

**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**

FACULTAD DE QUIMICA, INGENIERIA QUIMICA E INGENIERIA  
AGROINDUSTRIAL

E.A. P. DE QUIMICA

**Determinación espectrofotométrica de plomo (II) con  
ditizona en solución micelar aniónica**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Víctor Andrés Acuña Ruiz

ASESOR

M.Sc. Héctor Luis Gómez Ramírez

**Lima – Perú**

**2012**

***Dedicado a la memoria de mi Madre***

***A mi esposa Liz por su invaluable apoyo sin el cual me hubiera sido imposible el desarrollo de esta Tesis***

## **AGRADECIMIENTOS**

Mi agradecimiento al Profesor MSc. Héctor Luis Gómez Ramírez por su asesoramiento científico a la presente Tesis.

Mi especial reconocimiento al Sr. Juvenal Mejía Técnico del Laboratorio de Análisis por Instrumentación por sus amicales consejos.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS  
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

Central: 619 7000 anexos 1202, 1203, 1205, 1206, 1207 Telefax: 1209, 1218  
Ciudad Universitaria - Av. Venezuela s/n - Lima 1

ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE QUÍMICA

ACTA DE TITULACIÓN POR TESIS

Los suscritos miembros del Jurado, nombrados por la Dirección de la Escuela Académico Profesional de Química, bajo la Presidencia de la Mg. SCILA REÁTEGUI SÁNCHEZ (Presidenta), la Quím. DOLORES RUTH RIVERA CASTILLA (Miembro) y el M.Sc. HÉCTOR LUIS GÓMEZ RAMÍREZ (Asesor), habiendo presentado para tal efecto la TESIS, titulada "DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE PLOMO (II) CON DITIZONA EN SOLUCIÓN MICELAR ANIÓNICA", después de SUSTENTADA Y APROBADA la TESIS elaborada por el Bachiller en Química: ACUÑA RUIZ, VÍCTOR ANDRÉS; para optar el TÍTULO PROFESIONAL de QUÍMICO, acordaron calificarlo con la NOTA de:

DIECIOCHO

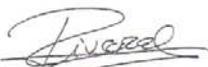
(LETRA)

18

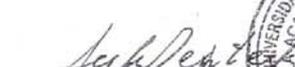
(NÚMERO)

Ciudad Universitaria, 20 de diciembre del 2012

  
Mg. SCILA REÁTEGUI SÁNCHEZ  
PRESIDENTA

  
Quím. DOLORES RUTH RIVERA CASTILLA  
MIEMBRO

  
M.Sc. HÉCTOR LUIS GÓMEZ RAMÍREZ  
ASESOR

  
Mg. SCILA REÁTEGUI SÁNCHEZ  
DIRECTORA DE LA E.A.P. DE QUÍMICA



## TABLA DE CONTENIDO

Resumen	1
I Introducción	2
Objetivos	3
II Fundamentos Teóricos	4
II.1. Surfactantes	4
II.2. Micelas	5
II.3. Líquidos cristalinos	8
II.4. Solubilización Micelar	10
II.5. Sulfato Dodecil de Sodio	11
II.6. Ditizona	12
II.7. Plomo	14
II.8. Espectroscopía de Absorción Atómica y Molecular	16
II.8.1. Espectroscopia de Absorción Molecular	16
II.8.2. Espectroscopía de Absorción Atómica	18
III Parte Experimental	20
III.1. Reactivos, Materiales e Instrumentos	20
III.1.1. Reactivos	20
III.1.2. Materiales	20
III.1.3. Instrumentos	20

III.2.	Preparación de Soluciones	20
III.2.1.	Soluciones de Sulfato Dodecil de Sodio	20
III.2.2.	Solución de Ditzona en Sulfato de Dodecil de Sodio	21
III.2.3.	Preparación de patrones de Pb(II)	21
III.2.4.	Preparación y disolución de la muestra	21
III.3.	Condiciones de trabajo	22
III.3.1.	Efecto de la concentración del SDS en la absorción del ditizonato de plomo	22
III.3.2.	Espectro de absorción de la ditzona	22
III.3.3.	Efecto de la concentración del Pb(II)	22
III.3.4.	Evaluación de la linealidad para obtener el rango de concentración	23
III.4.	Determinación de Pb (II) por espectroscopía de absorción molecular	23
III.5.	Determinación de Pb (II) por espectroscopía de absorción atómica	24
III.6.	Límite de detección del método	24
IV	Resultados	25
IV.1.	Efecto de la concentración del SDS	25
IV.2.	Espectro de absorción de la ditzona	26
IV.3.	Efecto de la concentración del ión plomo (II)	27

