

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN QUIMICA**

**“ESTUDIO DEL SISTEMA MICELAR DE TRITÓN X-100 PARA LA
DETERMINACIÓN COMPLEXOMÉTRICA DE Hg, Pb Y Cd CON
DITIZONA, Y SU APLICACIÓN EN LA DETERMINACIÓN DE Cd EN
AGUAS DEL RÍO RÍMAC”**

CHRISTIAN RONALD JACINTO HERNÁNDEZ

**LIMA – PERU
2001**

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia las condiciones de solubilización de la ditizona en medio micelar de Tritón X-100, tanto en medio neutro como con el agregado de HCl. Observando sus espectros de absorción Visibles, se estableció las condiciones de solubilidad y estabilidad en medio micelar. Así también se estudia con estos resultados, los tipos de interacciones de la ditizona y el lugar de solubilización en la micela.

La investigación incluye las condiciones de formación de los ditizonatos de mercurio, plomo y cadmio, rango de formación de pH, máximos de absorción, estabilidad, determinación del coeficiente de absorción molar, rango lineal, así como de algunos datos estadísticos como determinación del límite de detección y desviación estándar. También de algunos de estos resultados, se pudo determinar que tipo de transición electrónica corresponde al espectro de absorción de cada uno de los ditizonatos formados.

Con las condiciones favorables estudiadas, se utiliza el método propuesto para la determinación de cadmio en aguas del Río Rímac, calculando su precisión en la presentación de resultados, los que se comparan con los obtenidos por el método de absorción atómica, que es el método normalizado.

INDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
I. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO.....	3
1. ASPECTOS TEÓRICOS	
1.1 Espectroscopia UV-Visible.....	4
1.1.1 Ley de Beer.....	4
1.2 Absorciones en las Mediciones UV-Visible.....	6
1.2.1 Especies químicas absorbentes con electrones π , σ y η	6
1.2.2 Tipos de Transición electrónica.....	7
1.2.3 Absorción de electrones d - d.....	10
1.2.4 Absorción por transferencia de carga.....	11
1.2.5 Absorción por transferencia de un ligante a otro ligante.....	12
2. DITIZONA	
2.1 Propiedades espectrales de las soluciones de Ditizona.....	14
2.2 Oxidación de la Ditizona.....	16
2.3 Ditizonatos metálicos.....	17
2.4 Determinación fotométrica de metales.....	19
2.5 Selectividad de las reacciones de ditizona.....	21
3. SURFACTANTES Y FENÓMENO INTERFACIAL	
3.1 Surfactantes.....	22
3.1.1 Características estructurales y Comportamiento de los Surfactantes.....	22
3.1.2 Clasificación de los Surfactantes.....	24
3.2 Fenómeno interfacial.....	26
3.3 Formación de micelas.....	27
3.3.1 Concentración micelar crítica.....	27
3.3.2 Tipos de micelas.....	28
3.4 Solubilización por soluciones de surfactantes.....	30
3.4.1 Lugar de solubilización.....	31
3.4.2 Factores que determinan la solubilización.....	32
3.4.3 Algunos efectos de la solubilización.....	32
4. APLICACIONES DE LOS SISTEMAS MICELARES EN ANÁLISIS	
4.1 En las titulaciones ácido - base.....	33
4.2 Sistemas electroquímicos.....	34
4.2.1 Aplicaciones electroquímicas.....	34
4.2.2 Estudios electroquímicos en agregados moleculares.....	35
4.3 Espectrofotometría UV-Visible.....	36
4.3.1 Surfactantes catiónicos.....	36
4.3.2 Surfactantes no-iónicos.....	38
4.3.3 Surfactantes aniónicos.....	38
4.4 Fosforescencia y fluorescencia.....	39
4.4.1 Fosforescencia micelar estabilizada a temperatura ambiente.....	39
4.4.2 Fosforescencia micelar.....	39
4.5 Extracciones Líquido - Líquido.....	40
4.6 Espectrometría de Flama y de Plasma.....	41
4.7 Cromatografía.....	42
4.7.1 Sistemas micelares en hplc.....	42
4.7.2 En Cromatografía de Capa Fina.....	43

II.	PARTE EXPERIMENTAL	44
1.	Características espectrales del Tritón X-100	45
1.1	A diferentes concentraciones, sin ácido clorhídrico	45
1.2	A diferentes concentraciones, con ácido clorhídrico	47
1.3	Observaciones.....	49
2.	Características espectrales de la Ditizona en medio micelar	50
2.1	Solubilización de la Ditizona en medio micelar de Tritón X-100	50
2.2	Solubilización de la Ditizona en medio micelar ácido de Tritón X-100.....	53
2.3	Observaciones.....	56
3.	Solubilidad de la Ditizona en medio micelar de Tritón X-100	57
3.1	Solubilidad en medio acuoso de Tritón X-100.....	57
3.2	Solubilidad a diferentes concentraciones de Tritón X-100.....	59
3.3	Observaciones.....	61
4.	Espectros moleculares de los ditizonatos de Mercurio, Cadmio y Plomo	62
4.1	Espectro del ditizonato de Mercurio	62
4.2	Espectro del ditizonato de Cadmio.....	64
4.3	Espectro del ditizonato de Plomo.....	66
4.4	Observaciones.....	68
5.	Determinación espectrofotométrica de Mercurio, Cadmio y Plomo	69
5.1	Determinación espectrofotométrica de Mercurio	69
5.1.1	Influencia del pH.....	69
5.1.2	Estabilidad.....	70
5.1.3	Determinación del coeficiente de absorptividad molar.....	70
5.1.4	Curva de calibración y rango lineal.....	73
5.1.5	Límite de detección y desviación estándar.....	74
5.2	Determinación espectrofotométrica de Cadmio.....	75
5.2.1	Influencia del pH.....	75
5.2.2	Estabilidad.....	76
5.2.3	Curva de calibración y rango lineal.....	76
5.2.4	Límite de detección y desviación estándar.....	77
5.3	Determinación espectrofotométrica de Plomo.....	78
5.3.1	Influencia del pH.....	78
5.3.2	Estabilidad.....	78
5.3.3	Determinación del coeficiente de absorptividad molar.....	79
5.3.4	Curva de calibración y rango lineal.....	80
5.3.5	Límite de detección y desviación estándar.....	80
5.4	Observaciones.....	81
6.	Determinación de Cadmio disuelto en el río Rímac	82
6.1	Análisis de Cadmio por el método propuesto.....	82
6.1.1	Toma y tratamiento de muestra.....	82
6.1.2	Análisis de la interferencia de hierro.....	82
6.1.3	Curva de calibración y análisis de la muestra.....	82
6.2	Análisis de Cadmio por Absorción Atómica.....	83
6.2.1	Toma y tratamiento de muestra.....	83
6.2.2	Curva de calibración y análisis de la muestra.....	83
6.3	Comparación estadística de los dos métodos	84
6.3.1	Comparación de las dos medias de los métodos.....	84
6.3.2	Precisión del método propuesto.....	84

III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	85
IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	94
V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
ANEXOS	

INTRODUCCION

Los surfactantes son moléculas anfifílicas, las cuales conocemos desde los cursos básicos de Química, que comprende el estudio de jabones y la fuerza de solubilización de sus productos de saponificación. Desde hace 40 años, los surfactantes han sido utilizados en muchas aplicaciones de ingeniería y de investigación en laboratorio. Solo en los últimos 25 años se ha descubierto su utilidad para mejorar algunos métodos analíticos, así como el desarrollo de nuevos conceptos en química analítica.

En química analítica el principal uso de los surfactantes es en espectrofotometría, y particularmente en el descubrimiento de nuevos métodos para la determinación de iones metálicos. Su comportamiento con ciertos complejos, consiste en el incremento de la absorptividad molar y desplazamiento del máximo de absorción. Otro efecto importante es su capacidad de formar micelas que solubilizan complejos orgánicos no muy solubles en agua, evitando así la extracción con solventes orgánicos.

Los análisis espectrofotométricos por extracción de complejos de Ditiizona con solventes orgánicos tales como tetracloruro de carbono y cloroformo, son convenientes para la concentración e incremento de la sensibilidad del análisis. Pero este método sufre de algunas desventajas, como es el mayor tiempo de análisis, y el uso de solventes orgánicos clorados muy tóxicos. El trabajo presenta un método alternativo de determinación espectrofotométrica de complejos metálicos poco solubles en agua mediante el uso de surfactantes no iónicos, debido a su rapidez en el análisis y evitar el uso de solventes orgánicos tóxicos. Además, la aplicación del método para la determinación de cadmio disuelto en ríos, puede resultar económica con respecto al del análisis por absorción atómica.

Este trabajo tiene por objetivo presentar métodos de análisis de mercurio, plomo y cadmio con ditizona en medio acuoso micelar de Tritón X-100, y aplicación en el análisis de cadmio disuelto en el río Rímac. Así mismo, la ditizona y sus ditizonatos en medio micelar proporcionan otro medio de solubilización, por lo que en este trabajo se estudiará, por métodos espectrofotométricos, los nuevos tipos de interacción de la ditizona en medio micelar, así como del lugar de solubilización de la ditizona en la micela.

La revisión bibliográfica reporta solo un trabajo de utilización de surfactantes no-iónicos para la emulsificación de residuos de petróleo, el cual utiliza un surfactante como centro de su investigación, lo que permite considerar este trabajo de importancia en el inicio del estudio de surfactantes en diversas áreas de la química analítica, como pueden ser en electroquímica, cromatografía, fosforescencia, fluorescencia, etc.

I. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

1. ASPECTOS TEÓRICOS GENERALES

1.1 Espectroscopía UV-Visible¹

La espectroscopía UV-Visible se basa en la absorción selectiva de la radiación electromagnética en el rango de longitud de onda de 180 – 780 nm. La radiación UV-Visible tiene suficiente energía para causar transiciones electrónicas, las que se pueden relacionar con el tipo de enlace y grupos funcionales del analito. Los grupos funcionales con electrones de relativa baja energía de excitación, absorben fuertemente en la región UV-Visible y son llamados *grupos cromóforos*.

La espectroscopía UV-Visible permite relacionar la cantidad y tipo de energía radiante, absorbida por una especie a su estructura, concentración e identidad. Toda radiación electromagnética usualmente es vista como un haz de paquetes discretos de energía llamados fotones. De acuerdo a la mecánica cuántica, átomos y moléculas pueden ocupar una serie limitada de estados de energía que corresponde a distintos niveles de energía. Para que la energía sea absorbida, la radiación entrante debe corresponder a exactamente la diferencia entre dos niveles de energía de la sustancia.

1.1.1 Ley de Beer²

La espectroscopía UV-Visible puede utilizarse para cuantificar la cantidad de especie absorbente presente. La **absorbancia** A de una solución está definida como:

$$A = -\log_{10} T = \log_{10} \left(\frac{P_o}{P} \right) \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Donde T , la **transmitancia**, es la fracción de la radiación incidente que es transmitida por la solución, P_o es la potencia de la radiación entrante, y P es la

potencia de la radiación atenuada que atraviesa la solución. La absorción es proporcional a la trayectoria de la radiación a través de la solución b y a la concentración c de la especie absorbente, de acuerdo a la Ley de Beer:

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (\text{Ec 1.2})$$

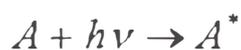
Donde a es una constante de proporcionalidad llamada absorptividad. Cuando la concentración c se expresa en moles por litro y la trayectoria b , a través de la celda se expresa en centímetros, la absorptividad se denomina absorptividad molar y se representa con el símbolo ϵ .

Para corregir errores de reflexión y dispersión por las paredes de la celda de la muestra y el solvente respectivamente, la potencia del haz de la radiación transmitida por la solución es comparada a la potencia de un haz transmitida por una celda idéntica conteniendo sólo el solvente. Así, la Ley de Beer se escribe usualmente como:

$$A = \log_{10} \left(\frac{P_{\text{solvente}}}{P_{\text{solución}}} \right) \quad (\text{Ec 1.3})$$

1.2 Absorción en las mediciones UV-Visible³

Consideremos la absorción de la radiación ultravioleta y visible por una especie A , como un proceso en dos etapas, la primera de las cuales correspondiente a la excitación, indicada por la ecuación:



donde A^* representa la partícula atómica o molecular en su estado electrónico excitado que se produce como resultado de la absorción del fotón $h\nu$. Un tipo común de relajación, comprende la conversión de la energía en calor, es decir:



También puede existir relajación por descomposición de A^* para formar nuevas especies químicas, llamada reacción fotoquímica.

La absorción de la radiación ultravioleta o visible, se produce por lo general como consecuencia de la excitación de los electrones de enlace; debido a esto, la longitud de onda de los picos de absorción se puede correlacionar con los tipos de enlace existentes en la especie que se estudia. Por lo tanto, la espectroscopía de absorción resulta valiosa para la identificación de grupos funcionales en una molécula.

1.2.1 Especies químicas absorbentes con electrones π , σ y η

Las especies químicas de este grupo comprende moléculas e iones orgánicos, así como varios aniones inorgánicos.

Todos los compuestos orgánicos pueden absorber radiación electromagnética en el rango UV-Visible porque contienen electrones de valencia que pueden ser excitados a niveles más altos de energía. Las energías de excitación asociadas

con los electrones que forman la mayoría de los enlaces sencillos son altas, por tanto la absorción por este tipo de electrón se limita a la región llamada ultravioleta en el vacío ($\lambda < 185$ nm). La absorción de radiación ultravioleta y visible de longitud de onda más larga se restringe a un número limitado de grupos funcionales (llamados *cromóforos*) que contienen electrones de valencia con energías de excitación relativamente bajas.

Los espectros electrónicos de las moléculas orgánicas con grupos cromofóricos pueden ser complejos, debido a que la superposición de transiciones vibratorias sobre las transiciones electrónicas conduce a espectros constituidos por una compleja combinación de series de líneas parcialmente superpuestas, el resultado es una banda ancha de absorción continua. La naturaleza de estos espectros hace difícil o imposible el análisis teórico detallado; no obstante, de acuerdo a la *Teoría de Orbitales Moleculares* pueden obtenerse datos cualitativos o semicuantitativos, relativos a los tipos de transiciones electrónicas que producen un espectro de absorción dado.

1.2.2 Tipos de transición electrónica

Las transiciones electrónicas que contribuyen a las características de absorción de una molécula orgánica son: 1) las que participan directamente en la formación de enlaces entre átomos y se asocian así con más de un átomo; 2) electrones exteriores no enlazados o no compartidos, situados principalmente en átomos como oxígeno, halógenos, azufre y nitrógeno.

Los campos no localizados entre átomos ocupados por electrones de enlace se llaman orbitales moleculares y pueden considerarse como resultado de la superposición de orbitales atómicos. Cuando se combinan dos orbitales atómicos, resulta un orbital molecular de enlace de baja energía o un orbital molecular antienlace de alta energía. En el estado fundamental de la molécula los electrones ocupan el primero.

Los orbitales moleculares asociados con los enlaces sencillos en las moléculas orgánicas se designan como orbitales sigma y los electrones correspondientes son electrones σ . El doble enlace en las moléculas orgánicas contiene dos tipos de orbitales moleculares: un orbital sigma (σ) correspondiente a uno de los pares de electrones de enlace, y un orbital molecular pi (π) asociado con el otro. Los orbitales pi se forman por la superposición paralela de orbitales atómicos p (Ver *Fig. 1.1*)

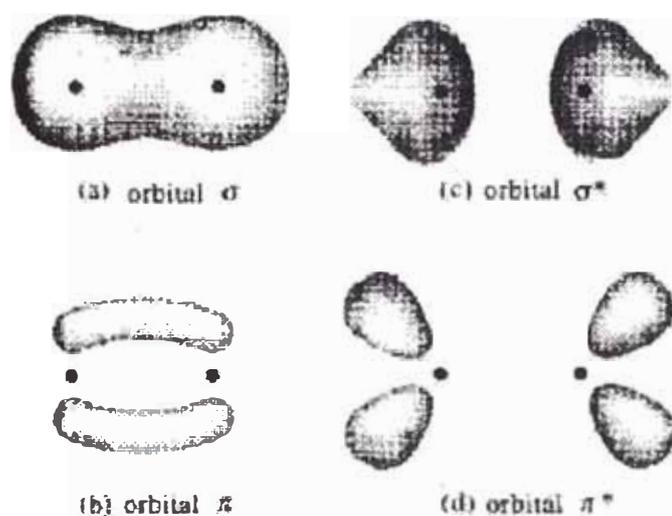


Fig. 1.1 Distribuciones de electrones en orbitales moleculares sigma y pi (De: D. A. Skoog y D. M. West, *Análisis Instrumental*, McGraw-Hill, 2da edición, México, 1993, p. 180)

Además de los electrones σ y π muchas moléculas orgánicas contienen electrones que no forman enlaces. Estos electrones de no enlace se representan con el símbolo η . En la *Fig. 1.2*, se muestra un ejemplo en el que pueden verse los tres tipos de electrones en una molécula orgánica simple.



Fig. 1.2 Tipos de electrones en la molécula de formaldehído

En la *Fig. 1.3* se representan los niveles de energía de los distintos tipos de orbitales moleculares. Pueden obtenerse transiciones electrónicas entre ciertos niveles de energía por absorción de la radiación. Como se indica en la *Fig. 1.3*, las transiciones comúnmente encontradas son cuatro tipos (en orden creciente de energía): $\eta \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\eta \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

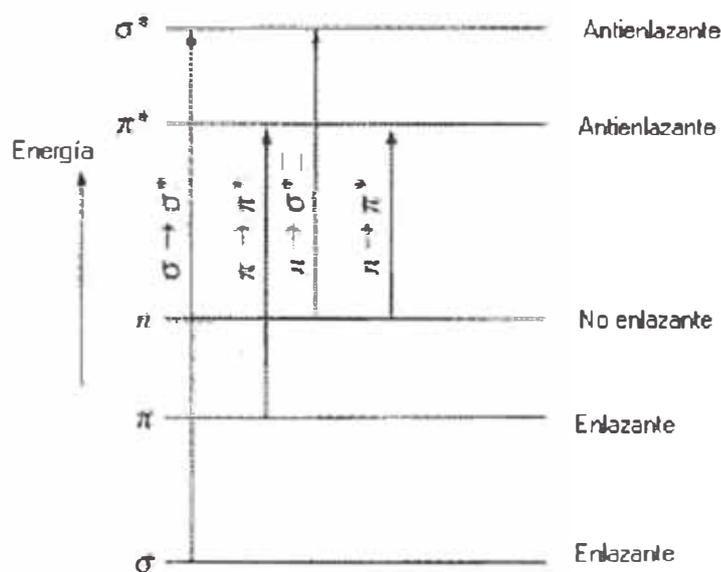


Fig. 1.3 Niveles electrónicos de energía molecular (De: D. A. Skoog y D. M. West, *Análisis Instrumental*, McGraw-Hill, 2da edición, México, 1993, p. 181)

a. Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Aquí el electrón de un orbital de enlace σ de una molécula es excitado al correspondiente orbital antienlace por la absorción de la radiación. Con relación a las otras posibles transiciones, la energía requerida para inducir una transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$ es grande, y corresponde a las frecuencias radiantes de la región ultravioleta al vacío.

b. Transiciones $\eta \rightarrow \sigma^*$

Los compuestos saturados que contienen átomos con pares de electrones no enlazantes, pueden presentar transiciones $\eta \rightarrow \sigma^*$. Generalmente estas

transiciones requieren menos energía que las del tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y pueden provocarse por radiación en la región de 150 a 250 nm.

c. Transiciones $\eta \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$

Las energías requeridas para estos procesos llevan los picos de absorción a una región espectral experimentalmente conveniente (de 200 a 700 nm). Ambas transiciones requieren la presencia de un grupo funcional insaturado para proporcionar los orbitales π .

Las absorptividades molares para los picos relacionados con la excitación al estado $\eta \rightarrow \pi^*$ son por lo general bajas y suelen caer dentro del intervalo de 10 a 100 L.cm⁻¹.mol⁻¹ además, al aumentar la polaridad del disolvente los picos son desplazados a longitudes de onda más cortas (*desplazamiento hipsocrómico*), en cambio los valores para las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, caen normalmente dentro del intervalo de 1000 a 10000, y generalmente, pero no siempre, al aumentar la polaridad del disolvente, el pico se desplaza a longitudes de onda más largas (*desplazamiento batocrómico*).

1.2.3 Absorción de electrones $d-d$

La mayoría de los iones metálicos de transición absorben en la región ultravioleta o visible del espectro, en el caso de los elementos de la primera y segunda series de metales de transición, el fenómeno se debe a los electrones 3d y 4d.

Los espectros $d-d$ deben sus transiciones a la excitación del electrón desde el nivel t_{2g} a los niveles e_g (campo octaédrico) y del nivel e a t_2 (campo tetraédrico) que pertenecen al mismo metal. La magnitud de Δ (Ver **Fig. 1.4**) depende de algunos factores, entre ellos el estado de valencia del ión metálico y la posición del elemento progenitor en la tabla periódica.

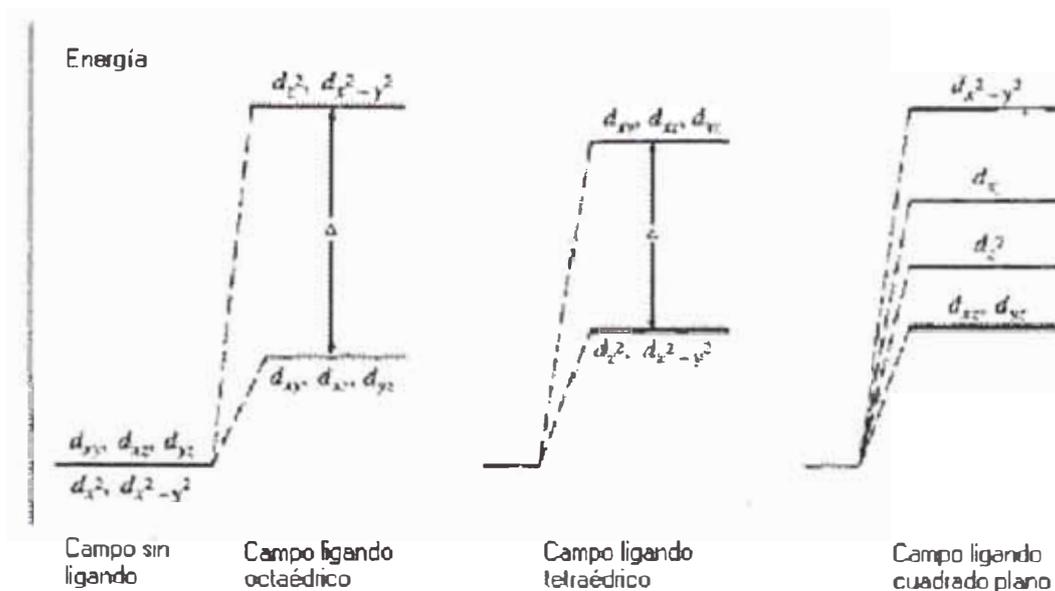


Fig. 1.4 Efecto del campo ligante sobre las energías de los orbitales d (De: D. A. Skoog y D. M. West, *Análisis Instrumental*, McGraw-Hill, 2da edición, México, 1993, p. 188)

Una importante variable atribuible al ligante es la llamada **fuerza del campo ligante**, es una medida del grado con que un ligante dividirá las energías de los electrones d ; es decir, un ligante con un campo ligante fuerte hará que Δ sea grande.

Es posible disponer los ligantes comunes en el orden de fuerzas crecientes de campo ligante: $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} \sim H_2O < SCN^- < NH_3 < \text{etilendiamina} < o\text{-fenantrolina} < NO_2^- < CN^-$. Con pequeñas excepciones, este orden de fuerza del campo ligante se aplica a todos los iones de metales de transición y permite realizar predicciones cualitativas sobre las posiciones relativas de los picos de absorción de los distintos complejos de un ión metálico de transición dado.

1.2.4 Absorción por transferencia de carga⁴

a. **Bandas de transferencia de carga del ligante al metal (L \rightarrow M):** Ocurren cuando la transición electrónica se lleva a cabo desde un OM localizado

originalmente en el ligante (orbitales de enlace M-L σ o π) a un OM no enlazante o antienlazante localizado primariamente en el átomo metálico. Representan la tendencia de los ligantes a reducir al ión metálico.

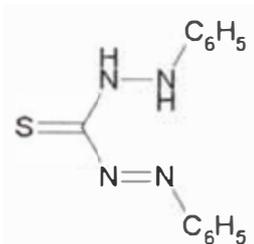
- b. *Bandas de transferencia de carga del metal al ligante* ($M \rightarrow L$): Involucran la transición de un electrón de un orbital de antienlace o no enlazante que está concentrado en el átomo metálico, al orbital de antienlace localizado primariamente en el ligante y es una medida de la tendencia del ión metálico para reducir al ligante. Estas bandas generalmente se observan para los iones metálicos en estados de oxidación bajos, en la región UV, pero también en muchas ocasiones suceden en las regiones del visible como en el caso de $\text{Fe}(\text{PDT})_3^{2+}$ y $\text{Cu}(\text{PDT})_2^+$.

1.2.5 Absorción por transición de un ligante a otro ligante

Es frecuente encontrar moléculas orgánicas como ligandos de los complejos de metales de transición y cuando éstas tienen un sistema de electrones π y η , se observan espectros de absorción característicos generalmente en la región ultravioleta, este espectro está formado por bandas intensas debido a las transiciones permitidas $\eta \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ en caso de que el espectro se encuentre en la región visible. Cuando el ligando se une a un ión metálico formando un complejo, se observan pocos cambios en el espectro del ligando; muchas veces se aprecia un aumento en la intensidad de algún pico o el desplazamiento hacia mayores longitudes de onda.

2. DITIZONA

La difeniltiocarbazona (3-mercapto-1,5-difenilformazan)⁵



es un sólido violeta-oscuro, que tiene propiedades de ácido débil y soluble en cetonas, alcoholes, hidrocarburos e hidrocarburos clorados, tales como cloroformo y tetracloruro de carbono. Se disuelve en medio acuoso alcalino (20 g/L) pero es prácticamente insoluble en agua a $\text{pH} < 7$ ($5,0 - 7,2 \times 10^{-5}$)⁶. Su solubilidad en cloroformo a temperatura ambiente es aproximadamente 2 g por 100 mL, y en tetracloruro de carbono casi 0,05g por 100 mL. Estos dos solventes son usados casi exclusivamente en la preparación de las soluciones de ditizona para propósitos analíticos.

La ditizona fue preparada por Emil Fischer (1878), quien notó su reacción con metales pesados para dar productos brillantemente coloreados. Fue recién en 1925, cuando Hellmut Fischer mostró su gran valor para la detección y determinación de varios metales pesados. Las sensibilidades de los métodos con ditizona son aproximadamente iguales, y en algunos casos supera al de métodos espectrográficos. La ditizona es también útil para el aislamiento de metales pesados a nivel trazas, los que finalmente pueden ser determinados por algún otro método.

2.1 Propiedades espectrales de las soluciones de ditizona⁷

Las soluciones de ditizona en solventes orgánicos son verdes, pero el matiz puede variar mas o menos de un solvente a otro. La curva longitud de onda – absorbancia de la ditizona en un solvente orgánico presenta dos picos (*Fig. 2.1*), cuyas alturas relativas varían de un solvente a otro.

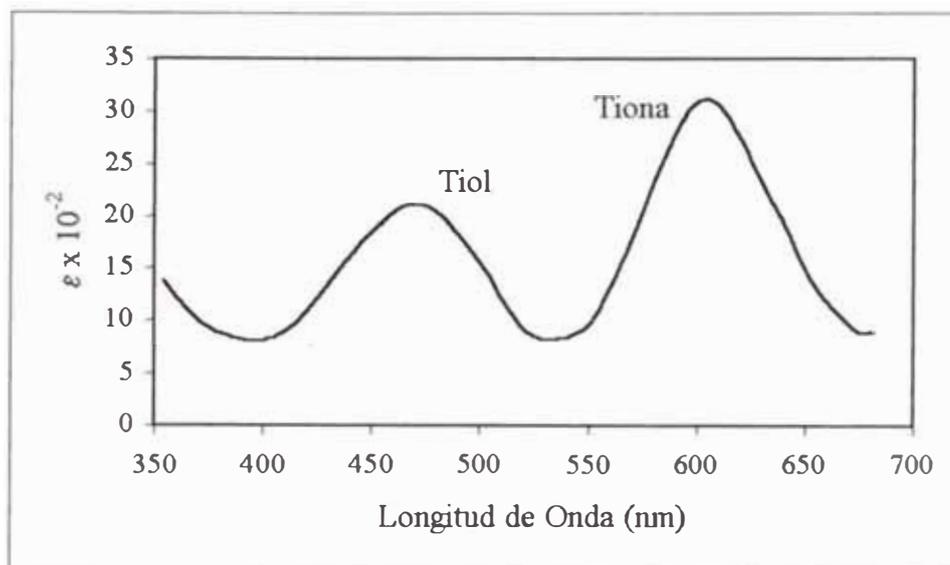
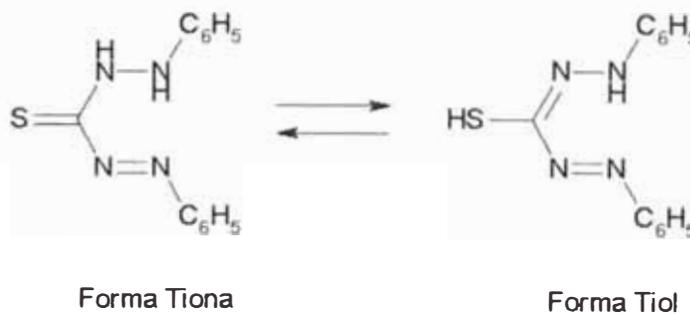


Fig. 2.1 Curva absorción molar de la ditizona en CCl_4 (De: Sandell E. B. and Onishi H., *Photometric Determination of Traces of Metals, Part Two, John Wiley & Sons, USA, 1978. pp 581*)

Los dos picos corresponden a dos formas de la ditizona en equilibrio tautomérico:



el pico a mayor longitud de onda corresponde a la forma Tiona.

Los dos máximos de absorción en el rango visible de la ditizona son 442 y 605 nm en CHCl_3 y 450 y 620 nm en CCl_4 . Los valores de ϵ_{max} reportados por varios autores son: $\epsilon_{450} = 1,945 \times 10^4$; $\epsilon_{620} = 3,22 \times 10^4$.

