



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Dirección General de Investigación



Programa Universitario de Investigación en Ciencias Básicas
-PUICB-

Avalado por
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS Y BIOLÓGICAS –IIQB-
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA

Desarrollado en:
ESCUELA DE QUÍMICA,
DEPARTAMENTO DE ANÁLISIS
INORGÁNICO

Apoyado por:
FACULTAD DE QUÍMICA,
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

Título del proyecto
“PRECONCENTRACIÓN Y DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO
INORGÁNICO EN CANTIDADES ULTRA TRAZA DE MUESTRAS DE
AGUA DE EFLUENTES NATURALES POR MEDIO DE CLOUD POINT
EXTRACTION (EXTRACCIÓN EN EL PUNTO NEBLINA)”
IMPLEMENTACIÓN DE UNA NUEVA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE
ARSÉNICO EN MUESTRAS DE AGUA A NIVEL TRAZA.

REALIZADO POR:

M.Sc. Félix Ricardo Véliz Fuentes	Coordinador	USAC
Licda. Marta María del Cid Mendizábal	Investigadora	USAC
Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel	Investigador	UNAM
Br. María Gabriela Chaulón Vélez	Auxiliar de Investigación	USAC
Br. Levis Efraín Donado Vivar	Auxiliar de Investigación	USAC

Período de ejecución:
Febrero a Diciembre de 2009

Guatemala de la Asunción, Marzo de 2010.

I. ÍNDICE

1. RESUMEN.....	03
2. INTRODUCCIÓN.....	04
3. ANTECEDENTES.....	04
4. JUSTIFICACIÓN.....	05
5. OBJETIVOS.....	05
5.1 General	
5.2 Específicos	
6. MARCO TEORICO.....	06
6.1 El Arsénico	
6.2 Extracción en el punto neblina	
7. METODOLOGÍA.....	17
7.1 Procedimiento para la preconcentración en el punto de neblina (CP)	
7.2 Evaluación de parámetros a optimizar	
7.3 Preparación de muestras reales	
8. DISEÑO ESTADÍSTICO.....	18
9. RESULTADOS.....	20
10. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	30
11. CONCLUSIONES.....	35
12. RECOMENDACIONES.....	35
13. LITERATURA CITADA.....	36

1. RESUMEN

Existen pocas técnicas analíticas que determinan arsénico en agua en concentraciones traza con alto grado de precisión. Estas técnicas no son económicas y demandan equipo especializado. Por esto, los químicos analíticos buscan otras técnicas y metodologías que realicen la misma determinación a bajo costo con los mismos resultados. Entre estas técnicas se encuentran las extracciones mediante sistemas micelares.

Las técnicas basadas en sistemas micelares pueden ser utilizadas para la preconcentración y la separación de los iones metálicos, que están en su forma nativa o en quelatos son producidos después de una reacción en condiciones adecuadas.

Este proyecto de investigación propone una nueva metodología de separación y preconcentración utilizando un sistema micelar llamado "extracción en punto neblina" (CPE), aplicado para la determinación de arsénico inorgánico total en muestras de agua en concentraciones traza. En el análisis final se utiliza la técnica analítica Espectrofotometría de Absorción Atómica de flama, por ser una técnica económica y reproducible.

El método se basa en el fenómeno de separación de fases de los tensioactivos no iónicos en disoluciones acuosas. Después de la reacción de As (V) con 2,3-dimercapto-1-propanol (agente complejante) formando un compuesto de coordinación, que en medio ácido a temperatura ambiente, el analito es extraído cuantitativamente hacia una fase rica en surfactante o tensioactivo no iónico (Tritón X-100).

Se optimizaron todos los parámetros en la extracción tales como: naturaleza y concentración de agente surfactante, naturaleza y concentración de agente complejante, pH de la disolución acuosa, fuerza iónica y centrifugación, así como la evaluación de la extracción de arsénico en presencia de sustancias interferentes. Los resultados demuestran que se determinaron eficientemente las condiciones óptimas de separación y preconcentración. Los iones interferentes evaluados no mostraron obstaculizar el proceso de extracción, más bien lo mejoraron. Finalmente, en el procedimiento analítico, no se consiguió obtener reproducibilidad en los resultados finales en la medición de arsénico presente en la fase rica en surfactante; probablemente por la alta viscosidad en la disolución final y el grado de hidratación tan variable obtenido en dicha fase después de la CPE.

2. INTRODUCCIÓN

La separación y preconcentración de analitos de matrices complejas son áreas de creciente interés, especialmente para mejorar las capacidades inherentes de las señales de análisis y reducción de los límites de detección en la química analítica. De las otras opciones que los científicos emplean con fines de separación, una gran parte se basan en las propiedades de solubilización de los polímeros en disolución, que puede efectuar la extracción y fraccionamiento de una gran variedad de moléculas diana.

El uso de procedimientos de preconcentración basados en la separación de fases utilizando técnicas que involucran surfactantes, proporcionan una conveniente alternativa que sistemas más convencionales de extracción. La separación y preconcentración se puede realizar directamente explotando las características más destacadas de los microambientes ordenados, en esencia, de sus interacciones con ciertas formas metálicas.

Los solutos que se unen a las micelas en la disolución se extraen en diferentes grados, dependiendo de las interacciones de unión micela-soluto. Las especies de iones metálicos pueden unirse electrostáticamente a la cabeza polar del tensioactivo, o los quelatos metálicos hidrofóbicos pueden permanecer preferentemente en el dominio hidrofóbico de las micelas en una fase rica en surfactante, así ser extraídos y preconcentrados. En la siguiente investigación se pretende hacer uso de estas propiedades de separación y extracción y aplicarlas para mejorar la sensibilidad de análisis de arsénico.

3. ANTECEDENTES

A mediados del año 2007, se informó a través de algunos medios de comunicación, la presencia de arsénico en el agua para consumo humano en diferentes sitios dentro de la ciudad de Guatemala, sobre todo en muestras de agua captadas subterráneamente. Posteriormente, algunos laboratorios que habían reportado el arsénico en algunas muestras de agua se retractaron, aduciendo un incorrecto análisis. Lo preocupante del caso ya no es la presencia de arsénico, ya que se sabe que en ciertas áreas asociadas a procesos vulcanológicos, existe una gran probabilidad de presencia de arsénico, sino que en Guatemala, muchos de los laboratorios químicos públicos y privados no cuentan con la tecnología adecuada para ciertos análisis, uno de ellos la determinación de arsénico en agua, provocando entre muchas otras cosas, incertidumbre en la población supuestamente afectada.

De acuerdo a la norma COGUANOR NGO 29001 (Norma de parámetros fisicoquímicos de agua para consumo humano) establece que la concentración máxima permitida de arsénico total es de 0.05 mg/L, cantidad de arsénico que sólo algunas técnicas analíticas pueden detectar; técnicas que son costosas y poco

rentables (Por ejemplo: ICP-masas, voltamperometría, generador de hidruros, entre otras).

Este proyecto de investigación pretende crear una metodología donde se preconcentre y determine el arsénico total inorgánico a concentraciones ultra traza, utilizando en su análisis final cualquier técnica analítica sencilla (sobre todo, Espectrofotometría de Absorción Atómica de flama), proporcionando resultados confiables, reproducibles y exactos.

4. JUSTIFICACIÓN

Hoy en día, las técnicas analíticas para la determinación de arsénico en concentraciones ultra traza son costosas y poco rentable. Sin embargo, por materia de seguridad pública, es necesario utilizar tales técnicas para hacer las mediciones correspondientes y monitorear dicho elemento. Actualmente, la mayoría de los análisis para determinar arsénico se realizan en el extranjero debido a la falta de capacidad técnica (sobre todo por falta de equipo especializado) para determinarlo con alta exactitud y precisión.

Considerando el alto costo de estos análisis y el tiempo que se invierte para el mismo es necesario crear alternativas metodológicas con iguales o mejores niveles de sensibilidad analítica sin incrementar los costos del análisis. El presente proyecto de investigación pretende desarrollar una metodología alterna, para el análisis de arsénico a niveles ultra traza, sin invertir en equipo especializado, utilizando técnicas de preconcentración haciendo el análisis final en un espectrofotómetro de absorción atómica de flama, equipo sencillo que en cualquier laboratorio de química analítica se puede encontrar.

5. OBJETIVOS

5.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar arsénico inorgánico en cantidades ultra traza de muestras de agua de efluentes naturales a través de la metodología "Extracción en el Punto de Neblina".

5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 5.2.1. Implementar la metodología Extracción en punto neblina (Cloud Point Extraction, CPE) para la extracción de arsénico inorgánico en muestras de agua.
- 5.2.2. Determinar el grado de preconcentración del arsénico inorgánico en muestras de agua a través del método Cloud Point Extraction (CPE).
- 5.2.3. Determinar las condiciones óptimas de preconcentración (pH, Temperatura y concentración de surfactante) para la extracción de arsénico inorgánico de muestras de agua utilizando el método Cloud Point Extraction.

- 5.2.4. Determinar el efecto del agente complejante sobre la extracción de arsénico inorgánico, a través de la evaluación de la extracción de arsénico variando la concentración del mismo.
- 5.2.5. Evaluar la selectividad del método agregando posibles iones interferentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-}) en concentraciones relativamente grandes.
- 5.2.6. Evaluar muestras reales utilizando disoluciones patrón de arsénico certificada como referencia.

6. MARCO TEÓRICO

6.1. EL ARSÉNICO

6.1.1. Química del Arsénico

El arsénico, cuyo símbolo es As, es un metal pesado cuyo nombre deriva del griego *arsenikon*, que significa potente. El elemento se encuentra en el ambiente en diferentes estados de oxidación y forma varias especies, como: As(V), As(III), As(0) y As(-III). En un ambiente oxidante, el arsénico aparece frecuentemente como oxianiones¹. El arsénico no es fácil destruirlo y sólo puede ser convertido en formas diferentes o transformado en compuestos insolubles en combinación con otros elementos, tales como hierro. Muchas impurezas, tales como plomo, hierro y selenio puede ser mezclados junto con desechos de arsénico y su remoción es costosa.

Las formas ambientales incluyen ácido arsenioso ($(\text{H}_3\text{AsO}_3, \text{H}_2\text{AsO}_3^-, \text{HAsO}_3^{2-})$), ácido arsénico ($(\text{H}_3\text{AsO}_4, \text{H}_2\text{AsO}_4^-, \text{HAsO}_4^{2-})$), arsenitos, arseniatos, ácido metilarsénico, ácido dimetilarsínico, arsina, etc. El arsénico (III) es un ácido duro y se compleja preferentemente con el nitrógeno y óxidos. Contrariamente, el arsénico (V) se comporta como un ácido suave, formando complejos con sulfuros². Las formas de arsénico inorgánico a menudo se encuentran en suministros de agua y es singularmente sensible para su movilización (pH 6.5 – 8.5) y bajo condiciones oxidante y reductor entre metaloides pesados. Dos formas son comunes en agua natural: arsenitos (AsO_3^{3-}) y arseniatos (AsO_4^{3-}), referidos como arsénico (III) y arsénico (V). La especie pentavalente predominan y son estables en ambientes aeróbicos ricos en oxígeno. Las especies trivalentes predominan en ambientes anaeróbicos moderadamente reductor tal como las aguas subterráneas³. Ambas especies son tóxicas para el ser humano y las plantas. El arsénico inorgánico es considerado un potente carcinógeno para el ser humano, asociado con el incremento en el riesgo de contraer cáncer de piel, hígado, vejiga urinaria, pulmones y riñón⁴. Las especies del arsénico, presente comúnmente en el agua, son sistemas dependientes del valor de pH (ácido arsénico H_3AsO_4 , y ácido arsenioso, H_3AsO_3) Estos aniones tienen características ácidas, y la estabilidad de predominancia de una especie en particular depende del pH de la disolución, como se muestra en la figura 6.1.