IV.4. Rango óptimo de concentración	30
IV.5. Cálculo del Límite de detección del método	31
IV.6. Cuantificación de Pb(II) por Espectroscopía de absorción molecular	32
IV.7. Cuantificación de Pb(II) por Espectroscopía de absorción atómica	34
IV.8. Cálculo para determinar la concentración de plomo	35
IV.9. Contenido porcentual de Pb en la muestra de análisis	36
IV.10. Resultados	36
V Discusión de resultados	37
VI Conclusiones	40
VII Recomendaciones	40
VIII Bibliografía	41
Apéndice	45

## RESUMEN

La determinación espectrofotométrica de Pb(II), en el rango visible, es posible realizar mediante la identificación del complejo plomo – ditizonato; pero su insolubilidad en medios acuosos, hace necesario el uso de solventes organoclorados. En el presente trabajo, para determinar la concentración de Pb(II) se solubilizó el complejo en un sistema micelar acuoso, formado por el surfactante aniónico dodecil sulfato de sodio (SDS). Una muestra de alambre comercial de plomo fue utilizado para la determinación directa de su concentración, en forma de complejo, a 520 nm empleando el espectrofotómetro VIS modelo Spectronic 20 Genesys. El rango de respuesta lineal fue de 0,16 a 10 ppm de Pb(II), el límite de detección del método  $C_m$  obtenido fue 0,026 ppm y su coeficiente de absortividad molar promedio  $1,68 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Al comparar los resultados obtenidos por espectroscopia molecular visible, para el complejo plomo – ditizonato, se observa que estos son comparables con los valores reportados por Espectroscopía de Absorción Atómica, para el ion Pb(II), a una longitud de onda de 283,31 nm usando un espectrómetro Perkin-Elmer modelo Analyst200. Se tiene, entonces, que el método propuesto es realizable y fácil de ser implementado; dado que la espectroscopia molecular visible es de fácil manejo y mediante el uso de surfactantes es posible prescindir del uso de agentes organoclorados; con la consiguiente reducción del costo del análisis y riesgo para la salud.

## I INTRODUCCION

Actualmente en los procedimientos químicos analíticos se procura el empleo de especies químicas inocuas para la salud humana, por lo que se busca evitar el uso de agentes cancerígenos o riesgosos, como los reactivos órgano clorados; entre ellos el tetracloruro de carbono y cloroformo<sup>1- 8</sup>. Éstos han sido ampliamente usados como agentes de extracción del complejo acuoin soluble coloreado formado por el ión de un metal – ditizona (1,5-difeniltiocarbazona) para una lectura espectrofotométrica posterior. El desarrollo y uso de sistemas micelares acuosos en los cuales se encuentran dispersas las micelas de un surfactante en cuyo interior se encuentra el ditizonato - metal han permitido una lectura espectrofotométrica directa, evitando la etapa de extracción orgánica y por ende el uso de agentes órgano clorados. Estos sistemas micelares han sido empleados para la determinación de metales pesados como el plomo, mercurio, cadmio empleándose surfactantes catiónicos como el bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB)<sup>9</sup> y no iónicos como el polioxietilen-*tert*-octilfenol (Tritón X-100)<sup>10</sup>.

Debido a que la acción fisiológica del plomo sobre el cuerpo humano es acumulativa surge la necesidad de su control aún en las más pequeñas cantidades. La literatura acerca de las propiedades del plomo es abundante y lo ubica en varias facetas como un importante insumo industrial, tóxico, como contaminante ambiental con implicancia en sistemas biológicos, elemento de riesgo ocupacional y agente cancerígeno en sus compuestos orgánicos. En efecto, el ión plomo (II) se une al grupo –SH en enzimas y proteínas actuando como un inhibidor enzimático, también interfiere con el metabolismo del calcio depositándose en los huesos. Los compuestos orgánicos de plomo son altamente peligrosos debido a que pueden

ser absorbidos muy fácilmente a través de la piel y las membranas mucosas, por ejemplo el tetrametilo de plomo. El envenenamiento agudo de plomo causa severos daños en riñones, hígado, cerebro, sistema reproductivo, sistema nervioso central y en casos hasta la muerte. Los envenenamientos medianos producen dolores de cabeza, dolores musculares, fatiga e irritabilidad <sup>11</sup>.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

Usar un medio micelaraniónico para determinar espectrofotométricamente la concentración de plomo, mediante la formación del ditizonato de plomo (II).

### **Objetivos Específicos**

Establecer las condiciones que permitan emplear soluciones micelares de SDS para la determinación cuantitativa de ditizonato de plomo (II).

Cuantificar, por espectroscopía de Absorción Atómica, el contenido de plomo de la muestra, tal que permita evaluar los resultados determinados por espectrofotometría molecular.