En soluciones acuosas, la ditizona también presenta dos picos, las cuales han disminuido sus longitudes de onda con respecto a las de solventes orgánicos (*Ver Fig. 2.2*)

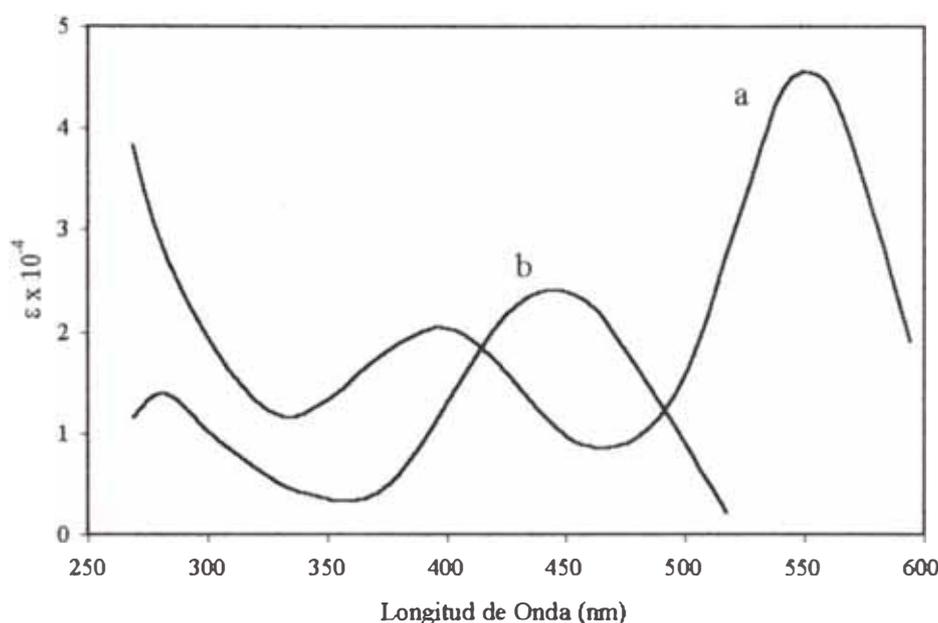


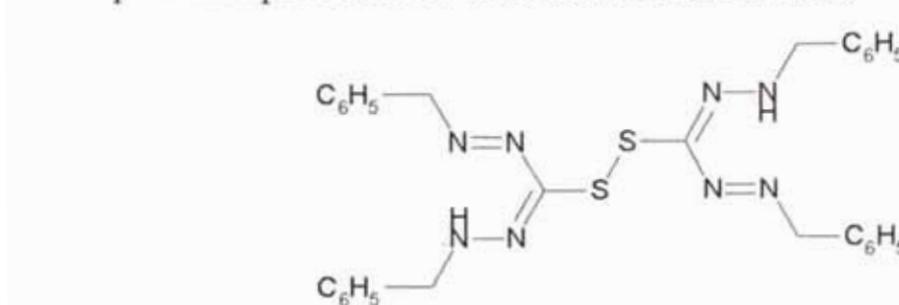
Fig 2.2 Curvas de absorción de (a) H_2Dz y (b) HDz^- en agua (*De: Sandell E. B. and Onishi H., Photometric Determination of Traces of Metals, Part Two, John Wiley & Sons, USA, 1978. pp 583*)

Cuando la ditizona disuelta en CCl_4 se agita con HCl concentrado, la ditizona pasa parcialmente a la capa ácida formando un color rojo violeta en esta capa. Posiblemente la ditizona es protonada a ión ditizonio (H_3^+Dz). La ditizona se disuelve en soluciones básicas, formando el ión ditizonato primario (HDz^-) el cual tiene un color amarillo (*Ver Fig 2.2-b.*). El pico de absorción se encuentra a 475 nm y $\epsilon_{475} = 2,25 \times 10^4$

2.2 Oxidación de la ditizona⁸

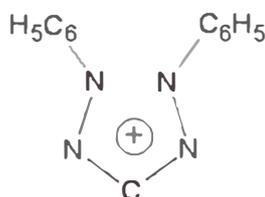
La ditizona se oxida al aire, o por productos formados por la fotodescomposición de solventes orgánicos y por oxidantes en la solución de la muestra. Varios productos de oxidación pueden formarse, muchos de los cuales son amarillos en soluciones diluidas. La adición de agentes reductores como el cloruro de hidroxilamina ayudan a eliminar oxidantes de la solución.

Dos importantes productos de oxidación son el disulfuro



Disulfuro de bis-1,5-difenilformazan-3-il

y el compuesto meso-iónico:



S-

2,3-Difenil-2,3-dihidotetrazolio-5-tiolato

El disulfuro presenta una fuerte banda de absorción en el visible:

415 nm ($\epsilon = 48500$), en solución de CCl_4

420 nm ($\epsilon = 42000$), en solución de CHCl_3

En solución de cloroformo, el compuesto meso tiene un característico espectro de absorción:

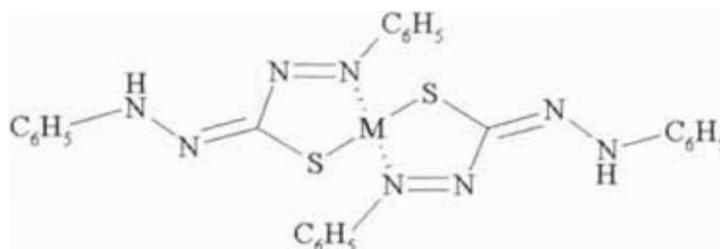
$\lambda_{\text{max}} = 467 \text{ nm}$, $\epsilon_{467} = 1170$; 266 nm , $\epsilon_{266} = 19700$

$\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$

2.3 Ditizonatos metálicos⁹

La ditizona tiene dos átomos de hidrógeno activo, los cuales pueden ser reemplazados por un equivalente de metal. Cuando se reemplaza un hidrógeno de la ditizona se forma un *ditizonato primario*, cuando ambos son reemplazados, se forma un *ditizonato secundario*. Todos los metales que reaccionan con la ditizona forman ditizonatos primarios, pero no todos forman ditizonatos secundarios.

La estructura de un ditizonato primario, puede representarse:

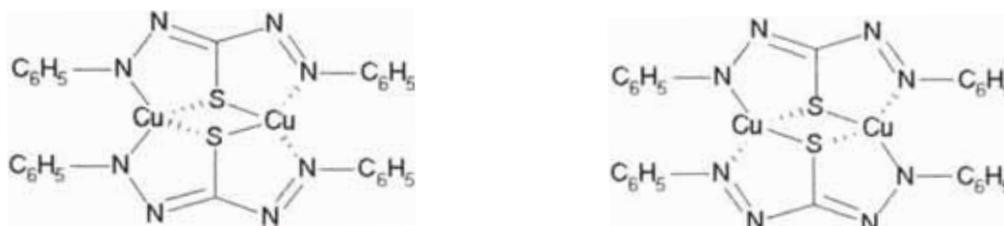


donde M es un metal divalente. Esta estructura es sustentada por estudios de Rayos X de los cristales del ditizonato metálico. La determinación de la estructura por rayos X del ditizonato de zinc muestra que la molécula consiste de dos residuos de ditizona bidentado coordinados tetraédricamente al Zinc mediante dos átomos de S y dos de N; un grupo fenilo de cada ligando está asociado con el anillo del quelato y el otro grupo fenilo se extiende tan lejos del átomo central como le es posible, los dos átomos de N enlazados al átomo central se encuentran en posición *trans*¹⁰. Esta estructura es la misma para algunos ditizonatos primarios como la del $\text{Cu}(\text{HDz})_2$ y $\text{Hg}(\text{HDz})_2$. En el caso del $\text{Ni}(\text{HDz})_2$, el átomo de Ni está enlazado en una configuración aproximadamente cuadrada plana al S y a un N¹¹.

Una posible estructura para los ditizonatos secundarios CuDz , Ag_2Dz y HgDz puede ser representada como:



El ditizonato secundario de Cu (II) es formulado como un dímero



Los quelatos metálicos son menos solubles que la ditizona en CHCl_3 y CCl_4 . Son más solubles en CHCl_3 que en CCl_4 . Casi siempre, el ditizonato primario es más soluble que los ditizonatos secundarios. Los ditizonatos secundarios son de poca importancia analítica. El CCl_4 se prefiere más que el cloroformo como solvente en las separaciones de la ditizona y en las determinaciones fotométricas, y la solubilidad de los ditizonatos primarios en este es suficiente para su uso en análisis de trazas. Se ha notado que los ditizonatos tetraédrico y octaédrico de muchos de los ditizonatos, presenta una banda de absorción simple fuerte en el rango visible, los ditizonatos planares (ditizonato de níquel por ejemplo) varias bandas.

2.4 Determinación fotométrica de metales

Muchos ditizonatos metálicos (en CCl_4 , CHCl_3 y otros solventes orgánicos) muestran un máximo de absorción en la región de 500 a 550 nm (*Ver Tabla 2.1 y Fig. 2.3*), donde la ditizona absorbe mínimamente ($\epsilon_{\text{min}} = 4900$ a 515 nm en CCl_4). Comúnmente un elemento metálico es determinado por extracciónⁱ de la solución de la muestra con un volumen determinado de una solución de ditizona en solvente orgánico de concentración conocida, a un pH para extracción cuantitativa.

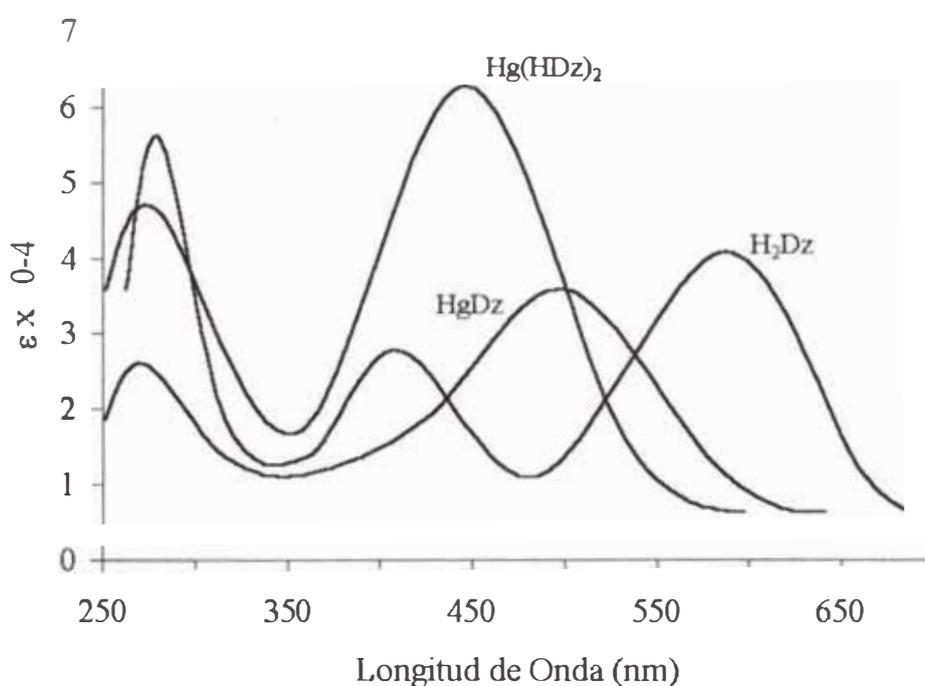


Fig. 2.3 Curva de absorptividades molares de Hg(HDz)_2 , Hg(Dz) y H_2Dz en CCl_4 . (De: Kato, T., Takei S. Y Okagami A, *Japan analyst*, 5, 1965, 689).

Con CCl_4 como solvente extractor, el exceso de la ditizona permanece en la fase orgánica cuando el pH es menor a 8 y resulta una mezcla de color (de la ditizona y el ditizonato). La absorbancia de la fase orgánica se mide a una longitud de onda apropiada, usualmente en el rango mencionado. La curva estándar (de

ⁱ Algunos metales pueden ser determinados sin extracción por adición de un solvente orgánico soluble en agua a la solución acuosa de la muestra, en suficiente cantidad para disolver la ditizona y el ditizonato en la solución. Un método de este tipo no es ventajoso.

calibración) muestra un intercepto en el eje de la absorbancia que es la absorbancia de la solución estándar de ditizona. Si el pH para la extracción del metal está en el rango básico, algo del exceso de la ditizona se distribuye a la fase acuosa, y la intercepción de la absorbancia disminuye. A menos que el pH sea mayor de 11 como para que todo el exceso de la ditizona sea transferido a la fase acuosa, se requiere un buffer para mantener el pH, y así mantener la distribución de la ditizona constante.

Tabla 2.1 Longitudes de Onda Para la Determinación de Diversos Ditizonatos Metálicos y sus Valores de ϵ .

Ditizonato	CCl ₄		CHCl ₃	
	λ (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$
Ag(HDz)	470			
	462 (max)	29	470 (max)	31
Bi(HDz) ₃	490 – 500		495	90
	490 (max)	79		
Cd(HDz) ₂	515 – 520	88	517 (max)	87
Cu(HDz) ₂	535			
	545 – 550	45		
Hg(HDz)			490 (max)	31
Hg(HDz) ₂	485 – 490			
	485 (max)	71	485 (max)	68
In(HDz) ₃	510	87	510	
Pb(HDz) ₂	520 (max)	66.5	510 (max)	63.5
Tl(HDz)	510 (max)	33	505 (max)	33.5
Zn(HDz) ₂	520 – 530			
	535 (max)	96	530	

Otra posibilidad consiste en medir la absorbancia de la solución a dos longitudes de onda apropiadas, en una de las cuales la ditizona absorbe fuertemente y el ditizonato tan poco como es posible, y otra en la cual ocurre lo opuesto. La ventaja de este método radica en la posibilidad de usar soluciones de ditizona que

no sean necesariamente de concentración conocida. La concentración del metal se calcula de los valores de absorbancia a las dos longitudes de onda determinada previamente de la ditizona y del ditizonato metálico. La formación de productos de oxidación de la ditizona ocasiona errores en las mediciones.

Otro procedimiento para la determinación de metales con la ditizona se basa en el principio de reversión. Se basa en el cambio en la absorbancia de una mezcla de ditizona libre y de un ditizonato metálico en un solvente orgánico producido por la adición de una sustancia que forme un complejo estable con el metal, liberando así una cantidad equivalente de ditizona.

Finalmente, otro procedimiento que se considera para la determinación de metales es el método mono-color, en el cual el extracto orgánico del metal es agitado con una solución alcalina, tal como amoníaco, para eliminar el exceso de ditizona y dejando el ditizonato metálico, donde la absorbancia es medida en su pico de absorción. Este método es dudoso.

2.5 *Selectividad de las reacciones de la ditizona*

La ditizona reacciona con muchos metales, pero la selectividad puede obtenerse:

Ajustando el pH de la solución a ser extraída

Alterando los estados de oxidación de los metales interferentes (de menor importancia)

Agregando un acomplejante que enmascaran otros metales que reaccionan a las condiciones dadas.

3. SURFACTANTES Y FENÓMENO INTERFACIAL

3.1 Surfactantes

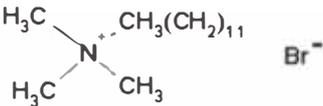
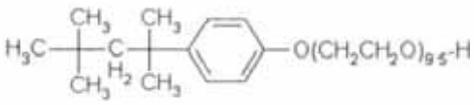
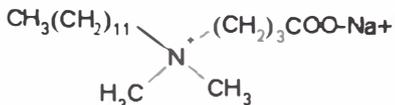
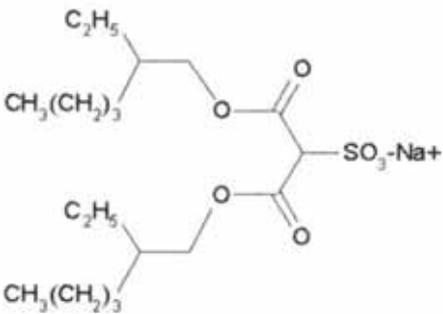
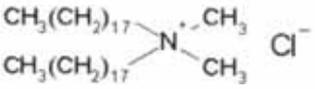
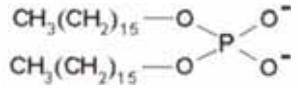
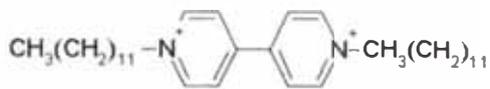
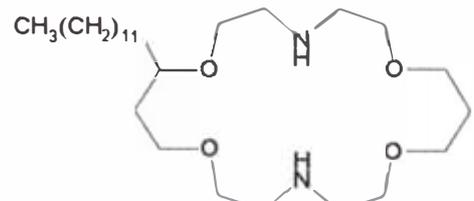
Para Love et al¹², los *surfactantes* son moléculas anfifílicas compuestas de una parte hidrofóbica y otra cargada o polar. Para Rosen¹³, un *surfactante* (del término agente de superficie activa) es una sustancia que, cuando está presente en bajas concentraciones en un sistema, tiene la propiedad de dirigirse a la superficie o interfase del sistema, alterando enormemente la energía libre superficial o interfacial de esta superficie (o interfase).

3.1.1 Características estructurales y comportamiento de los surfactantes

Los Surfactantes tienen una distribución molecular característica que consiste de un grupo estructural de poca afinidad por el solvente, conocido como grupo *liofóbico*, junto con otro grupo de fuerte atracción por el solvente, llamado grupo *liofílico*. La molécula entonces presenta una estructura *anfipática*, por lo que es conocida como una molécula *anfifilica*. Algunos ejemplos de surfactantes se muestran en la *Tabla 4.1*, donde podemos identificar las partes que componen el cuerpo de la molécula anfifilica de acuerdo al tipo que pertenece.

Rosen¹⁴ explica el comportamiento de los surfactantes en solución acuosa. En este medio el grupo liofóbico (hidrofóbico) del surfactante causa distorsión en la estructura del agua como solvente, aumentando la energía libre del sistema cuando se disuelve, originando menos trabajo para traer una molécula del surfactante que una molécula de agua a la superficie, el surfactante por lo tanto se concentra en la superficie. Como ahora hay menos trabajo necesario para traer moléculas a la superficie, la presencia del surfactante disminuye el trabajo necesario para crear una unidad de área de superficie (la energía libre superficial por unidad de área o tensión superficial). Por otro lado la presencia del grupo liofílico (hidrofilico) evita que el surfactante llegue a ser retirado del solvente

Tabla 3.1¹⁵. Estructura de Algunos Tipos de Surfactantes (De: *Ezio Palizzetti and Edmondo Pramauero, Anal. Chim. Acta, 169 (1985), 2*)

Surfactante	Estructura	Tipo
Dodecil Sulfato de sodio (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{-Na}^+$	aniónico
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio		catiónico
Tritón X-100		no-lónico
4-(Dodecildimetilamonio)butirato		zwitteriónico
bis (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (Aerosol OT)		aniónico (formador de micela reversa)
Cloruro de Dioctadecildimetilamonio (DODAC)		catiónico
Dihexadecilfosfato (DHP)		aniónico
Dicloruro de 1-dodecil-1'-metil-4,4'-bipiridina		redox funcional
5-n-tetradecil-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxaociclooctadecano		ligando funcional

como una fase separada. La estructura anfifílica del surfactante causa no solamente concentración del surfactante en la superficie y reducción de la tensión superficial del agua, sino también orientación de la molécula en la superficie con su grupo hidrofílico en la fase acuosa y su grupo hidrofóbico orientado fuera de ella.

El comportamiento de las estructuras químicas de las porciones liofóbicas y liofílicas de la molécula del surfactante varía con la naturaleza del solvente y las condiciones de uso. En solventes altamente polares tales como el agua, el grupo liofóbico puede ser un hidrocarburo de longitud adecuada, mientras que en otros solventes menos polares, sólo algunas de estas son apropiadas (como cadenas de fluorocarbonos o siloxano en propilenglicol).

En un solvente polar como el agua los grupos iónicos o altamente polares pueden actuar como grupos liofílicos, mientras que en solventes no polares tales como el heptano estos pueden actuar como grupos liofóbicos. Como la temperatura y las condiciones de uso (por ejemplo presencia de electrolito o aditivos orgánicos) varían la estructura de los grupos liofóbicos y liofílicos, para mantener la actividad de la superficie a un nivel apropiado es necesario tener en cuenta que la estructura química sea anfifílica en el solvente bajo las condiciones de uso.

3.1.2 Clasificación de los Surfactantes

Dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico y su ionización en medio acuoso, los surfactantes pueden ser clasificados como:

Aniónicos: el grupo hidrofílico de la molécula produce una carga negativa, por ejemplo RCOO^-Na^+ (jabón), $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ (sulfonato de alquilbenceno).

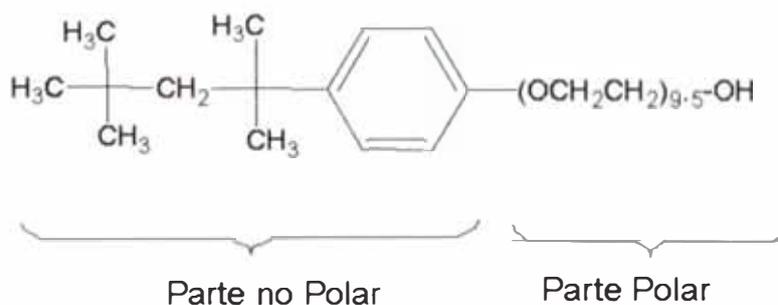
Catiónico: el grupo hidrofílico produce una carga positiva, por ejemplo: RNH_3^+, Cl^- (sal de una amina de cadena larga), $RN(CH_3)_3^+, Cl^-$ (cloruro de amonio cuaternario)

Zwitteriónico: ambas cargas positiva y negativa pueden estar presente en grupo hidrofílico de la molécula, como por ejemplo, $R\overset{+}{N}H_2CH_2COO^-$ (aminoácido de cadena larga), $R\overset{+}{N}(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$ (sulfobetaina)

No-iónico: el grupo hidrofílico no produce carga iónica aparente, por ejemplo $RCOOCH_2CHOHCH_2OH$ (monoglicerido de un ácido graso de cadena larga), $RC_6H_4(OC_2H_4)_xOH$ (alquilfenol polioxietilado).

El Tritón X-100, ter-octilfenol de polioxietileno, Octoxinol-9¹⁶, es un surfactante noiónico, el cual generalmente se utiliza en aplicaciones bioquímicas para solubilizar proteínas. Las series "X" de surfactantes del Tritón son productos de la polimerización del octilfenol con el óxido de etileno. El número "100" se refiere indirectamente al número de unidades de oxido etileno en la estructura. El Tritón X-100 tiene un promedio de 9,5 unidades de oxido etileno por molécula (mezcla equimolar de moléculas con 9 y 10 unidades de oxietileno), con un peso molecular promedio de 625.

La estructura del Tritón X-100 es:



3.2 Fenómeno interfacial

Revisando otros términos, Rosen¹⁷ define como *interfase* al límite entre dos fases inmiscibles y *superficie* como la interfase donde una de las fases es un gas, usualmente aire. La *energía libre interfacial* es la mínima cantidad de trabajo requerido para crear la interfase. Cuando se mide la tensión superficial de un líquido, estamos midiendo la energía libre interfacial por unidad de área, en el límite del líquido y el aire. Por lo tanto, si se expande una interfase, el trabajo mínimo requerido para aumentar esa interfase es el producto de la tensión interfacial γ_I por el incremento del área de la interfase, es decir:

$$W_{\text{mínimo}} = \gamma_I \times \Delta \text{área interfacial.}$$

entonces un surfactante es una sustancia que a bajas concentraciones, se absorbe en la interfase del sistema y cambia significativamente la cantidad de trabajo requerido para expandirlo. Los surfactantes usualmente actúan para reducir la energía libre interfacial, aunque hay ocasiones que se usan para aumentarla.

Ocurre que en el límite de la fase hay un inusual comportamiento respecto al esperado del resto del sistema que se manifiesta en algunos procesos interfaciales (por ejemplo catálisis heterogénea, corrosión, detergencia o flotación). También el agente de superficie activa juega un rol importante en el proceso. Por lo tanto, es necesario entender las causas de este comportamiento anormal de la materia en la interfase y las variables que afectan este comportamiento, para predecir y controlar las propiedades de este sistema.

3.3 Formación de micelas

La formación de micelas es una propiedad de los surfactantes que puede ser tan fundamental e importante como su propiedad de adsorberse en la interfase. Según Love et al¹⁸ la formación de las micelas es resultado de tres fuerzas primarias: a) repulsión hidrofóbica entre las cadenas hidrocarbonadas y el ambiente acuoso, b) repulsión de las cargas de los grupos cabezas iónicas y, c) las atracciones de Van der Waals entre las cadenas alquílicas. Díaz García y Sanz-Medel¹⁹ agregan que las micelas se encuentran en equilibrio dinámico con los monómeros que las forman, es decir que ingresan y salen moléculas del surfactante de la micela.

Las micelas son generalmente bastante pequeñas (diámetro de 3 - 6 nm) por lo que las propiedades macroscópicas de la solución se aproximan a la de una solución homogénea, así estas no se pueden filtrar usando los métodos convencionales, y no provocan dispersión de la luz en la espectrofotometría convencional.

3.3.1 Concentración micelar crítica

Love et al²⁰ afirman que en soluciones muy diluidas las moléculas del surfactante disuelto existen como monómeros, pero cuando su concentración excede un mínimo, llamado concentración micelar crítica (CMC), se asocian espontáneamente para formar agregados moleculares (micelas). Si la concentración del surfactante aumenta mas allá del CMC, la adición de monómeros conduce a la formación de nuevas micelas, manteniendo la concentración del monómero remanente prácticamente constante e igual al CMC.

La determinación del valor del CMC puede hacerse por el uso de algunas propiedades físicas, las más comunes es identificar el quiebre de la curva en la conductividad equivalente, tensión superficial, dispersión de la luz o índice de

refracción que se puede usar para este propósito. Los cambios de algunas de éstas propiedades físicas en la vecindad de la CMC se presenta en la *Fig. 3.1*.

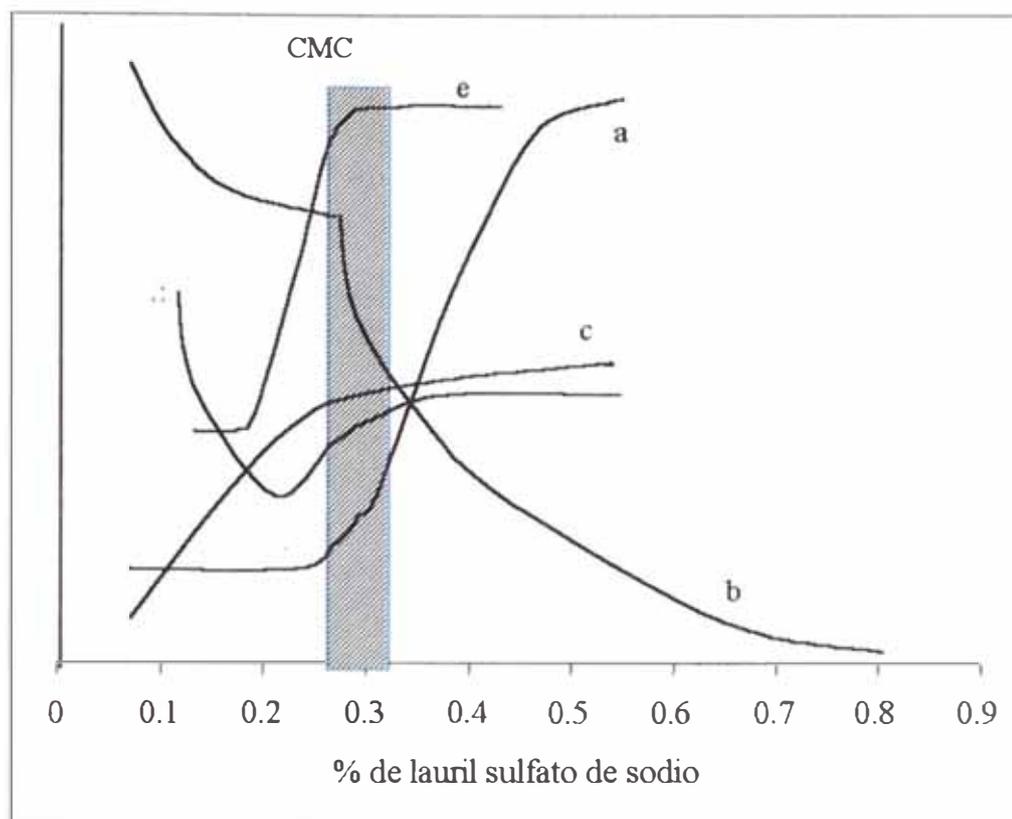


Fig. 3.1 Cambios en algunas propiedades físicas de una solución acuosa del dodecil sulfato de sodio en la vecindad de su concentración micelar crítica. (a) conductividad, (b) conductividad equivalente, (c) presión osmótica, (d) tensión superficial y (e) detergencia (De: Preston, W. C., *J. Phys. Colloid Chem.*, 52, 1948, 84.)

3.3.2 Tipos de micelas

Muller et al²¹ afirman que en medio acuoso, las moléculas del surfactante están orientadas en la micela con su cabeza polar hacia la fase acuosa y su grupo hidrofóbico al interior de este (*micela normal*). En medio no-acuoso, la estructura de la micela es similar pero inversa (*micela reversa*), con la cabeza hidrofílica comprimida en la región interior, rodeada por la región externa conteniendo los grupos hidrofóbicos y el solvente no polar. Las interacciones dipolo-dipolo mantienen las cabezas polares unidas en el núcleo²² (ver *Fig. 3.2*).