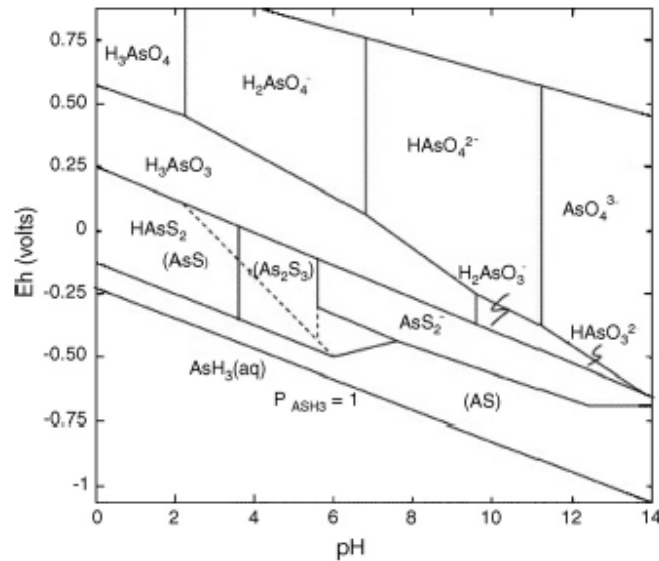
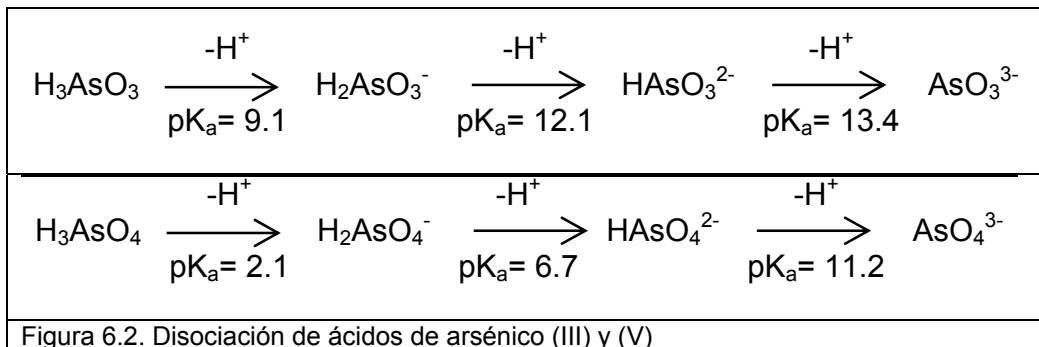


Figura 6.1. Diagrama Eh – pH para arsénico a 25°C y 101.3 kPa⁵

La desprotonación de los ácidos arsénico y arsenioso bajo diferentes condiciones está resumida en la figura 6.2, con los valores respectivos de pKa⁶.



La presencia de arsénico en el agua natural se encuentra relacionada con los procesos de lixiviación de rocas y sedimentos que contienen arsénico^{7 y 8}. Está asociado generalmente con ambientes geoquímicos tales como depósitos en cuencas de origen aluvio-lacustre, depósitos volcánicos, ingreso desde fuentes geotérmicas, desechos de la actividad minera y vertederos^{9 y 10}. El arsénico es un constituyente de más de 300 minerales y es encontrado comúnmente en minerales no ferrosos tales como cobre, plomo, zinc, oro y uranio. El arsénico es un constituyente primario de ciertos minerales (por ejemplo el mineral de cobre de enargita) y aparece como una impureza al nivel traza en otros minerales¹¹. Las actividades antropogénicas descontroladas tales como la función de minerales metálicos, uso de pesticidas arsenicales y agentes preservantes de madera también pueden liberar arsénico directamente al ambiente¹². Actualmente, el arsénico ha sido usado para una variedad de propósitos tales como tratamiento de úlceras, tuberculosis, sífilis entre otras enfermedades. Recientemente, el arsénico

ha sido usado como insecticida, fungicida, rodenticida y preservante de madera, donde una de las aplicaciones más comunes es la manufactura de pesticidas, desecantes, vidrio, aleaciones, componentes electrónicos (semiconductores), pigmentos y productos farmacéuticos¹³.

6.1.2. Toxicidad del Arsénico y Reportes de Riesgo de la Salud

La contaminación de arsénico en aguas naturales es un problema mundial y se ha convertido en un tema importante así como un desafío para ingenieros y científicos a nivel mundial, e incluso ha cambiado políticas de países. Por ejemplo, la toxicidad crónica de arsénico debido al consumo de agua contaminada con arsénico ha sido uno de los peores riesgos a la salud ambiental afectando a ocho distritos de Bengal de Oriente (La India) desde principios de los 1980. Exámenes clínicos detallados e investigación de 248 pacientes revelan manifestaciones clínicas proteicas de tal toxicidad. Además de hiperpigmentación y queratosis, debilidad, anemia, sensación de ojos quemados, inflamación de piernas, fibrosis hepática, enfermedad crónica de pulmones, gangrena en dedos del pie, neuropatías, y cáncer de piel y algunas que otras manifestaciones. Esto también se ha reportado en recientes años desde algunas otras partes del mundo, como USA, China, Chile, Bangladesh, Taiwan, Argentina, Polonia, Canada, Hungría, Japón y la India.

La Organización Mundial para la Salud (OMS) revisó los valores guía para arsénico desde 0.05 a 0.01 mg/L en 1923. Como resultado, Alemania bajó sus límites permisibles de arsénico hasta 0.01 mg/L en 1996, mientras que los límites de agua potable en Australia bajaron de 0.050 a 0.007 mg/L. La norma oficial en Francia establece 0.015 mg/L, Vietnam y México establecen 0.05 mg/L. En la Unión Europea, el límite permitido de arsénico es ahora fijado en 10 µg/L (ppb). La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA US, siglas en inglés) también ha implementado la reducción de los valores permisibles de arsénico en agua potable desde 50 a 10 (g/L a la luz de evidencia epidemiológica que apoya la naturaleza carcinógena del arsénico ingerido y su conexión con enfermedades del hígado, pulmones y riñones así como otros efectos dérmicos¹⁴.

La toxicología del arsénico es un fenómeno complejo y generalmente se clasifica en tipos agudos y sub-agudos. El envenenamiento agudo de arsénico requiere pronta atención médica, usualmente aparece a través de la ingestión de agua o alimentos contaminados. La más clara manifestación debido al envenenamiento agudo por arsénico incluye quemaduras y resequedad de la boca y garganta, disfagia, dolor abdominal, vómitos, diarrea profusa y hematuria. Los calambres musculares, edema facial y anormalidades cardíacas, el shock se puede producir rápidamente como resultado de la deshidratación. En general, hay cuatro grados estados reconocidos de arsenicosis, o envenenamiento crónico de arsénico:

Preclínico Crónico: El paciente no muestra síntomas, pero el arsénico puede ser detectado en muestras de orina, o tejido corporal.

Clínico Crónico: En este estadio varios efectos pueden ser observados sobre la piel. El síntoma más común es el oscurecimiento de la piel (melanosis), a menudo

observado en la palma de la mano. También se han reportado manchas oscuras sobre el pecho, espalda, miembros y encías. A menudo se observa edema (inflamación de manos y pies). El síntoma más serio es la queratosis, o el endurecimiento de la piel en nódulos, frecuentemente en la palma de las manos y en la planta de los pies. La OMS estima que este estadio requiere entre 5 y 10 años de exposición al arsénico.

Complicación Crónica: Los síntomas clínicos se hacen más pronunciados y son afectados los órganos internos. Se ha reportado el crecimiento del hígado, riñones y bazo. Algunas investigaciones indican que la conjuntivitis, bronquitis y la diabetes pueden estar relacionadas a la exposición de arsénico en este estadio.

Maligno Crónico: Tumores o cáncer (carcinomas) afectan la piel y otros órganos. Las personas afectadas pueden desarrollar gangrena, cáncer de pulmón o vejiga.

Los resultados de reportes clínicos de envenenamiento por arsénico por beber agua contaminada muestran la presencia de casi todos los estadios de las manifestaciones clínicas de arsénico. Las defunciones por envenenamiento de arsénico no se notifican ampliamente pero se reportan a nivel mundial. En Antofagasta, Chile, aproximadamente el 12% de la población exhibe manifestaciones dermatológicas relacionadas con arsénico debido al consumo de altas dosis de este elemento presente en el agua potable¹⁵.

6.2. EXTRACCIÓN EN EL PUNTO NEBLINA

6.2.1. (Cloud Point Extraction, CPE)

La determinación de multi elementos traza en agua de fuentes naturales tiene hoy en día más demanda debido a la gran cantidad de iones metálicos que tienen que ser monitoreados. Sin embargo, se requieren que los datos de las concentraciones de los elementos sean exactos para proveer una reconstrucción más real del comportamiento de los metales en dicho ambiente. De esta manera, un prerequisite para sondear estudios ambientales sobre la hidrogeoquímica de los metales es la utilización de metodologías analíticas confiables para sus determinaciones al nivel traza ($\mu\text{g/L}$). En este contexto, la separación y preconcentración son áreas de sumo interés particularmente para aumentar la capacidad inherente de señales analíticas y disminuir límites de detección (aumentando sensibilidad) en química analítica. Muchas opciones que emplea la ciencia de la separación han sido desarrolladas hacia su implementación para la extracción y preconcentración de casi todos los contaminantes orgánicos e inorgánicos de disoluciones acuosas. Los métodos convencionales de extracción más sofisticados proponen artefactos en línea con columnas que contienen ligantes inmovilizados, cartuchos de SPE químicamente modificados, y membranas líquidas soportadas han sido recientemente incluidas, como procesos de microextracción en fase sólida, microextracción líquido-líquido, y extracción con fluidos supercríticos. Entre varios conceptos introducidos están aquellos basados en las propiedades de solubilidad de surfactantes en disolución.