## II FUNDAMENTOS TEORICOS

### II.1. SURFACTANTES

Los surfactantes son, quizás, una de las sustancias más versátiles de la industria química. Se emplea en la formulación de diversos productos; como aceite de motores de automóviles, detergentes para lavandería, en productos farmacéuticos, en lodos para perforación durante la prospección de petróleo, como agentes de flotación, etc. A fines del siglo XX su campo de acción se amplió a áreas de alta tecnología como impresión electrónica, grabación magnética, biotecnología, micro electrónica e investigación viral<sup>12</sup>.

El surfactante es una sustancia que, al formar parte de un sistema, tiene la propiedad de ser adsorbido en la interfase o frontera entre dos fases inmiscibles<sup>13</sup>, disminuyendo de una manera marcada la energía libre interfacial de las superficies en contacto. A mayor diferencia en la naturaleza de las dos fases agrupadas en la interfase, mayor será la tensión interfacial o superficial<sup>12,14</sup>. Su nombre se deriva de la contracción de las palabras inglesas "surface – active agent".

Los surfactantes poseen una estructura molecular característica, denominada anfipática; pues poseen un grupo estructural con muy poca atracción por el solvente, unido a un grupo con gran atracción por el solvente. Al primero se le identifica como grupo liofóbico y al segundo se le conoce como grupo liofílico. Cuando moléculas como éstas son disueltas en un solvente, el grupo liofóbico puede distorsionar la estructura del solvente y al incrementarse la energía libre del sistema, el área de contacto entre el grupo liofóbico y el solvente disminuye.

Si el surfactante es disuelto en un medio acuoso, el grupo liofóbico o hidrofóbico, distorsiona la estructura del agua al romper algunos de sus puentes de hidrógeno y como resultado de esta distorsión algunas moléculas del surfactante son impelidas a la interfase del sistema, donde sus grupos hidrofóbicos se orientados en forma que minimizan el contacto con las moléculas de agua. Esto hace que la

superficie del agua se cubra de una capa de surfactante con sus grupos hidrofóbicos orientados hacia el aire. La estructura anfipática del surfactante, no solo favorece la concentración del surfactante en la superficie con la consecuente reducción de la tensión superficial; sino también se tiene una molécula donde sus grupos hidrofílicos e hidrofóbicos están orientados en forma opuesta<sup>12</sup>.

El grupo hidrofóbico, generalmente, corresponde al resto de una larga cadena hidrocarbonada; siendo menos frecuentes las cadenas halogenadas, oxigenadas o un siloxano. El grupo hidrofílico es un grupo iónico o altamente polar y dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico, los surfactantes son clasificados como:

- 1.- Aniónicos: La superficie activa de la molécula porta una carga negativa, entre los cuales figuran los Alquilbencenosulfonatos,  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ .
- 2.- Catiónicos: Las moléculas portan carga positiva en sus superficies y pertenecen a este grupo los  $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$ , los  $\text{RN}(\text{CH}_3)^+\text{Cl}^-$ , etc.
- 3.- Zwitteriónicos: Estos surfactantes poseen cargas positivas y negativas en la superficie activa. Los  $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  y los  $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ , por ejemplo.
- 4.- No Iónicos: Aquellos donde la sección superficial activa no porta carga iónica. Los  $\text{RCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ , los  $\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ , los  $\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ <sup>12</sup>.

## II.2.- MICELAS

Los surfactantes en solución, forman agrupaciones de tamaño coloidal llamados micelas<sup>13</sup>. La polaridad del solvente tiene relación con la orientación, en la superficie, de los extremos de la molécula de surfactante. Estos pueden orientar sus grupos hidrofóbicos hacia un solvente no polar o lejos de un solvente polar. Si el solvente es agua, su estructura es distorsionada por los grupos hidrofóbicos del surfactante, los que al concentrarse en su superficie se orientan lejos de ella. Este proceso se conoce como micelación y tiene relación con la concentración del surfactante, conocida como concentración micelar crítica (cmc). Ésta es la

concentración mínima a la cual se inicia la micelación o auto agrupación de los surfactantes para formar agrupaciones de diversa geometría llamados micelas<sup>14-16</sup>.