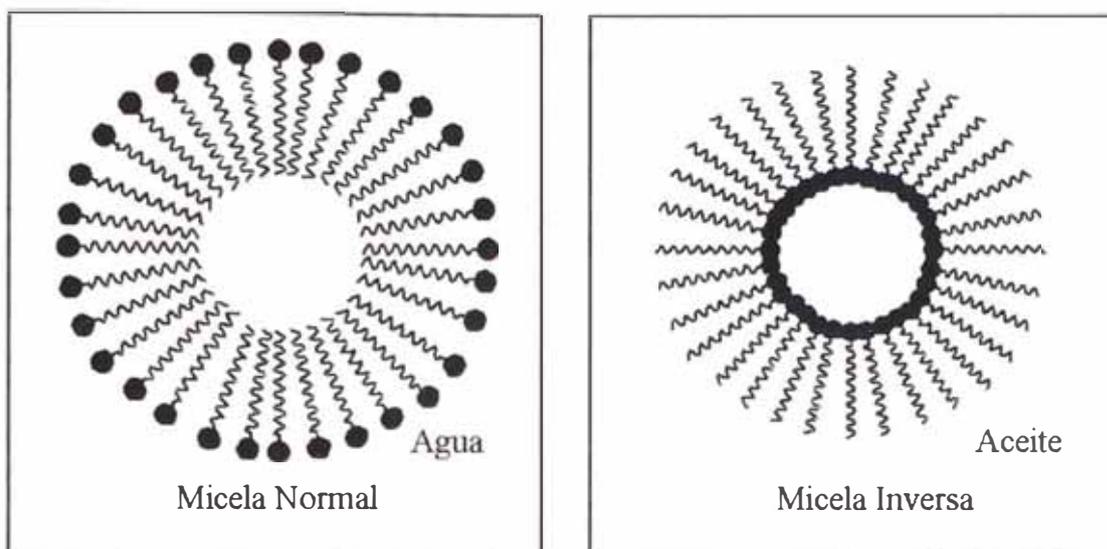


Fig. 3.2 Tipos de Micelas

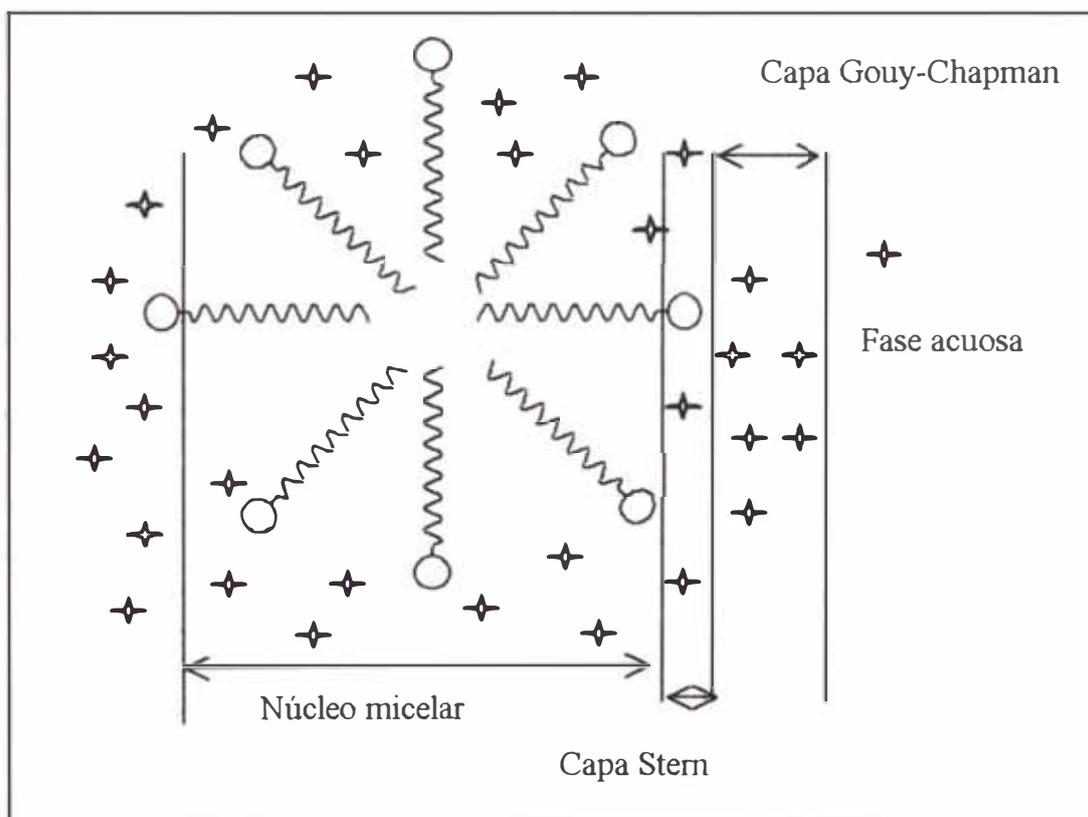


Fig. 3.3 Representación en dos dimensiones de un modelo de micela iónica esférica. \oplus : contraión; O : grupos de cabeza iónicos²³. (De: M.E. Díaz García y A. Sanz-Medel, *Talanta*, 33, 1986, pp 256)

3.4 Solubilización por soluciones de surfactantes²⁴

Una de las propiedades importantes de los surfactantes es la formación de micelas para la solubilización. La solubilización micelar se define como la disolución espontánea de una sustancia (sólido, líquido o gas) por interacciones reversibles con la micela del surfactante en un solvente para formar una solución isotrópica, estable termodinámicamente en la cual es normalmente insoluble. La solubilización mantiene el material solubilizado en la misma fase de la solución solubilizante, a diferencia de la emulsificación en la cual la dispersión ocurre de una fase líquida a otra, donde el sistema formado es termodinámicamente estable.

Si se grafica la solubilidad de una sustancia insoluble en un solvente con la concentración del surfactante que está solubilizándolo, se encuentra que la solubilidad es insignificante hasta la concentración micelar crítica (CMC), sobre esta concentración la solubilidad aumenta linealmente con la concentración del surfactante (*Ver Fig. 3.5*). Esto indica que la solubilización es un fenómeno micelar que ocurre sólo cuando los números de micelas son significantes.

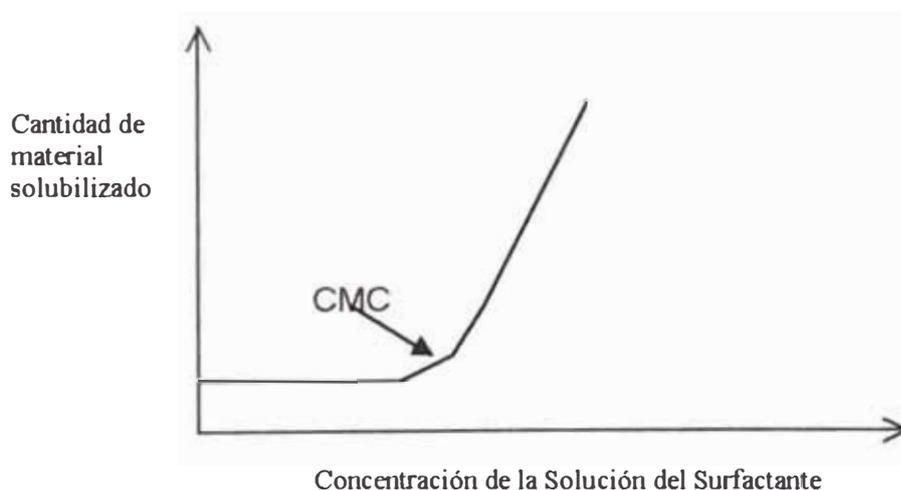


Fig. 3.5 Ploteo de la cantidad de material solubilizado como una función de la concentración del surfactante (*De: Milton Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomeno, pp 171*)

3.4.1. Lugar de solubilización²⁵

El lugar exacto de solubilización en la micela varía con la naturaleza del material solubilizado y del tipo de interacciones que ocurren entre el surfactante y la especie solubilizada. Los lugares de solubilización pueden obtenerse de estudios de la especie solubilizada antes y después de la solubilización, usando la difracción de Rayos X, espectroscopía ultravioleta y espectroscopía RMN. Los estudios de difracción miden los cambios de las dimensiones micelares, mientras que los espectros UV y RMN indican los cambios en el ambiente de la especie solubilizada en la solubilización.

Basado en estos estudios se conoce que la solubilización se encuentra en diferentes sitios de la micela (*Ver Fig. 3.6*): (1) en la superficie de la micela, interface micela-solvente; (2) entre los grupos de la cabeza hidrofílica (por ejemplo en materiales polioxietilados); (3) en la llamada capa palizada de la micela, entre los grupos hidrofílicos y los primeros átomos de carbono del grupo hidrofóbico que comprende el núcleo más externo del interior de la micela; (4) más profundamente de la capa palizada y (5) en la parte más interna del núcleo de la micela.

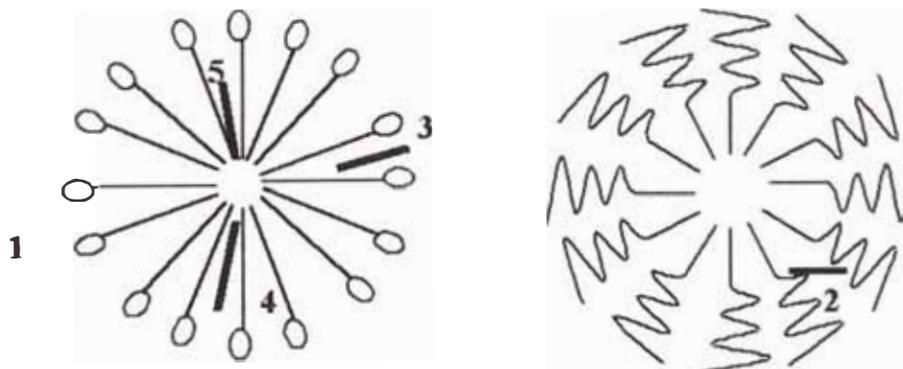


Fig. 3.6 Lugares de solubilización de materiales en una micela de surfactante²⁶. (De: P. H. Elworthy, A. T. Florence y C. B. MacFarlane, *Solubilization by Surface-Active Agents*, Chapman & Hall, London, 1968, p. 68)

3.4.2. Factores que determinan la Solubilización

Stern²⁷ define la capacidad de solubilización o fuerza solubilizante de la micela como el número de moles de solubilizado por mol de surfactante micelizado. En general, la capacidad de solubilización es mayor para solubilizados polares que para no polares (debido al mayor volumen disponible en la superficie de la micela que en el interior) y disminuye con el aumento del volumen molar del solubilizado. La adición de electrolitos a surfactantes iónicos que promueven la micelización aumenta la capacidad de solubilización. La parte en la cual una sustancia puede ser solubilizada en la micela depende del lugar de solubilización en la micela. El volumen de esa porción depende de la forma de la micela.

3.4.3. Algunos Efectos de la Solubilización²⁸

La incorporación del solubilizado a la micela puede cambiar considerablemente su naturaleza y forma. La incorporación de una sustancia no-polar al interior del núcleo en la micela, esta en medio acuoso llega a ser mas o menos asimétrico, eventualmente llegando a ser de forma laminar. Continuando la adición de la sustancia no-polar puede resultar en la conversión de la micela normal laminar a una micela laminar invertida y eventualmente a una micela invertida esférica en el medio no polar. También es posible el proceso reverso, la conversión de una micela reversa en medio nopolar a una micela normal en medio acuoso con la adición de agua. (Ver Fig. 3.7)

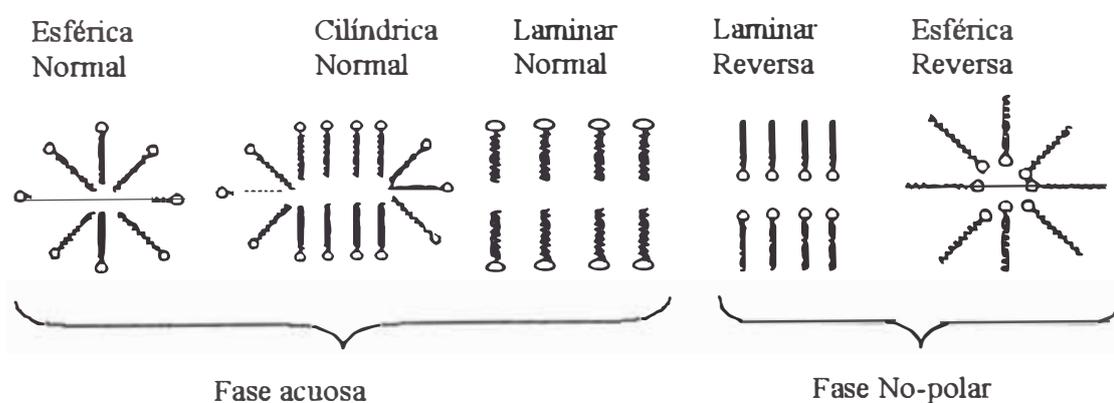


Fig. 3.7 Efectos del contenido de solubilización y otros factores moleculares ambientales en la estructura micelar²⁹

4. *APLICACIONES DE LOS SISTEMAS MICELARES EN ANALISIS*

4.1 *En titulaciones ácido – base*^{30,31}

Desde 1963, Hartley³² estudió el efecto de los surfactantes en el equilibrio ácido-base quien observó los efectos de agregados coloidales en algunos indicadores ácido-base. Hartley y Roe³³, posteriormente compararon soluciones acuosas de indicadores adsorbidos en micelas cargadas con aquellas en soluciones puras, y atribuyeron el aparente desplazamiento del pK_a , a la creación de un gradiente de concentración de protones entre la interfase ($a_{H^+}^i$) y el resto de la solución ($a_{H^+}^w$). Love³⁴ afirma que se pueden conseguir valores de desplazamiento del pK_a de 0,5 a 3 unidades.

Las interacciones de los agregados micelares con los indicadores ácido-bases inducen significativamente al desplazamiento del pK_a debido posiblemente a la partición de especies y contribución electrostática (incluyendo el efecto salino) de dichas especies. Recientemente Gaboriand³⁵ y otros han desarrollado un tratamiento cuantitativo del desplazamiento del equilibrio en medio micelar basado en modelos de intercambio iónico y potencial de superficie.

En la actualidad se han investigado las titulaciones potenciométricas y visuales de ácidos o bases débiles parcialmente solubles, tales como de ácidos grasos (del ácido decanoico a octadecanoico) y aminas de cadena larga (de aminas dodecil a octadecil)³⁶, ácidos benzoico³⁷, sulfanoamidas³⁸ y halofenoles³⁹ en medio micelar. El medio micelar es una alternativa al uso de mezclas de solventes en las determinaciones de compuestos escasamente solubles.

4.2 *Sistemas Electroquímicos*^{40,41}

Desde un punto de vista electroquímico, un surfactante es considerado un electrolito indiferente. Es conocido que cuando un surfactante es adsorbido en la interfase solución/electrodo, cambia la estructura de la doble capa eléctrica y la tensión interfacial. Y es conocido que la disminución de la tensión superficial por surfactantes suprime los máximos polarográficos, debido a una tendencia de la superficie para neutralizar el movimiento corriente. Estas características del surfactante lo hacen importante desde un punto de vista electroanalítico.

Cuando un compuesto electroactivo soluble en agua está presente en la solución y no interacciona con el surfactante, se trasladará y reaccionará en el electrodo. El surfactante adsorbido electroinactivo afectará la velocidad del proceso a través de bloqueos y de efectos electrostáticos (este último puede ser un efecto acelerador). Los compuestos insolubles en agua reaccionarán en el electrodo a través de un mecanismo de movimientos de entrada-salida sin el surfactante. Las especies solubles en agua que interactúan con las estructuras organizadas (micelas) también reaccionarán en el electrodo después de su traslado en la solución.

La concentración y la naturaleza del surfactante pueden afectar no sólo la forma de la onda electroquímica sino también parámetros tales como los potenciales de media onda, velocidad de transferencia del electrón al electrodo, coeficientes de difusión y transferencia, y la estabilidad de especies intermedias. Shinozuka y Hayano⁴², han investigado el efecto de los surfactantes en el comportamiento electroquímico de especies orgánicas o inorgánicas.

4.2.1 *Aplicaciones electroanalíticas*

El uso de surfactantes para compuestos pocos solubles puede llevar a un aumento de la sensibilidad para algunas técnicas electroanalíticas, debido al incremento en el rendimiento de sus productos de oxidación. Por ejemplo, varios compuestos

que dan pequeñas ondas anódicas en NaOH 2 M acuoso, proporcionan ondas bien definidas en medio micelar y de emulsión de cloruro de metildodecilbenciltrimetilamonio en acetonitrilo. También se ha encontrado un aumento en la sensibilidad de los sistemas de emulsión con respecto a los micelares.

Por lo tanto los sistemas micelares y de microemulsiones pueden utilizarse en estudios de reacciones de electrodos con especies solubles en medio acuoso y orgánico; los agregados moleculares tienen la posibilidad de dar gran cantidad de información concerniente al proceso de transferencia de electrones en las interfaces aceite/agua/electrodo. Jacobsen⁴³ propone además que en algunos casos, una selección apropiada del surfactante se puede usar como agente enmascarante selectivo para el análisis polarográfico.

Algunos autores reportan que la presencia de surfactantes puede afectar la respuesta de los electrodos, como en electrodos de ión selectivo^{44,45} o electrodos de goteo de mercurio en Polarografía⁴⁶.

4.2.2 Estudios electroquímicos en agregados moleculares

Las técnicas electroquímicas pueden usarse para la estimación de parámetros característicos de agregados moleculares, tales como CMC (concentración micelar crítica), carga fraccional, coeficiente de difusión, tamaño micelar.

Algunos electrodos selectivos pueden responder al contraíón del surfactante, caracterizando iones no agregados en la solución micelar. Este dato puede ser usado para estudiar no solamente los valores de CMC, sino también los de agregación premicelar, carga fraccional en los agregados y reorganización micelar.

4.3 *En Espectrofotometría UV-Visible*⁴⁷

La utilización de surfactantes en espectrofotometría UV-visible ha sido una innovación de mucha utilidad para la determinación de iones metálicos con indicadores metalocrómicos (dyes). Por ejemplo en algunos complejos ternarios con moléculas del surfactante presentan incremento en la absorptividad molar y desplazamiento batocrómico del máximo de absorción con relación al de sus complejos binarios. Otro efecto importante de los surfactantes es la capacidad de solubilización de las micelas a algunos complejos metálicos poco solubles en solución acuosa, evitando así extracciones con solventes orgánicos. Aunque se han utilizado surfactantes para aumentar la sensibilidad de los espectros y Hinze⁴⁸ reporta algunas publicaciones en este campo, los mecanismos de las reacciones no han sido elucidados completamente.

4.3.1 *Surfactantes Catiónicos*

Recientemente se han publicado trabajos utilizando el trifenilmetano (TPM) en presencia de surfactantes catiónicos, como HDTB (bromuro de hexadeciltrimetilamonio), cloruro de hexadeciltrimetilamonio (HDTC), para el análisis espectrofotométrico. Los ligandos TPM contienen átomos de oxígeno donadores que pueden formar anillos quelatos de 5 miembros con los iones metálicos. Esta formación del complejo implica una deslocalización de electrones π en la molécula TPM, desplazando hacia el rojo el máximo de absorción. El violeta de pirocatecol (PCV) en presencia de surfactantes ha servido para la determinación de varios iones lantánidos, los cuales han sido estudiados en un amplio rango de condiciones experimentales⁴⁹.

Las propiedades espectrales de los complejos en presencia de los surfactantes catiónicos mencionados, usualmente genera incrementos de uno a diez veces en la absorptividad (ϵ) y desplazamiento batocrómico de 20 a 100 nm, con respecto de aquellos complejos sin el surfactante. La sensibilidad depende de la concentración del surfactante, usualmente cuando la concentración es más baja

que el CMC, se observa turbidez. A una concentración ligeramente más alta que el CMC, ocurre la solubilización de los agregados y aumenta la sensibilidad, mientras que una extensa disminución de la concentración del surfactante usualmente disminuye la absorbancia y se observa un desplazamiento hipsocrómico. Este efecto puede ser atribuido a la reducción de la habilidad quelatante del ligando aniónico, el cual interactúa fuertemente con la micela cargada. Si las condiciones experimentales son apropiadas, es posible la formación de complejos ternarios solubles y estables para la determinación espectrofotométrica. (*Ver Fig. 9.1*).

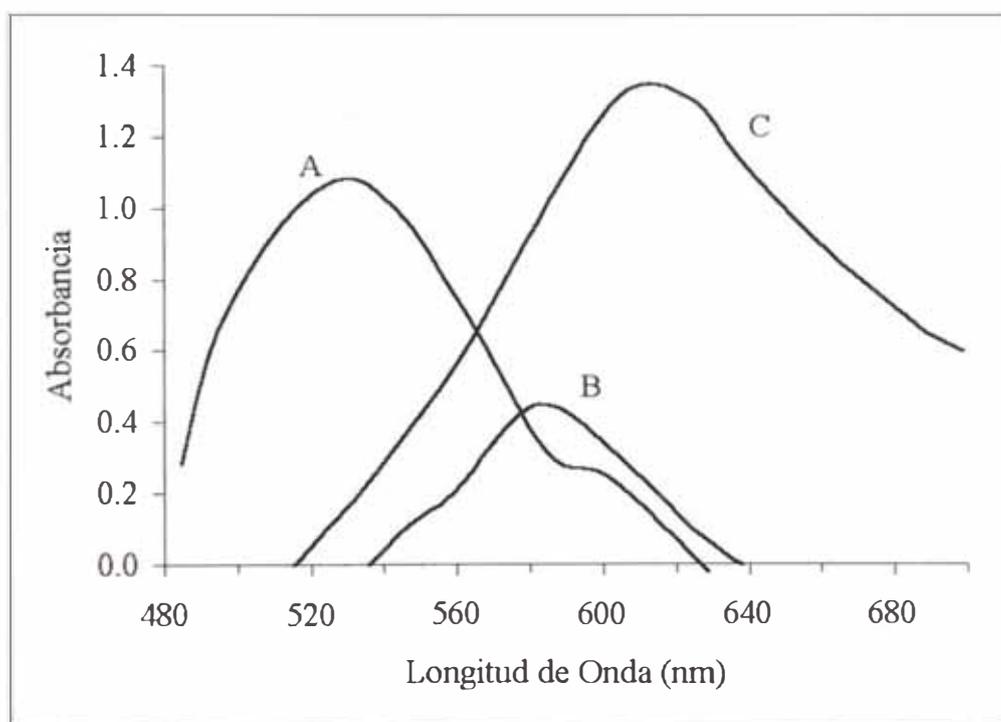


Fig. 9.1 Espectro de absorción del sistema Al/chromaol. A, 5 mL de 0,1 % de chromazol KS con 3 mL de buffer (pH 6,2); B, como A., pero con 16 µg de Al; C, como B, pero con 4 mL de 0,15 % de HDPB⁵⁰. (*De Li Shao-pu, Analyst (London), 107, 1982, 428*)

En algunos casos, los surfactantes catiónicos han sido usados como agentes de solubilización, por ejemplo, la determinación espectrofotométrica de nitrito a través de la diazotación de p-nitroanilina y 2-metil-8-quinolinol mejora con la presencia de HDTB debido a que las micelas rápidamente dispersan los

presencia de HDTB debido a que las micelas rápidamente dispersan los complejos azo formados, siendo innecesaria la extracción con solventes orgánicos.

4.3.2 Surfactantes no-iónicos

Hinze⁵¹ ha realizado estudios del uso de surfactantes no-iónicos junto con ligandos orgánicos no-ionizados, tales como 1-(2-piridilazo)-2-naphtol (PAN), 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR), y 8-quinolinol. Publicaciones recientes han reportado que el Tritón X-100 proporciona un medio apropiado para solubilizar complejos metálicos. Chung-Gin⁵² investigó la sensibilidad y selectividad de la determinación de cadmio con cadión (4'-p-nitrofeniltriazénobenceno) en presencia de surfactantes no-iónicos.

4.3.3 Surfactantes aniónicos

Los surfactantes aniónicos son poco usados como sensibilizadores, debido a la inhibición o efectos de competición que generalmente se observan en la formación de complejos, aún así las propiedades espectrales de algunos complejos binarios pueden mejorar. Ping Zhang⁵³ presentó un trabajo sobre la determinación sensibilizada de zirconio, que forma un complejo rojo-violeta con el complejo azo, 2-(6-bromo-2-benzothiazolilazo)-5-dietilaminofeno en presencia de SDS. En este trabajo la absorptividad de los complejos ternarios es mayor que aquellos obtenidos con surfactantes catiónicos.

4.4 *En Fosforescencia y Fluorescencia*⁵⁴

4.4.1 *Fosforescencia micelar estabilizada a temperatura ambiente*

Love et al⁵⁵ introdujeron la fosforescencia a temperatura ambiente (FTA) como un método cuantitativo apropiado para la determinación de compuestos aromáticos. Las diferentes interacciones que se producen en el interior de la micela dependen del tiempo de residencia de la molécula emisora en el agregado micelar. La sensibilidad de este tipo de análisis es comparable con los obtenidos por fosforescencia a baja temperatura o con FTA de sustratos adsorbidos en soportes sólidos (por ejemplo papel de filtro).

4.4.2 *Fluorescencia Micelar*

La fluorescencia en medio micelar es otra técnica importante donde se puede usar surfactantes, debido a que la intensidad de emisión del analito generalmente es mayor que en el correspondiente medio homogéneo.

El efecto de los diferentes agregados micelares (SDS, HDTC, Tritón X-100) en la determinación espectrofluorimétrica de pireno fue investigado por Singh and Hinze⁵⁶, quienes reportan un aumento de 3 a 16 veces en la sensibilidad. La relación entre la intensidad de fluorescencia relativa vs la concentración del analito, presenta un mayor rango de linealidad en medio micelar con respecto al del medio homogéneo. La fluorescencia en sistemas micelares también se ha utilizado en la detección de otros hidrocarburos aromáticos polinucleares.

Aunque se ha visto que la espectrofluorimetría es apropiada para la determinación de compuestos orgánicos, también es posible su uso en análisis inorgánico. Si las especies inorgánicas pueden formar compuestos fluorescentes, el uso de sistemas micelares pueden ser efectivos.

4.5 *En las Extracciones Líquido-Líquido*⁵⁷

La extracción líquido-líquido de iones metálicos como complejos quelatos o de par iónico en fase orgánica es una técnica de separación que se acopla con la determinación espectrofotométrica de la especie extraída. Se ha discutido en una sección previa la formación de complejos ternarios en medio acuoso con un surfactante apropiado. En algunos casos, el complejo ternario formado puede ser extraído con solventes orgánicos y medidos espectrofotométricamente en esta fase.

La elección del surfactante depende de la carga del complejo metálico, complejo aniónico que forma el par iónico extraíble con el surfactante catiónico o de ambos. Sato y Yamamoto⁵⁸ sintetizaron carboxilatos de amonio cuaternarios del cloruro de trioctilamonio y ácidos carboxílicos de cadena larga, para usarlos en la extracción de soluciones acuosas de cloruros de Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} en benceno.

Hay pocos estudios en la extracción líquido-líquido con surfactantes no-iónicos. Susuki et al⁵⁹ investigaron la extracción de zinc (II) en diferentes solventes orgánicos en presencia de polietilenglicol y su eter mono-alquilfenílico. Se ha encontrado que la eficiencia de extracción es debido al incremento en el número de unidades de oxido etileno (-CH₂CH₂O-).

Watanabe⁶⁰ aplicó la separación de fase en el punto de enturbiamiento de soluciones micelares no-iónicas a la extracción de quelatos metálicos. A una temperatura mayor del punto de enturbiamiento, la pseudofase micelar se separa por centrifugación, por lo que el complejo metálico insoluble en solución acuosa (por ejemplo el quelato Zn-PAN) puede extraerse y concentrarse en la fase micelar. Luego por dilución con un surfactante apropiado, puede medirse la absorbancia del complejo en la fase transparente diluida.

Otros métodos de extracción modificados por surfactantes se usan en la separación y cuantificación de surfactantes que están presentes en el agua a niveles de trazas. El procedimiento aprovecha la formación de especies coloreadas apropiadas en la fase orgánica, la cual puede ser determinada espectrofotométricamente. El proceso comprende la formación de un complejo de coordinación catiónico entre el grupo éter del surfactante no-iónico y el ión potasio, y finalmente la formación de una especie extraíble no cargada con el anión picrato, la cual absorbe en la región visible.

4.6 En Espectrometría de Flama y de Plasma⁶¹

Se conoce que la adición de solventes orgánicos a las soluciones acuosas pueden aumentar la absorción de analitos en los métodos de absorción de flama⁶². Se ha intentado explicar el fenómeno mediante modificación de la viscosidad, disminución de la tensión superficial y la formación de gotitas más pequeñas durante la aspiración a la fase nebulizada.

Otra aplicación importante de los surfactantes en la espectrometría de absorción y emisión, es su uso como agente emulsificante para diluir muestras inmiscibles en agua sin tener que recurrir a solventes orgánicos. Los metales en muestras orgánicas líquidas y en cremas o ungüentos pueden ser cuantificados por espectrometría de flama después de la emulsificación con un surfactante apropiado y aspiración directa de la emulsión acuosa al nebulizador. La elección del surfactante usualmente se basa en el balance hidrofílico/lipofílico (hlb) del solvente orgánico. En muestras que contienen partículas del metal, es necesario hacer un pretratamiento ácido, verificándose la estabilidad de la emulsión en medio ácido.

4.7 *En Cromatografía*⁶³

Hace pocos años, Armstrong y Terrill⁶⁴ propusieron soluciones acuosas micelares como nuevas fases móviles en cromatografía líquida. El ambiente micelar microheterogéneo permite la organización de los solutos a través de interacciones hidrofóbicas y electrostáticas, ofreciendo una alternativa al uso de eluyentes orgánicos e hidroorgánicos tradicionales en hplc y cromatografía de capa fina.

4.7.1 *Sistemas Micelares en hplc*

Armstrong y Henry⁶⁵ estudiaron el uso del SDS como eluyente en hplc para las separaciones de muchos fenoles y algunos hidrocarburos aromáticos polinucleares en columnas de fase reversa, encontrando una dependencia de los tiempos de retención con la concentración del surfactante.

Si el soluto está presente en forma iónica, se pueden producir interacciones electrostáticas de estas con las micelas iónicas y los monómeros del surfactante, los que agregados a otros factores aumentan la selectividad. Este efecto es debido a la formación del par iónico entre el soluto y la molécula del surfactante adsorbida en la fase estacionaria poco polar. La elución de fenoles ácidos tales como los nitrofenoles, con SDS y DTAB presenta el comportamiento antes mencionado.

El interés en la cromatografía micelar está aumentando debido a que la sensibilidad del análisis puede mejorarse por la introducción de detectores de fosforescencia y fluorescencia.