Para poder comprender estas metodologías se necesita conocer una serie de conceptos:

Las propiedades de una disolución que contiene tensioactivo serán disminuidos en intervalos de concentración pequeños. Las medidas de las propiedades del interior en la disolución tales como la conductividad eléctrica, o la dispersión de la luz, al igual que la tensión superficial, como una función de la concentración de tensioactivo producen curvas que exhiben una repentina discontinuidad a cierta concentración. El repentino cambio en la propiedad medida es interpretado como un indicador de un cambio significativo en la naturaleza de las especies del soluto afectando la cantidad medida. Los resultados de los estudios de las propiedades de tensioactivos en disolución, se interpretan de forma clásica en términos de una asociación esférica de las moléculas de tensioactivo denominada "micela". Dicho de otra forma, la micela es un conglomerado de moléculas que constituye una de las fases de los coloides. Es el mecanismo por el que el jabón solubiliza las moléculas insolubles en agua, como las grasas. En la formación de una micela de jabón en agua, las moléculas de jabón (una sal de sodio o potasio de un ácido graso) se enlazan entre sí por sus extremos hidrófobos que corresponden a las cadenas hidrocarbonadas, mientras que sus extremos hidrófilos, aquellos que llevan los grupos carboxilo, ionizados negativamente por pérdida de un ion sodio o potasio, se repelen entre sí. De esta manera las cadenas no polares del jabón se ocultan al agua, mientras que los grupos carboxilo, cargados negativamente, se hallan expuestos a la misma. De forma semejante, los lípidos polares en disolución acuosa diluida se dispersan formando micelas. En éstas las cadenas hidrocarbonadas se ocultan del entorno acuoso y forman una fase hidrófoba interna, con los grupos hidrófilos expuestos en la superficie. Estas micelas pueden contener millares de moléculas de lípidos y, por tanto, su masa es muy elevada.¹⁷

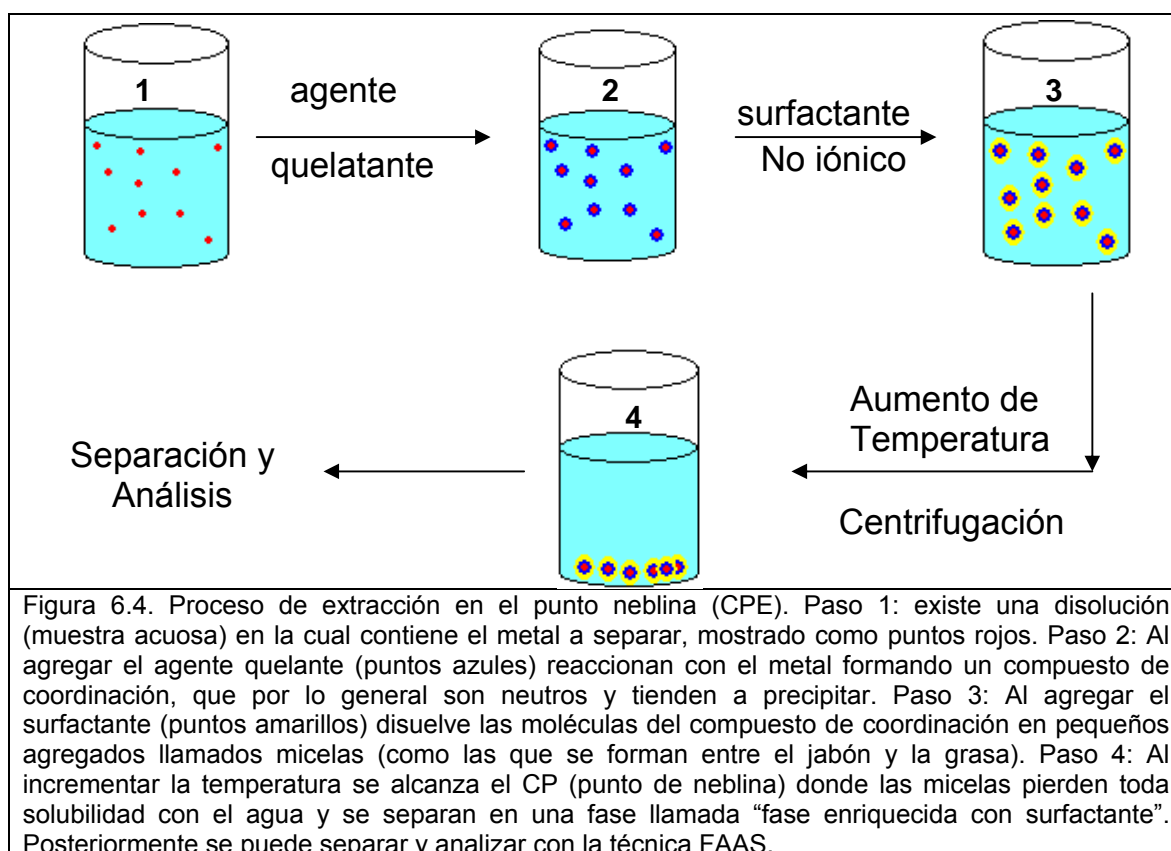
En general, los sistemas micelares han atraído considerablemente la atención en los últimos años como un potencial medio de extracción y continúa siendo muy atractivos sobre las aplicaciones en este campo de interés. El uso de una secuencia para la preconcentración basada sobre la separación de fase por técnicas soportadas en surfactantes proporciona una conveniente alternativa a los métodos convencionales de extracción. Separación y preconcentración puede realizarse directamente por la explotación de las características más destacadas del microambiente, en esencia, sus interacciones con ciertas formas de metales.

Solutos que se unen a micelas en disolución se extraen en diversos grados, dependiendo de las interacciones de unión micela-soluto¹⁸.

Las especies metálicas en forma iónica pueden enlazarse electrostáticamente a cabezas polares de los tensioactivo, o los quelatos metálicos hidrofóbicas pueden permanecer preferentemente en el dominio hidrofóbico de las micelas en una fase rica en surfactantes, por lo tanto, pueden ser extraídos y preconcentrados.

6.2.2.3. Principio de Cloud-Point Extraction (CPE)

Cloud point (CP) o punto de neblina, es la temperatura por encima de la cual disoluciones acuosas de los tensioactivos no iónicos y zwitterionicos se convierten en turbias^{19 y 20}. Más concretamente, la disolución se separa en una fase rica en surfactante de menor volumen, compuesto casi totalmente del tensioactivo, y una fase acuosa diluida, en el que la concentración de surfactante se aproxima a la concentración crítica micelar²¹. Este fenómeno, se piensa, que se debe a un aumento de tamaño micelar y la deshidratación de las capas exteriores hidratadas micelares con el aumento de la temperatura²². Las especies que pueden interactuar con los sistemas micelares ya sea como tal, o después de haber sido derivatizadas, pueden fácilmente convertirse en concentrados en un pequeño volumen de una fase rica en tensioactivos después del calentamiento.



Desde la introducción de la técnica para la extracción de metales en 1976²², el fenómeno cloud point ha sido debidamente investigado y explotado como un versátil y sencillo método para la preconcentración complejación de iones metálicos, así como para la recuperación de compuestos orgánicos de interés ambiental²³. En la ciencia de separación, la CPE también ha sido empleada para la recuperación o la separación de los metales²⁴.

6.2.2.4. La Implementación de CPE para Análisis de Metales.

La metodología de CPE en el análisis de metales es muy simple: un volumen pequeño de surfactante concentrado se añade a un volumen relativamente grande de una muestra acuosa. El agente quelante, se añade, en su caso, junto con el surfactante, disuelto en un disolvente orgánico o directamente al agua, dependiendo de su solubilidad. La disolución se calienta por encima de su punto de neblina y la separación de las fases por lo general se lleva a cabo después de la centrifugación. Se requiere de una cuidadosa optimización de los parámetros operativos para garantizar la separación cuantitativa confiable y altamente eficiente preconcentración para la posterior determinación. La eficiencia de la CPE depende principalmente de la interacción inherente a las especies de metal con el surfactante, la constante de formación complejométrica, cuando un agente quelante toma parte, la cinética de formación del complejo, y la fase de transferencia al medio micelar. Es interesante que las constantes de distribución de los quelatos del metal en medio micelar dependan de la naturaleza de los iones metálicos con las consiguientes variaciones en la selectividad. Debido a la naturaleza hidratada de la fase de surfactante, los mecanismos de distribución son diferentes de los convencionales de extracción por disolvente, donde las constantes de distribución de los quelatos son casi independientes de la naturaleza de los iones metálicos²⁵.

El *factor de preconcentración* (FP) es un importante parámetro para comparar la capacidad de extracción de especies metálicas en sistemas micelares. Y representa el grado de magnificación de la concentración de la especie analizada en condiciones controladas. El FP se define como la relación de volumen de disolución que se utilice para el volumen de la fase rica en tensioactivo²⁶. Suponiendo que la transferencia cuantitativa (recuperación) del analito (s) en la fase micelar, CP representa una manera conveniente para evaluar el proceso de preconcentración. Para estar seguro, otros investigadores han establecido la relación de volúmenes de fases (V_s / V_{ac}), los subíndices *s* y *ac*, es el surfactante y la fase acuosa, respectivamente - en relación con el factor de enriquecimiento - la relación de las pendientes de las curvas de calibración con y sin la preconcentración²⁷. Por ejemplo: se toman 100 mL de una muestra de agua y a este volumen, después de haberle agregado las sustancias necesarias para llevar a cabo la CPE, se genera un volumen de 5 mL de fase enriquecida de surfactante. Entonces, el factor de preconcentración es: 100 mL / 5 mL = 20. Esto implica que si la concentración de un analito en los 100 mL es de 20 mg/L, al utilizar CPE y asumiendo que existe una transferencia cuantitativa del analito a la fase rica en surfactante, aumenta su concentración 20 veces, esto es: 400 mg/L. Este proceso de magnificación, en términos generales, se le denomina preconcentración

Se requieren Bajas concentraciones de surfactante a fin de aumentar la eficiencia de la preconcentración. Sin embargo, el contenido del surfactante no puede ser variado, sin restricciones y tiene que conciliar la alta solubilidad del agente quelante y la reacción del producto con la obtención de un volumen suficiente de análisis para la detección. FP de 10-100 son fácilmente obtenidos con cantidades relativamente pequeñas de la muestra acuosa, que suele ser inferior a 100 mL. Muy buenas recuperaciones pueden lograrse, lo que da lugar a análisis muy sensibles.

La concentración del agente quelante tiene que ser suficiente para compensar cualquier consumo de los reactivos de otros metales. Además, los agentes quelantes con menores coeficientes de partición que otros agentes quelantes tienen que estar en exceso lo suficiente para extraerlos de manera eficiente. La composición del complejo producido es fundamental para el logro de altos porcentajes de extracción. Se ha reportado de que complejos con carga son formados a altas concentraciones de agentes quelantes, en lugar de complejos no cargados, reduciendo así la extracción ya que este último se extrae preferentemente en el núcleo hidrofóbico de las micelas²⁸.

Por otra parte, quelatos cargados han sido preconcentrados y recuperados por medio de la extracción por ión. Quelatos cargados de cobre (II) y *a,b,g,d*-tetrakis (1-metilpiridinio-4-il)porfina han sido extraídos, cuando se ha utilizado como contra ión al docecilbencensulfonato²⁹. El valor de pH desempeña un papel singular en la formación del metal-quelato y la posterior extracción. Erblio (III) en forma de Er (III)-2-(3,5-dicloro-2-piridilazo)-5-dimetilaminofenol se extrajeron de manera efectiva por encima de pH 4, pero no a todos por debajo de este valor³⁰. Esto demuestra la posibilidad de desarrollar métodos de extracción ajustando el pH en determinados procesos.

El tiempo óptimo de incubación y la temperatura de equilibrio son necesarios para completar las reacciones, y lograr una fácil separación de las fases y preconcentración lo más eficientemente posible. Siempre que la reacción de complejación se ha completado en determinadas condiciones, los datos muestran que, para el tiempo de equilibrio que va desde unos minutos hasta un par de días, aumenta la eficiencia de extracción muy ligeramente y la relación de volúmenes de fase disminuye un poco³¹.

Por otro lado, las altas temperaturas no son adecuadas en el método analítico ya que podría crear problemas para la estabilidad de los quelatos y agentes quelantes. Cuando se trabaja con agentes tensoactivos que poseen altos puntos de neblina (superior a 40°C) como agentes de extracción, la principal dificultad experimental a superar es la pérdida de eficacia de extracción con la posible disminución de la temperatura durante el paso de la centrifugación y la separación de fase. Por lo tanto, si las altas temperaturas no son requeridas por las condiciones experimentales (por ejemplo, la cinética de las reacciones o el CP surfactante), deben evitarse, aunque pueden dar una cierta mejora para la FC en la extracción asistida por micela³². El CP de las disoluciones micelares puede ser controladas mediante la adición de sales, alcoholes, tensoactivos no iónicos y algunos compuestos orgánicos (efecto salino). Diluir las disoluciones micelares de poli (oxietileno)-4-nonilfenil-éter, con un promedio de 7,5 unidades de óxido de etileno (PONPE-7.5) tienen CP muy por debajo de la temperatura ambiente, por lo tanto, la fase de separación se puede hacer sin la calefacción de las disoluciones micelares. Se puede alcanzar una adecuada temperatura de CP para PONPE-7.5 (superior a 20°C) por un buen ajuste de la fuerza iónica. Por otra parte, cualquier temperatura de CP se puede establecer a través de la selección de dos adecuados surfactantes no iónicos. En general, el CP de una mezcla acuosa de

dos surfactantes no-iónicos se encuentra entre los CP de cada surfactante independiente.