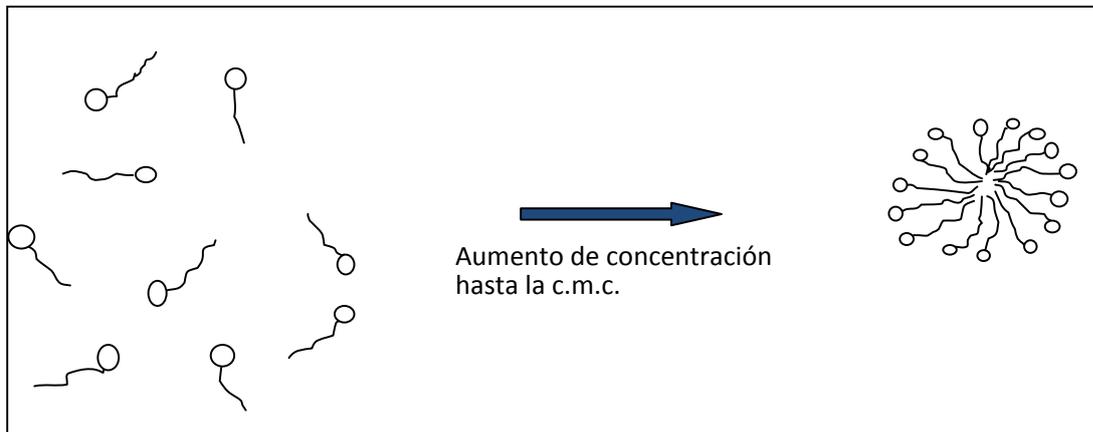


Fig.II.1 Formación de Micelas

En medio acuoso las moléculas del surfactante están orientadas con sus cabezas polares dirigidas, predominantemente, hacia la fase acuosa y sus grupos hidrofóbicos en dirección opuesta. En las micelas iónicas, la región interfacial de la solución acuosamicelar contiene, además del agua y la parte iónica (cabeza) del surfactante, la doble capa eléctrica que contiene a los contraiones (capa de Stern). Los contraiones restantes están contenidos en la doble capa que se extiende dentro de la fase acuosa (Gouy-Chapman). Fig. II.2

La región interna de la micela, conteniendo a los grupos hidrofóbicos, tiene un radio aproximado igual a la longitud extendida de la cadena hidrofóbica. Se cree que la fase acuosa penetra dentro de la micela más allá de la cabeza hidrofílica, asumiendo que los primeros grupos metilénicos de la cadena hidrocarbonada adyacentes a las cabezas hidrofílicas se encuentran dentro de la esfera de hidratación. De ahí que sea útil dividir la región interior de la micela en una región exterior, en la que el agua puede penetrar, y una región interna en la que el agua está excluida.

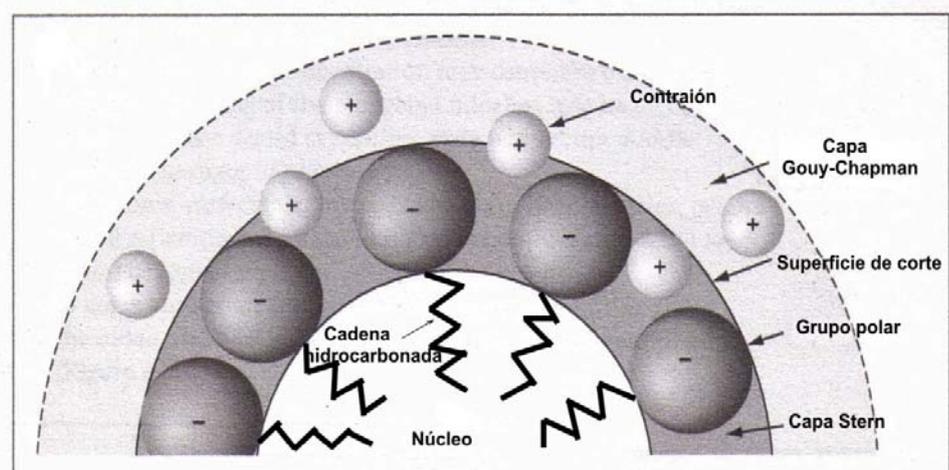


Fig.II.2 Esquema de la micela que forma un surfactante aniónico (Reproducción modificada de Attwood, D., Florence, A., *Physical Pharmacy*. Pharmaceutical Press. 2008)

La micelación es un fenómeno que ocurre durante la detergencia y reduce la tensión superficial. Esto se produce en el límite micela – solvente y la estabilidad termodinámica es favorecida por el carácter hidrofílico de la envoltura exterior que apantalla al núcleo hidrocarbonado del contacto con el agua. Esta capacidad de apantallamiento, no solo depende de las dimensiones sino también de la naturaleza, iónica o no iónica, de los grupos hidrofílicos y de la interacción con el solvente, en particular, de su capacidad de hidratación<sup>17</sup>.