Recientemente se ha investigado los requerimientos básicos para el desarrollo de nuevos métodos basados en la luminiscencia en medio micelar y hplc. En particular se ha considerado el efecto de la temperatura, la adición de modificadores orgánicos convencionales, la caracterización de la señal y el perfeccionamiento selectivo de los procesos de fosforescencia y/o fluorescencia.

4.7.2 *Micelas en cromatografía de capa fina*

Los sistemas micelares en cromatografía de capa fina se usan como fases móviles para la separación de compuestos hidrofóbicos e hidrofílicos. Armstrong⁶⁶ informó la separación de una serie de pesticidas clorados y policlorobifenílicos con el uso de soluciones de SDS y HDTB como eluyentes en fases estacionarias de poliamida y/o alúmina. El mismo Armstrong y McNeely⁶⁷ han investigado la separación de compuestos aromáticos polinucleares con SDS en hojas de poliamidas.

Debido a que las micelas reversas pueden proveer una fase orgánica microheterogénea teniendo propiedades similares a las micelas normales, estos sistemas son efectivos en la separación por cromatografía de capa fina de varios compuestos hidrofílicos, tales como nucleósidos⁶⁸ y aminoácidos⁶⁹.

El uso de soluciones acuosas micelares con fases estacionarias nopolares (cromatografía de capa delgada de fase reversa) presenta limitaciones por la inestabilidad de las fases. La viabilidad de las separaciones en cromatografía de capa delgada de fase reversa se ha estudiado para soluciones de alta fuerza iónica.

II. PARTE EXPERIMENTAL

1. Características espectrales del Tritón X-100 (Ver Anexo 1.1 Y 1.2)

1.1 A diferentes concentraciones sin HCl (Ver Gráfico 1)

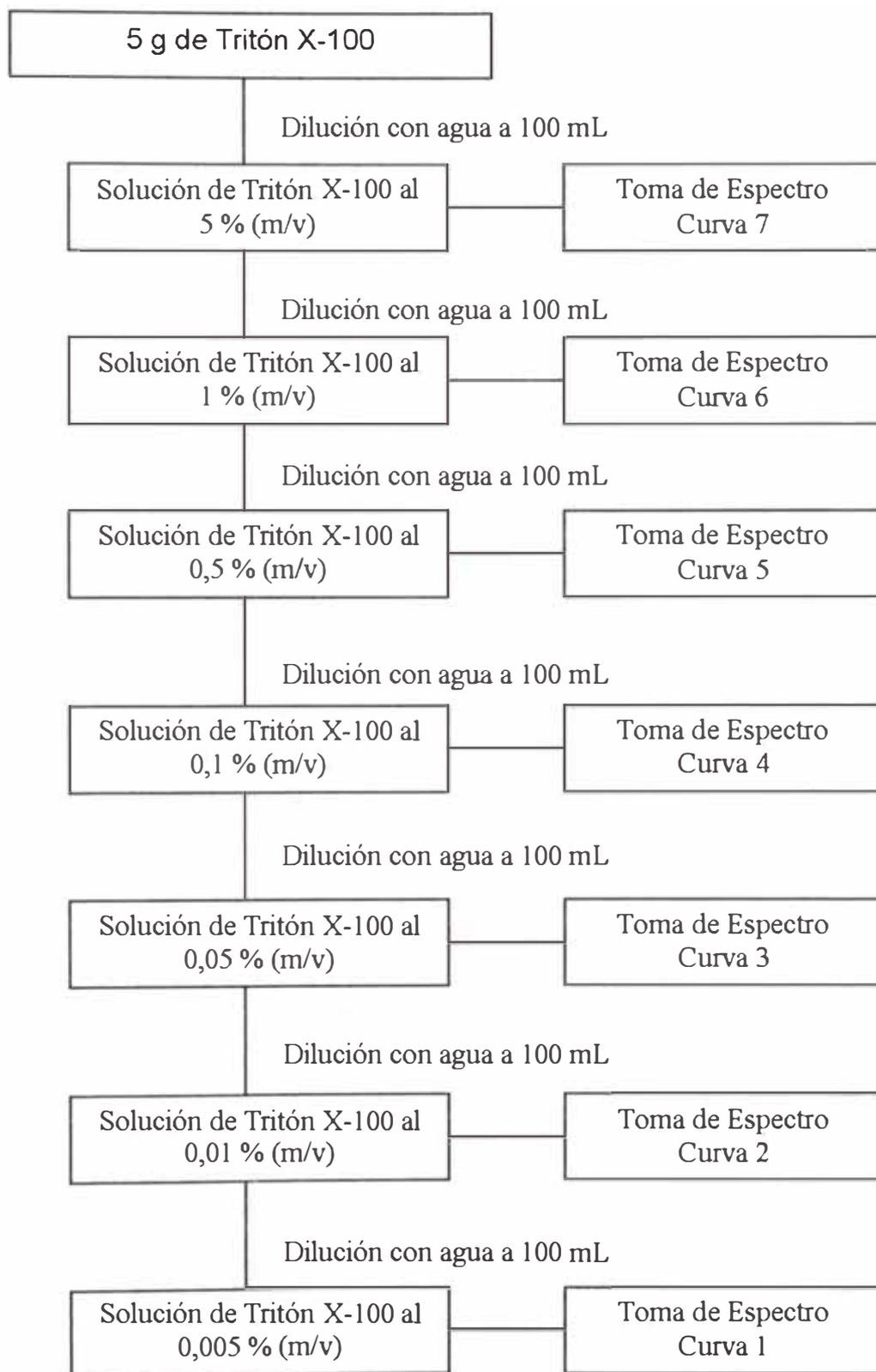
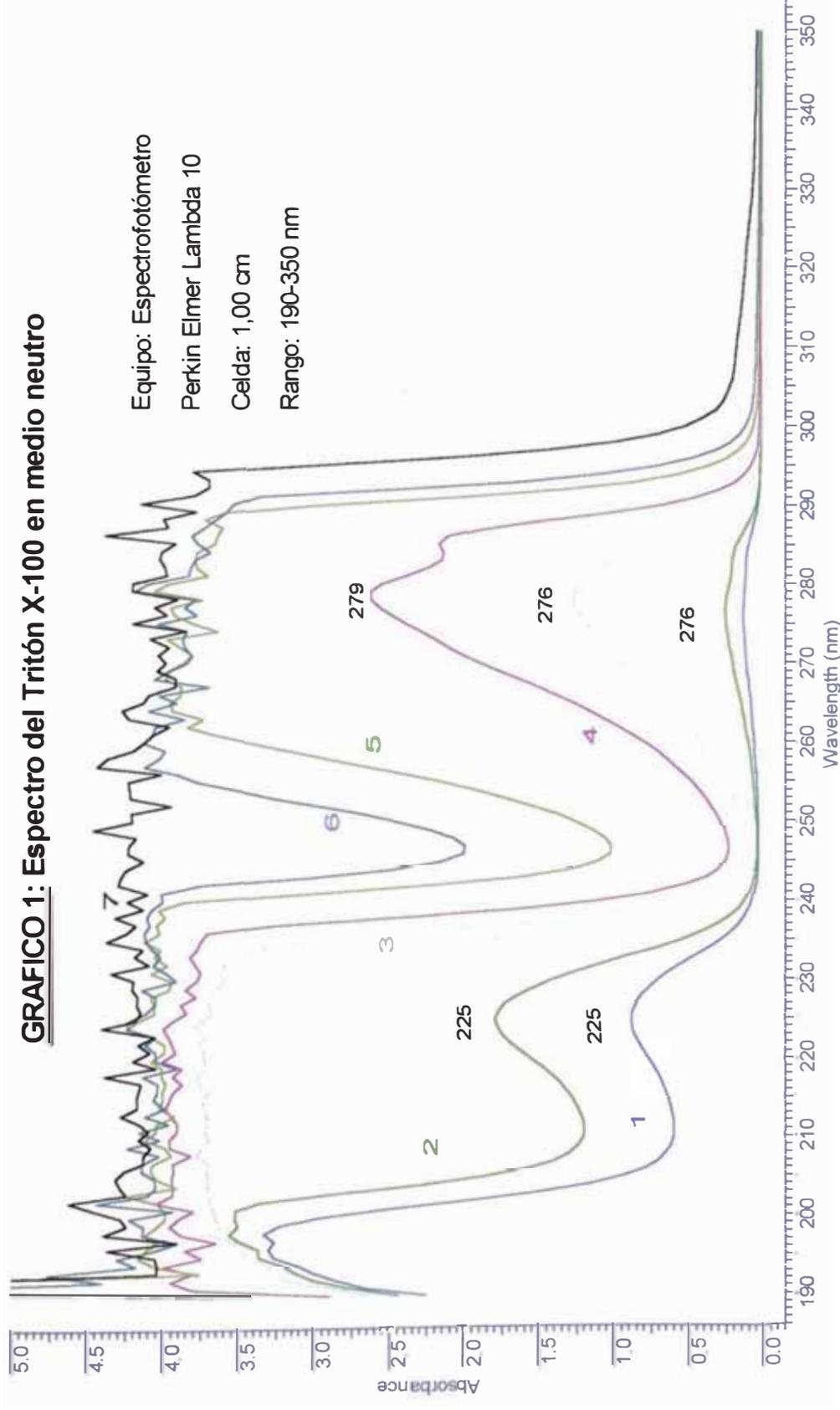


GRAFICO 1: Espectro del Tritón X-100 en medio neutro



Espectros del Tritón X-100 a diversas concentraciones en medio neutro. 1) 0,005%, 2) 0,01%, 3) 0,05%, 4) 0,1%, 5) 0,5%, 6) 1,0 % y 7) 5,0%

1.2 A diferentes concentraciones con HCl (Ver Gráfico 2)

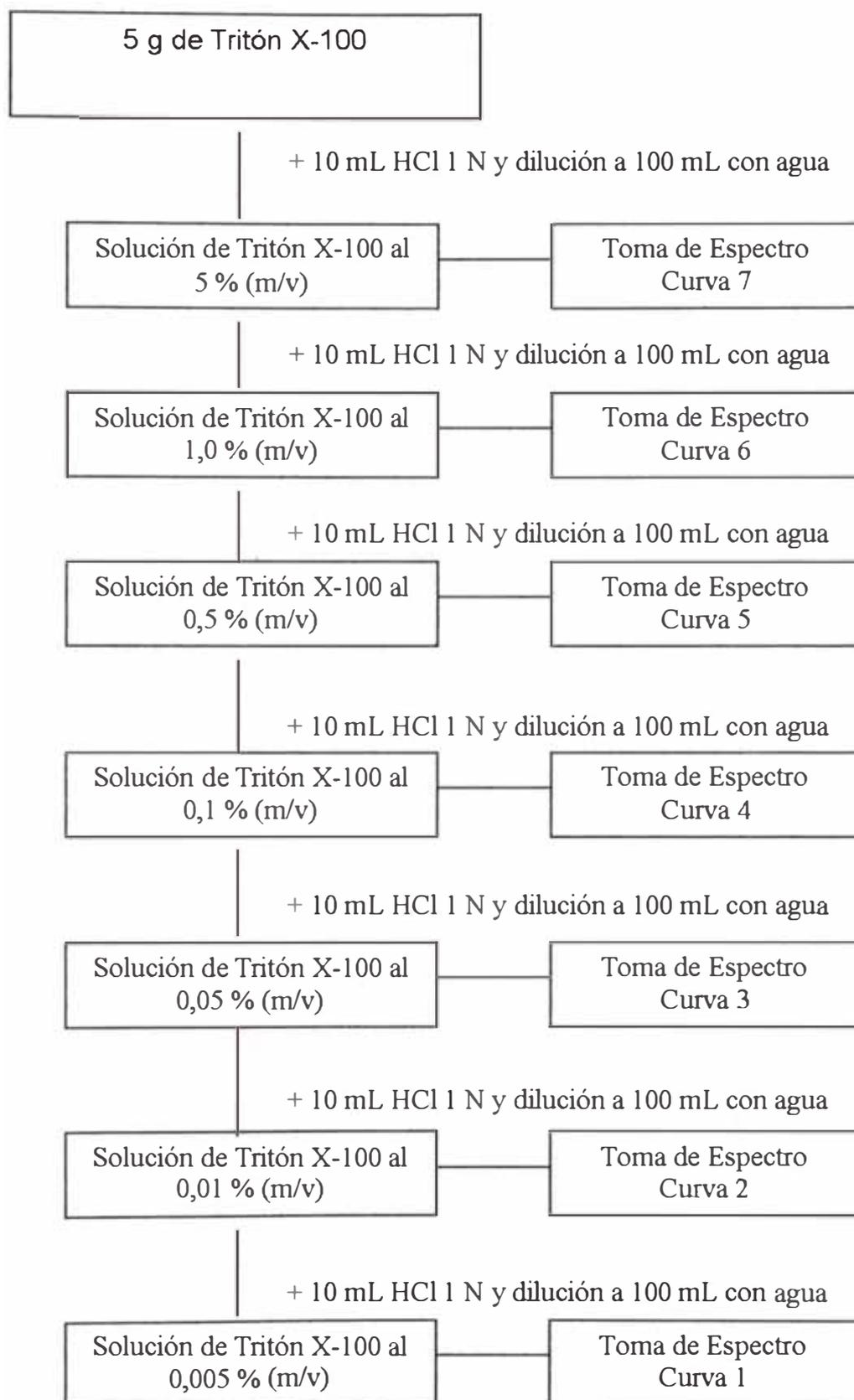
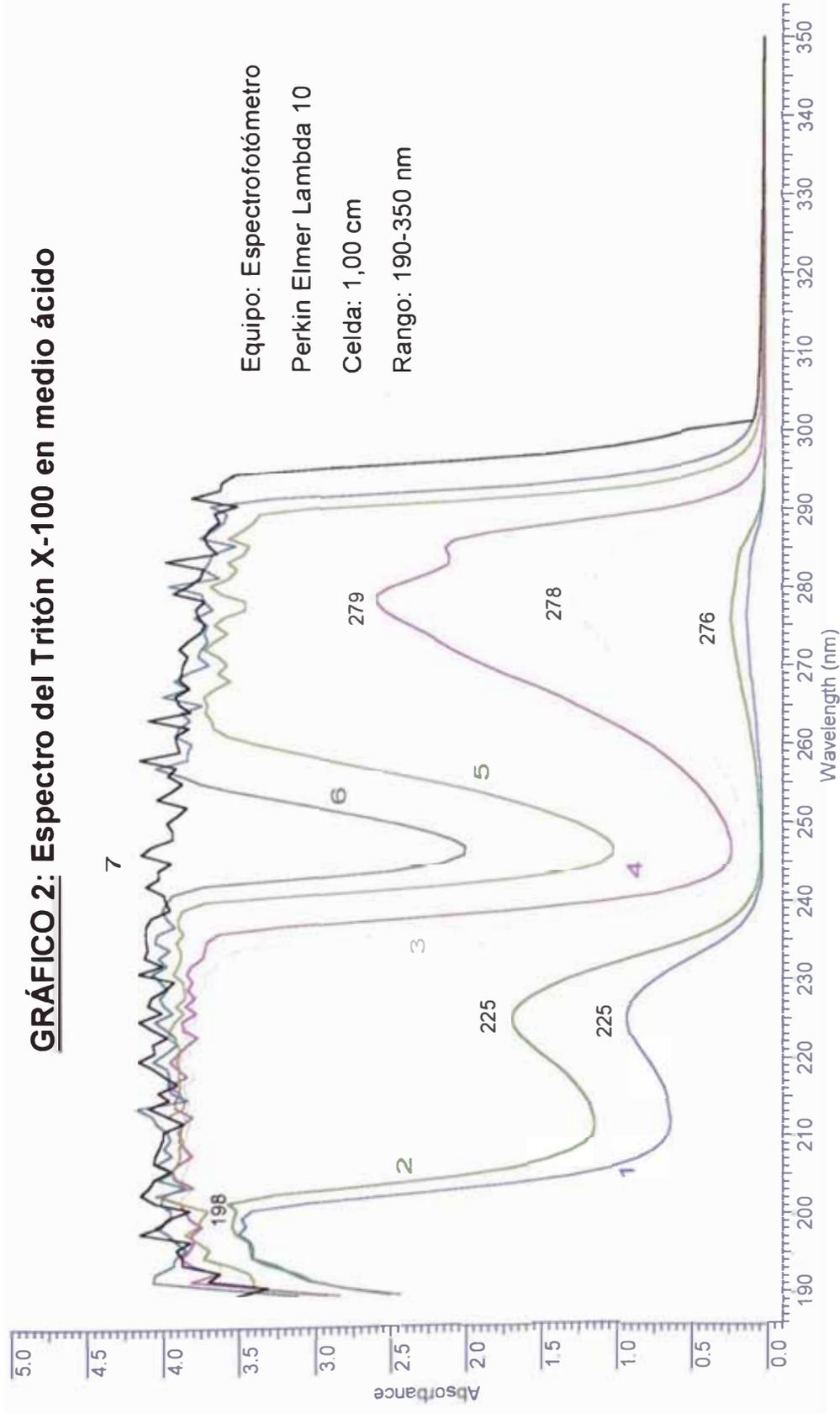


GRÁFICO 2: Espectro del Tritón X-100 en medio ácido



Espectros del Tritón X-100 a diversas concentraciones en medio de ácido clorhídrico. 1) 0,005%, 2) 0,01%, 3) 0,05%, 4) 0,1%, 5) 0,5%, 6) 1,0 % y 7) 5,0%

1.3 Observaciones

Las Gráficas 1 y 2 muestran que los espectros moleculares de absorción UV del Tritón X-100 en medio neutro y ácido son similares. Se intentó con esta prueba observar si el ácido clorhídrico modificaba el espectro UV del Tritón X-100 en solución acuosa para luego relacionarlo con la propiedad que tiene en solubilizar y estabilizar la ditizona en medio acuoso de Tritón X-100.

2. *Características espectrales de la Ditizona en medio micelar de Tritón X-100*

2.1 *Solubilización y estabilización de la Ditizona en medio micelar de Tritón X-100 (Ver Anexo 2.1)*

Diagrama del Proceso

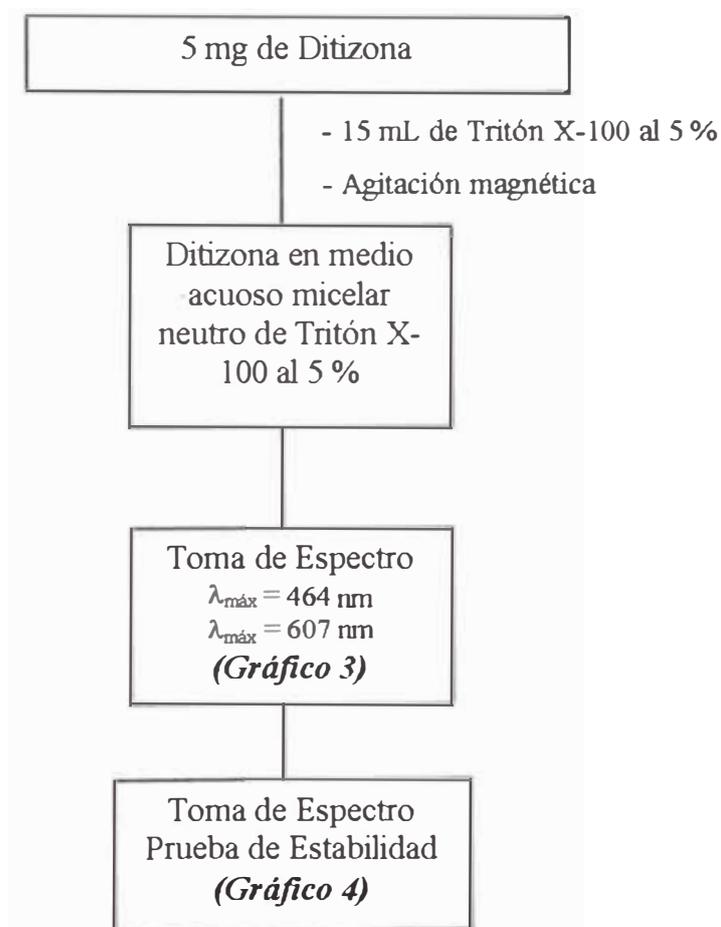
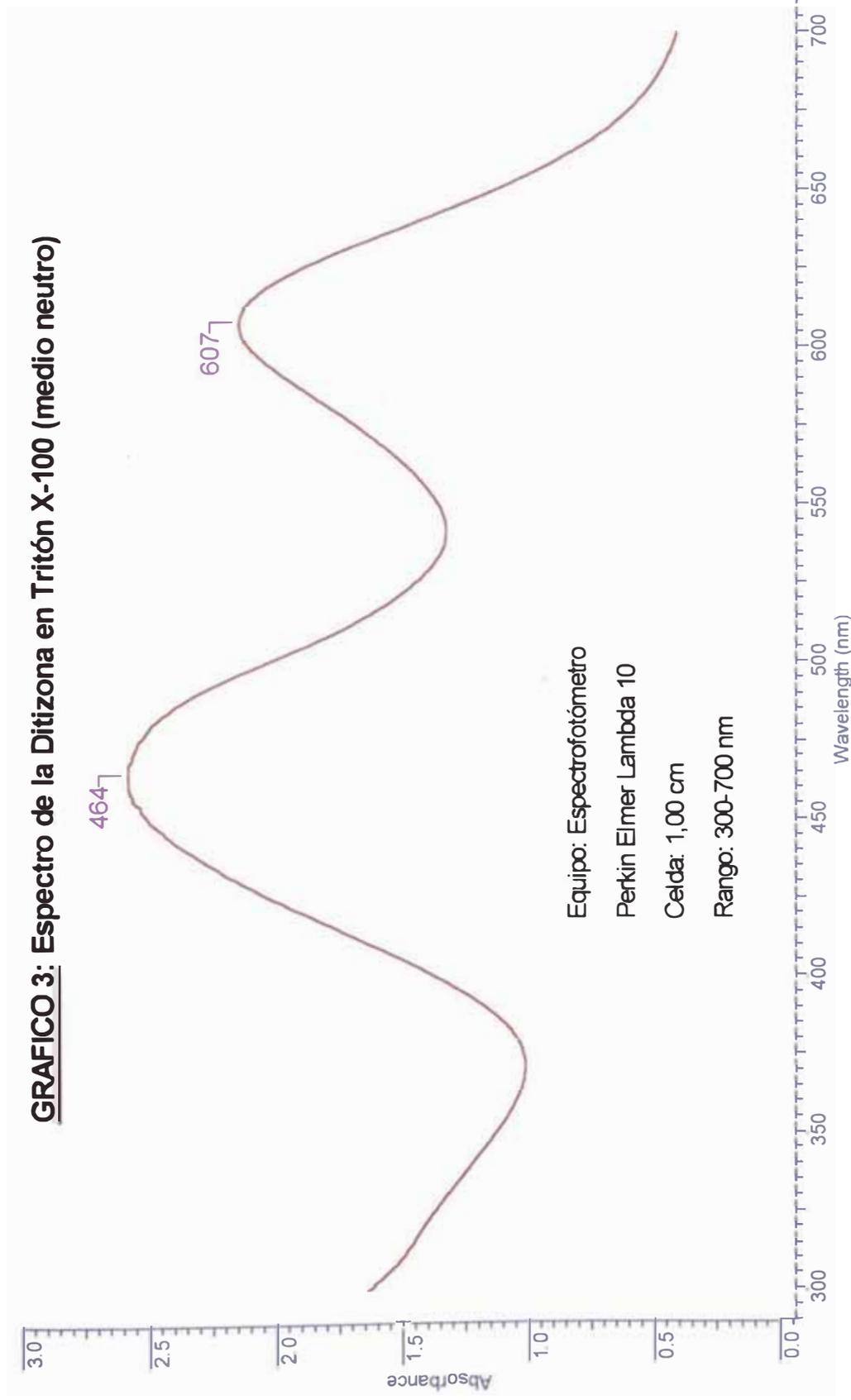
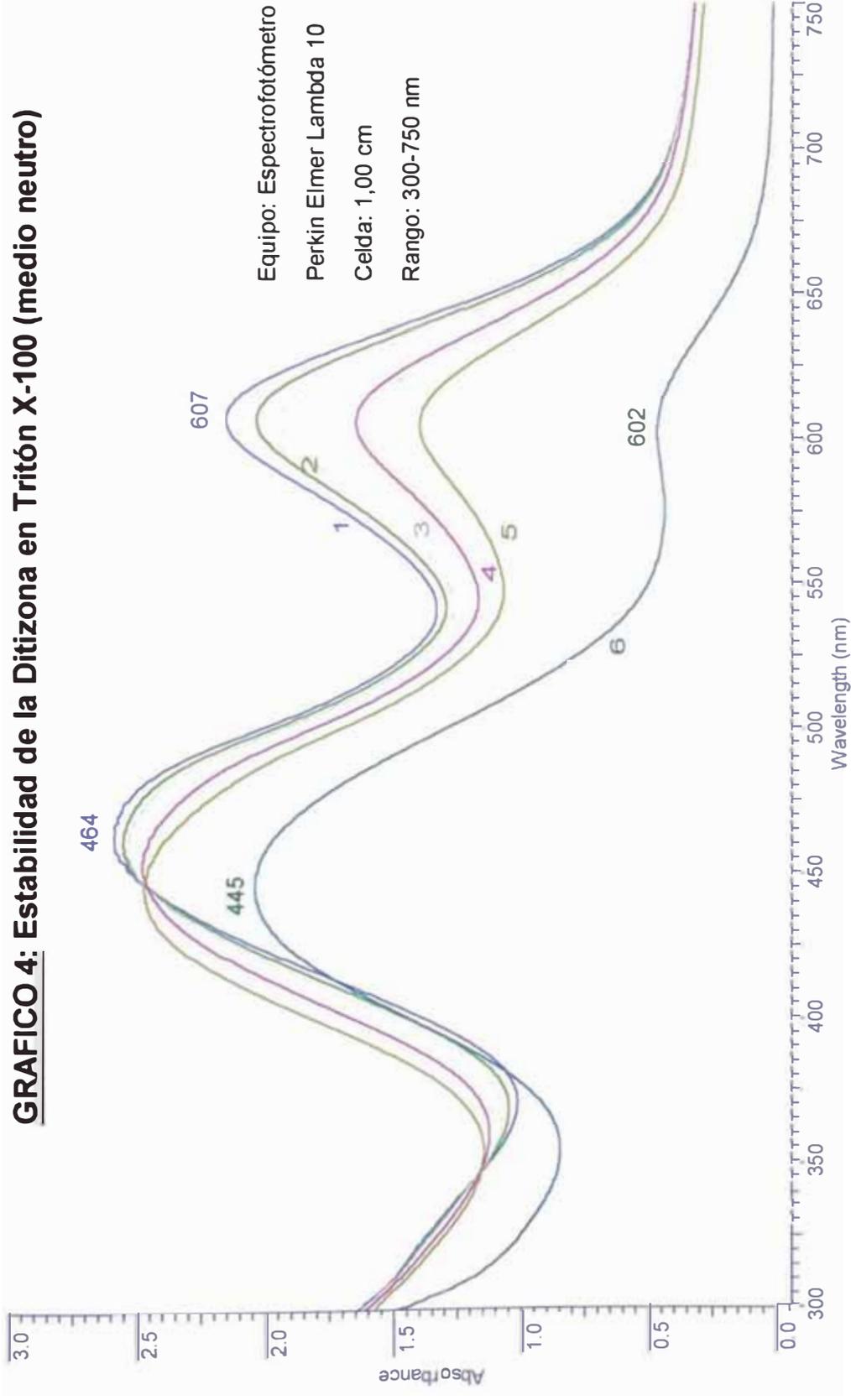


GRAFICO 3: Espectro de la Ditziona en Tritón X-100 (medio neutro)



Espectro de la Ditziona en medio Micelar neutro de Tritón X-100 al 5 %

GRAFICO 4: Estabilidad de la Ditziona en Tritón X-100 (medio neutro)



Espectros de la Ditziona en medio micelar de Tritón X-100 al 5 % en medio neutro a diversos tiempos. 1) 10 min. 2) 25 min. 3) 40 min. 4) 90 minutos 5) 160 min. Y 6) 2 días.