Hasta la fecha, la mayoría de los estudios realizados han demostrado que la fuerza iónica no tiene efecto apreciable sobre la magnitud de la extracción. Un aumento en la fuerza iónica en los sistemas de extracción mediante sistemas micelares no altera gravemente la eficacia de la extracción de las formas químicas. Por otra parte, la adición de una sal puede marcadamente facilitar el proceso de separación de fases, como se ha demostrado con algunos sistemas de tensoactivo no iónico, ya que altera la densidad de la fase acuosa³³.

La separación de la pequeña cantidad de fase enriquecida en tensoactivo es en gran medida promovida colocando el tubo, después de centrifugación, en un baño de hielo para aumentar la viscosidad de la fase. Cualquier fase acuosa residual se elimina con una pipeta Pasteur o, más reproducible, se evapora en un horno. Otro tema que merece atención en la aplicación de CPE, es la demanda para disminuir la alta viscosidad intrínseca de la fase enriquecida con tensoactivo antes de realizar las mediciones. Por lo general, una disolución metanólica en HNO₃ 1N, como agente de dilución, está incluido en métodos analíticos para dar cabida a esta necesidad. Hay un óptimo volumen de metanol a añadir con respecto a las señales analíticas. Debe de existir un compromiso entre la capacidad de disolución metanólica para reducir la viscosidad, mejorando así la homogeneidad de la disolución, y la cantidad de disolventes orgánicos que pueden, sin problemas, ser tolerados por algunos detectores (por ejemplo, llama y plasma en atómica detectores). Los principales requisitos de un tensoactivo a ser percibidas como adecuadas para experimentos con CPE están asociados principalmente con sus características fisicoquímicas: alta densidad, lo que facilita la separación de las fases; baja temperatura de CP, por debajo o cerca de la temperatura ambiental en un estrecho intervalo de concentración, para moléculas termolábiles; hidrofobicidad equilibrada; disponibilidad comercial, y bajo costo. La presencia de grupos electroactivos en la molécula del surfactante se puede considerar ventajoso, en determinadas circunstancias, cuando las interacciones electrostáticas son favorables. Los surfactantes no-iónicos, poli(oxietileno)-7,5 - (p-tert-octilfenil) éter (Tritón X-114) y PONPE-7.5, se han utilizado con mayor frecuencia para llevar a cabo experimentos de CPE.

6.2.2.5. La fase enriquecida de surfactante en espectrometría atómica.

Muy a menudo, la sensibilidad y la selectividad de espectroscopia atómica para la detección son, juntos, el poder de separación de técnicas cromatográficas. Sin embargo, dada la ventaja de la especificidad del elemento, la espectrometría atómica puede tolerar separaciones mucho menos efectivas. Debido a esto, la extracción micelar en conexión con la espectrometría atómica puede surgir como una poderosa técnica analítica para la preconcentración y determinación de metales.

6.2.2.6. La espectrometría de absorción atómica de flama (FAAS)

En esta sección se abordan algunas cuestiones específicas de las extracciones mediante micelas en relación con las técnicas de espectrometría atómica. La adición de una disolución diluyendo la fase enriquecida en surfactante es siempre indispensable, a fin de obtener una clara y homogénea disolución de baja viscosidad compatible con las exigencias de los nebulizadores de llama y de plasma. Sin embargo, la presencia de metanol y de surfactante en la llama de la AAS es un tema de cierta controversia en el pasado³⁴. Principalmente, se alegó que el uso de materia orgánica en disolventes la llama podría aumentar la sensibilidad de un factor de 2 o más. Este fenómeno se ha atribuido a la disminución de la tensión superficial de disolventes orgánicos (por ejemplo, menos del 25 dyn/cm² para el metanol, en comparación con 72 dyn/cm² de agua), lo que puede afectar seriamente el proceso de la nebulización³⁵. Otros investigadores han estudiado a fondo el uso de tensioactivos en disoluciones acuosas con la misma finalidad que los disolventes orgánicos³⁶. Si bien la mayoría de ellos informó de una apreciable mejora en la sensibilidad en la señal de FAAS y, por tanto, recomienda su uso, otros investigadores encontraron poco o ningún efecto. Ahora es más aceptado que la formación de pequeñas gotitas en el nebulizador en presencia de un surfactante puede aumentar favorablemente la eficiencia del transporte a la llama, así como la eficiencia de la atomización de la muestra.

Especie Metálica	Agente Quelante	Surfactante	Límite de detección	Ref.
Cd	1-(2-piridilazo)-2-naftol	Tritón X-114	0.4 µg/L	
Ni			6 µg/L	
Zn			8 µg/L	
Pb	-----	PONPE-7.5	0.3 µg/L	
Cr(III)	Pirrolidinditiocarbamato de amonio	Tritón X-114	1.4 µg/L	
Cr(VI)	8-hidroquinolina		0.65 µg/L	
Cr(III)	Pirrolidinditiocarbamato de amonio		0.6 µg/L	
Cr(VI)			10.6 µg/L	
Mn	1-(2-tiazolilazo)-2-naftol		0.28 µg/L	
Co			0.24 µg/L	
Ni			0.44 µg/L	
F	Pirrolidinditiocarbamato de amonio		19 µg/L	
Co			5 µg/L	
Ni			11 µg/L	

En la tabla 6.1 se resumen las aplicaciones de extracción asistida por sistemas micelares utilizando sistema de detección por espectroscopía de Absorción Atómica de Flama (FAAS). La generación de adecuados complejos quelantes es el principal paso en el análisis, con la excepción de Pb, para que un ion complejo es formado directamente a través de la interacción de grupos polioxietileno del tensioactivo con Pb(OH)⁺,³⁷.

7. METODOLOGÍA

7.1. PROCEDIMIENTO PARA LA PRECONCENTRACIÓN EN EL PUNTO DE NEBLINA (CP)

Para la preconcentración en el punto de neblina, se toman alícuotas de 10 mL de una muestra o de una disolución estándar que contenga As (V), Tritón X-114 (0.06% p/v), molibdato (5×10^{-6} M) y ácido sulfúrico (pH = 2), manteniéndose en un baño termostatzado a 55°C por 5 minutos. Posteriormente se centrifuga la muestra por 10 minutos a 3,500 rpm, con el objeto de separar de la disolución acuosa la fase enriquecida en surfactante. Después, se enfría por 5 minutos en un baño que tiene como refrigerante una mezcla de hielo-NaCl, por lo que la fase rica en surfactante se vuelve viscosa. De esta manera, las fases acuosas pueden ser separadas invirtiendo los tubos. Luego, en la fase rica en surfactante, para disminuir la viscosidad y facilitar el manejo de muestra, se añaden 100 μ L de metanol. Se leen las muestras en un espectrofotómetro de absorción atómica con generador de hidruros. Crear la curva de calibración realizarla utilizando el mismo procedimiento descrito con anterioridad. El arsénico inorgánico total (III y V) se mide, como arriba, después de una oxidación con KMnO_4 .

7.2. EVALUACIÓN DE PARÁMETROS A OPTIMIZAR

Los parámetros a optimizar serán: tipo de agente complejante, cantidad de agente complejante, tipo de agente surfactante, cantidad de agente surfactante, efecto del pH en la extracción, Efecto de la fuerza iónica y la centrifugación, efecto de interferentes.

- 7.2.1. Selección del agente complejante: El agente complejante será seleccionado entre el Tritón X-100 y el Tritón X-114, ya que son los agentes más utilizados reportados en la literatura y los que comercialmente se encuentran asequibles. Serán evaluados en función del porcentaje de extracción de arsénico en las condiciones experimentales. También se evaluará la temperatura que se necesita alcanzar para obtener el punto de neblina. Se sigue el procedimiento del inciso 7.1 y se determina la concentración de arsénico en la fase acuosa y en la fase rica en surfactante.
- 7.2.2. Cantidad de agente surfactante: una vez se estable el tipo de agente surfactante a utilizar, se evaluará la concentración óptima del surfactante, se sigue el procedimiento del inciso 7.1 variando la concentración del surfactante.
- 7.2.3. Selección del agente complejante: el agente complejante que la literatura señala es el heptamolibdato de amonio y el BAL. Estos agentes complejantes han demostrado una selectividad alta para formar complejos con el arsénico.
- 7.2.4. Cantidad de agente complejante: Se evaluará la cantidad de agente complejante, haciendo variar la concentración del agente siguiendo los lineamientos del inciso 7.1.
- 7.2.5. Efecto del pH en la extracción: Ensayar la variación de la extracción de arsénico al variar el valor de pH en las muestras acuosas. Se

sigue el procedimiento del inciso 7.1, con la diferencia que se varia el valor de pH; para un valor de 2.0 utilizar ácido sulfúrico, para un pH neutro, 7.2, utilizar amortiguador de fosfatos y para un pH alcalino, utilizar hidróxido de sodio ajustando el valor de pH a 9.0.

- 7.2.6. Evaluar el efecto de la fuerza iónica y centrifugación: se conoce que la fuerza iónica interfiere en ciertos procesos de extracción. Aquí se evaluará dicha fuerza iónica agregando una disolución del cloruro de sodio. La centrifugación al final del proceso, servirá para acelerar la separación de las fases formadas, únicamente, ya que no tiene relación con el equilibrio de extracción.
- 7.2.7. Efecto de los interferentes: evaluar la eficiencia de extracción agregando algunos iones interferentes, como iones fosfato, carbonato y cloruro. Se sigue como en la metodología 7.1., agregando
- 7.2.8. Determinación del grado de preconcentración: El grado de preconcentración es la relación entre el volumen de la muestra acuosa entre el volumen de la fase rica en surfactante. Es llamado también factor de preconcentración.

$$FP = \frac{Vol_{fase_acuosa}}{Vol_{fase_rica_en_surfacta}}$$

Ecuación para el Factor de preconcentración, FP

7.3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS REALES

Muestras de agua

Las muestras de agua se filtran usando una membrana con tamaño de poro de 0.45 μm para remover material particulado suspendido. Se ajusta el pH alrededor de 2 (aprox.) utilizando ácido sulfúrico. Para almacenarlo, en una refrigeradora (4°C) en la oscuridad. Alícuotas de 5.0 mL son sometidas al procedimiento de la metodología de CPE descrito arriba.

8. DISEÑO ESTADÍSTICO

El diseño estadístico es probabilístico y está en función de las variables que se definen en los objetivos específicos. El objetivo del inciso 5.2.2 define la variable principal, el grado de preconcentración, por lo que será esta la variable más importante a evaluar. Sin embargo, para la optimización de las variables a evaluar se estará determinando la concentración de arsénico tanto en la fase acuosa (arsénico no extraído), como en la fase rica en surfactante (arsénico extraído).

Para probar la hipótesis de la investigación se utilizará una prueba de hipótesis sobre la media muestral utilizando la distribución "t de student", usando un nivel de confianza del 0.05 a una cola. Para la validación de la recuperación del arsénico se hará una prueba de equivalencia, utilizando la distribución de "t de student" con 10 réplicas.