En medio no polar, la estructura de la micela es similar pero con inversión de la orientación de los grupos. Las cabezas hidrofílicas están orientadas hacia el interior y rodeadas de una región externa que contiene a los grupos hidrofóbicos y al solvente no polar. Son interacciones dipolo-dipolo las que mantienen unidas a las cabezas hidrofílicas en el centro de la micela

Propiedades importantes; como su capacidad de solubilizar material insoluble en medios acuosos, modificar la viscosidad de las emulsiones; etc. tienen relación directa con la forma de la micela producida en medio acuoso. Todo ello y su aplicación excepcional en reacciones orgánicas catalizadas, lo ha convertido en un campo de gran interés para los químicos orgánicos y los bioquímicos los asocian a las membranas biológicas y proteínas globulares.

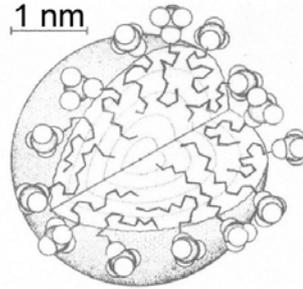


Fig.II.3.Micela de Sulfato Dodecil de Sodio – SDS (Tomado de Clint J., “SurfactantAggregation”. BlackieAcademic Professional. 1992)

Entre los principales tipos de agrupación o formación de micelasse tienen agregados:

1. Menores a 100 moléculas que adoptan formas esféricas.
2. Cilíndricos alargados.
3. Largos aplanados.
4. Vesiculares, formados por una doble capa laminar y estructurada en una o más esferas concéntricas.

Por otro lado, la forma geométrica de las micelas depende de la concentración del surfactante y de aditivos. En ausencia de aditivos, las micelas adoptan formas esféricas en un rango de concentraciones que van desde la c.m.c hasta 10 veces este valor. A altas concentraciones de surfactante o incorporación de aditivos a la mezcla, se forman micelas en forma de barras alargadas o esferoidales, volviéndose inestable la fase micelar o formándose otras fases. En la mayoría de los casos una fase hexagonal o laminar estarán presentes en equilibrio con la fase micelar acuosa.

### II.3. LIQUIDOS CRISTALINOS<sup>13, 18-20</sup>

A diferencia de los líquidos ordinarios, las moléculas o iones de los líquidos cristalinos se disponen de manera relativamente ordenada. Hay dos grandes grupos de líquidos cristalinos: Los termotrópicos y los liotrópicos. Los líquidos cristalinos termotrópicos (del griego *thérme*, calor, y *tropé*, cambio) presentan un ordenamiento a nivel molecular a una temperatura característica y al ser calentado a una temperatura mayor, este orden desaparece y presentan las características de un líquido ordinario. Por su parte, los líquidos cristalinos liotrópicos (del latín *lyo*, disolver por medio de un líquido) aparecen en un cierto rango de concentración y temperatura, cuando los surfactantes o tensoactivos son agregados, en líquidos como el agua.

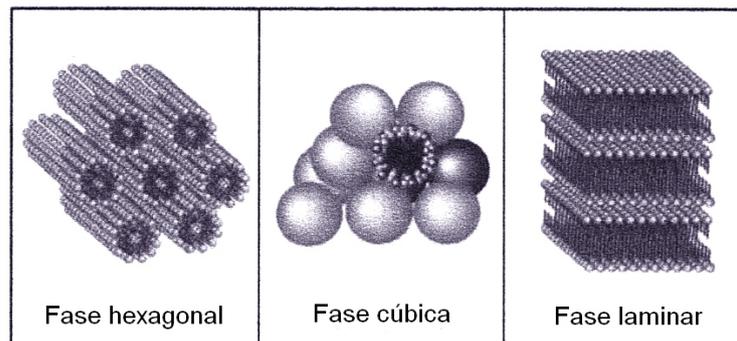


Fig.II.4 Fases que forman los Líquidos Cristalinos. (Reproducido de Attwood, D., Florence, A., Physical Pharmacy. Pharmaceutical Press. 2008)

Al agregarse un número suficiente de micelas y dependiendo de su forma individual; éstas se compactan adoptando diversas estructuras geométricas. Las micelas esféricas forman líquidos cristalinos cúbicos, las cilíndricas líquidos cristalinos hexagonales y las laminares líquidos cristalinos laminares. La fase cúbica, llamada también viscosa isotrópica, presenta dos familias de líquidos cristalinos cúbicos; los micelares y los bicontínuos.

Los primeros forman agrupaciones de micelas globulares con una simetría cúbica. Por su parte, la forma de la estructura de los bicontinuos, recuerda a la de una esponja y en la cual la fase continua está constituida por los canales interconectados entre sí y la otra es el material sólido que forma la esponja, cuya estructura posee grupos espaciales identificados como Pn3m, Im3m y Ia3d. Las micelas de ambos tipos de fases cúbicas pueden ser normales o inversas; es decir sus redes tridimensionales pueden formar curvaturas hacia el agua o hacia el aceite. Estos arreglos o acomodos empacados incrementan la viscosidad de la solución, debido a que adoptan una estructura molecular ordenada de los cristales sólidos; pero con la movilidad de los líquidos.