2.2 Solubilización de la Ditizona en medio micelar ácido de Tritón X-100 (Ver Anexo 2.2)

Diagrama del Proceso (Ver Gráficos 5 y 6)

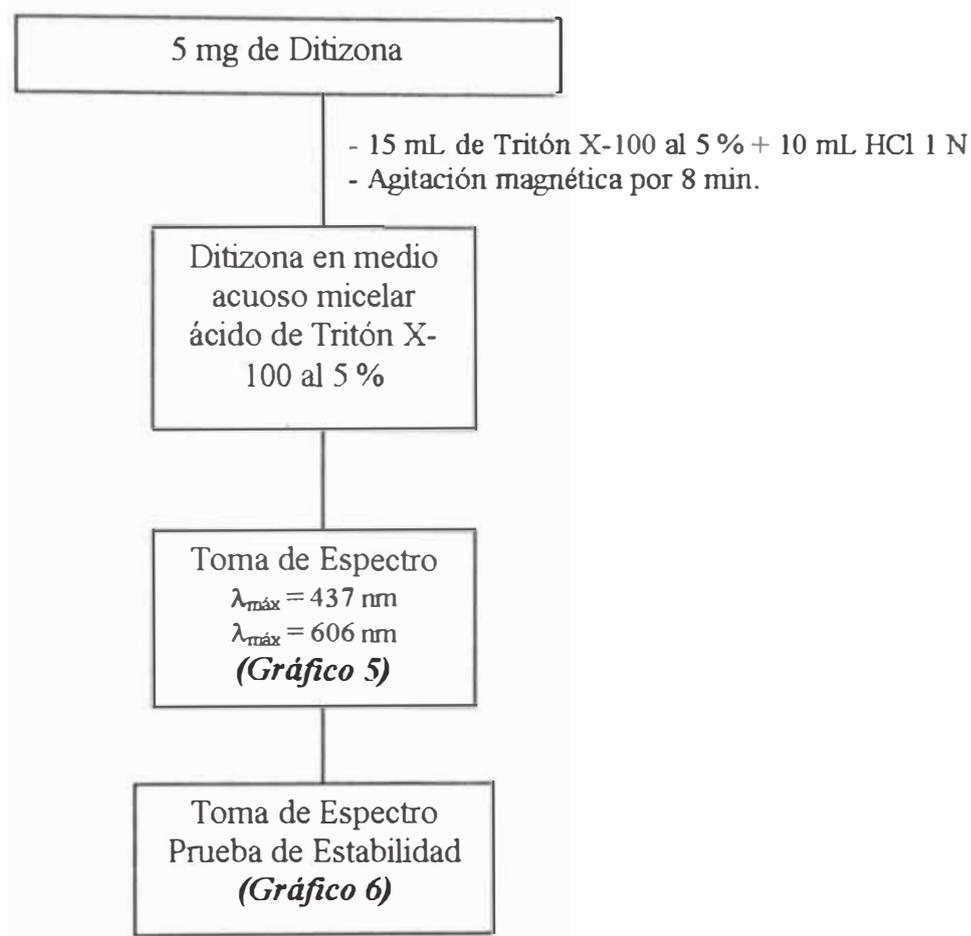
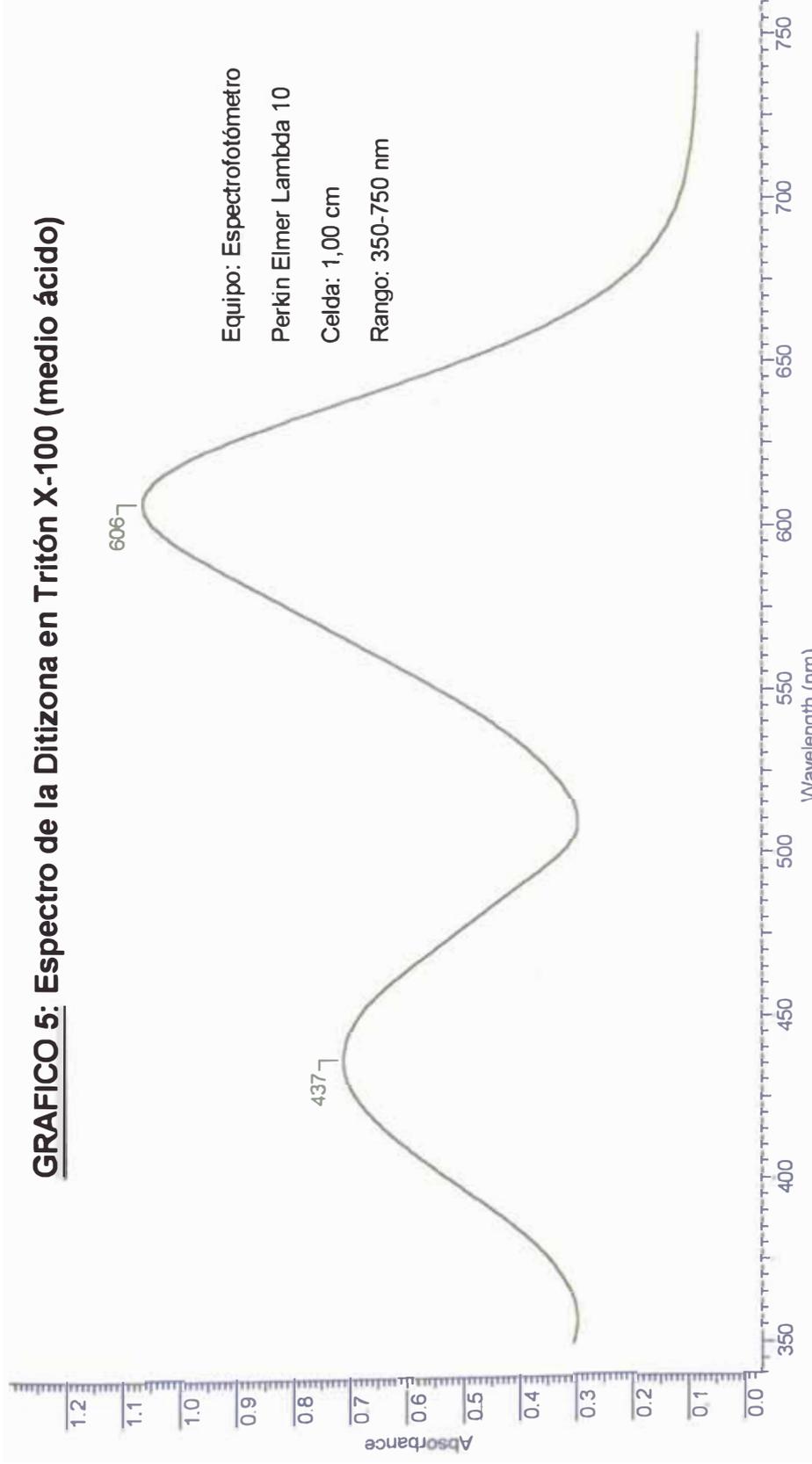
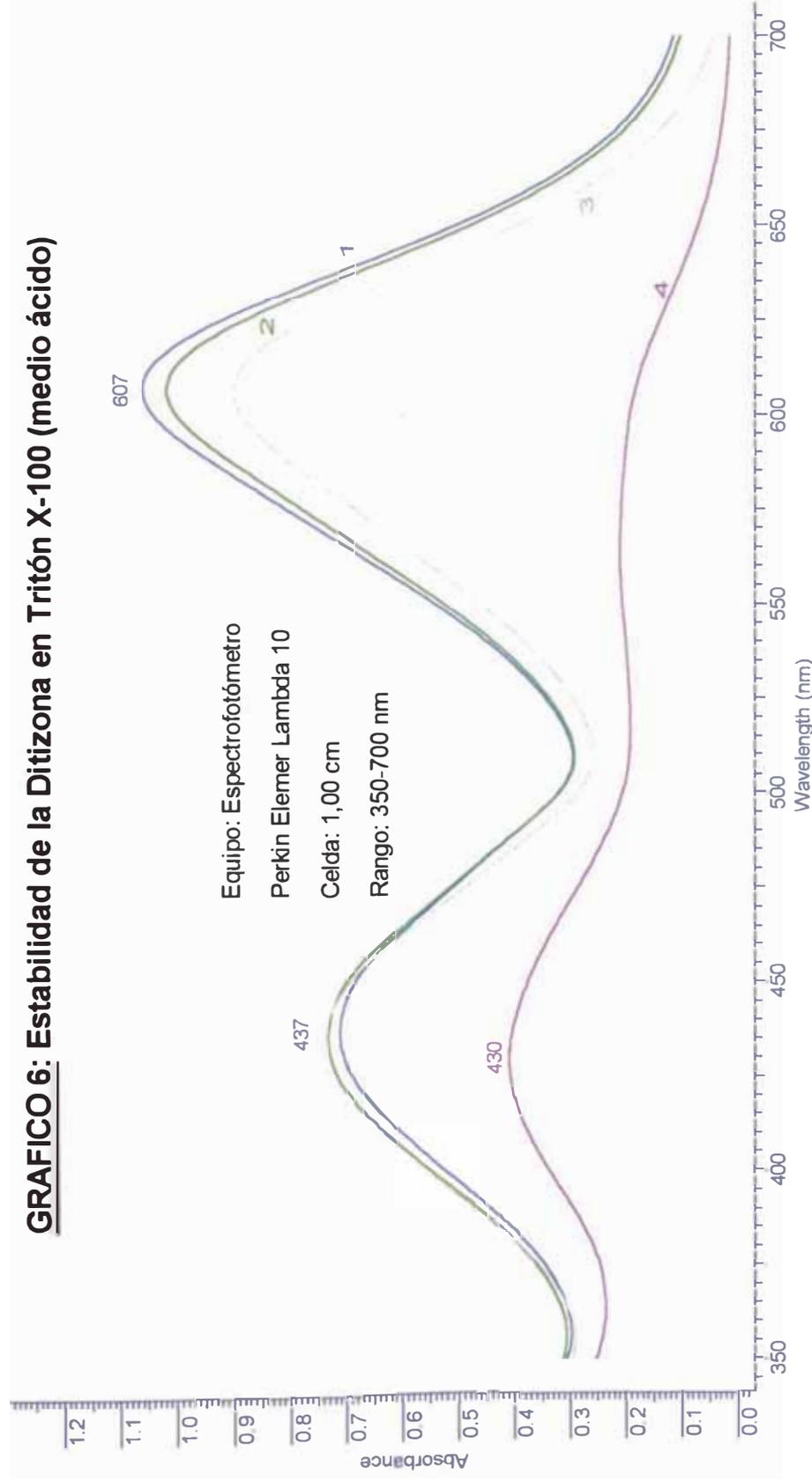


GRAFICO 5: Espectro de la Ditzona en Tritón X-100 (medio ácido)



Espectro de la ditzona en medio micelar de Tritón X-100 al 5 % y de ácido clorhídrico.

GRAFICO 6: Estabilidad de la Ditzona en Tritón X-100 (medio ácido)



Espectro de la Ditzona en medio Micelar de Tritón X-100 al 5 % y de ácido a diversos tiempos. 1) 20 min. 2) 35 min. 3) 110 min. y

4) 2 días.

2.3 *Observaciones*

El *Gráfico 3* presenta el espectro molecular de absorción de la ditizona en medio micelar neutro de Tritón X-100. La solución es de color verde rojiza y el espectro presenta dos picos a 464 y 607 nm y un mínimo a 542 nm. El *Gráfico 4* muestra la variación del espectro molecular de la solución anterior con el tiempo. Se observa que el pico de menor longitud de onda se desplazó de 464 nm a 445 nm en dos días, y su coloración pasa a un amarillo verdoso. A la vez presenta un *punto isobéptico* a 448 nm. El pico a 607 nm va disminuyendo gradualmente manteniéndose el máximo casi invariable.

El *Gráfico 5* corresponde al espectro de absorción de la Ditizona en medio micelar de Tritón X-100 estabilizada en ácido clorhídrico 0,1 N. El espectro presenta 2 picos de absorción a 436 y 606 nm y un valle a 510 nm, difiere con el correspondiente en medio neutro. Además la solución presenta el color verde oscuro característico de las soluciones orgánicas de la ditizona en cloroformo o tetracloruro de carbono. El *Gráfico 6* muestra la variación de los espectros en el tiempo de la solución de ditizona en medio micelar ácido. Observamos que el pico a menor longitud de onda se mantiene casi constante por dos horas y el de mayor longitud de onda disminuye gradualmente. Después de dos días la solución es rojo verduzco y el pico a menor longitud de onda se ha desplazado a 430 nm disminuyendo su intensidad, y el de mayor longitud de onda ha desaparecido prácticamente.

3. *Solubilidad de la Ditizona en medio micelar de Tritón X-100*

3.1 *Solubilidad en medio acuoso de Tritón X-100 (Ver Anexo 3.1)*

Diagrama del proceso

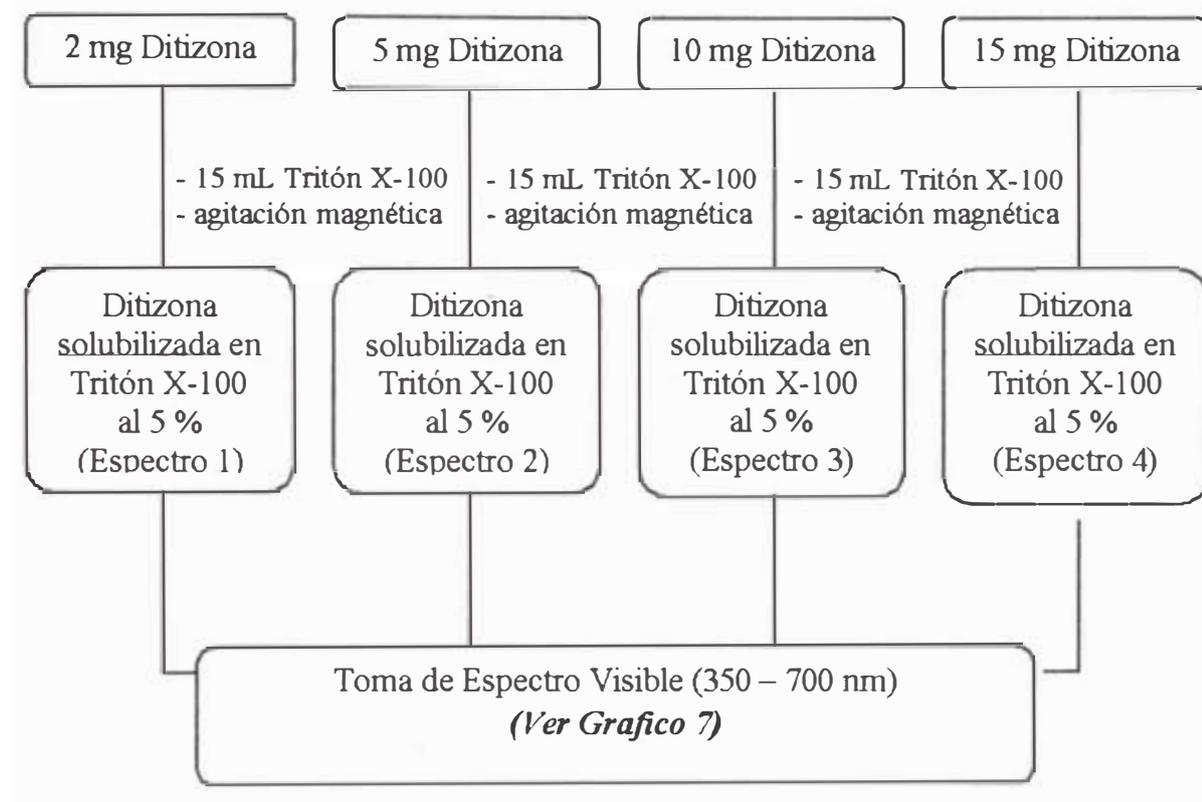
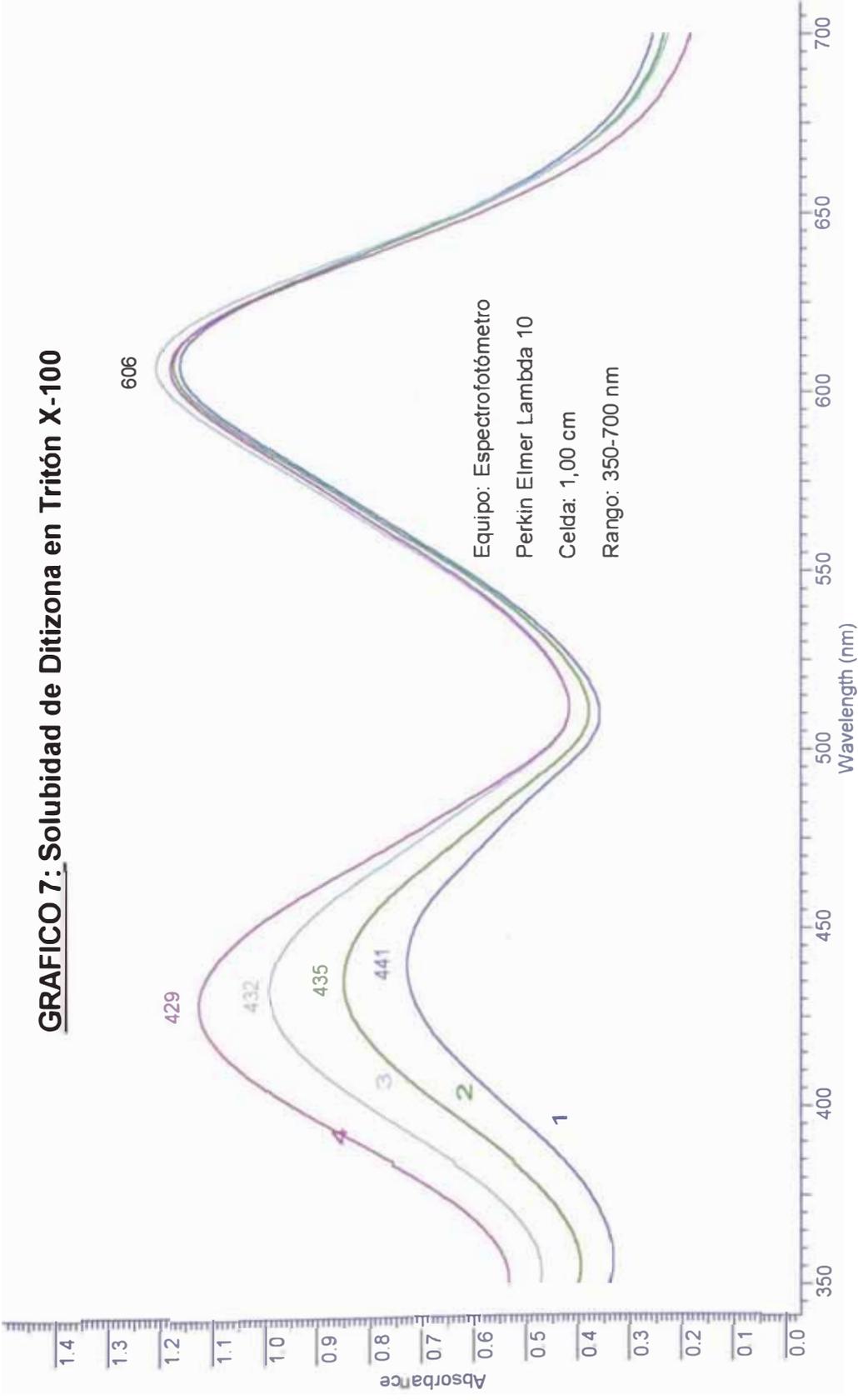


GRAFICO 7: Solubilidad de Ditzizona en Tritón X-100



Espectro de la solubilidad de diferentes cantidades de Ditzizona en medio ácido de Tritón X-100 al 5 %. 1) 1,5 mg Ditzizona , 2) 5 mg Ditzizona , 3) 10 mg Ditzizona y 4) 15 mg Ditzizona , todos en 15 mL de Tritón X-100 al 5%.

3.2 Solubilidad a Diferentes Concentraciones de Tritón X-100 (Ver Anexo 3.2)

Diagrama del proceso

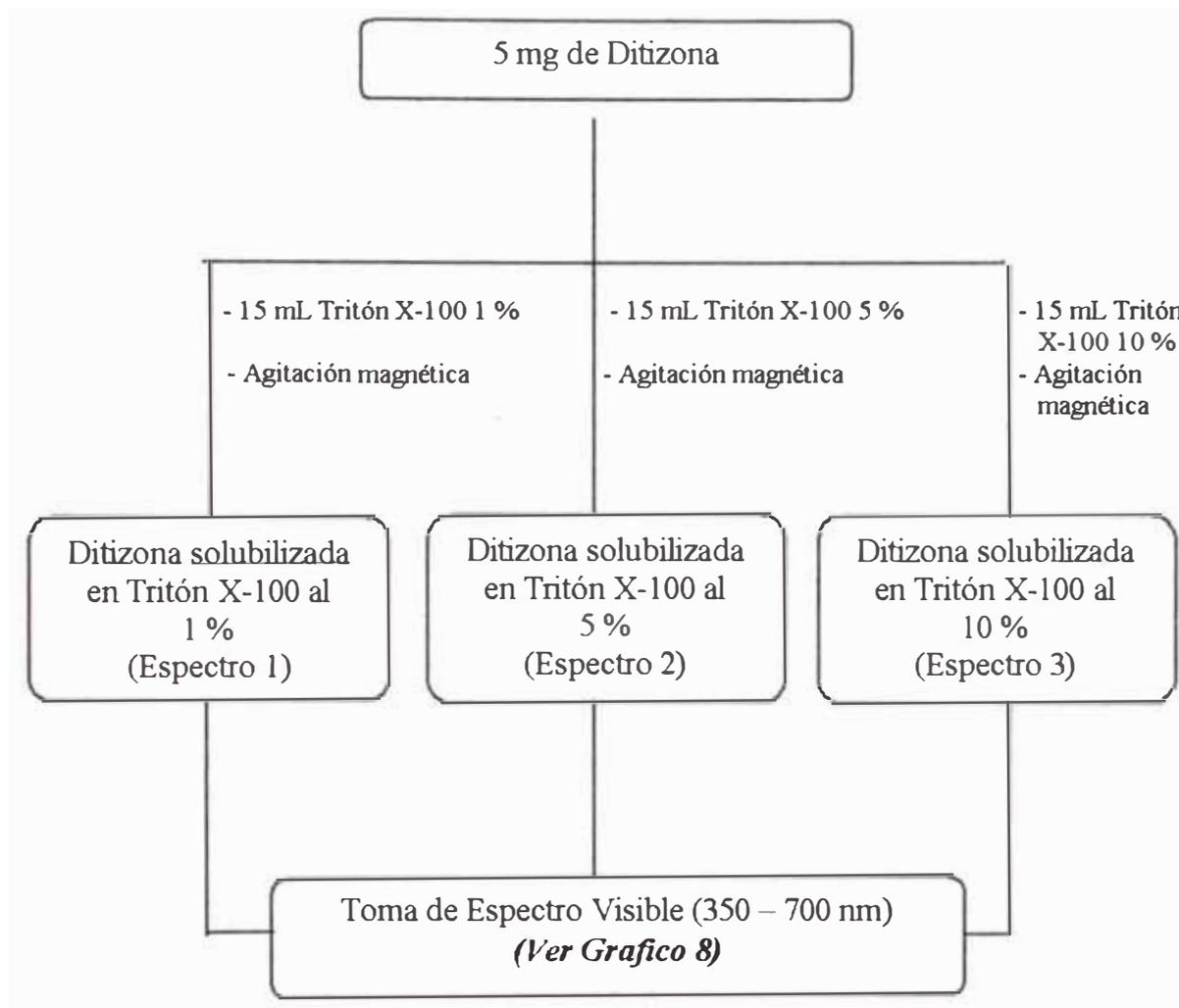
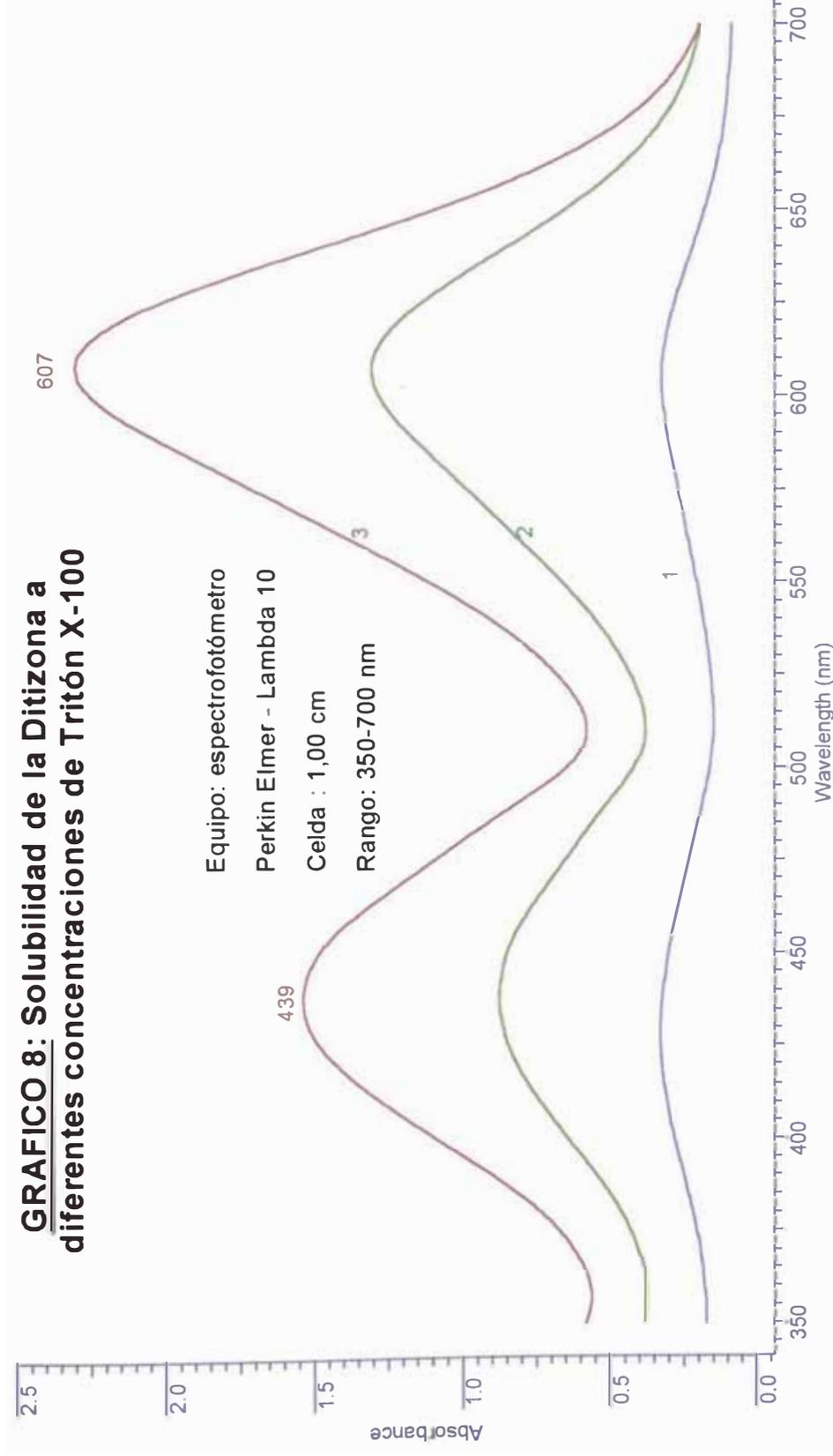


GRAFICO 8: Solubilidad de la Ditizona a diferentes concentraciones de Tritón X-100



Solubilidad de la Ditizona a diferentes concentraciones de solución ácida de Tritón X-100 al 5%. 1) en Tritón X-100 al 1 %, 2) en Tritón X-100 al 5 % y 3) en Tritón X-100 al 10 %.

3.3 *Observaciones*

La Ditizona es prácticamente insoluble en agua ($\sim 2 \times 10^{-7}$ M ó 6×10^{-5} g/L a pH < 7)¹. En cloroformo y tetracloruro de carbono es 23,5 g/L y 0,8 g/L respectivamente. Paradkar y Williams reportan la solubilidad de la Ditizona en Tritón X-100 5 % de 0,025 g/L a pH < 7.

Se tomaron los espectros de diferentes cantidades de Ditizona solubilizada en Tritón X-100. En el *Gráfico 7* observamos que la altura del pico a mayor longitud de onda (forma Tiona) permanece constante aún al disolver mayor cantidad de ditizona, y el de menor longitud de onda aumenta su altura, con desplazamiento hipsocrómico. En todos los casos la ditizona se mantiene con residuos sin disolver en el Tritón X-100, por lo que se dice que la solución es saturada, aunque el exceso de ditizona disuelta pasa a la forma Tiol.

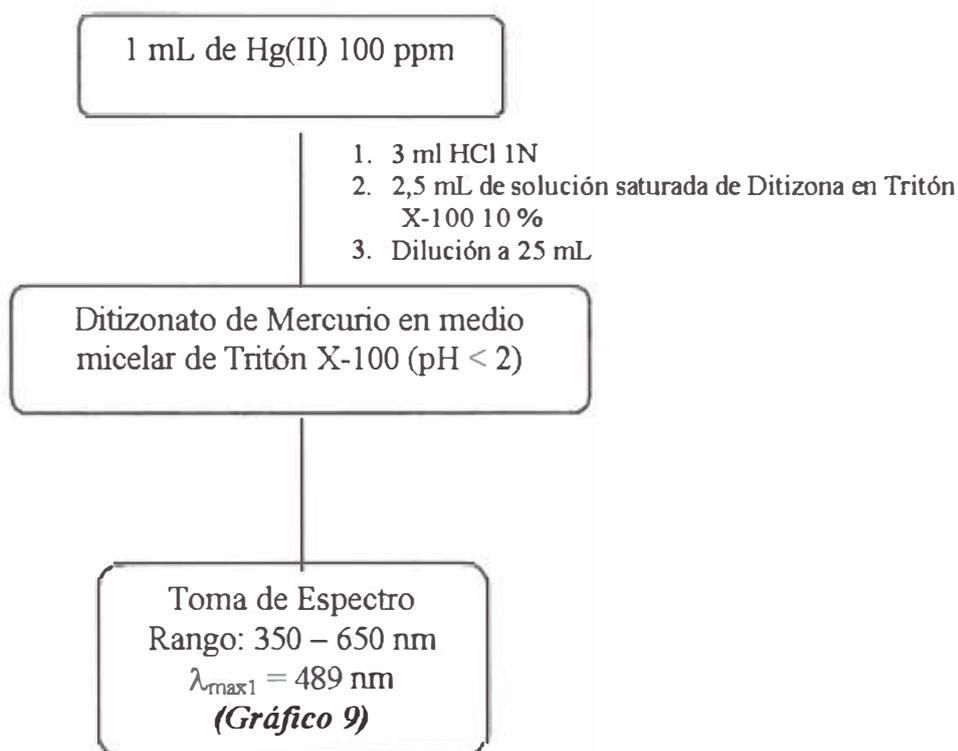
La cantidad de Ditizona que se disuelve en medio micelar de Tritón X-100, es función del número de micelas. Del *Gráfico 8* se comprueba esta propiedad, donde se disolvió 5 mg de ditizona en 15 mL de Tritón a diferentes concentraciones, evidentemente a mayor concentración del Tritón X-100 mayor número de micelas y mayor lugar de solubilización. Se observa también de las absorbancias de los picos de máxima absorción, que el Tritón 10 % disuelve aproximadamente el doble de la ditizona que en Tritón 5 %.

¹ De acuerdo a Ref.