Las variables a analizar son: Concentración de arsénico (variable dependiente), Naturaleza del agente complejante, Naturaleza del surfactante, Temperatura del CP, pH de la disolución, iones interferentes y fuerza iónica de la disolución muestra. Cada una de estas variables se investigara por separado, determinando el efecto sobre la recuperación de arsénico, buscando la eficiencia de la extracción.

9. RESULTADOS

TABLA 9.1.

EVALUACIÓN DE VARIABLES DE EXTRACCIÓN EN EL SISTEMA DE PUNTO NEBLINA (CLOUD POINT).

Variables ensayadas: Cantidad de agente complejante, tipo de agente surfactante, cantidad de agente surfactante y temperatura de separación.

Agente complejante: Heptamolibdato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$.

Concentración de arsénico: 1000 μg de As/L de disolución.

Volumen de muestra: 1500 mL.

Cantidad de Agente Complejante	Agente Surfactante	Cantidad de Agente Surfactante	Disolvente del Agente Surfactante	pH	Temp	Observaciones Resultados
0.00048 g	Tritón X-114	1.00 g	Etanólica	2.00	55°C	No se alcanzó el punto neblina.
0.00048 g	Tritón X-114	1.00 g	Etanólica	2.00	60°C	Se alcanza el punto neblina sin separación de fases.
0.00064 g	Tritón X-114	2.00 g	Etanólica	2.00	40°C	Se obtuvieron 8 mL de fase rica en Agente Surfactante
0.00128 g	Tritón X-100	4.00 g	Etanólica	2.00	70°C	Se obtuvieron 12 mL de fase rica en Agente Surfactante
0.00128 g	Tritón X-100	8.00 g	Etanólica	2.00	70°C	El punto neblina se observó a 65°C. Se perdió al centrifugar.
0.00128 g	Tritón X-100	8.00 g	Etanólica	2.00	70°C	No se distingue el punto neblina.*
0.00128 g	Tritón X-100	8.00 g	Butanólica	2.00	70°C	No se distingue el punto neblina.
0.00064 g	Tritón X-100	2.00 g	Etanólica	6-7	70°C	No se pudo separar las fases.

Cantidad de AC: Cantidad de agente complejante.

AS: Agente surfactante

Temp: temperatura (en grados centígrados, °C).

Velocidad de centrifugación: 3500 RPM

Tiempo de centrifugación: 25 min.

*: se añadió KI y FeCl_3 (0.1M).

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

TABLA 9.2.
 EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DE EXTRACCIÓN CON EL SISTEMA PUNTO DE NEBLINA (CLOUD POINT)
 Variables evaluadas: tamaño de volumen de muestras
 Agente complejante: Heptamolibdato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$.
 Concentración de arsénico: 1000 ug de As/L de disolución.

Volumen de muestra (mL)	Cantidad de Agente Complejante	Agente Surfactante	Cantidad de Agente Surfactante	pH	Temp	Otros reactivos Añadidos	Observaciones
1500	0.00064 g	Tritón X-114	2.00 g	2.00	40°C	-----	Se CT toda la muestra, se recuperó el 65% del AS
150	0.00064 g	Tritón X-100	0.40 g	4.75	80°C	-----	Aumentó el PN de 65 a 80°C.
150	0.00064 g	Tritón X-100	0.40 g	4.75	70°C	3.0 g de NaCl	Se alcanzó el PN a 65°C.
10	0.00064 g	Tritón X-100	0.30 g	4.75	60°C	1.5 g de NaCl	No se alcanzó el PN.
10	0.00064 g	Tritón X-100	0.30 g	7.00	65°C	1.5 g de NaCl	Se alcanzó el PN a 65°C.

Temp: temperatura (en grados centígrados, °C).
 Velocidad de centrifugación: 3500 RPM
 Tiempo de centrifugación: 25 min.
 Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

TABLA 9.3.

EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DE EXTRACCIÓN CON EL SISTEMA PUNTO DE NEBLINA (CLOUD POINT)

Variables evaluadas: Concentración de arsénico y valor de pH

Agente complejante: Heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄). Agente surfactante: Titrón X-114

Conc de As (mg/L)	Agente Complejante	Cantidad de Complejante	pH	Agente Surfactante	Cantidad de Surfactante	Cantidad de fase rica en surfactante obtenido	% de fase recuperada
5.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0012 g	2.0	Tritón X-114	0.2788 g	1.2472 g	447%
5.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0012 g	7.0	Tritón X-114	0.2670 g	1.0908 g	409%
5.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0012 g	9.0	Tritón X-114	0.2749 g	1.3328 g	485%
10.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0012 g	2.0	Tritón X-114	0.2649 g	1.3719 g	518%
10.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0012 g	7.0	Tritón X-114	0.2649 g	1.3173 g	497%
10.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0012 g	9.0	Tritón X-114	0.2639 g	1.3469 g	510%
20.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0012 g	2.0	Tritón X-114	0.2685 g	No se alcanzó el PN	----
20.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0012 g	7.0	Tritón X-114	0.2689 g	1.1472 g	427%

El volumen de muestra en todos los casos fue de 100.0 mL. Se utilizó una centrifugadora a 3500 rpm por 20 minutos, a temperatura ambiente, para la separación de las fases. PN: punto de neblina. Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

TABLA 9.4.

EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DE EXTRACCIÓN CON EL SISTEMA PUNTO DE NEBLINA (CLOUD POINT)

Variables evaluadas: Concentración de arsénico y valor de pH

Agente complejante: Heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄). Agente surfactante: Titrón X-100

Conc de As (mg/L)	Agente Complejante	Cantidad de Complejante	pH	g de NaCl añadidos	Agente Surfactante	Cantidad de Surfactante	Cantidad de fase rica en surfactante obtenido	% de fase recuperada
5.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0014 g	--	30.01 g	Titrón X-100	3.0123 g	6.0345	200%
5.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0014 g	--	0.00 g*	Titrón X-100	3.0000 g	No se separó las fases	----
10.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0014 g	--	3.00 g	Titrón X-100	0.3184 g	No se alcanzó el PN	----
10.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0015 g	7.0	30.01 g	Titrón X-100	3.0196 g	6.8422	2149%
10.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0063 g	4.0	30.03 g	Titrón X-100	3.0724 g	9.3889	306%
20.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0026 g	9.0	30.01 g	Titrón X-100	3.0059 g	6.7100	223%
20.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0019 g	7.0	30.55 g	Titrón X-100	3.0046 g	6.2748	209%

El volumen de muestra en todos los casos fue de 100.0 mL. Se utilizó una centrifugadora a 3500 rpm por 25 minutos, a temperatura ambiente (*esta muestra fue calentada a 65°C previo a la centrifugación para alcanzar el PN), para la separación de las fases y luego se enfriaron a 0°C. PN: punto de neblina. Se agregó NaCl para abatir el PN a temperatura ambiente. Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

TABLA 9.5.
EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DE EXTRACCIÓN CON EL SISTEMA PUNTO DE NEBLINA (CLOUD POINT)
 Variables evaluadas: Agente surfactante y valor del pH.
 Agente complejante: BAL, 2,3-dimercapto-1-propanol.

Conc de As (mg/L)	Agente Complejante	Cantidad de Complejante	pH	g de NaCl añadidos	Agente Surfactante	Cantidad de Surfactante	Cantidad de fase rica en surfactante obtenido	% de fase recuperada
5.0	BAL	0.0422 g	2.00	0.00 g	Triton X-114	0.25 g	0.5472 g	219%
5.0	BAL	0.0422 g	7.00	0.00 g	Triton X-114	0.25 g	0.5908 g	236%
5.0	BAL	0.0422 g	7.00	30.01 g*	Triton X-100	3.02 g	2.4072 g	80%
5.0	BAL	0.0422 g	4.00	30.03 g*	Triton X-100	3.07 g	2.3457 g	63%

El volumen de muestra en todos los casos fue de 100.0 mL. Se utilizó una centrifugadora a 3500 rpm por 25 minutos, a temperatura ambiente, para la separación de las fases y luego se enfriaron a 0°C.

*: Se agregó NaCl para abatir el PN a temperatura ambiente.

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

TABLA 9.6.

EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DE EXTRACCIÓN CON EL SISTEMA PUNTO DE NEBLINA (CLOUD POINT)

Variables evaluadas: Concentración, Agente surfactante, cantidad de agente surfactante y valor del pH.

Agente complejante: BAL, 2,3-dimercapto-1-propanol.

Conc de As (mg/L)	pH	Agente Surfactante	Cantidad de Surfactante	Agente Complejante	Cantidad de Complejante	[As] en fase Acuosa diluida (µg/L)	Factor de Dilución	[As] en fase Acuosa (mg/L)	% de As en fase acuosa	% de As en Fase surfactante
3.72	2.00	Triton X-114	0.25 g	BAL	0.044 g	1.07	400	0.43	11%	89%
3.72	7.00	Triton X-114	0.25 g	BAL	0.044 g	4.94	400	1.97	53%	47%
3.72	9.00	Triton X-114	0.25 g	BAL	0.044 g	8.22	400	3.29	88%	12%
8.49	2.00	Triton X-114	0.25 g	BAL	0.044 g	2.09	800	1.67	20%	80%
8.49	7.00	Triton X-114	0.25 g	BAL	0.044 g	2.06	800	1.65	19%	81%
8.49	9.00	Triton X-114	0.25 g	BAL	0.044 g	14.3	800	11.5	135%	ND
12.78	2.00	Triton X-114	0.25 g	BAL	0.044 g	18.7	1600	30.0	235%	ND
12.78	7.00	Triton X-114	0.25 g	BAL	0.044 g	65.4	1600	105	819%	ND
12.78	9.00	Triton X-114	0.25 g	BAL	0.044 g	17.0	1600	27.1	212%	ND
3.72	2.00	Triton X-100	3.0 g	BAL	0.044 g	3.59	400	1.44	39%	61%
3.72	7.00	Triton X-100	3.0 g	BAL	0.044 g	6.12	400	2.45	66%	34%
3.72	9.00	Triton X-100	3.0 g	BAL	0.044 g	10.5	400	4.18	112%	ND
8.49	2.00	Triton X-100	3.0 g	BAL	0.044 g	5.93	800	4.74	56%	44%
8.49	7.00	Triton X-100	3.0 g	BAL	0.044 g	2.76	800	2.21	26%	74%
8.49	9.00	Triton X-100	3.0 g	BAL	0.044 g	9.53	800	7.63	90%	10%
12.78	2.00	Triton X-100	3.0 g	BAL	0.044 g	0.50	1600	0.81	6%	94%
12.78	7.00	Triton X-100	3.0 g	BAL	0.044 g	1.36	1600	2.17	17%	83%
12.78	9.00	Triton X-100	3.0 g	BAL	0.044 g	6.38	1600	10.2	80%	20%

El volumen de muestra en todos los casos fue de 100.0 mL. Se utilizó una centrifugadora a 3500 rpm por 30 minutos, a temperatura ambiente, para la separación de las fases. En el caso del Tritón X-100, se agregó NaCl para abatir el PN a temperatura ambiente. ND: No determinado.

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

TABLA 9.7.

EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DE EXTRACCIÓN CON EL SISTEMA PUNTO DE NEBLINA (CLOUD POINT)

Variables evaluadas: Concentración, Agente surfactante, cantidad de agente surfactante y valor del pH.

Agente complejante: BAL, 2,3-dimercapto-1-propanol.

