1968).
31. H.L. Liao, D.E. Martire; *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2058 (1974).
32. S. Bhattacharyya, D. Rana, S.N. Bhattacharyya; *J. Indian Chem. Soc.* 74, 456 (1997).
33. P.L. Huyskens, W. Cleuren, H.M. Van Bradant-Govaerts, M.A. Vuylsteke; *J. Phys. Chem.* 84, 2740 (1980).
34. J. Murto, in ; S. Patai (Ed.), *The Chemistry of Hydroxyl Group, Part 2*, Interscience, New York, p. 1087, 1971.
35. M.H. Abraham, P.L. Grellier, D.V. Prior, J.J. Morris, P.J. Taylor; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 521 (1990).
36. M.H. Abraham, P.L. Grellier, D.V. Prior, P.P. Duce, J.J. Morris, P.J. Taylor; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 699 (1989).
37. M.H. Abraham; *Chem. Soc. Rev.* 22, 73 (1993).
38. A.M. Nardillo, R.C. Castells, E.L. Arancibia; *J. Chromatogr.* 387, 85 (1987).
39. R.C. Castells; *J. Chromatogr.* 111, 1 (1975).

CAPITULO VI. CONCLUSIONES.

En este trabajo se estudiaron sistemas cromatográficos constituidos por solutos polares, alcoholes, y fase estacionaria no polar, escualano, así como también fases estacionarias mixtas compuestas por un aditivo, TOPO, capaz de formar asociaciones moleculares con los solutos a través de interacción por enlace hidrógeno en el solvente escualano. Los objetivos inicialmente planteados quedaron expresados en la Introducción.

Siguiendo el ordenamiento de la presentación de los resultados obtenidos y del análisis de los mismos, discutidos en los capítulos anteriores, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- A través del uso de Chromosorb W modificado con Carbowax 20M como soporte sólido se ha logrado obtener picos cromatográficos simétricos para los alcoholes, con tiempos de retención independientes del tamaño de muestra en el rango entre 2 y 500 mm³ de vapor, siendo este último valor muy grande comparado con los usuales en medidas termodinámicas. De entre los solutos estudiados, metanol y etanol constituyeron la excepción dado que por su pequeño tamaño molecular podrían acceder a sitios del soporte de difícil acceso para el Carbowax 20M. Por este motivo sus picos fueron asimétricos, con tiempo de retención dependiente del tamaño de muestra, lo que muy probablemente se deba a su intensa adsorción sobre la interfase sólido – fase estacionaria.
- El soporte sólido específicamente desactivado permitió el estudio de los sistemas alcohol en fase estacionaria escualano o en fase estacionaria escualano/TOPO, sin interferencia de efectos de adsorción en la interfase soporte sólido – fase líquida.
- Se ha logrado determinar fehacientemente la región de dilución infinita; por lo que no fue necesario utilizar métodos engorrosos y no confiables para corregir los tiempos de retención, minimizando los errores y la demanda de trabajo experimental.

- *Sistemas alcohol – escualano*: Existe una relación lineal entre V_N^0/V_L y $1/V_L$. Sin embargo la ordenada de estos gráficos no puede identificarse de manera directa con el coeficiente de partición gas – líquido. Se ha presentado una discusión respecto de la significancia física de las pendientes y ordenadas de gráficos de ese tipo y se propone un método novedoso para calcular coeficientes de partición y de adsorción. El método propuesto sería aplicable a cualquier sistema equivalente que involucre una fase estacionaria parafínica. Un modo de comprobar la validez del método propuesto consistió en calcular los coeficientes de partición y de adsorción para metanol y etanol por extrapolación de los resultados obtenidos en este trabajo para 1-alcoholes normales superiores (1-propanol a 1-heptanol). Se observó una muy buena concordancia entre los valores así obtenidos y los obtenidos de manera experimental a través de métodos estáticos y en ausencia de sólido soporte. Esta comparación nos lleva a concluir que los efectos de adsorción de los alcoholes en la interfase sólido – líquido son despreciables en relación a la adsorción sobre la interfase gas – líquido.
- *Sistemas alcohol – escualano/TOPO*: Tanto el coeficiente de partición de un alcohol no complejoado (K_L') como su coeficiente de adsorción en la interfase gas – líquido (K_A) en presencia de TOPO son indistinguibles (dentro de las posibilidades de detección experimental) de sus respectivas contrapartes en escualano puro (K_L^0 y K_A^0 , respectivamente). Sin embargo, los cambios en K_L' y K_A con la concentración de aditivo podrían ser enmascarados por los fuertes efectos sobre la retención que tiene la adición de pequeñas cantidades de TOPO.
- Como era de esperar, la presencia de aditivo aumentó la retención de todos los solutos en fases estacionarias mixtas respecto de sus valores en el solvente puro; solo se pudo clasificar el conjunto de solutos estudiados agrupándolos en grupos según se traten de alcoholes primarios, secundarios o terciarios siendo que la longitud o ramificación de las cadenas carbonadas sólo producen efectos secundarios sobre las constantes de asociación. No se detectaron mejorías en la selectividad respecto de la hallada en fase escualano puro.

- Sobre la base de lo antedicho, en este trabajo se ha desarrollado una metodología sumamente útil para la determinación de constantes de asociación en sistemas que presentan la complejidad adicional de adsorción sobre la interfase gas – líquido. Lamentablemente, las esperanzas puestas en un comienzo en relación con un mejoramiento y control de la selectividad analítica se vieron defraudadas.