4. *Espectros moleculares de los Ditizonatos de Mercurio, Cadmio y Plomo*

4.1 *Espectro del Ditizonato de Mercurio (Ver Anexo 4.1)*

Diagrama del Proceso



Reacción Involucrada:

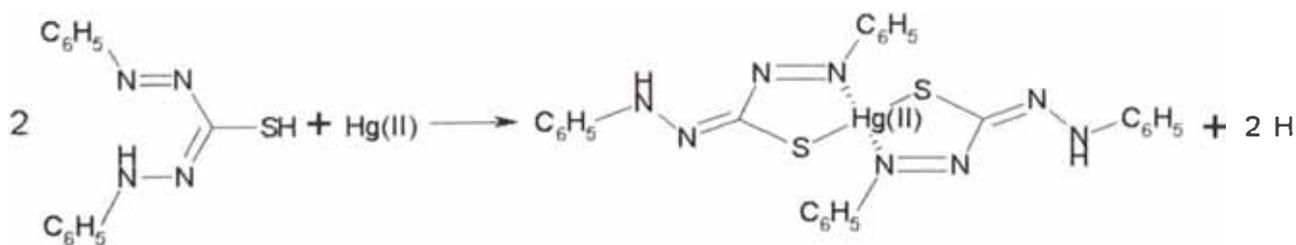
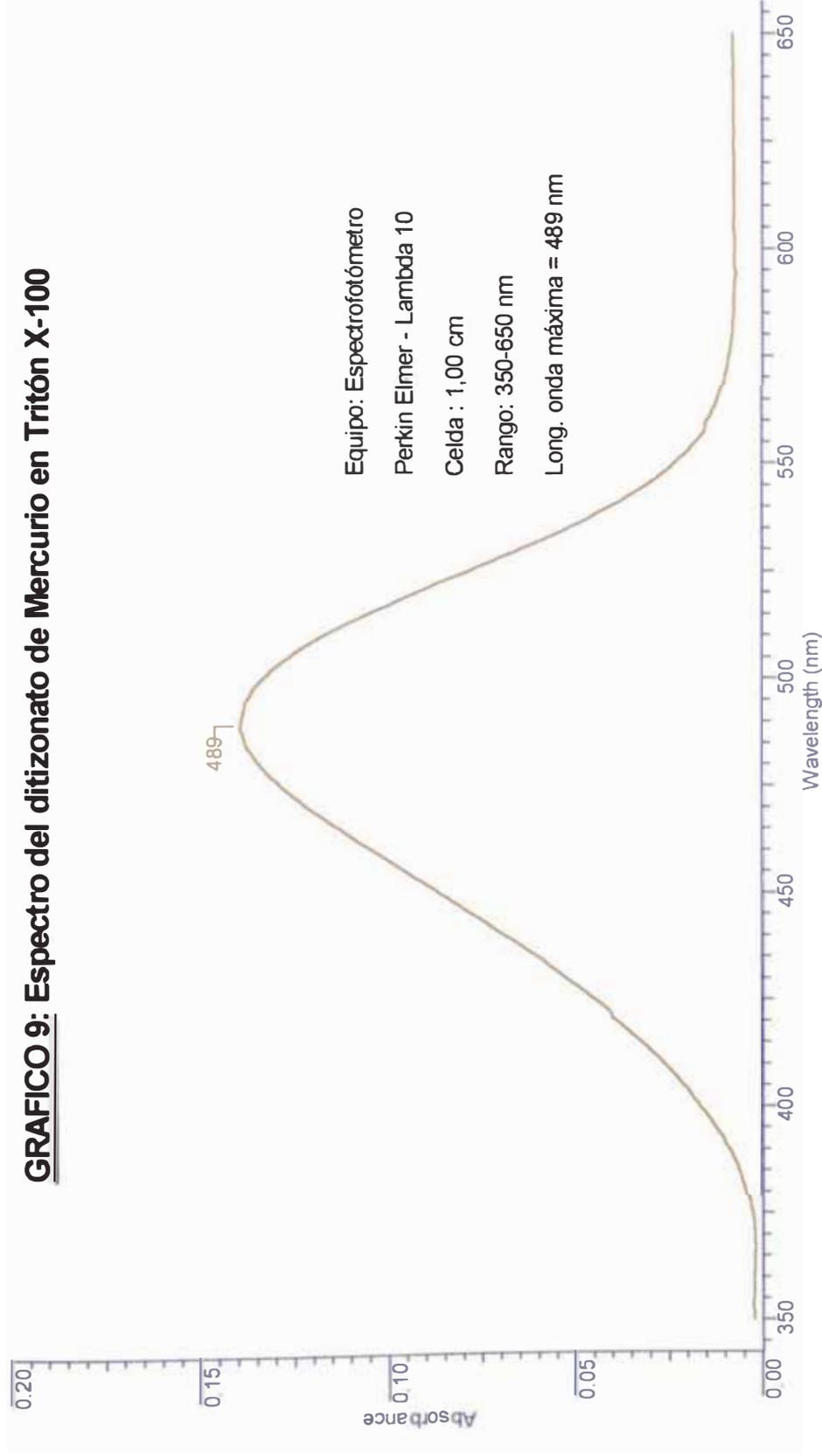


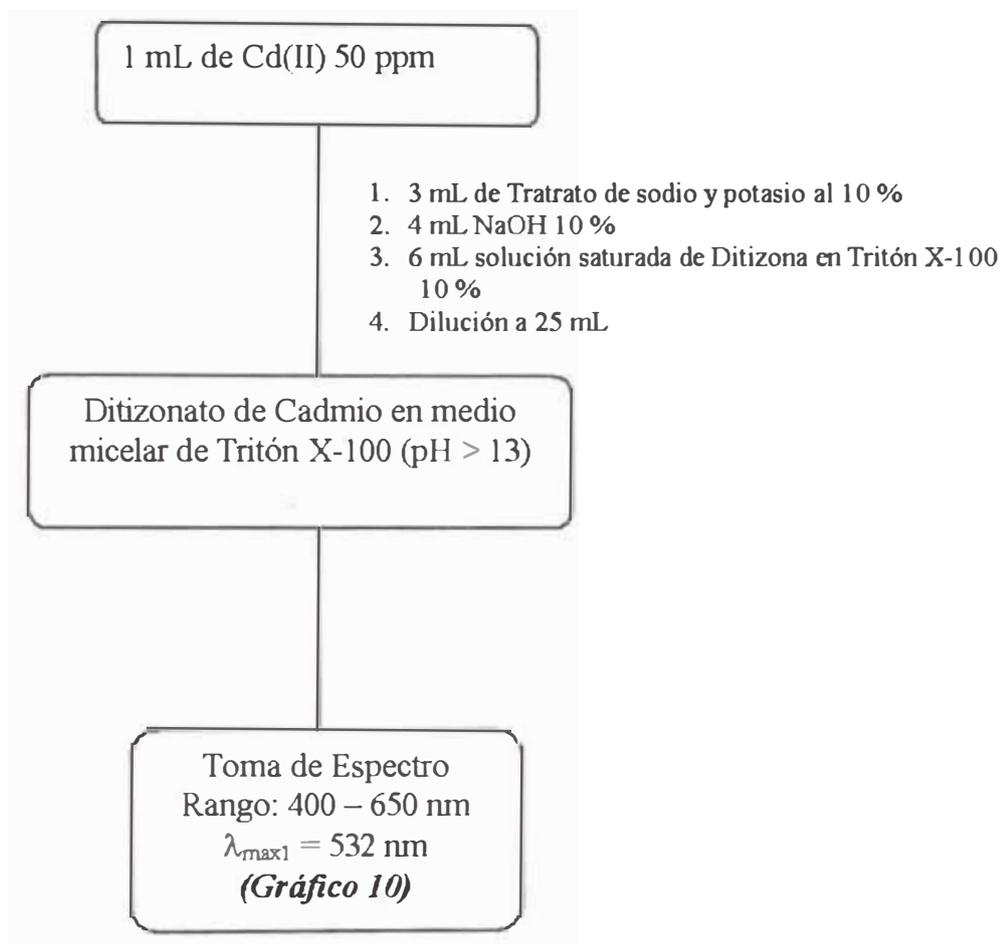
GRAFICO 9: Espectro del ditizonato de Mercurio en Tritón X-100



Espectro del ditizonato de Mercurio en medio ácido micelar de Tritón X-100 al 10 %. El máximo de absorción se encuentra a 489 nm.

4.2 Espectro del Ditizonato de Cadmio (Ver Anexo 4.2)

Diagrama del Proceso



Reacción Involucrada:

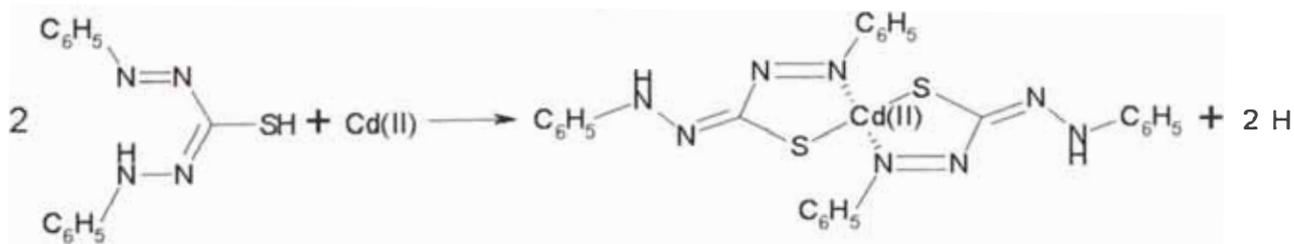
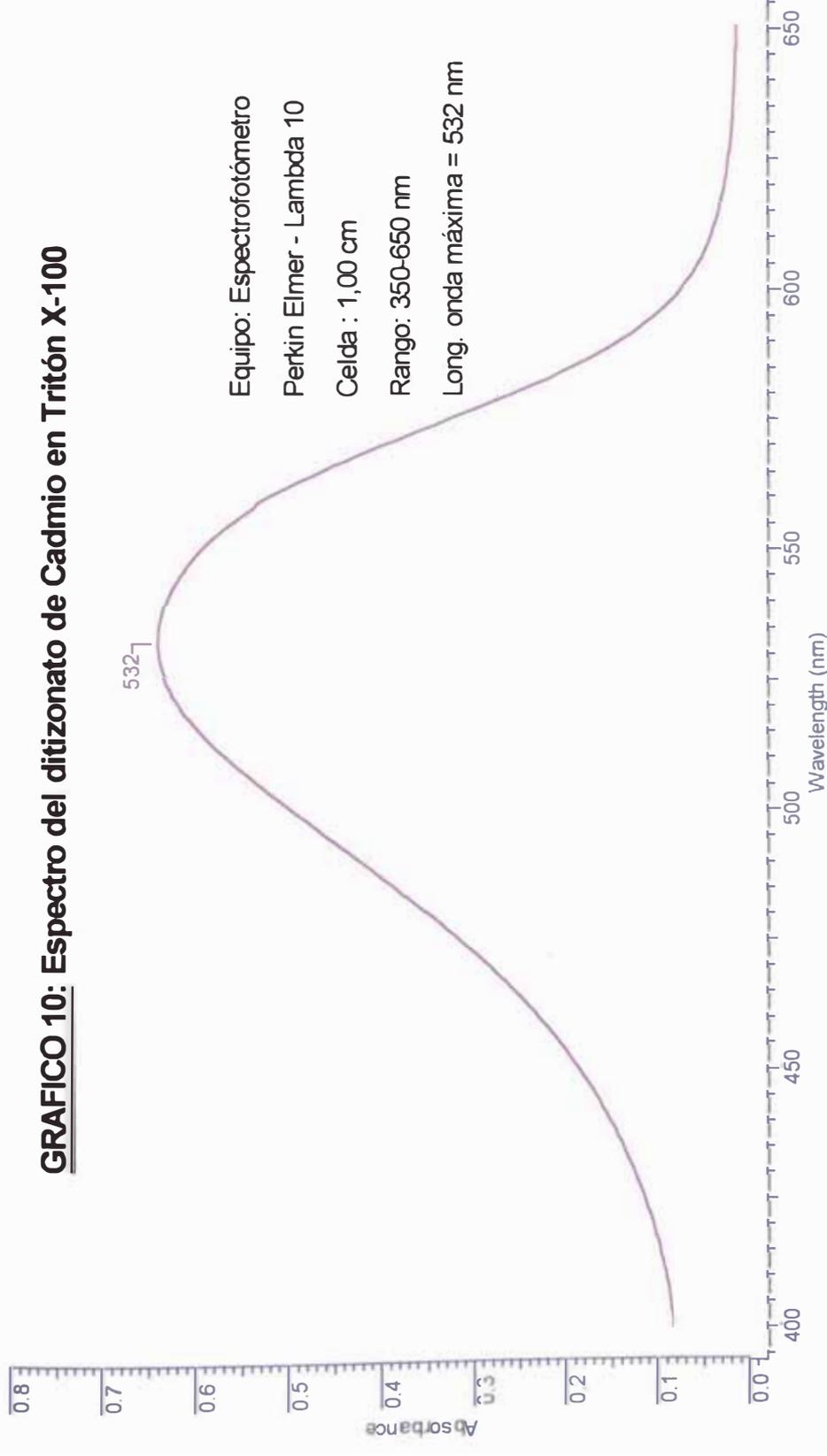


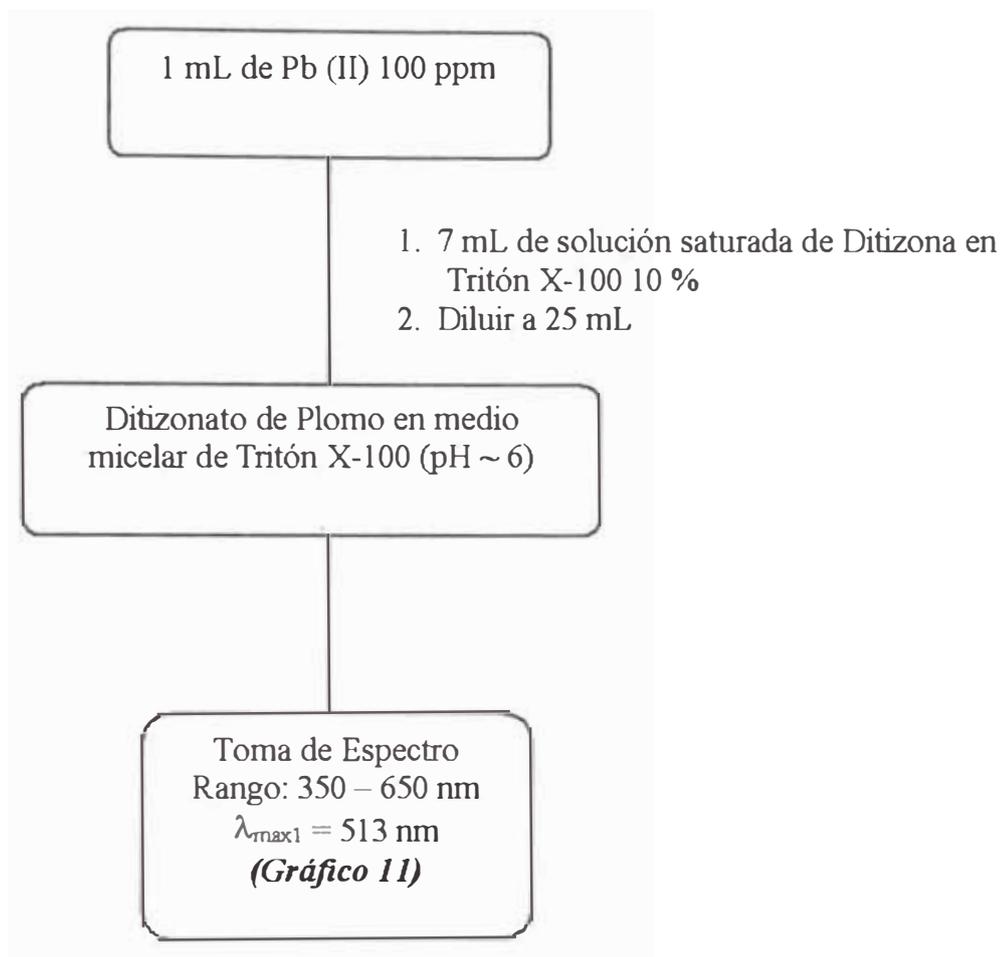
GRAFICO 10: Espectro del ditizonato de Cadmio en Tritón X-100



Espectro del ditizonato de Cadmio en medio fuertemente alcalino micelar de Tritón X-100 al 10 %. El máximo de absorción se encuentra a 532 nm.

4.3 Espectro del Ditizonato de Plomo (Ver Anexo 4.3)

Diagrama del Proceso



Reacción Involucrada:

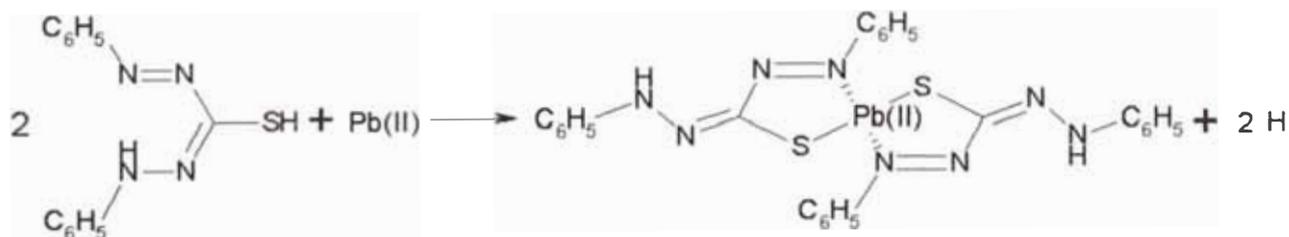
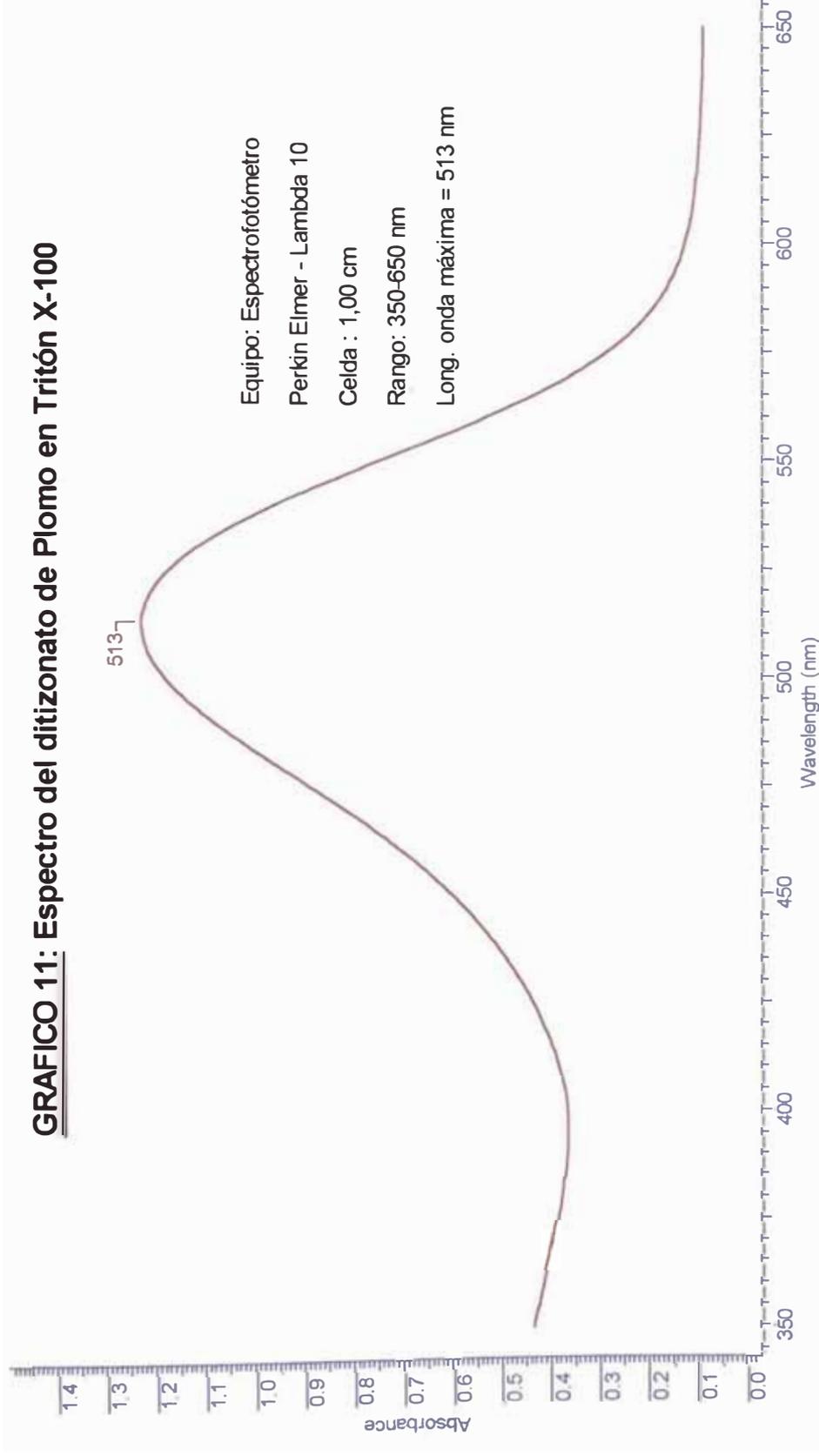


GRAFICO 11: Espectro del ditizonato de Plomo en Tritón X-100



Espectro del ditizonato de Plomo en medio micelar de Tritón X-100 al 10 %. El máximo de absorción se encuentra a 513 nm.

4.4 Observaciones

Los *Gráficos 9, 10 y 11* muestran los espectros de ditizonato de mercurio, cadmio y plomo respectivamente en medio ácido de Tritón X-100 al 10 %. La solución de ditizonato de mercurio es naranja y su espectro presenta un máximo a 493 nm, el de cadmio es de color grosella, con máximo en 532 nm y el de plomo es de rojo con máximo a 518 nm. Un cuadro de comparación de acuerdo a las condiciones de formación de los ditizonatos mencionados en medio micelar y de cloroformo:

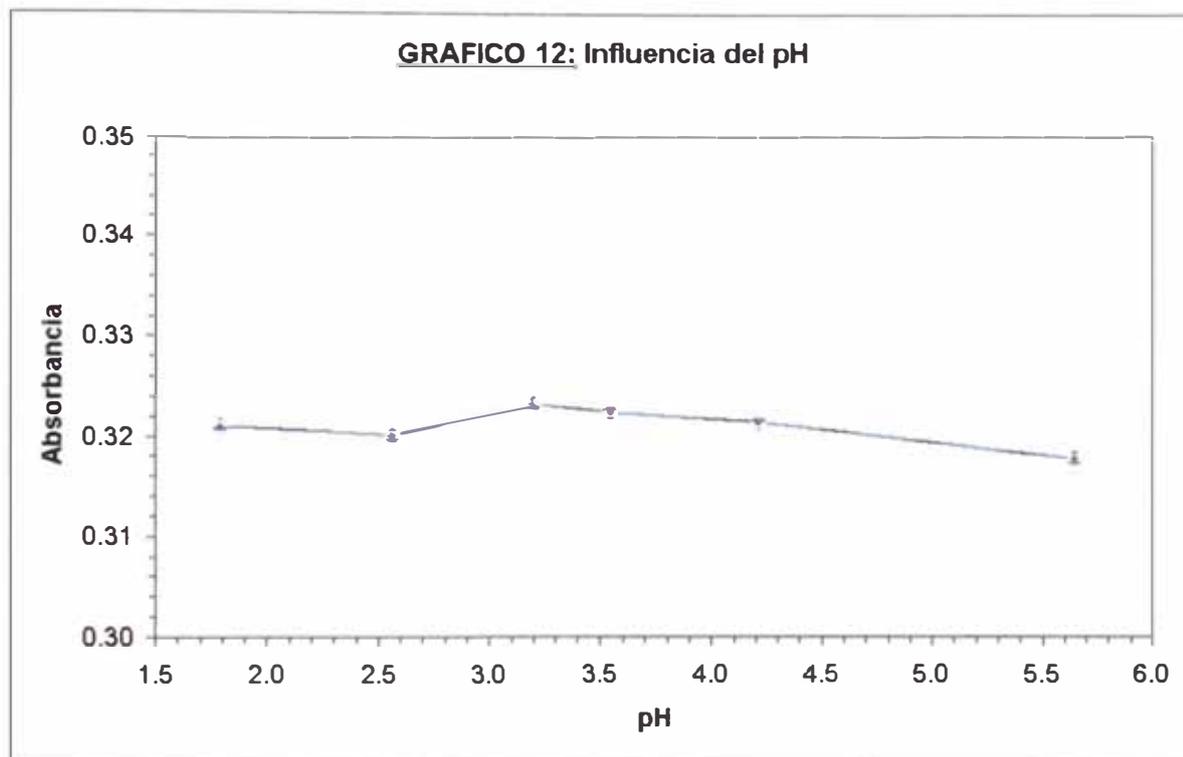
Ión Metálico	pH	$\lambda_{\text{máx}}$ en Tritón X-100 (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ en CHCl₃ (nm)
Hg (II)	< 4	493	486
Pb (II)	6 – 8	512	518
Cd (II)	> 12	532	514

Observamos que para el máximo de los ditizonatos de mercurio y cadmio se produce un desplazamiento hipsocrómico, y en el de plomo ocurre un desplazamiento batocrómico. Los medios se encuentran a pH similares al de extracción en solventes orgánicos para poder compararlos.

5. *Determinación espectrofotométrica de Mercurio, Cadmio y Plomo*

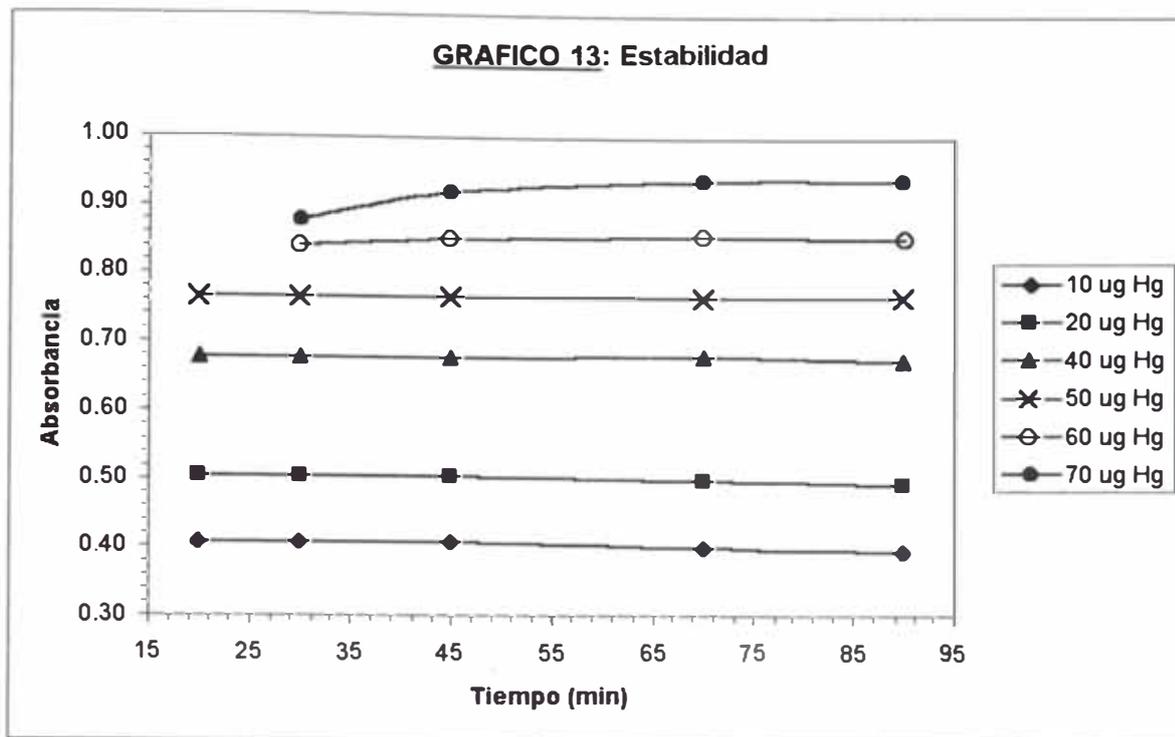
5.1 *Determinación Espectrofotométrica de Mercurio*

5.1.1 *Influencia del pH (Ver Anexo 5.1)*



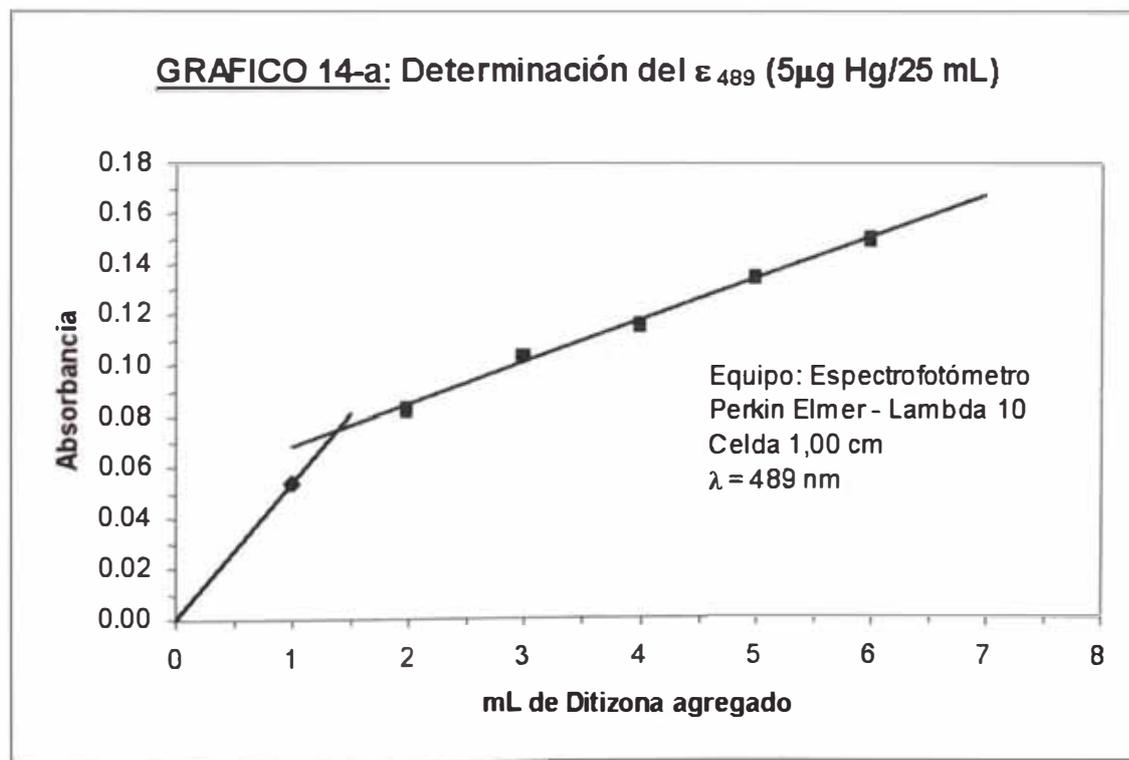
Variación de la absorbancia a 493 nm del ditizonato de mercurio en medio micelar de Tritón X-100 al 10 % con respecto al pH. El complejo es estable hasta pH 5.5

5.1.2 Estabilidad (Ver Anexo 5.2)

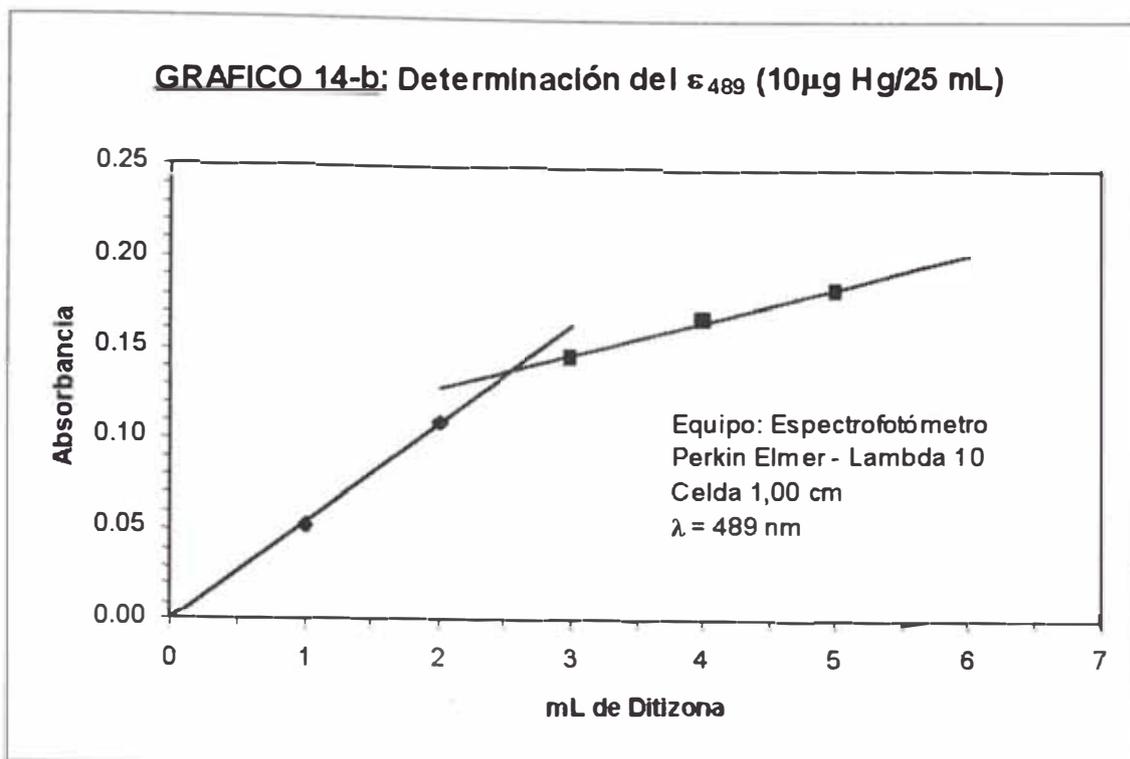


Estabilidad de diferentes cantidades de Ditionato de Mercurio/25 mL en medio ácido micelar de Tritón X-100 al 10 %.