Conc de As (ppm)	pH	Agente Surfactante	Cantidad de Surfactante	Agente Complejante	Cantidad de Complejante	[As] en fase acuosa diluida (ug/L)	Factor de Dilución	[As] en fase Acuosa final (mg/L)	% de As en fase acuosa	% de As en fase surfactante
4.94	2	Triton X-114	0.25 g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0042 g	6.45	400	2.58	52%	48%
4.94	7	Triton X-114	0.25 g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0042 g	6.29	400	2.52	51%	49%
4.94	9	Triton X-114	0.25 g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0042 g	7.29	400	2.92	59%	41%
10.4	2	Triton X-114	0.25 g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0042 g	7.33	800	5.87	56%	44%
10.4	7	Triton X-114	0.25 g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0042 g	7.77	800	6.21	60%	40%
10.4	9	Triton X-114	0.25 g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0042 g	8.98	800	7.18	69%	31%
18.2	2	Triton X-114	0.25 g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0042 g	12.0	1600	19.15	105%	-5%
18.2	7	Triton X-114	0.25 g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0042 g	9.17	1600	14.67	81%	19%
4.94	2	Triton X-100	0.25 g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0042 g	6.55	400	2.62	53%	47%
4.94	9	Triton X-100	0.25 g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0042 g	5.16	400	2.07	42%	58%
10.4	2	Triton X-100	0.25 g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0042 g	7.36	800	5.89	57%	43%
10.4	7	Triton X-100	0.25 g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0042 g	5.57	800	4.46	43%	57%
10.4	9	Triton X-100	0.25 g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0042 g	12.0	800	9.57	92%	8%
18.2	2	Triton X-100	0.25 g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0042 g	7.06	1600	11.30	62%	38%
18.2	7	Triton X-100	0.25 g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0042 g	7.27	1600	11.63	64%	36%

El volumen de muestra en todos los casos fue de 100.0 mL. Se utilizó una centrifugadora a 3500 rpm por 30 minutos, a temperatura ambiente, para la separación de las fases. En el caso de Tritón X-100, se agregó NaCl para abatir el PN hasta temperatura ambiente.

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

TABLA 9.8.
 EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DE EXTRACCIÓN CON EL SISTEMA PUNTO DE NEBLINA (CLOUD POINT)
 Variables evaluadas: Concentración, Agente surfactante, cantidad de agente surfactante y valor del pH.
 Agente complejante: BAL, 2,3-dimercapto-1-propanol.

Muestra	Agente Surfactante	Conc de As. (mg/L)	pH	Conc de As en fase acusa ($\mu\text{g/L}$)	% de As No extraído
1	Tritón X – 114	5.0	2	12.02	0.240
2	Tritón X - 114	5.0	7	11.20	0.224
3	Tritón X - 114	5.0	9	12.91	0.258
4	Tritón X - 114	10.0	2	12.51	0.125
5	Tritón X - 114	10.0	7	13.36	0.134
6	Tritón X - 114	10.0	9	13.86	0.139
7	Tritón X - 114	20.0	2	18.19	0.091
8	Tritón X - 114	20.0	7	11.75	0.059
9	Tritón X - 114	20.0	9	13.00	0.065
10	Tritón X - 100	5.0	2	9.89	0.198
11	Tritón X - 100	5.0	9	8.63	0.173
12	Tritón X - 100	10.0	2	10.22	0.102
13	Tritón X - 100	10.0	7	15.75	0.158
14	Tritón X - 100	10.0	9	11.40	0.114
15	Tritón X - 100	20.0	2	9.80	0.049
16	Tritón X - 100	20.0	7	10.02	0.050

El porcentaje de arsénico no extraído representa el arsénico que permaneció en la fase acuosa después de haber realizado la extracción con Punto de Neblina (CPE).

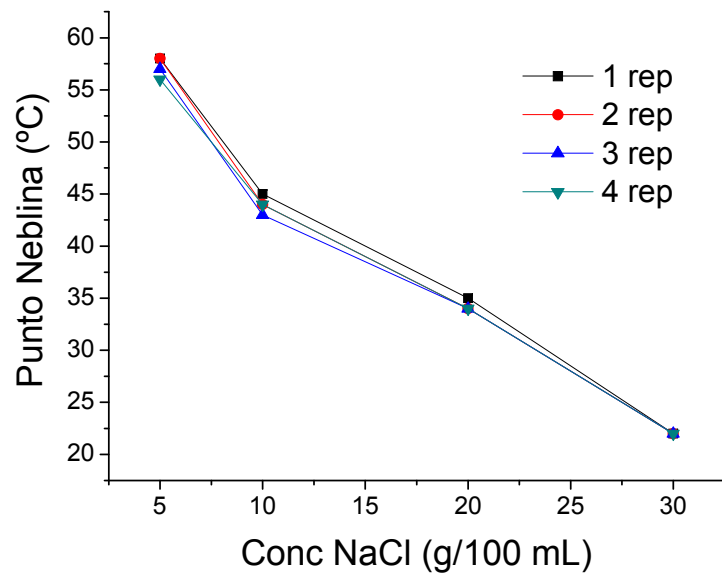
Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

TABLA 9.9.
 EVALUACIÓN DE SUSTANCIAS INTERFERENTES EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN CON EL SISTEMA PUNTO DE NEBLINA (CLOUD POINT)
 Variables evaluadas: Aniones que pueden interferir en el análisis con los diferentes agentes surfactantes.
 Agente complejante: BAL, 2,3-dimercapto-1-propanol.

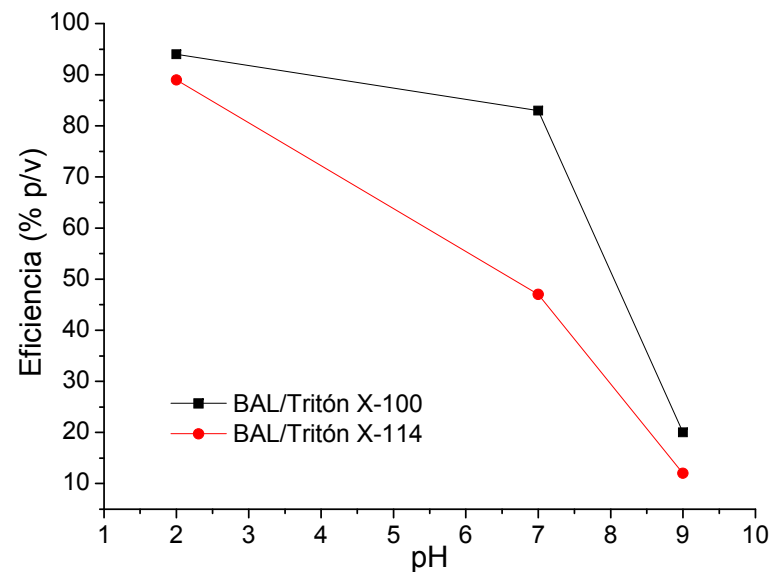
Conc de As (ppm)	pH	Agente Surfactante	Cantidad de Surfactante	Agente Complejante	Sustancia Interferente	Cantidad de Sustancia interferente	Temp	[As] en fase Acuosa (mg/L)	% de As en fase surfactante
19.3	2	Triton X-100	3.0 g	BAL	PO ₄ ³⁻	500 mg/L	Ambiente	ND	100%
19.3	2	Triton X-100	3.0 g	BAL	CO ₃ ²⁻	500 mg/L	Ambiente	ND	100%
19.3	2	Triton X-114	0.25 g	BAL	PO ₄ ³⁻	500 mg/L	Ambiente	ND	100%
19.3	2	Triton X-114	0.25 g	BAL	CO ₃ ²⁻	500 mg/L	Ambiente	ND	100%
19.3	2	Triton X-114	0.25 g	BAL	Cl ⁻	500 mg/L	Ambiente	ND	100%

El volumen de muestra en todos los casos fue de 100.0 mL. Se utilizó una centrifugadora a 3500 rpm por 30 minutos, a temperatura ambiente, para la separación de las fases. En el caso de Tritón X-100, se agregó 30.0 g de NaCl para abatir el PN hasta temperatura ambiente. ND: No detectado. La cantidad de agente complejante, BAL, fue de 0.044 g.

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio.



Gráfica 9.1. Dependencia del abatimiento de la temperatura del punto de neblina para el tritón X-100 y la concentración de cloruro de sodio (utilizado para variar la fuerza iónica). Cada experimento es una réplica. Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio.



Gráfica 9.2. Dependencia de la eficiencia de extracción e arsénico en función del valor de pH de la disolución acuosa. Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

TABLA 9.10.

EVALUACIÓN DE MUESTRAS CONTAMINADAS CON ARSÉNICO EN EL LABORATORIO Y RECUPERADAS CON LA EXTRACCIÓN PUNTO DE NEBLINA (CLOUD POINT)

Se utilizaron los parámetros optimizados:

Agente complejante: BAL, 2,3-dimercapto-1-propanol. (0.044% p/v)

Agente surfactante: Tritón X-100 (3.0% p/v).

Cantidad de arsénico total: 17 µg/L. Volumen inicial de muestra acuosa: 100 mL; pH de trabajo: 2.

Cantidad de carbonato sódico: 500 mg. Se procedió según el procedimiento de absorción atómica de flama.

Réplicas	Concentración As en fase rica en surfactante (mg/L)	Valor promedio: 92.4 mg As/L Desviación estándar: 90.2
1	16.9	
2	6.0	
3	148.5	
4	11.6	
5	173.4	
6	16.6	

El volumen de muestra en todas las réplicas fueron de 100.0 mL. Se utilizó una centrifugadora a 3500 rpm por 25 minutos, a temperatura ambiente, para la separación de las fases. En el caso de Tritón X-100, se agregó 30.0 g de NaCl para abatir el PN hasta temperatura ambiente. El volumen de fase rica en surfactante obtenido fue de 8 mL, con un factor de preconcentración teórico de 12.5.

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

10. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

10.1. SELECCIÓN DEL AGENTE SURFACTANTE

El procedimiento para la preconcentración de arsénico fue adaptado y modificado en función de los primeros resultados obtenidos utilizando las variables ya establecidas. Como prueba inicial se ensayó con dos tipos de agentes surfactantes no iónicos, a saber, Tritón X-100[®] y Tritón X-114[®]. La elección de de estos dos surfactantes radica básicamente en la disponibilidad comercial y la aplicabilidad que han mostrado tener en diferentes investigaciones. El tritón X-100[®] es etoxilato de octilfenol o polioxietilen Octilfenileter, tiene la fórmula molecular: $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$, donde el número promedio de unidades de óxido de etileno se estima en 9 ó 10. Es un líquido viscoso, con una concentración crítica micelar entre 0.2 - 0.9 mM (20 - 25°C) y un punto de neblina de 65°C. Por otro lado, el Tritón X-114[®] es llamado 1,1,3,3-Tetrametilbutil)fenilpolietilenglicol, con fórmula $(C_2H_4O)_n C_{14}H_{22}O$, donde n = 7 u 8. Líquido viscoso, con una concentración crítica micelar de 0.2 mM (20-25°C) y un punto de neblina de 23°C. El fenómeno de extracción se basa en que la solubilidad de los surfactantes que contienen cadenas polioxietilénicas (POE) hidrofílicas se reduce con el aumento de la temperatura, debido a que la hidratación de las cadenas POE disminuye cuando la constante dieléctrica del agua decrece al variar la temperatura del entorno. La disolución exhibe una separación de fase cuando el efecto de hidratación de las cadenas POE es suficientemente suprimido a una temperatura conocida como “punto neblina” (CP), que es característica de cada agente surfactante generando una segunda fase llamada “fase rica en surfactante”. Los resultados obtenidos (tabla 3 y 4) muestran que al generar esta fase, arrastra una gran cantidad de agua que queda atrapada dentro de la estructura POE hidrofílica del mismo surfactante. Esto provoca que la fase rica en surfactante tenga un volumen mayor que el volumen agregado inicialmente de surfactante, por esta razón se le llama a la fase recuperada “rica en surfactante” ya que éste no es el único que se recupera. Por lo que es normal encontrar valores de porcentajes de recuperación en la fase rica en surfactante superiores al 100%. Sin embargo, para los fines de esta investigación no es trascendental el número de veces mayor del volumen final de recuperación, sino más bien el valor del volumen final como tal. Ya que con este valor se puede calcular el grado de preconcentración del analito de interés. Finalmente los resultados de la tabla 9.6 y 9.7 indican que el surfactante que presente mayor extracción de arsénico es el Tritón X-100, a pesar de mantener una disolución salina de concentración alta, para mantener una fuerza iónica alta (NaCl).