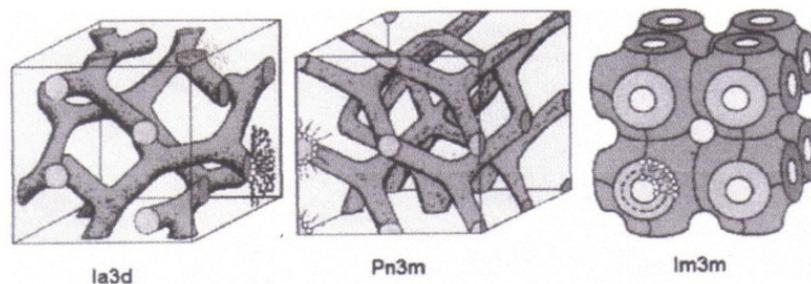


Fig.II.5 Fases Cúbicas Bicontinuas (Reproducido de J.M. Seddon, R.H. Templer, Structure and Dynamics of Membranes: From Cells to Vesicles (Ed.; A.J. Hoff), Elsevier Science. Netherlands, 1965).

#### II.4. SOLUBILIZACIÓN MICELAR

La Unión Internacional Química Pura y Aplicada (IUPAC) define Solubilización Micelar, como la incorporación a un sistema, formado por un solvente y una asociación coloidal, de por lo menos otro componente ubicado dentro o en la superficie de la micela, denominado solubilizado. A este proceso también se le denomina, brevemente, solubilización<sup>21</sup>.

Rosen, define la solubilización micelar como la disolución espontánea de una sustancia, en un solvente, mediante la interacción reversible con la micela de un

surfactante, formando una solución isotrópica del material solubilizado, termodinámicamente estable con reducida actividad<sup>13</sup>.

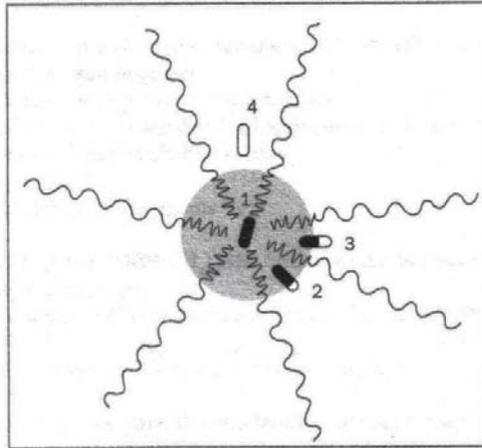


Fig.II.6. Centros de solubilización, relacionando el carácter hidrofóbico del solubilizado (Tomado de Torchilin, V., *J. Control Release*, 2001, 73, 37).

La capacidad de solubilización de las micelas está asociada con la naturaleza de su interior y la naturaleza química del solubilizado. Solubilizados no polares, como los hidrocarburos alifáticos, están disueltos en el núcleo o centro de la micela iónica o no iónica (posición 1 de la Fig. II.6). Compuestos insolubles en agua conteniendo grupos polares, se ubican con el grupo polar en la interfase de la superficie del núcleo o centro de la micela y el grupo hidrofóbico se ubica en el interior hidrocarbonado de la micela (posiciones 2 y 3 de la Fig. II.6). Además de estos sitios, la solubilización en surfactantes no iónicos polioxietilados puede producirse en la capa de polioxietileno, la cual rodea al núcleo o centro de la micela (posición 4 de la Fig. II.6)<sup>13</sup>.

## II.5. SULFATO DODECIL DE SODIO

El Sulfato Dodecil de Sodio (SDS,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ , CAS N°151-21-3) es un surfactante aniónico en forma de agujas blancas y de apariencia sólida. Es también conocido como Lauril sulfato de sodio ó N-dodecil sulfato de sodio. Una cadena

hidrocarbonada (hidrofóbica) y un grupo polar (hidrofílico) forman su molécula, cuya masa molecular es de 288,38 uma. Su concentración micelar crítica (cmc) es de 0.009 mol/L<sup>22</sup> y su punto de fusión varía entre 204°C– 207°C.

Por sus propiedades tensoactivas, el SDS se aplica como agente humectante, espumante, de dispersión y emulsificante. Entre algunas aplicaciones específicas del SDS figuran el conteo de glóbulos rojos de la sangre, en la separación electroforética y estimación del peso molecular de proteínas; en la caracterización de compuestos amonio cuaternarios, en la galvanoplastia del níquel y zinc y en la formulación de explosivos por moldeado de inyección. También se ha reportado su uso como agente de limpieza en cosméticos, agente emulsificante y humectante en insecticidas, emulsificante y penetrante en barnices y removedores de pinturas; agente antiespumante en propulsores sólidos para cohetes.