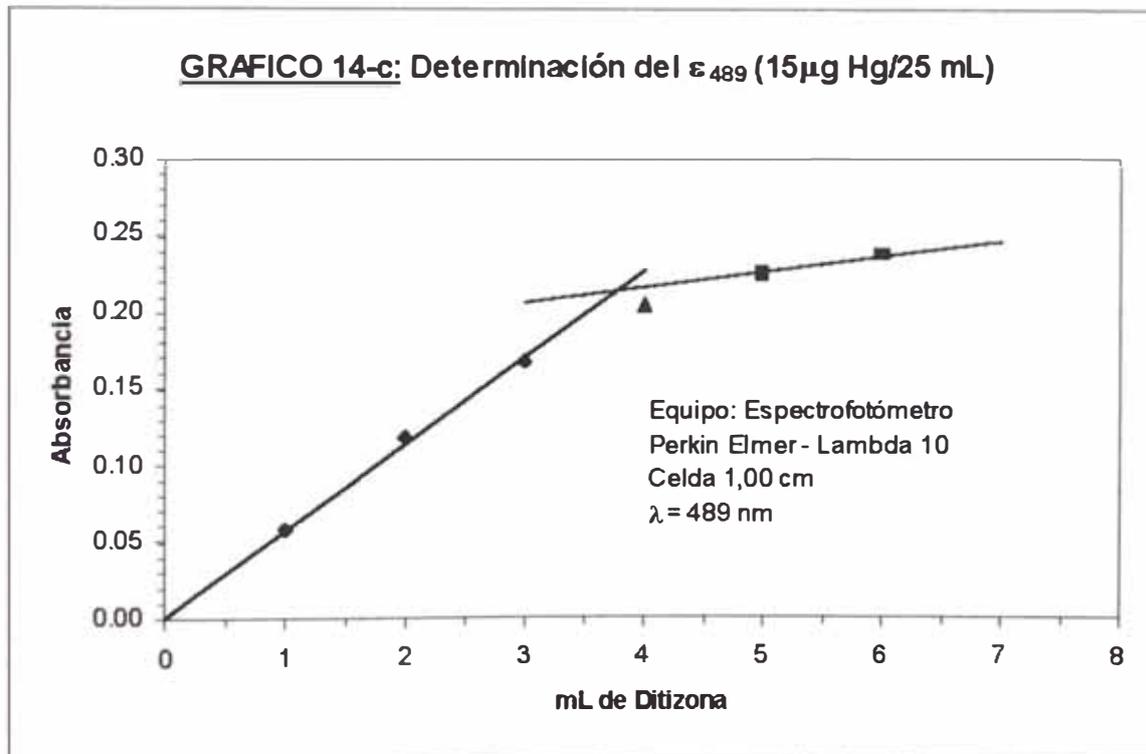
5.1.3 Determinación de la Absortividad Molar (Ver Anexo 5.3)



Determinación del ϵ_{489} para $5\mu\text{g Hg}/25\text{ mL}$ variando la cantidad de ditiona agregado.



Determinación del ϵ_{489} para 10 μ g Hg/25 mL variando la cantidad de ditizona agregado.



Determinación del ϵ_{493} para 15 μ g Hg/25 mL variando la cantidad de ditizona agregado.

Cálculos:

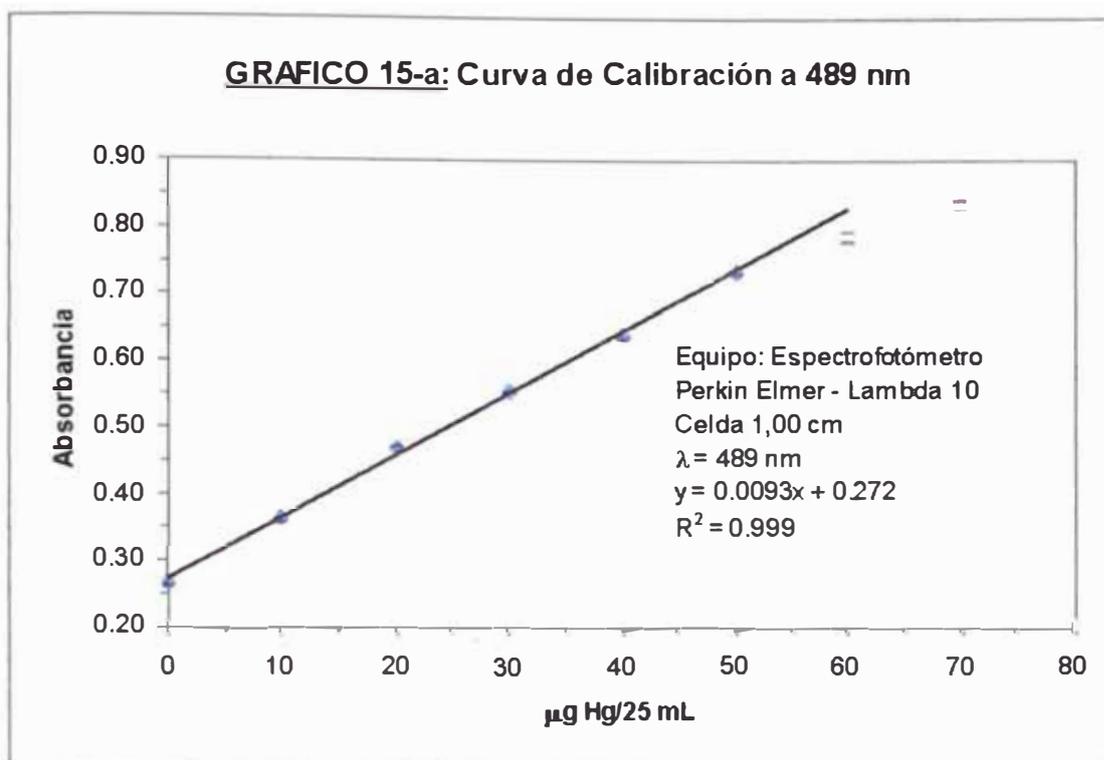
De acuerdo al *Gráfico 14-a*, el punto de intersección de ambas rectas, corresponde a la absorbancia del complejo de Ditizonato de mercurio y cuyo valor es 0,0737. La concentración de HgDz_2 es $9,97 \times 10^{-7}$ M, y el ancho de celda 1 cm, de la ecuación de la Ley de Beer:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

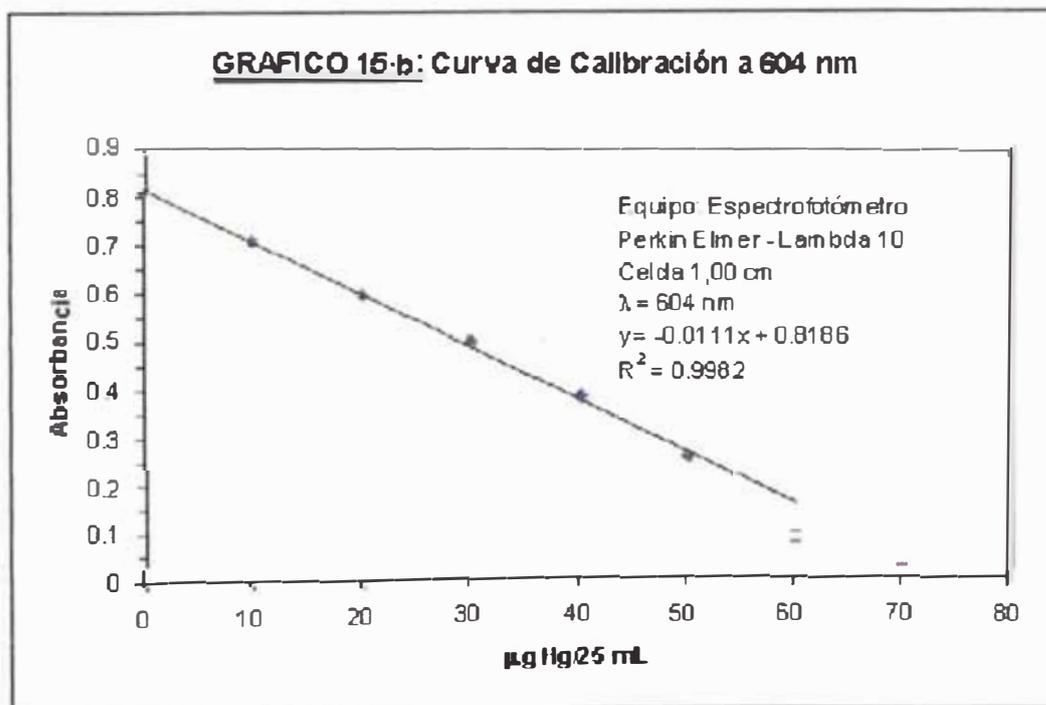
Se obtiene el coeficiente de absortividad molar, $\epsilon = 73\ 950 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

De manera semejante para la otras concentraciones de HgDz_2 , $1,99 \times 10^{-6}$ M y $2,99 \times 10^{-6}$ M de *Gráfico 14-b* y *Gráfico 14-c*, los respectivos absortividades molares son: **72 380** y **73 340 L.mol⁻¹.cm⁻¹**. Promediando los valores de absortividades molares abtenidos es **73 200 L.mol⁻¹.cm⁻¹**.

5.1.4 Curvas de Calibración y Rango Lineal (Ver Anexo 5.4)



Curva de calibración para el análisis de mercurio a 489 nm. Rango lineal 10 a 50 $\mu\text{g Hg}/25 \text{ mL}$



Curva de calibración para el análisis de mercurio a 604 nm. Rango lineal 10 a 50 $\mu\text{g Hg}/25 \text{ mL}$

5.1.5 *Límite de Detección y Desviación Estándar (Ver Anexo 5.5)*

- **Límite de Detección:**

Los límites de detección según las curvas de calibración obtenidas a 493 nm y 604 nm, es 2,28 µg Hg/25 mL y 2,66 µg Hg/25 mL.

- **Desviación estándar:**

Para 35 µg Hg/25 mL, se obtuvo los siguientes valores de Hg utilizando la curva de calibración obtenida a 493 nm anteriormente: 34,94 – 34,68 – 34,54 – 34,74 – 34,74 – 34,34 – 34,48 – 34,48 µg Hg/25 mL. La desviación estándar para estos 8 resultados obtenidos es 0,192 µg Hg/25 mL.

5.2.4 *Límite de Detección y Desviación Estándar*

- **Límite de Detección:**

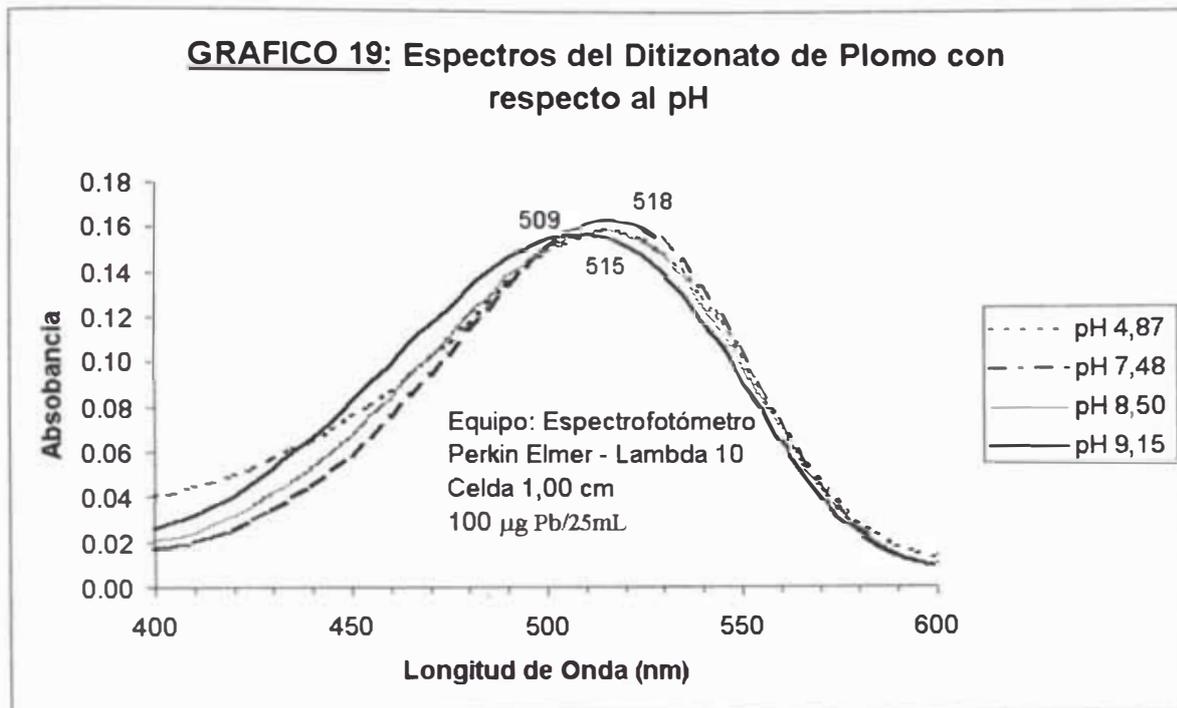
El límite de detección se obtuvo de la curva de calibración obtenida anteriormente. El LDD fue 0.44 $\mu\text{g Cd}/25 \text{ mL}$.

- **Desviación estándar:**

Para una concentración de 8,0 $\mu\text{g Cd}/25 \text{ mL}$, se obtuvieron los siguientes resultados: 8,10 – 8,73 – 8,46 – 8,60 – 8,64 – 8,51 – 8,73 – 8,37. La desviación estándar obtenida es 0,210 $\mu\text{g Cd}/25 \text{ mL}$.

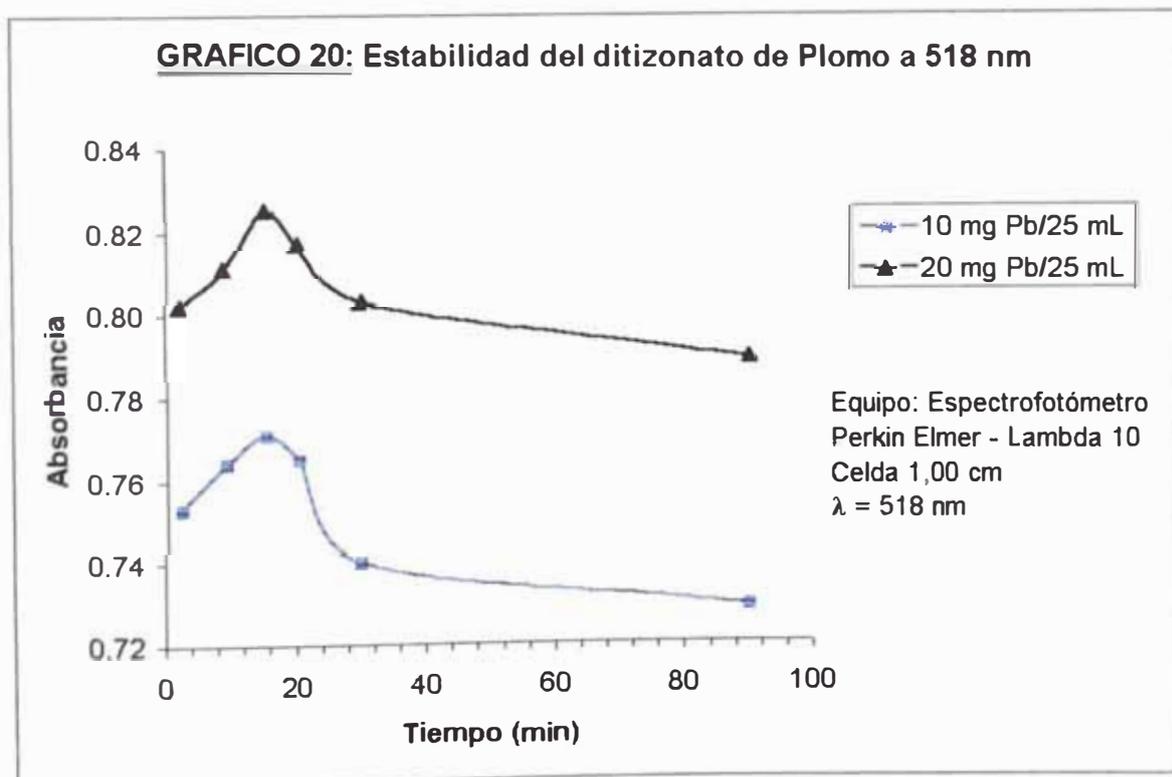
5.3 Determinación Espectrofotométrica de Plomo

5.3.1 Influencia del pH (Ver Anexo 5.9)

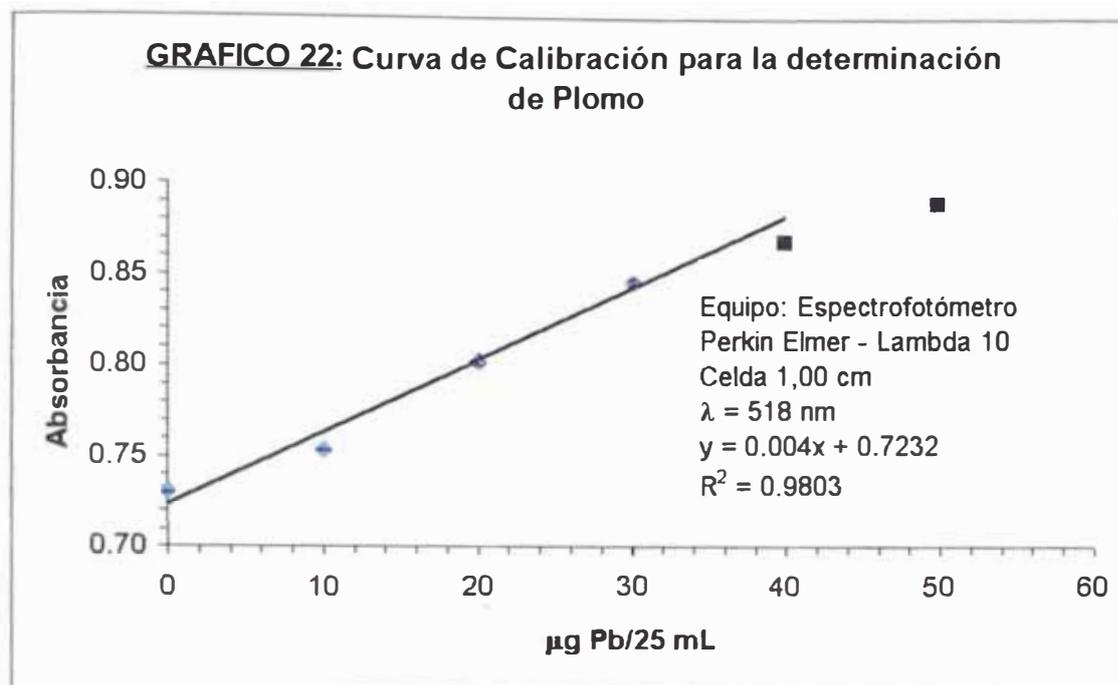


Influencia del pH de 50 µg Pb/25 mL

5.3.2 Estabilidad (Ver Anexo 5.10)



5.3.4 Curva de Calibración y Rango Lineal (Ver Anexo 5.12)



5.3.5 Límite de Detección y Desviación Estándar

- Límite de Detección

El límite de detección se obtuvo de la curva de calibración obtenida anteriormente. El LDD fue $6,7 \mu\text{g Pb}/25 \text{ mL}$.

- Desviación estándar:

Para una concentración de $15,0 \mu\text{g Pb}/25 \text{ mL}$, se obtuvieron los siguientes resultados: $18,4 - 15,7 - 13,0 - 15,7 - 17,8 - 16,6 - 17,2 - 15,7$. La desviación estándar obtenida es $1,67 \mu\text{g Pb}/25 \text{ mL}$.

5.4 Observaciones

Los datos obtenidos se pueden resumir en la siguiente tabla:

	Mercurio	Cadmio	Plomo
λ_{\max}	493	532	518
pH	<2 - 5	> 13	4,8 – 8,5
Estabilidad	Hasta 85'	Hasta 10'	Hasta 10'
ϵ_{\max}	73 220	No se determinó	42 000
Rango Lineal	5 – 50 $\mu\text{g}/25\text{ mL}$	1,25 – 10 $\mu\text{g}/25\text{ mL}$	10 – 30 $\mu\text{g}/25\text{ mL}$
LDD	2,28 $\mu\text{g Hg}/25\text{ mL}$	0,44 $\mu\text{g Cd}/25\text{ mL}$	6,7 $\mu\text{g Pb}/25\text{ mL}$
D. Estándar	0,192 $\mu\text{g Hg}/25\text{ mL}$	0,210 $\mu\text{g Cd}/25\text{ mL}$	1,67 $\mu\text{g Pb}/25\text{ mL}$

De acuerdo al método que se utilizó para determinar el coeficiente de absortividad molar, esta no se pudo determinar para el caso del cadmio, ya que las pendientes de las rectas antes y en exceso de ditizona son similares, por lo que no se podría determinar el quiebre y la absorbancia del ditizonato de cadmio para el cálculo respectivo.

6. *Determinación de Cadmio disuelto en el Río Rímac*

6.1 *Análisis de Cadmio por el Método Propuesto*

6.1.1 *Toma y Tratamiento de Muestra*

Las muestras de agua del río Rímac se recolectó en frascos de polietileno el 28/02/2000 a la altura del Puente Los Ángeles en Chaclacayo. Se agregó inmediatamente 1,5 mL de HNO₃ por litro de muestra y se filtró al vacío con papel de filtro Whatman No 42. y se concentró a 15 mL por evaporación a 95 °C.

6.1.2 *Análisis de la interferencia de Hierro*

Previamente se determinó hierro en la muestra de agua para hacer una compensación por interferencia de hierro. Para una concentración de 2 µg Cd/25 mL se verificó la variación de la absorbancia por el agregado de diferentes cantidades de hierro:

mg Fe agregado	Absorbancia
0	0.341
1	0.334
5	0.317
20	precipitó el Fe

Un análisis de hierro en la muestra (por el método espectrofotométrico de la 1,10 fenantrolina) reportó que la muestra de agua contiene 1,6 mg Fe/mL, por lo que en el análisis de Cadmio en la muestra se agrega 0,3 mg Fe. De los datos obtenidos esto no provoca una respuesta significativamente diferente.

6.1.3 *Curva de calibración y análisis de la muestra*

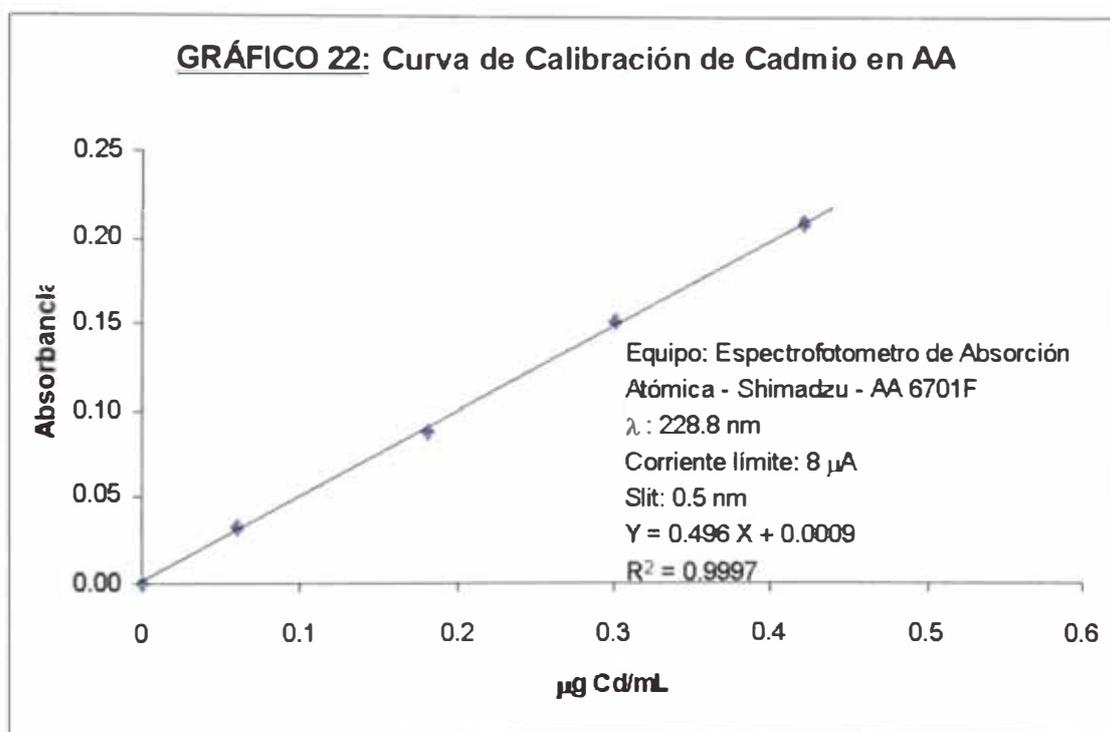
Se tomaron 6 muestras de 3 mL de la muestra concentrada de 6.1.1 y a cada uno se hace el tratamiento según *Anexo 5.8*. Las absorbancias obtenidas fueron 0,293; 0,292; 0,296; 0,292; 0,294 y 0,296 y de acuerdo a la curva de calibración y diluciones se obtuvo 7,4; 7,0; 8,0; 7,2; 7,6 y 8,0 µg Cd/L, el cual corresponde a una media de **7,5 µg Cd/L** y desviación estándar de 0,401 µg Cd/L.

6.2 *Análisis de Cadmio por Absorción Atómica*

6.2.1 *Toma y Tratamiento de Muestra*

La muestra de agua del río Rímac se recolectó igualmente en frascos de polietileno el 28/02/2000 a la altura del Puente Los Ángeles en Chaclacayo. Se agregó inmediatamente 1,5 mL de HNO₃ por litro de muestra y se filtró al vacío con papel de filtro Whatman No 42, se concentró a aproximadamente 15 mL por evaporación cerca al punto de ebullición y se diluyó a 25 mL.

6.2.2 *Curva de Calibración y Análisis de la Muestra (Ver Anexo 6.1)*



Los 25 mL de la muestra concentrada se leyeron en el equipo de Absorción Atómica Shimadzu – AA6701F y se obtuvieron 6 lecturas de 0,142; 0,143; 0,141; 0,142; 0,144 y 0,142. De acuerdo a la curva de calibración y por el factor de dilución, se obtuvo 7,1; 7,2; 7,1; 7,1; 7,2 y 7,1 μ g Cd/L respectivamente. La media de estos resultados es **7,1 μ g Cd/L** y desviación estándar de 0,052 μ g Cd/L.

6.3 *Comparación estadística de los dos métodos*

6.3.1 *Comparación de las medias de los dos métodos*

Las dos desviaciones estándar para el análisis de cadmio en el río Rímac obtenidas por el método propuesto y el de absorción atómica, $s_1 = 0,401 \mu\text{g Cd/L}$ y $s_2 = 0,052 \mu\text{g Cd/25 mL}$ no podemos compararlos utilizando las consideraciones del Anexo 6.3.

