



## CONTENIDO

COEFICIENTE DE PARTICIÓN OCTANOL-AGUA .....	1
SOLUBILIDAD EN AGUA.....	2
FACTOR DE BIOCONCENTRACIÓN.....	2
ÍNDICE DE BIODEGRADABILIDAD .....	2
VIDA MEDIA ATMOSFÉRICA .....	3
FUENTE CONSULTADA.....	3

## INTRODUCCIÓN

Las características del comportamiento de contaminantes en el medio ambiente (principalmente compuestos orgánicos) suelen depender de su estructura molecular. Sin embargo, la diversidad de compuestos químicos significa que sea difícil contar con tal información ya reportada en fuentes bibliográficas. Los métodos descritos en este documento, en su mayoría de contribución de grupos, se pueden emplear para estimar estas propiedades que tienen relevancia desde el punto de vista ambiental.

## NOTACIÓN

Algunos símbolos usados sólo en un método no se incluyen aquí pero se definen en el método. Las contribuciones de grupo, aplicables a cada método en particular, se han indicado usando letras minúsculas.

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN	UNIDADES
BCF	Factor de bioconcentración	–
$I_{BD}$	Índice de biodegradabilidad	–
$K_{OW}$	Coefficiente de partición octanol-agua	–
$M$	Peso molecular	g/mol
$S$	Solubilidad	mol/L
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media atmosférica	s

## COEFICIENTE DE PARTICIÓN OCTANOL-AGUA

El coeficiente de partición octanol-water ( $K_{OW}$ ) se emplea para caracterizar la repartición de un compuesto entre una fase principalmente acuosa (tal como ríos y lagos) y una fase principalmente hidrofóbica (tal como la fracción orgánica de un sedimento). Está definido como el cociente de la concentración del compuesto en octanol dividido entre la concentración del compuesto en agua, cuando dichas fases se encuentran en equilibrio, y se puede estimar a partir de la estructura de la molécula con la siguiente ecuación:

$$\log_{10} K_{OW} = 0.229 + \sum n_i a_i + \sum n_j b_j$$

donde  $n_i$  y  $n_j$  representa el número de veces que cada grupo de un tipo determinado aparece en la molécula,  $a_i$  es la contribución de ese grupo (Tabla 1) y  $b_j$  es el factor de corrección para ciertos grupos especiales (Tabla 2).