## II.6. DITIZONA (1,5-DIFENILTIOCARBAZONA)

La ditizona (CAS Nro. 60 – 10 – 6) es un sólido negro violáceo cuya masa molar es de 256,33 uma y 168°C como punto de fusión. Se disuelve en la mayoría de los solventes orgánicos y es solo ligeramente soluble en hidrocarburos. Es un reactivo inestable a la luz, el calor, a oxidantes y aún al oxígeno del aire; oxidándose fácilmente a difeniltiocarbodiazona<sup>26,27</sup>. Su solubilidad en cloroformo, a temperatura ambiente, es alrededor de 2 gramos por 100 mL y 0,05 gramos en tetracloruro de carbono. Para fines analíticos, estos solventes son los más ampliamente empleados en la preparación de soluciones de ditizona. Las soluciones diluidas de ditizona en tetracloruro de carbono y cloroformo, así como en otros solventes orgánicos, presentan color verde; pero en concentraciones más altas exhiben dicroísmo (refleja luz verde y transmite luz roja).

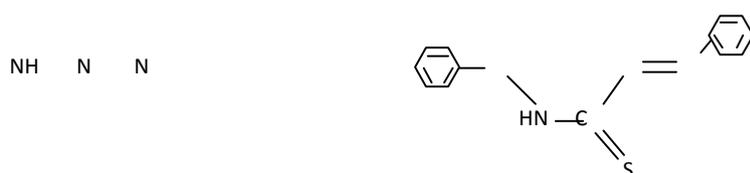


Fig.II.7.1,5Difeniltiocarbazona (Ditizona)

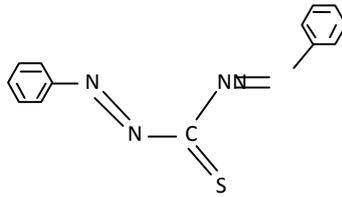


Fig. II.8. Forma oxidada de la ditizona, la Difeniltiocarbodiazona.

La ditizona, a pH adecuados, forma compuestos coloreados con alrededor de 21 elementos metálicos. Esto lo hace un reactivo poco específico; pero usando agentes enmascarantes se pueden obtener resultados más precisos.

Así mismo, cuando la ditizona disuelta en un líquido orgánico es agitada con una solución acuosa de un metal pesado, se forma un complejo deditizonato metálico el que, dependiendo del metal, exhibe diferentes colores (violeta, rojo, naranja o amarillo) y, generalmente, son solubles en solventes orgánicos.

En soluciones acuosas básicas, la ditizona se puede considerar completamente disociada y el ditizonato metálico formado es de color amarillo.

Por otro lado, la solución de la ditizona en solventes orgánicos exhibe dos picos, los que sugieren la existencia de dos formas tautoméricas en equilibrio. El cambio mostrado en la altura de los picos de los espectros de absorción visible, de un solvente a otro, indica un cambio en las proporciones de las formas denominadas tiol y tiona<sup>8, 23</sup>.

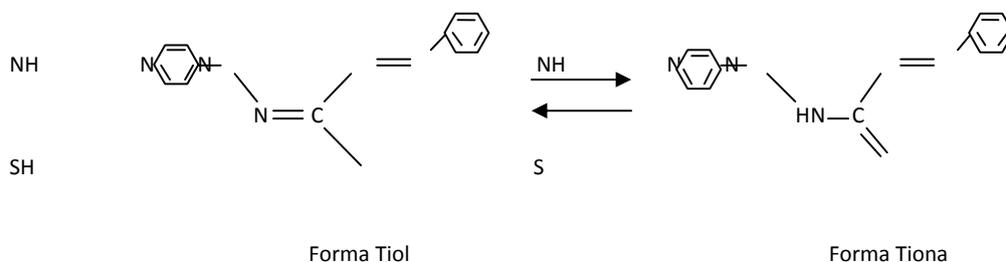


Fig.II.9. Formas Tautoméricas de la Ditizona

Los complejos metálicos se forman cuando algunos metales remplazan a uno o a ambos hidrógenos ácidos de la ditizona, los que actualmente se conocen como ditizonatos primarios y secundarios. Los ditizonatos primarios de todos los metales, formados preferentemente en soluciones ácidas, han sido identificados; pero los ditizonatos secundarios de muchos de ellos, obtenidos en medio alcalino o por deficiencia de ditizona, aún son desconocidos<sup>8</sup>.