6.3.2 *Precisión del método propuesto (Ver Anexo 6.2)*

Utilizando la prueba F para comparar las varianzas de los dos métodos, tenemos:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

F está dado por:

$$F = \frac{0,401^2}{0,052^2} = 63$$

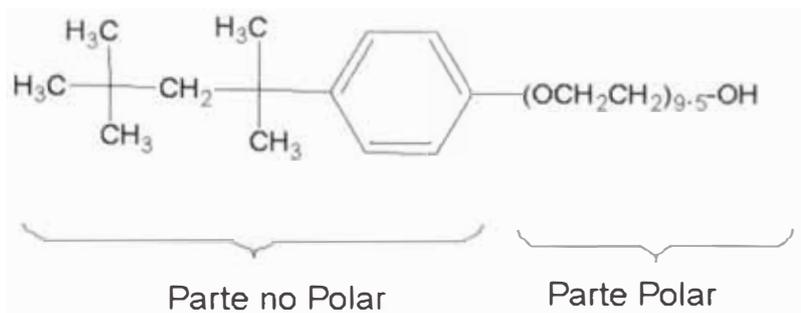
En la Tabla A.2¹ el valor crítico de F es 5,050 ($P = 0,05$). Como el valor calculado de F (63) excede, la varianza del método propuesto es significativamente mayor que la del método de absorción atómica a un nivel de confianza de 95 %, es decir el método de absorción atómica es más preciso.

¹ Ver tablas de Estadística para Química Analítica, J. C. Miller y J. N. Miller, Addison-Wesley Iberoamericana, 1993, pag. 193

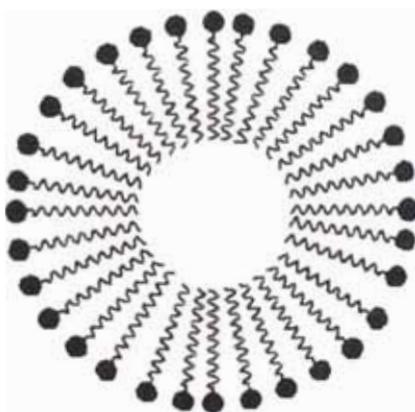
III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1. Sistema micelar de Tritón X-100

El Tritón X-100 (polioxietileno del tert-octilfenol) es un surfactante no-iónico del tipo polioxetilado, cuya estructura es:

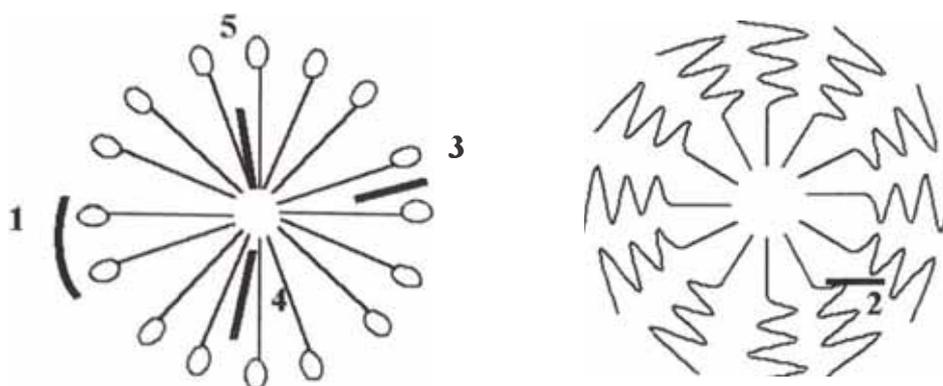


y en solución acuosa, cuando su concentración excede un determinado valor denominada concentración micelar crítica (CMC) ocurre la agrupación de las moléculas del surfactante (monómeros), para formar micelas normales:



(La CMC del Tritón X-100 en solución acuosa es 0,240 mM (o 0,015 %) ⁷⁰⁾)

La ditiona en este medio micelar formado, puede solubilizarse en diferentes lugares de la micela. Según Rosen ⁷¹⁾ los lugares de posible solubilización de una sustancia en una micela normal son:

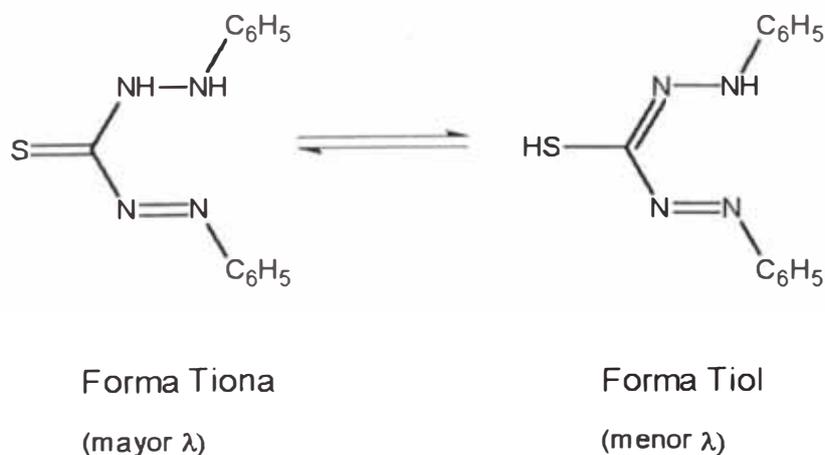


Entonces el lugar de solubilización (2) que se encuentra entre las cabezas hidrofílicas del surfactante no-iónico sería el lugar de solubilización de la ditizona, y como veremos más adelante es comprobado por los resultados de los espectros visibles de la ditizona solubilizada en Tritón X-100

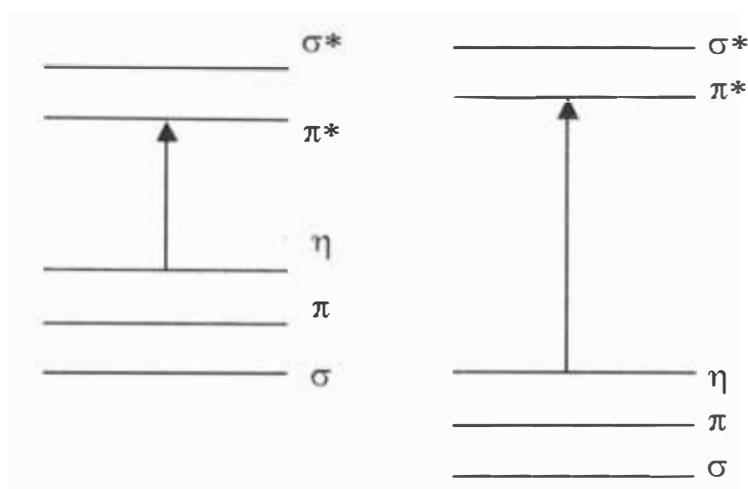
Del *Gráfico 1* se observa que el espectro del Tritón X-100 presenta tres picos a concentraciones menores de 0,01 %. De acuerdo a su longitud de onda máxima y sus absorptividades molares de cada máximo, el pico a 195 nm corresponde a una transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ($\epsilon = 15\ 200$), 225 nm a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\epsilon = 6\ 520$), y a 276 nm a una transición $\eta \rightarrow \pi^*$ ($\epsilon = 1\ 740$). Los mismos picos se observan en medio de ácido clorhídrico.

2. Espectro de la ditizona en medio micelar

Según Sandell⁷² la ditizona se presenta en equilibrio tautomérico:



Estas dos formas corresponderían a los picos del *Gráfico 3* y *Gráfico 5* en medio neutro y ácido respectivamente. Se adjudica la absorción del $\lambda_{\text{máx}}$ mayor a la Tiona, debido a que la energía de transiciónⁱ $\eta \rightarrow \pi^*$ que se produce con el átomo de S es menor (mayor $\lambda_{\text{máx}}$) con respecto a la energía de transición $\eta \rightarrow \pi^*$ asociado al N de la forma Tiol, que es mayor (menor $\lambda_{\text{máx}}$), a consecuencia de que el N es mas electronegativo que el S, produciendo una mayor separación de los orbitales de enlace



Forma Tiona (mayor $\lambda_{\text{máx}}$)

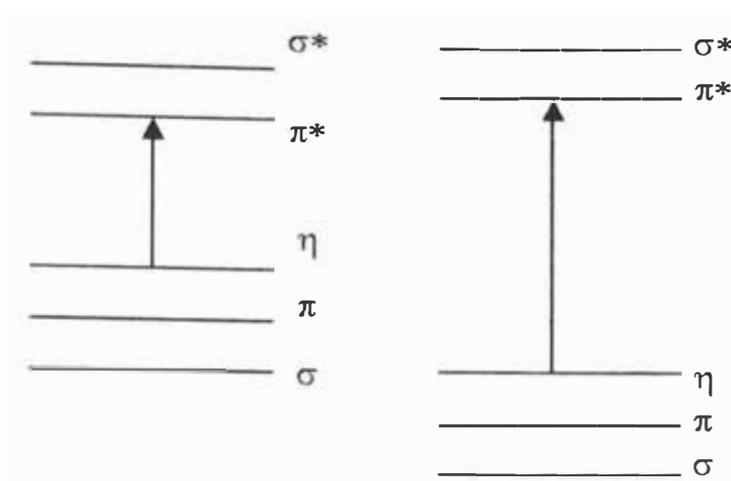
Forma Tiol (menor $\lambda_{\text{máx}}$)

Las dos formas de la ditizona en Tritón X-100 en diferentes medios se puede explicar:

a. Posición del $\lambda_{\text{máx}}$:

La forma Tiol mantiene su posición en los espectros de ambos medios. La forma Tiona en medio neutro (*Gráfico 3*) tiene un máximo a 464 nm pero en medio ácido (*Gráfico 5*) se produce un desplazamiento hipsocrómico a 437 nm, debido posiblemente a que el N de la ditizona se protona, originando que los orbitales del par de electrones no enlazantes se separe con los π^* , ocasionando que la energía de transición $\eta \rightarrow \pi^*$ sea mayor disminuyendo el $\lambda_{\text{máx}}$.

ⁱ Ver pág. 6

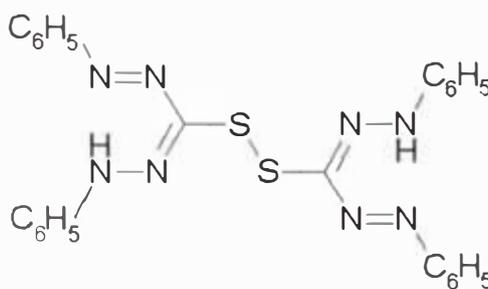


Forma Tiona en medio neutro Forma Tiona en medio ácido

b. Intensidades de absorción:

Del **Gráfico 3** se puede explicar las intensidades de altura si se considera que en la forma Tiol el S-H forma puentes de hidrógeno con los -OH terminales del Tritón X-100 en la micela, favoreciendo el desplazamiento del equilibrio a la formación de la forma Tiol (por eso mayor concentración relativa). Del **Gráfico 5** al agregar HCl a la ditizona solubilizada en Tritón X-100, se protona el -OH terminal del Tritón X-100 (en el interior de la micela no ingresa agua, posiblemente el HCl tampoco, por lo que los O internos de la parte etoxilada no son protonados) desfavoreciendo la formación de la forma Tiol y aumentando la concentración relativa de la forma Tiona.

Los espectros Visibles del **Gráfico 4** y **6** muestran que la ditizona es más estable en medio de HCl, en ambos se observa que la ditizona se oxida por efectos de la luz o del medio ambiente. El espectro visible del **Gráfico 4** de la ditizona en Tritón X-100 en medio neutro, presenta punto isobéstico que significa interconversión a la forma oxidada. Según Irwing y Kiwan⁷³, un producto de la oxidación de la Ditizona, es el disulfuro:



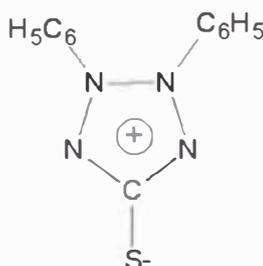
Bis-1,5-difenilformazán-3-il-disulfuro

que presenta una fuerte banda de absorción en el visible:

415 nm en CCl_4

420 nm en CHCl_3

Otro producto de oxidación es el compuesto meso-iónico⁷⁴



2,3-Difenil-2,3-dihidotetrazolio-5-tiolato

que presenta en cloroformo máximos a 467 y 266 nm y un valle a 360 nm. Estos mismos productos de oxidación pueden ser formados en medio micelar.

Si consideramos la oxidación de la forma Tiona observamos que disminuye el λ_{max} debido a que se produce la oxidación sobre el enlace $\text{S} = \text{C}$ (produciendo el disulfuro), donde el enlace $\text{S} = \text{C}$ se apertura en forma irreversible.

Los espectros Visibles del *Gráfico 7*, muestra la solubilización de cantidades variables de ditizona en Tritón X-100 al 5 %. Los resultados señalan que la forma Tiona se satura, y solo la forma Tiol aumenta su concentración al aumentar

su intensidad de absorción. Este efecto se puede explicar considerando la ditizona sólida como la estructura de la forma Tiona. Existe un equilibrio de la ditizona sin disolver con la ditizona disuelta (en la forma Tiona):



Este equilibrio se mantiene y cualquier exceso de ditizona pasa a la forma Tiol, quizás en el interior de la parte etoxilada, aumentando su energía de estabilización y disminuyendo su longitud de onda máxima.

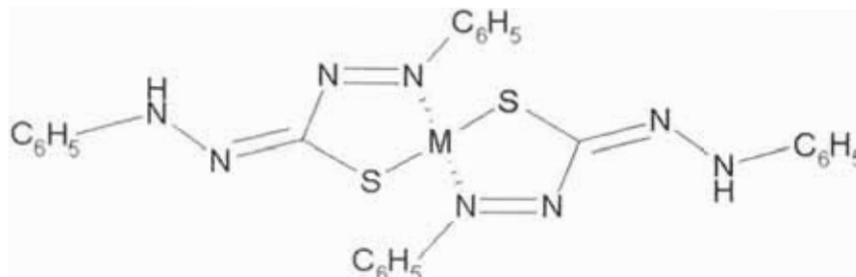
Del *Gráfico 8* deducimos que al aumentar la concentración del Tritón X-100 aumenta el número de micelas, por lo que la cantidad de ditizona disuelta aumenta. Además, en Tritón X-100 al 1 % los dos picos son de la misma altura, y al aumentar la concentración de Tritón X-100 aumenta la intensidad relativa de la forma Tiona. Esto puede explicarse considerando que a bajas concentraciones son pocas las moléculas de Tritón X-100 en las micelas, por lo que el grupo -OH de la parte polar queda más expuesta a la parte externa y favorece la formación de la forma Tiol. Al aumentar la concentración se reduce la exposición del grupo -OH favoreciendo la formación de la forma Tiona.

3. Formación de ditizonatos metálicos

Los espectros moleculares visibles de los *Gráficos 9, 10 y 11* de los ditizonatos metálicos de mercurio, plomo y cadmio en medio micelar de Tritón X-100 respectivamente, están formados en medios cuyos pH son semejantes al de extracción en CCl₄ y CHCl₃. Según Sandell¹ la estructura de los ditizonatos primario Hg(HDz)₂, Pb(HDz)₂ y Cd(HDz)₂ consiste de dos residuos de ditizona bidentado coordinados tetraédricamente al zinc mediante dos átomos de S y dos de N; un grupo fenilo de cada ligando está asociado con el anillo del quelato y el otro grupo fenilo se extiende tan lejos del átomo central como le es posible, los

¹ Ver pág. 24 - 25

dos átomos de N enlazados al átomo central se encuentran en posición *trans*. Entonces la estructura del ditizonato primario puede representarse como:



Un ditizonato planar presenta varias bandas de absorción por lo que se considera estos ditizonatos de estructura tetraédrica.

Los máximos de absorción de los complejos de cadmio y mercurio en medio micelar de Tritón X-100 y cloroformo se muestran en el siguiente cuadro:

Ión Metálico	pH	$\lambda_{\text{máx}}$ en Tritón X-100 (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ en CHCl₃ (nm)
Hg (II)	< 4	493	486
Pb (II)	6 – 8	512	518
Cd (II)	> 12	532	514

La posición de los $\lambda_{\text{máx}}$ cercanos al máximo de la forma Tíol de la ditizona en medio ácido (437 nm), y sus absorptividades molares¹ en los máximos de absorción no son de muchos órdenes de magnitud (lo contrario correspondería a una transición de transferencia de carga) con respecto al de la ditizona (19 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹) los picos de absorción de estos ditizonatos metálicos corresponden a una transición $\eta \rightarrow \pi^*$

¹ Ver resultados en pag. 93

Según la carga, todos los cationes son 2+, pero según el tamaño el orden es:



Para explicar la mayor o menor estabilidad de los ditizonatos formados, utilizaremos una regla sencilla propuesta por Pearson que establece que *los ácidos duros prefieren unirse a las bases duras, en tanto que los ácidos blandos a las bases blandas*. Así, una especie dura, tanto ácido como base, tiende a ser pequeña, ligeramente polarizable, en tanto que los ácidos y bases blandas suelen ser más grandes y más polarizables.

El más blando es el Hg^{2+} , y en medio ácido la ditizona también es blanda (porque en medio ácido esta disminuye su carga negativa y aumenta su tamaño), por lo que se forma el ditizonato de mercurio en medio ácido, además sufriendo un pequeño desplazamiento del máximo de absorción a mayores longitudes de onda (desplazamiento batocrómico). El cadmio es un ácido duro, y la ditizona en medio básico es más dura (el aumento del pH aumenta la carga negativa de la ditizona desprotonándola y disminuyendo su tamaño), por lo que se favorece la formación del ditizonato de cadmio en medio básico, además estabilizándolo y desplazando el máximo de absorción a mayores longitudes de onda. El plomo es de tamaño intermedio y requiere de medio neutro.

4. *Análisis cuantitativo espectrofotométrico*

Para los análisis fotométricos de mercurio, plomo y cadmio se determinaron los siguientes parámetros: máximo de absorción, influencia del pH, estabilidad en el tiempo, coeficiente de absorción molar, rango lineal, límite de detección y desviación estándar para la lectura de varias concentraciones.

Se pueden comparar algunos de los parámetros mencionados con los obtenidos en los procedimientos de extracción con solventes orgánicos, veamos en una tabla:

Ditizonato Metálico	Rango de pH		Absortividad molar		Rango Lineal	
	CHCl ₃ ⁷⁵	Tritón X-100	CHCl ₃ ⁷⁶	Tritón X-100	CHCl ₃ ⁷⁷	Tritón X-100
Hg (II)	1 - 4	1 - 4	68000	72000	0 - 3	0 - 3.3
Pb (II)	6.5-10.5	4.5-8.5	69000	41000	0 - 3.5	0 - 1.9
Cd (II)	6 - 14	> 13	85000	-	0 - 1.3	0 - 0.6

Observamos que algunos de los resultados obtenidos en medio micelar son sustancialmente diferentes al de los obtenidos por extracción con cloroformo. La absortividad molar (ϵ) de los ditizonatos de plomo y cadmio son menores a los obtenidos en cloroformo, y esto se refleja en los datos obtenidos en la determinación del rango lineal.

La formación y extracción de los ditizonatos dependen de la acidez del medio. Observamos que sólo en el caso del cadmio la formación del ditizonato se realiza en medio fuertemente alcalino.

Para aplicar el método propuesto de determinación fotométrica de metales por el método de la ditizona en medio acuoso micelar de Tritón X-100, se escogió una muestra simple, análisis de cadmio disuelto en aguas del río Rímac. La cantidad obtenida por el método propuesto fue de 7,5 $\mu\text{g Cd/L}$ (con $s = 0,401 \mu\text{g Cd/L}$), y por el método normalizado como el de Absorción Atómica se obtuvo 7,1 $\mu\text{g Cd/L}$ ($s = 0,052 \mu\text{g Cd/L}$). El método propuesto aunque no es muy preciso (alta desviación estándar con respecto al obtenido por Absorción Atómica) es adecuado para el análisis de cadmio disuelto en agua del Río Rímac, con un porcentaje de variación de 5,6 %. Aunque se debe mencionar que en estos casos es suficiente expresar sin decimales los $\mu\text{g Cd/L}$ en la muestra.

IV. CONCLUSIONES

La ditizona se solubiliza en solución micelar de Tritón X-100, en la parte polar etoxilada de la micela, la cual se explica con los espectros moleculares UV-Visible.

La ditizona solubilizada en medio ácido de Tritón X-100 es estable en el tiempo, presenta el espectro característico de la ditizona en solventes orgánicos. La solubilidad de la ditizona depende de la concentración del Tritón X-100. Al disolver un exceso de ditizona, se favorece la disolución de la forma Tiol.

Los espectros de absorción molecular de la Ditizona (forma Tiol y Tiona) en Tritón X-100 corresponden a una transición de tipo $\eta \rightarrow \pi^*$, con conjugación del doble enlace que desplaza el máximo a mayores longitudes de onda. Los espectros moleculares de los ditizonatos mercurio, plomo y cadmio también corresponde a transiciones entre orbitales $\eta \rightarrow \pi^*$ del ligante Ditizona, cuyos máximos de absorción se ven desplazados por efecto del metal.

El ditizonato de mercurio se forma a pH menor de 4, con máximo de absorción a 493 nm y absortividad molar calculada de 72 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹. el rango de pH de formación del ditizonato de plomo es de 4,5 a 8,5 con máximo de absorción a 518 nm y absortividad molar de 41 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹. La formación del ditizonato de cadmio se realiza a pH mayores de 13 y con máximo de absorción de 532 nm. El rango lineal de absorbancia y concentración para el análisis de mercurio es comparable con el de extracción con cloroformo o tetracloruro de carbono, para el análisis de cadmio y plomo el rango es menor debido a sus bajas absortividades molares.

La cantidad de cadmio disuelto en el Río Rímac obtenido por el método propuesto fue de 7,5 $\mu\text{g Cd/L}$; por el método de absorción atómica fue de 7,1 $\mu\text{g Cd/L}$. El método propuesto no es muy preciso como el método de Absorción Atómica, y su variación con respecto al método estándar es de 5,6 %, pero resulta un método más rápido y económico.

RECOMENDACIONES

Algunas recomendaciones para estudios posteriores que mejoren la investigación realizada:

Estudiar los posibles interferentes para el análisis de cada uno de los metales por los métodos propuestos.

Un estudio de RMN del Tritón X-100 y de la Ditizona solubilizada en Tritón X-100 nos permitiría corroborar el lugar de solubilización de la Ditizona en la parte etoxilada del surfactante.

Estudiar la extracción selectiva y concentración de metales con la ditizona mediante la separación de fase en el punto de enturbiamiento con surfactante no-iónico polietoxilado.

Ampliar la aplicación del método a un mayor número de metales contaminantes del agua.

V. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. De <http://www.civil.nwu.edu/ehe/Courses/eac/exp2/exp2.htm> el 22/02/2001
2. De <http://www.civil.nwu.edu/ehe/Courses/eac/exp2/exp2.htm> el 22/02/2001
3. Skoog D. A. y West D. M., *Análisis Instrumental*, McGraw-Hill, 2da edición, México, 1993, pp 179-190
4. Mankú, G. S., *Principios de Química Inorgánica*, Mc Graw Hill, México, 1988, pp 542 - 543
5. Sandell E. B. and Onishi H., Ref. 6, pp 579 - 633
6. Marczenko, Z., *Spectrophotometric Determination of Elements*, John Wiley and Sonss Inc., New York, 1977, Chapters 2, 12, 19, 28, 31 y 60
7. Sandell E. B. and Onishi H., Ref. 6, pp 580 - 583
8. Sandell E. B. and Onishi H., Ref. 6, pp 584 - 586
9. Sandell E. B. and Onishi H., Ref. 6, pp 587 - 590
10. A. Mawby and H. M. N. H. Irving, *Anal. Chim. Acta*, 55, 269 (1971)
11. M. Laing and P. A. Alsop, *Talanta*, 17, 242, (1970)
12. L.J. Cline Love, Joseph Habarta y John G. Dosey, *Anal. Chem.*, 56, 11, (1984), 1132A-1148A
13. Rosen, Milton, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & sons, New York, 1989, pp 1
14. Rosen, Milton, Ref. 13, pp. 3-4
15. Ezio Palizzetti and Edmondo Pramauro, *Anal. Chim. Acta*, 169, (1985), 2
16. de www.sigma.sial.com/sigma/proddata/t6878.htm
17. Rosen, Milton, Ref. 13, pp 1-2
18. L.J. Cline Love et al, Ref. 12, 1133A
19. M.E. Díaz García y A. Sanz-Medel, *Talanta*, 33, (1986), 255-264
20. L.J. Cline Love et al, Ref. 12, 1133A
21. Muller, N., J. Pellerin, y W. Chen, *J. Phys. Chem*, 76, (1972), 3012
22. Singleterry, C. R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 32, 446, (1955)
23. M.E. Díaz García et al, Ref. 19, pp 256
24. Rosen, Milton, Ref. 13, pp. 170-190
25. Rosen, Milton, Ref. 13, pp. 172-186

26. P. H. Elworthy, A. T. Florence y C. B. MacFarlane, *Solubilization by Surface-Active Agents*, Chapman & Hall, London, 1968, p 68
27. R. S. Stearns, H. Oppenheimer, E. Simons and W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, 15, (1947), 496
28. Rosen, Milton, Ref. 13, pp. 190-196
29. Rosen, Milton, Ref. 13, pp. 190
30. E. Palizzetti and E. Pramauro, Ref. 15, pp 5-6
31. L.J. Cline Love et al, Ref. 12, 1138A
32. G. S. Hartley, *Trans. Faraday Soc.*, 30, 444, (1934)
33. G. S. Hartley and J. W. Roe, *Trans. Faraday Soc.*, 36, (1940), 101
34. L.J. Cline Love et al, Ref. 12, 1138A
35. R. Gaboriand, G. Charbit and F. Dorion, in K. L. Mittal and B. Lindman, *Surfactants in Solutions*, Plenum Press, New York, 1984, 1191
36. A. L. Underwood, *Anal. Chim. Acta*, 93, (1977), 267
37. E. Pelizzetti and E. Pramauro, *Anal. Chim. Acta*, 117, (1980), 403
38. E. Pelizzetti and E. Pramauro, *Anal. Chim. Acta*, 128, (1981), 273
39. E. Pelizzetti, E. Pramauro and G. Saini, *Anal. Chim. Acta*, 166, (1984), 233
40. E. Palizzetti and E. Pramauro, Ref. 15, pp 6-9
41. L.J. Cline Love et al, Ref. 12, 1140A-1142A
42. N. Shinozuka and S. Hayano, en K. L. Mittal (Eds), *Solution Chemistry of Surfactants*, Plenum Press, New York, 1979, p 599
43. E. Jacobsen, *Anal. Chim. Acta*, 35, (1996), 447
44. H. Gomathi, G. Subramanian, N. Chendra and G. P. Rao, *Talanta*, 30, (1983), 861
45. R. A. Llenado, *Anal. Chem.*, 47, (1975), 2243
46. N. Shinozuka and S. Hayano, en K. L. Mittal (Eds), *Solution Chemistry of Surfactants*, Plenum Press, New York, 1979, p 599
47. E. Palizzetti and E. Pramauro, Ref. 15, pp 9-13
48. W. L. Hinze, en *Solution Chemistry of Surfactants*, K. L. Mittal, Plenum Press, New York, p 79
49. C. R. Vekhande and K. N. Munshi, en *Solution Behavior of Surfactants*, K. L. Mittal, Plenum Press, New York, 1984.
50. Li Shao-Pu, *Analyst (London)*, 107, (1982), 428

51. W. L. Hinze, en *Solution Chemistry of Surfactants*, K. L. Mittal, Plenum Press, New York, p 79
52. H. Chung-Gin, H. Chao-Sheng and J. Ji-Hong, *Talanta*, 27, (1980), 676
53. C. Ping Zhang, D. Yon Qi and T. Ze Zhou, *Talanta*, 29, (1982), 1119
54. E. Palizzetti and E. Pramauro, Ref. 15, pp 13-16
55. L. J. Cline Love, M. Skrilec and J. G. Habarta, *Anal. Chem.*, 52, (1980), 754
56. H. N. Sing and W. L. Hinze, *Anal. Lett.*, 15, (1982), 221
57. E. Palizzetti and E. Pramauro, Ref. 15. pp 16-19
58. T. Sato and M. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, (1982), 90.
59. T. Suzuki, N. Murakami and T. Sotobayashi, *Bull. Che. Soc. Jpn.*, 53, (1980), 1453
60. H. Watanabe, in *Solution Behavior of Surfactants*, K. L. Mittal and E. J. Fendeler, Plenum Press, New York, 1982, pp 1305-1313
61. E. Palizzetti and E. Pramauro, Ref. 15, pp 19-20
62. W. L. Hinze, en *Solution Chemistry of Surfactants*, K. L. Mittal, Plenum Press, New York, 1979
63. E. Palizzetti and E. Pramauro, Ref. 15, pp 20-24
64. D. W. Armstrong and R. Q. Terril, *Anal. Chem.*, 51, (1979), 2160.
65. D. W. Armstrong and S. J. Henry, *J. Liq. Chromatogr.*, 3, (1980), 657
66. D. W. Armstrong and R. Q. Terril, *Anal. Chem.*, 51, (1979), 2150
67. D. W. Armstrong and M. McNeely, *Anal. Lett.*, 12, (1979), 1285
68. D. W. Armstrong and R. Q. Terril, *Anal. Chem.*, 51, (1979), 2160
69. D. W. Armstrong and M. McNeely, *Anal. Lett.* 12, (1979), 1285
70. De www.sigma.sial.com/sigma/proddata/t6878x.htm
71. Rosen, Milton, Ref. 13, pp 174
72. Sandell E. B. and Onishi H., Ref. 6, pp 581
73. H. M. N. H. Irwing, A. M. Kiwan, D. C. Rupainwar, and S. S. Sahota, *Anal Chim. Acta*, 45, (1969), 249
74. J. W. Ogilvie and A. H. Corwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, (1961), 5023
75. Sandell E. B. and Onishi H., Ref. 6, pp 590
76. Sandell E. B. and Onishi H., Ref. 6, pp 590
77. Sandell E. B. and Onishi H., Ref. 6, pp 590