**Tabla 1. Grupos estructurales para estimación del coeficiente de partición octanol-agua (Meylan & Howard, 1995)**

grupo	$a_i$	grupo	$a_i$
<b>carbonos alifáticos:</b>		<b>grupos con nitrógeno:</b>	
–CH <sub>3</sub>	0.5473	–NO <sub>2</sub> (unido a alifático)	–0.8132
–CH <sub>2</sub> –	0.4911	–NO <sub>2</sub> (unido a aromático)	–0.1823
–CH<	0.3614	–N=C=S (unido a alifático)	0.5236
>C<	0.2676	–N=C=S (unido a aromático)	1.3369
otros carbonos sin H	0.9723	–NP	–0.4367
<b>carbonos insaturados:</b>		–N< (unido a dos aromáticos)	–0.4657
=C< (2 enlaces aromáticos)	–0.4186	–N< (unido a un aromático)	–0.9170
=CH <sub>2</sub>	0.5184	–N=C< (unido a alifático)	–0.0010
=C– o =C<	0.3836	–NH <sub>2</sub> (unido a alifático)	–1.4148
≡CH o ≡C–	0.1334	–NH– (unido a alifático)	–1.4962
<b>átomos aromáticos:</b>		–N< (unido a alifático)	–1.8323
C	0.2940	–NO (nitroso)	–0.1299
O	–0.0423	–N=N– (azo)	0.3541
S	0.4082	<b>grupos con oxígeno:</b>	
N (en anillo de 5 átomos)	–0.5262	–OH (unido a nitrógeno)	–0.0427
N (en anillo de 6 átomos)	–0.7324	–OH (unido a fósforo)	0.4750
N (en anillo fusionado)	–0.0001	–OH (unido a olefina)	–0.8855
<b>carbonilos:</b>		–OH (unido a carbonilo)	0
–CHO (unido a alifático)	–0.9422	–OH (unido a alifático)	–1.4086
–CHO (unido a aromático)	–0.2828	–OH (unido a aromático)	–0.4802
–C(O)OH (unido a alifático)	–0.6895	=O	0
–C(O)OH (unido a aromático)	–0.1186	–O– (unido a carbonilo)	0
>NC(O)N< (tipo urea)	1.0453	–O– (unido a alifático)	–1.2566
>NC(O)O– (carbamato)	0.1283	–O– (unido a un aromático)	–0.4664
>NC(O)S– (tiocarbamato)	0.5240	–O– (unido a dos aromáticos)	0.2923
–C(O)O– (unido a alifático)	–0.9505	<b>grupos con azufre:</b>	
–C(O)O– (unido a aromático)	–0.7121	–SO <sub>2</sub> N (unido a alifático)	–0.4351
–C(O)N< (unido a alifático)	–0.5236	–SO <sub>2</sub> N (unido a aromático)	–0.2079
–C(O)N< (unido a aromático)	0.1599	–S– (unido a alifático)	–0.4045
–C(O)S– (unido a alifático)	–1.1000	–S–S– (disulfuro)	0.5497
–C(O)– (unido a alifático)	–1.5586	–SO <sub>2</sub> OH (ácido sulfónico)	–3.1580
–C(O)– (unido a aromático)	–0.8666	<b>halógenos:</b>	
–C(O)– (cíclico aromático)	–0.2063	–F (unido a alifático)	–0.0031
–C(O)– (unido a olefina)	–1.2700	–F (unido a aromático)	0.2004
–C(O)– (cíclico aromático a olefina)	–0.5497	–Cl (unido a alifático)	0.3102
		–Cl (unido a aromático)	0.6445
		–Cl (unido a olefina)	0.4923
		–Br (unido a alifático)	0.3997
		–Br (unido a aromático)	0.8900

**Tabla 2. Factores de corrección para estimar coeficiente de partición octanol-agua (Meylan & Howard, 1995)**

grupo estructural	$b_i$
<b>sustituyentes en anillos aromáticos en posición orto:</b>	
–COOH con –OH	1.1930
–OH con éster	1.2556
grupo amino (en posición 2) en piridina	0.6421
alquiloxi- (o alquiltio-) orto a un nitrógeno aromático	0.4549
alquiloxi- orto a dos nitrógenos aromáticos (o pirazina)	0.8955
alquiltio- orto a dos nitrógenos aromáticos (o pirazina)	0.5415
carboxamida (–C(O)N) orto a un nitrógeno aromático	0.6427
cualquier grupo no hidrógeno, orto a –NHC(O)C	–0.5634
cualquier par de grupos no hidrógenos, orto a –NHC(O)C	–1.1239
cualquier grupo no hidrógeno, orto a –C(O)NH	–0.7352
cualquier par de grupos no hidrógenos, orto a –C(O)NH	–1.1284

grupo estructural	$b_i$
<b>sustituyentes en anillos aromáticos en posición no-orto:</b>	
-N< con -OH	-0.3510
-N< con -COO-	0.3953
-OH con -COO-	0.6487
<b>sustituyentes en anillos aromáticos (orto o no-orto):</b>	
-NO <sub>2</sub> con -OH, -N< o -N=N-	0.5770
-C≡N con -OH o -N (ejemplo: cianofenoles)	0.5504
grupo amino en triazina, pirimidina o pirazina	0.8566
NC(O)NS en triazina o pirimidina (en posición 2)	-0.7500
<b>factores de corrección adicional para carbonilos:</b>	
más de un grupo -C(O)OH alifático	-0.5865
éster cíclico (no olefínico)	-1.0577
éster cíclico (olefínico)	-0.2969
-C(O)-C-C(O)N	0.9734
<b>factores de corrección adicional para anillos:</b>	
anillo de triazina	0.8856
anillo de pirimidina (no fusionado)	-0.1621
anillo alifático fusionado	-0.3421
<b>factores de corrección adicional para alcoholes, éteres y compuestos nitrogenados:</b>	
más de un -OH alifático	0.4064
-NC(C-OH)C-OH	0.6365
-NCOC	0.5494
HO-CHCOCH-OH	1.0649
HO-CHC(OH)CH-OH	0.5944
-NH-NH-	1.1330
>N-N<	0.7306