10.2. EFECTO DEL pH

Para las moléculas orgánicas, el pH es tal vez el factor más crítico para la regulación de la partición del analito en la fase micelar. Especialmente para las especies ionizables, como fenoles y aminas, la máxima eficiencia de la extracción se alcanza a valores de pH donde la forma sin carga del analito prevalece. En el recientemente desarrollado CPE, los esquemas basados en tensioactivos no iónicos se utilicen eficazmente para extraer los analitos cargados. Sin embargo,

para las especies inorgánicas, fueron observadas pequeñas diferencias en la eficiencia en la extracción de los complejos formados a diferentes valores de pH, ya que estos complejos son voluminosos, sin carga y covalentes. Sólo en el caso de reacciones dependientes del pH parecen controlar la eficiencia de extracción (por ejemplo, Cr (III), que es conocido que forma acuo-complejos inertes, se hacen reactivos y útiles para una eficiente extracción en pH alcalino). En cualquier otro caso, el papel de pH es el mismo que en una tradicional precipitación fraccionada (selectiva) que depende del pH, donde la separación de varios iones metálicos fue posible gracias en repetidas ocasiones solo ajustando el pH. En este caso, se observa (gráfica No. 2) que existe una dependencia del valor de pH para la extracción de arsénico. El arsénico se encuentra básicamente en la forma de arseniato, en diferentes grados de disociación (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-}) que están, precisamente, en función del pH. Si se observa el diagrama Eh – pH para arsénico (figura 2.1) se advierte que se tiene una especie menos iónica de arsénico al disminuir el pH. Como el agente surfactante es no iónico, se requiere que el metal de interés no se encuentre cargado y valores de pH bajos colaboran para obtener la especie deseada.

10.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL SURFACTANTE

Es importante discutir el efecto de la concentración de surfactante en la CPE. Hay un estrecho rango donde se llevan a cabo una sencilla separación de fases, una extracción de máxima eficacia y una adecuada señal analítica. Fuera de este rango óptimo, se pierde por mucho la señal analítica debido al aumento en el volumen final del tensioactivo que hace que el factor de preconcentración (relación de volúmenes de fase) disminuya. Sin embargo, si la concentración de tensioactivo es menor que la recomendada la exactitud y la reproducibilidad probablemente podría verse comprometido debido a que la fase rica en surfactante resultante no sería suficiente para realizar mediciones reproducibles de extracción y separación. Según los resultados obtenidos, para el Tritón X-100, la concentración óptima es 3.0 gramos por 100 mL de muestra acuosa (3.0% p/v); y para el Tritón X-114 es de 0.25 gramos por 100 mL de muestra acuosa (0.25% p/v).

10.4. EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA Y LA CENTRIFUGACIÓN

La fuerza iónica y tiempo de centrifugación también han sido motivos de análisis minuciosos, a pesar de que cierta literatura indica que pueden tener un efecto insignificante en el rendimiento de la extracción en punto neblina, CPE³⁸.

También se sabe que la fuerza iónica abate la temperatura de punto de neblina, como se discutió en el párrafo anterior. Sin embargo, para las condiciones utilizadas en esta investigación, se demuestra que la fuerza iónica no es despreciable, ya que para uno de los agentes surfactantes ensayados mostró dependencia relevante, al punto de que la separación se llevó a cabo con una diferencia de aproximadamente 40°C. Los ensayos elaborados demostraron que el Tritón X-100, a una fuerza iónica muy baja, se separa a 65°C (como lo describe la literatura), sin embargo cuando se agrega NaCl, aumentando la fuerza iónica con una concentración final de 30% p/v, se separa a 23°C, lo que evita el calentamiento

de la muestra y simplifica el procedimiento de separación. Además el aumento de la fuerza iónica aumenta la separación de fases a través de fenómenos de separación que también se aplican a los sistemas convencionales de extracción, produciendo recuperaciones de alto rendimiento, sin perjudicar los resultados analíticos.

En general, el tiempo de centrifugación casi nunca afecta a la formación de micelas, pero acelera la separación de fases en el mismo sentido que en las separaciones convencionales de un precipitado de su entorno acuoso original. Para una muestra, un tiempo de centrifugación de alrededor de 5 a 10 minutos suelen ser eficaces para la mayoría de los procedimientos de extracción micelar (que incluye el CPE) considerando una velocidad de 5000 rpm. A medida que disminuye esta velocidad aumenta el tiempo de centrifugación. En el procedimiento desarrollado se estableció un tiempo de centrifugación de 25 min a 3500 rpm (ya que sólo se disponía de centrifugadoras con esta velocidad).

10.5. SELECCIÓN DEL AGENTE COMPLEJANTE

La selección de los agentes quelantes es el factor de regulación para todos los sistemas metal-extracción micelar. Desde la pionera aplicación de Watanabe³⁹ de Extracción en Punto Neblina en la extracción de metales, varios agentes quelantes se han utilizado para producir complejos hidrofóbicos para ser aislados en la fase rica en surfactante de una disolución micelar. Con base en su capacidad de reacción y constantes de formación con las especies metálicas, algunos reactivos de los más aplicables son los derivados de carbamatos, quinolina, naftol y piridilazo. Estas moléculas son quelantes universales que forman compuestos hidrofóbicos con la mayoría de los iones metálicos y pueden aplicarse cuando un elemento específico está disponible. Los otros reactivos tales como O,O-dietilditiofosfato, se han utilizado para aplicaciones más específicas.

En cualquier caso, un ligando se selecciona con el requisito de que el complejo derivado sea lo suficientemente hidrófobo, que posea un alto coeficiente de partición y se forme de manera rápida y cuantitativa con un ligero exceso. Los parámetros de complejación, tales como los termodinámicos [constante de formación (K_f)], así como la cinética de formación de complejos y la transferencia a la fase micelar regulan todo el procedimiento, mientras que las contribuciones del punto de neblina y parámetros de micelización son menos pronunciadas. El comportamiento de la distribución de los quelatos metálicos en la fase rica en surfactante varía, dependiendo de la naturaleza del complejo y las condiciones que prevalecen, en contraste con disolventes orgánicos, en donde las constantes de distribución son casi independientes de la naturaleza de los iones metálicos⁴⁰.

Para el caso del arsénico, se sabe por la literatura, que uno de los agentes quelantes utilizados es el heptamolibdato de amonio hexahidratado⁴¹, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, en la cual, posiblemente forma un compuesto de coordinación con fórmula $[\text{As}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}\text{H}_2]^{4-}$ ⁽⁴²⁾, aunque no fue comprobado esta estructura en esta investigación; por otro lado, también se sabe que el 2,3-dimercaptopropanol (conocido como BAL) también forman compuestos de coordinación con Arsénico⁴³. Estos dos agentes quelantes, tanto el heptamolibdato de amonio como el BAL, fueron ensayados en la presente investigación. Según los

resultados obtenidos, el agente complejante que reaccionó con el arsénico obteniendo los mejores porcentajes de extracción fue el BAL, con una concentración óptima de 0.044 g por 100 mL de muestra (0.044% p/v). Dichos ensayos se llevaron a cabo variando la concentración de los mismos agentes complejantes y el valor de pH.

10.6. EFECTO EN LA EXTRACCIÓN DE ARSÉNICO EN PRESENCIA DE IONES INTERFERENTES

En muchos de los procedimientos de preconcentración o extracción de arsénico existen sustancias que interfieren o disminuyen el rendimiento de la extracción. Generalmente se tratan de sustancias que se comportan de forma similar que la del analito. Como ya se ha mencionado, en muestras de agua, el arsénico se encuentran como aniones arsenito (As (III)) y/o arseniato (As (V)), y que tienen un comportamiento similar a los iones fosfato (PO_4^{3-}).

Eventualmente los interferentes pueden competir por mecanismos equivalentes de extracción, por lo que no necesariamente comparten características similares en las especies en cuestión, ejemplos de estos interferentes son iones carbonato (CO_3^{2-}).

Los resultados obtenidos en la extracción de arsénico en presencia de iones interferentes tales como fosfatos, carbonatos, cloruros, en concentraciones altas con respecto al arsénico (500 mg/L) demuestran que al contrario de un interferente, en todos los casos, mejoran la extracción (tabla 9).

10.7. MEDICIÓN DE ARSÉNICO TOTAL

10.7.1. Determinación de arsénico en disoluciones acuosas con concentraciones menores a 1000 $\mu\text{g/L}$.: Diluir la muestra de tal manera que la concentración final de arsénico sea de 10 $\mu\text{g/L}$. En un matraz aforado de 25.0 mL se añaden 10.0 mL de muestra de disolución de arsénico, se añaden 5 mL de una mezcla de ácido ascórbico y yoduro de potasio al 25% p/v y se afora con ácido clorhídrico al 10% p/v. Luego se mide el arsénico con la técnica regular del equipo de absorción atómica con generador de hidruros.

10.7.2. Determinación de arsénico en disoluciones acuosas y fase rica en surfactante con concentraciones mayores a 1 mg/L de arsénico: Para disoluciones acuosas, realizar la medición directa con el equipo de absorción atómica con flama. Para la fase rica en surfactante se mide solamente en absorción atómica con flama, en un matraz aforado de 25 mL, se miden 500 μg de la fase rica en surfactante, se agregan 100 mL de metanol y se afora con ácido nítrico 1 M.

10.8. PROCEDIMIENTO GENERAL DE EXTRACCIÓN DE PUNTO NEBLINA

Para la preconcentración de arsénico por medio de extracción punto de neblina, se tomaron alícuotas de 100 mL de muestra o de disolución patrón que contenga As (V), Tritón X-100 (3.0% p/v), 2,3-dimercaptopropanol (0.044% p/v), ácido (pH = 2) y NaCl (30% p/v) a temperatura ambiente se mezclaron durante 5 min. La separación de las fases acuosa y rica en surfactante se llevó a cabo por centrifugación durante 25 min a 3500 rpm. La fase rica en surfactante se convirtió en viscosa. Entonces, la fase acuosa puede separarse por inversión de los tubos (decantación). Más tarde, a fin de disminuir la viscosidad y facilitar la manipulación de la muestra, 100 μ l de metanol se agregó a 500 μ g de la fase rica en surfactante y se aforó con ácido nítrico 1 M. El arsénico inorgánico total fue analizado con la técnica de Absorción atómica con generador de hidruros (para disoluciones menores a 20 ppb) y de Absorción atómica con flama para disoluciones mayores a 1 ppm.