#### SOLUBILIDAD EN AGUA

La solubilidad  $S$  representa la máxima concentración de un compuesto orgánico en la fase acuosa (solución saturada) y puede estimarse a partir del coeficiente de partición octanol-agua y del peso molecular:

$$\log_{10} S = 0.796 - 0.854 \log_{10} K_{OW} - 0.00728M + \sum c_i$$

donde  $c_i$  son factores de corrección (Tabla 3), tomados una vez por molécula.

Tabla 3. Factores de corrección para solubilidad en agua (Meylan et al., 1996).

grupo estructural	$c_i$
alcoholes alifáticos con un -OH unido a carbono alifático, excepto acetamidas, aminas o compuestos azo o -SO	0.510
ácidos alifáticos, excepto aminoácidos y compuestos con el grupo C(O)-N-C-COOH	0.395
aminas líquidas alifáticas (primarias, secundarias o terciarias)	1.008
ácidos aromáticos, excepto compuestos con aminas sustituidas	0
fenoles, excepto aminofenoles	0.580
alquilpiridinas	1.300
compuestos azo -C-N=N-C-	-0.432
nitrilos, excepto N-C-CN	-0.265
hidrocarburos alifáticos (conteniendo sólo C y H)	-0.537
nitro compuestos alifáticos y aromáticos, excepto compuestos aromáticos con sustituyentes -OH o amino	-0.390
sulfonamidas aromáticas y compuestos alifáticos con el grupo S-C(O)-C-C(O)-C	-1.051
alcanos con uno o más átomos de flúor	-0.742
hidrocarburos aromáticos policíclicos	-1.110
compuestos con 2 o más nitrógenos alifáticos, uno unido a C(O), S(O) o C(S); o compuestos con 4 o más nitrógenos aromáticos; o compuestos con 2 o más nitrógenos aromáticos y uno o más nitrógenos alifáticos unidos a C(O), S(O) o C(S), excepto nitrógenos en nitrilos, nitro, azo, barbitúricos y compuestos metálicos	-1.310
aminoácidos	-2.070

#### FACTOR DE BIOCONCENTRACIÓN

El factor de bioconcentración BCF (del inglés, *bioconcentration factor*) está directamente relacionado con  $K_{OW}$  y permite evaluar la repartición de un compuesto químico entre una fase acuosa y los tejidos grasos en organismos vivos. El BCF está definido como el cociente de la concentración del compuesto en el tejido de un organismo acuático dividido entre su concentración en el agua.

$$\log_{10} BCF = 0.77 \log_{10} K_{OW} - 0.70 + \sum d_i$$

donde  $d_i$  es el factor de corrección (Tabla 4) para cada tipo de grupo (sólo se suma una vez incluso si el grupo aparece varias veces en la molécula).

Tabla 4. Factores de corrección para BCF, compuestos no iónicos (Meylan y Howard, 1997).

grupo estructural	$d_i$
cetona (con uno o más enlaces aromáticos)	-0.84
éster de fosfato, O=P(O-R)(O-R)(O-R) donde al menos uno de los grupos R son carbonos	-0.78
bifenilos y poliaromáticos con múltiples halógenos	0.62
compuestos con un anillo aromático y un alcohol alifático de la forma -CH <sub>2</sub> -OH (por ejemplo, alcohol bencílico)	-0.65
compuestos con un -OH aromático (por ejemplo, fenol) con dos o más halógenos unidos al anillo aromático	-0.40
compuestos con un anillo aromático de triazina	-0.32
compuestos con un anillo aromático y un grupo terbutilo en posición orto a un grupo -OH	-0.45
compuestos con un anillo de fenantreno	0.48
compuestos con un éster de ciclopropilo	-1.65
compuestos con una cadena de alquilo conteniendo 8 ó más grupos -CH <sub>2</sub> - y con $4 < \log_{10} K_{OW} < 6$	-1.00
compuestos con una cadena de alquilo conteniendo 8 ó más grupos -CH <sub>2</sub> - y con $6 < \log_{10} K_{OW} < 10$	-1.50

NOTA: para compuestos azo, directamente  $\log_{10} BCF = 1$ .

#### ÍNDICE DE BIODEGRADABILIDAD

Es muy difícil desarrollar una estimación global de la rapidez con la que un compuesto orgánico será degradado por los seres vivos. Sin embargo, se puede hacer una evaluación semi-cuantitativa basada en contribución de grupos que permite generar un índice que está relacionado con la biodegradabilidad del compuesto en cuestión:

$$I_{BD} = 3.199 - 0.00221M + \sum n_i f_i$$

donde  $I_{BD}$  es el indicador de la rapidez de biodegradación aerobia, que debe considerarse como un valor relativo de la probabilidad de que un compuesto se biodegrade. Un valor de 5 indica que el compuesto se degradaría en horas; un valor de 4 corresponde a una vida de días; y los valores 3, 2 y 1 corresponden aproximadamente a semanas, meses y periodos aún más largos. En la ecuación,  $n_i$  es el número de veces que el grupo  $i$  aparece en la molécula y  $f_i$  es la contribución de dicho grupo.

Tabla 5. Contribución de grupos para el índice de biodegradabilidad aerobia (Boethling, 1994).

grupo estructural	$f_i$
uno, dos o tres anillos aromáticos fusionados, sin sustituyentes (ejemplos: benceno, naftaleno, antraceno)	-0.586
grupo fenilo sin sustituyentes (unido a algún otro grupo)	0.022
ácido aromático (-COOH)	0.088
cadena terminal de cuatro carbonos (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	0.298
ácido alifático (-COOH)	0.365
sustituyente alquilo en un anillo	-0.075
-F unido a aromático	-0.407
-I unido a aromático	-0.047
anillo tetraaromático o mayor	-0.799

grupo estructural	$f_i$
amina unida a compuesto aromático	-0.135
amina unida a compuesto alifático	0.024
-Cl unido a compuesto alifático	-0.173
-Cl unido a compuesto aromático	-0.207
-OH unido a compuesto aromático	0.056
-OH unido a compuesto alifático	0.160
éter alifático	-0.0087
éter aromático	-0.058

#### VIDA MEDIA ATMOSFÉRICA

Los compuestos químicos emitidos a la atmósfera pueden degradarse a través de gran variedad de procesos. Uno de los pasos críticos, especialmente para compuestos orgánicos, es la velocidad de reacción con el radical oxhidrilo  $\text{OH}^\bullet$ . Este radical es altamente reactivo y puede eliminar hidrógeno de compuestos orgánicos saturados, adicionarse a dobles enlaces o a anillos aromáticos. Estas reacciones son frecuentemente el primer paso en la ruta de degradación del compuesto, por lo que son un indicador semi-cuantitativo de qué tanto tiempo persistirá el compuesto en la atmósfera.

El tiempo de vida medio  $t_{1/2}$  indica cuánto tiempo tardaría en degradarse la mitad de las moléculas de un contaminante en el aire, y está relacionado con la constante de velocidad  $k$  para la reacción con el radical oxhidrilo:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k \times [\text{OH}^\bullet]}$$

donde  $[\text{OH}^\bullet]$  es la concentración de radicales oxhidrilo en el aire (un valor típico es  $1.5 \times 10^6$  moléculas/cm<sup>3</sup>, aunque en áreas urbanas en verano puede alcanzar alrededor de  $10^7$  moléculas/cm<sup>3</sup>).