10.9. ANÁLISIS DE MUESTRAS CONTAMINADAS EN EL LABORATORIO

Con el fin de validar el método a través de exactitud y precisión, se desarrolló el procedimiento general de extracción de Punto Neblina en muestras de arsénico, que fueron contaminadas en el laboratorio. Los resultados obtenidos, calculados en la tabla 10, demuestran que no existe reproducibilidad, ni exactitud en la concentración de arsénico en la fase rica en surfactante. No está claro el por qué de estos resultados, ya que gran parte de la literatura^{44,45,46,47} indica el procedimiento general con metanol y ácido nítrico 1 M. Posiblemente la gran cantidad de agente surfactante en la muestra final con respecto a la cantidad de metanol añadido produzca que la viscosidad de esta mezcla sea aún muy alta y se pierde la reproducibilidad en la medición de arsénico. Por otro lado, se observa en algunos resultados (tabla 9.3 y 9.4) que no se obtiene de forma reproducible una cantidad de volumen o peso de fase rica en surfactante bajo las mismas condiciones experimentales. Puede inferirse que en cada réplica, la fracción obtenida tiene diferente grado de hidratación, modificando drásticamente la concentración de arsénico extraído. Para evitar esto se puede sistematizar el tiempo en la que se obtiene la separación de fases además de mantener el tiempo de centrifugación constante. También se deberá de eliminar el agua para garantizar que sólo la mezcla de agente surfactante y complejo de arsénico estarán presentes.

Es importante mencionar que el procedimiento general de preconcentración demuestra, en las condiciones ensayadas, una extracción eficiente basado en los resultados obtenidos con mediciones de arsénico en la fase acuosa. Las concentraciones de arsénico en la fase acuosa posterior a la extracción exhiben concentraciones menores al 0.5% de la concentración original, lo que demuestra que la extracción de arsénico por parte de la fase rica en surfactante es eficaz. Cabe señalar que se realizaron mediciones de arsénico de material certificado utilizando el equipo de absorción atómica con generación de hidruros, teniendo resultados satisfactorios.

11. CONCLUSIONES

- 11.1. La metodología de extracción en punto neblina (CPE) para la preconcentración de arsénico fue desarrollada parcialmente. Ya que se logró optimizar la parte que corresponde a la extracción como tal con buenos resultados, sin embargo no se consiguió obtener reproducibilidad en los resultados finales en la medición de arsénico en la fase rica en surfactante.
- 11.2. No se logró determinar el grado de preconcentración de arsénico inorgánico por el método de extracción en punto neblina (CPE), ya que no se pudo optimizar la medición de arsénico en en la fase rica en surfactante.
- 11.3. Se determinaron eficientemente las condiciones óptimas de extracción o preconcentración de arsénico siendo estas:
Volumen de muestra: 100 mL
Agente surfactante: Tritón X-100
Agente complejante: 2,3-dimercapto-1-propanol (BAL)
Cantidad de agente surfactante: 3.0 g
Cantidad de agente complejante: 0.044% p/v
pH favorable para la extracción: 2 (acidificada con ácido sulfúrico)
Fuerza iónica: Cloruro de sodio, 30% p/v
Temperatura de punto de neblina: ambiente
Tiempo de centrifugación: 25 minutos a 3500 rpm
- 11.4. Se evaluó el efecto de la presencia de iones interferentes (Cl^- , CO_3^{2-} y PO_4^{3-}) determinando que no existe un efecto de interferencia, más bien mejoran las condiciones de extracción.
- 11.5. No se pudieron evaluar muestras reales como un proceso de validación de la metodología propuesta por lo ya antes mencionado.

12. RECOMENDACIONES

- 13.1 Reducir el volumen de la muestra acuosa de 100 a 10 mL, esto conlleva también la reducción proporcional de la cantidad de agente surfactante. Seguir el mismo procedimiento de análisis de arsénico en la fase rica en surfactante, donde se disminuirá aún más la viscosidad mejorando la señal analítica.
- 13.2 Evaluar la relación de volumen entre metanol y fracción de fase rica en surfactante que será analizada, para disminuir la viscosidad de la mezcla y evaluar la señal analítica.
- 13.3 En una extracción regular de CPE y obtener la fracción de la fase rica en surfactante, eliminar el agua introduciendo dicha fracción en un horno a 100°C, por dos horas.

13. LITERATURA CITADA

- ¹ G.A. Cutter, Kinetic controls on metalloid speciation in sea water, *Marine Chem.*, 40 (1992) 65–80.
- ² I. Bodek, W.J. Lyman, W.F. Reehl, D.H. Rosenblatt, *Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods*, Pergamon Press, USA, 1998.
- ³ M.M. Ghosh, J.R. Yuan, Adsorption of inorganic arsenic and organoarsenicals on hydrous oxide, *Environ. Prog.* 6 (1987) 150.
- ⁴ National Research Council, Report: Arsenic in drinking water. National Academy of Sciences, Washington DC, 1999.
- ⁵ S.Wang, C.N. Mulligan, Occurrence of arsenic contamination in Canada: 3127 sources, behavior and distribution, *Sci. Total Environ.* 366 (2006) 701–721.
- ⁶ A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry*, Interscience–Wiley, New York, 1963.
- ⁷ F.N. Robertson, Arsenic in ground water under oxidizing conditions, south-west United States. *Environ. Geochem. Health*, 11 (1989) 171–176.
- ⁸ J.G. Hering and M. Elimelech, International perspective on arsenic in groundwater: problems and treatment strategies. *Proc. AWWA, Annual Conference*, 1995.
- ⁹ A.H. Welch., M.S. Lico and J.L. Hughes, Arsenic in groundwater of the Western United States. *Ground Water*, 26 (1988) 333–347.
- ¹⁰ N.E. Korte and Q. Fernando, A review of arsenic (III) in groundwater, *Crit. Rev. Environ. Control*, 21 (1991) 1–11.
- ¹¹ L. Lorenzen, J.S.J. van Deventer and W.M. Landi, Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon, *Min. Eng.*, 8 (1995) 557–569.
- ¹² P. Bhattacharya, S. Nordqvist and G. Jacks, Status of arsenic contamination in the soils around a former wood preservation facility at Konsterud, Kristinehamns Municipality, Varmlands County, Western Sweden. *Proc. 5th Seminar on Hydrogeology and Environment Geochemistry, Norges Geologiske Undersokelse*, Report 95.138, 1995, pp. 70–72.
- ¹³ J.L.T. Waugh, *Encyclopedia of Science and Technology*, McGraw-Hill, New York, 1982.
- ¹⁴ http://www.epa.gov/safewater/arsenic_final_rule.html Consultado el 14 de noviembre de 2009.
- ¹⁵ Thomas S.Y. Choonga, T.G. Chuaha, Y. Robiaha, F.L. Gregory Koaya, I. Aznib. "Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview" *Desalination*. 217 (2007) 139–166.
- ¹⁶ *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Edition. Publicado por American Public Health Association. American Water Works Association. Water Environment Federation. Estados Unidos 1998.
- ¹⁷ ADAMSON A. W. *Fisicoquímica de superficies* Editorial John Wiley & Sons. México 1990.
- ¹⁸ T. Saitoh, N. Ojima, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi, *Mikrochim. Acta* 106 (1992) 91.
- ¹⁹ M.J. Rosen (Editor), *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley Interscience, NY, 1987.
- ²⁰ G.R. Komařomy-Hiller, R. von Wandruszka, *Talanta* 42(1995) 83.
- ²¹ V. DeGiorgio, in V. DeGiorgio, M. Corti (Editors), *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions*, North Holland, Amsterdam, 1985, p. 303.
- ²² J. Miura, H. Ishii, H. Watanabe, *Bunseki Kagaku* 25 (1976) 808.
- ²³ E. Pramauro, A.B. Prevot, *Pure Appl. Chem.* 67 (1995) 551.
- ²⁴ S. Akita, M. Rovira, A.M. Sastre, H. Takeuchi, *Sep. Sci. Technol.* 33 (1998) 2159.
- ²⁵ W.L. Hinze, E.A. Pramauro, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 24 (1993) 133.
- ²⁶ H. Tani, T. Kamidate, T. Watanabe, *J. Chromatogr. A* 780 (1997) 229.
- ²⁷ C.G. Pinto, J.L.P. Pavon, B.M. Cordero, E.R. Beato, S.S. Sanchez, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 37.
- ²⁸ M.A.M. da Silva, V.L.A. Frescura, A.J. Curtius, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 803.
- ²⁹ H.Watanabe, K. Tachikawa, *Bunseki Kagaku* 31 (1982) 471.
- ³⁰ M.F. Silva, L. Fernandez, R.A. Olsina, D. Stacchiola, *Anal. Chim. Acta* 342 (1997) 229.
- ³¹ M.F. Silva, L.P. Fernandez, R.A. Olsina, *Analyst* 123 (1998) 1803.
- ³² B.R. Ganong, J.P. Delmore, *Anal. Biochem.* 193 (1991) 35.
- ³³ E. Pramauro, *Ann. Chim. (Rome)* 80 (1990) 101.
- ³⁴ M. Kodama, S. Miyagawa, *Anal. Chem.* 52 (1980) 2358.
- ³⁵ H. Kornahrens, K.D. Cook, D.W. Armstrong, *Anal. Chem.* 54 (1982) 1325.

-
- 36 J. Farino, R.F. Browner, *Anal. Chem.* 56 (1984) 2709.
- 37 M.O. Luconi, M.F. Silva, R.A. Olsina, L.P. Fernandez, *Talanta* 51 (2000) 123.
- 38 Evangelos K. Paleologos, Dimosthenis L. Giokas, Miltiades I. Karayannis. "Micelle-mediated separation and cloud-point extraction". *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 24, No. 5, 2005
- 39 H. Watanabe, in: K.L. Mittal, E.J. Fendler (Editors), *Solution Behavior of Surfactants*, Plenum Press, New York, USA, 1982, pp. 1305–1316.
- 40 W.L. Hinze, E.A. Pramauro, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 24 (1993) 133.
- 41 Farzaneh Shemirania, Majid Baghdadia, Majid Ramezani. "Preconcentration and determination of ultra trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in tap water and total arsenic in biological samples by cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry". *Talanta* 65 (2005) 882–887.
- 42 Sadayuki Himeno, Masashi Hashimoto and Tadaharu Ueda. "Formation and conversion of molybdophosphate and -arsenate complexes in aqueous solution". *Inorganica Chimica Acta* Volume 284, Issue 2, 30 January 1999, Pages 237-245
- 43 Syozo Fukui, Teruhisa Hirayama, Motoshi Nohara and Yoshihiko Sakagami. "Determination of arsenite, arsenate and monomethylarsonic acid in aqueous samples by gas chromatography of their 2,3-dimercaptopropanol (bal) complexes". *Talanta*. Volume 30, Issue 2, February 1983, Pages 89-93.
- 44 Jamshid L. Manzoori and Gashem karim-Nezhad. "Sensitive and simple cloud point preconcentration atomic absorption spectrometry: Application and determination of cobalt in urine samples". *Analytical Sciences*. 19 (2003) 579 – 583.
- 45 Yadollah Yamini, Mohammad Faraji, Shahab Shariati, Rahim Hassani, Mahnaz Ghambarian. "On-line metals preconcentration and simultaneous determination using cloud point extraction and inductively coupled plasma optical emission spectrometry in water samples". *analytica chimica acta* 612 (2008) 144–151.
- 46 Pei Liang, Hongbo Sang. "Speciation of chromium in water samples with cloud point extraction separation and preconcentration and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 1115–1119.
- 47 Constantine D. Stalikas. "Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis". *Trends in analytical chemistry*, vol. 21, No. 5, 2002