A su vez, la constante de velocidad  $k$  se puede estimar sumando las contribuciones correspondientes a los diferentes mecanismos que pueden ocurrir en diferentes partes de la molécula. Para cada grupo que puede sufrir reacción, la contribución correspondiente ( $p_i$ ) se multiplica por el factor ( $q_i$ ) correspondiente a los fragmentos de la molécula que estén unidos a ese grupo.

$$k = \sum p_i q_i$$

**Tabla 6. Contribución de grupos y factores de sustituyentes para constante de velocidad de abstracción de hidrógeno (Kwok & Atkinson, 1995).**

grupo	$p_i$ ( $10^{-12}$ cm <sup>3</sup> /molécula-s)	sustituyente	$q_i$ @293 K (adimensional)
-CH <sub>3</sub>	0.136	-CH <sub>3</sub>	1.00
-CH <sub>2</sub> -	0.934	-CH <sub>2</sub> -	1.23
>CH-	1.94	>CH-	1.23
>C<	0	>C<	1.23
-OH	0.14	-OH	3.5
-NH <sub>2</sub> (alifático)	21	-F	0.094
-NH- (alifático)	63	-Cl	0.38
>N- (alifático)	66	-Br	0.28
-SH (alifático)	32.5	-COOH	0.74
-S-	1.7		
-S-S-	225		
>N-NO	0		
>N-NO <sub>2</sub>	1.3		
P(=O)	0		
P(=S)	53		

**Tabla 7. Contribución de grupos y factores de sustituyentes para constante de velocidad de adición de radical oxhidrilo a hidrocarburos insaturados (Kwok & Atkinson, 1995).**

grupo	$p_i$ ( $10^{-12}$ cm <sup>3</sup> /molécula-s)	sustituyente	$q_i$ @293 K (adimensional)
CH <sub>2</sub> =CH-	26.3	-CH <sub>3</sub>	1.00
CH <sub>2</sub> =C<	51.4	-CH <sub>2</sub> -	1.00
-CH=CH- (cis)	56.4	>CH-	1.00
-CH=CH- (trans)	64.0	>C<	1.00
-CH=C<	86.9	-F	0.21
>C=C<	110.0	-Cl	0.21
-CH=CH- (cíclico)	56.4	-Br	0.26
CH≡C-	7.0	-fenilo	1.00
-C≡C-	27.0		

**Tabla 8. Contribución de grupos para constante de velocidad de adición de radical oxhidrilo a dienos acumulados -C=C=C- (Kwok & Atkinson, 1995).**

grupo	$p_i$ ( $10^{-12}$ cm <sup>3</sup> /molécula-s)
CH <sub>2</sub> =C=CH-	31
-CH=C=CH-	57
CH <sub>2</sub> =C=C<	57
-CH=C=C<	85
>C=C=C<	110

NOTA: para estos dienos,  $q_i = 1$ .

#### FUENTE CONSULTADA

La información en este documento fue adaptada de:

Allen y Shonnard, "Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes", Prentice Hall.

#### LA LETRA PEQUEÑA

EL ÚNICO PROPÓSITO DE ESTE DOCUMENTO ES SERVIR COMO RECURSO DIDÁCTICO, POR LO QUE SU USO DEBE SER EXCLUSIVAMENTE ACADÉMICO. PARTES DE ESTE DOCUMENTO PUEDEN ESTAR SUJETAS A RESTRICCIONES POR DERECHOS DE AUTOR EN ALGUNOS PAÍSES.

ALGUNOS DE LOS MÉTODOS HAN SIDO ADAPTADOS PARA EMPLEAR CONSISTENTEMENTE SIMBOLOGÍA Y/O SISTEMA DE UNIDADES, PARA FACILITAR LA APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS, O PARA CONCILIAR EN LO POSIBLE DISCREPANCIAS ENTRE LAS FUENTES CONSULTADAS.

NO SE DA NINGUNA GARANTÍA, EXPLÍCITA O IMPLÍCITA, SOBRE LA EXACTITUD DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO, POR LO QUE NO SE RECOMIENDA SU USO EN LA PREPARACIÓN DE DISEÑOS FINALES DE EQUIPOS INDUSTRIALES, PROCESOS QUÍMICOS, O SISTEMAS DE VIAJE A TRAVÉS DEL TIEMPO. EN ESTOS CASOS, SE RECOMIENDA CONSULTAR LAS FUENTES BIBLIOGRÁFICAS ORIGINALES.