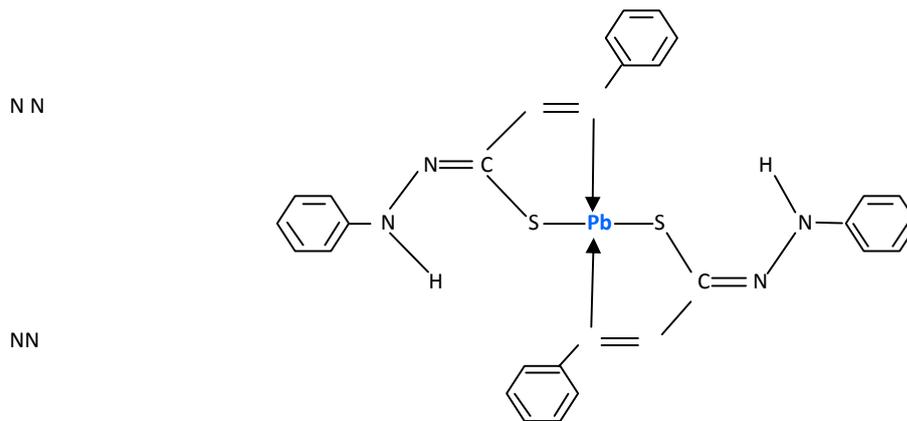


Fig.II.10.ComplejoDitizonato de plomo

Estudios de rayos X muestran la estructura cristalina de los ditizonatos primarios como una molécula bidentada, coordinada tetraédricamente al metal a través de los átomos de azufre y nitrógeno<sup>24, 25</sup>.

## II.7. PLOMO

Metal pesado, masa atómica de 207,2 uma. Aa 16°C tiene una gravedad específica de 11,4, de color gris, con aspecto brillante cuando se corta y se oxida rápidamente cuando se expone al aire. Es muy dúctil, maleable y resistente a la corrosión. Pobre conductor de la electricidad lo que lo hace de amplio uso en metalurgia y electricidad. Funde a los 327 °C y su punto de ebullición es de 1725°C. Resiste a la

acción del ácido sulfúrico y clorhídrico y se disuelve con facilidad en ácido nítrico concentrado caliente formando sales solubles. Es 11 veces más denso que el agua y se obtiene principalmente de la galena y generalmente está asociado a diversos minerales de zinc y en pequeñas cantidades con el cobre, cadmio y hierro.

El plomo se empleó como material de tuberías y aún se le encuentra en construcciones antiguas, pudiendo disolverse parcialmente en las tuberías y al unirse a los carbonatos, en aguas duras, es probable que se forme una capa insoluble de carbonato de plomo y funcionar como protección del interior de la tubería. Cuando los romanos llenaban las tuberías con vino, disolvían la capa y asumían que se formaba el "azúcar de plomo" (acetato de plomo), el que se siguió empleando hasta el siglo XIX como "endulzante" del vino, bebidas y alimentos.

Los compuestos orgánicos de plomo han sido empleados en la industria del petróleo y los inorgánicos en la industria de fabricación de baterías y pinturas. La mayor parte del plomo procesado industrialmente también ha sido usado para la fabricación de pantallas de televisores y monitores de computadoras.

Por otro lado, el plomo y sus compuestos son contaminantes tóxicos y limita la síntesis de la clorofila de las plantas, en altas concentraciones inhibe su crecimiento y su absorción lo incluye en la cadena alimenticia; razón por lo cual los pesticidas que contienen plomo están prohibidos. Asimismo, entre el 10 y 20% del plomo que ingresa al cuerpo humano es absorbido por los intestinos y los efectos de intoxicación por plomo son neurológicos; mientras que los síntomas a la exposición son cólicos, pigmentación de la piel y parálisis. El plomo orgánico es absorbido rápidamente, produce necrosis de las neuronas y pueden ser cancerígenos. El plomo inorgánico, por su parte, genera degeneración axónica y, ambas especies causan congestión y edema cerebral. Se ha establecido, también, que las mujeres son más susceptibles que los hombres al envenenamiento. En ellas causa alteraciones menstruales, infertilidad y riesgos de aborto. Los fetos son aún más susceptibles que las madres y antiguamente se consideraba al plomo un espermicida, por lo que era empleado para inducir el aborto en el control de la natalidad.

Los niños absorben hasta 40 % de plomo por unidad de masa corporal, en relación a los adultos y los síntomas son cambios de comportamiento y desorden en la

concentración. Al acumularse el plomo en su organismo y el envenenamiento severo causa encefalopatía. La toxicidad del plomo se produce al activarse las proteínas y enzimas, cuando sus grupos tiol reaccionan con los iones plomo.

La acción carcinogénica del plomo y sus compuestos, en los seres humanos, está ampliamente documentada y clasificada por la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer y otras Agencias Internacionales<sup>11</sup>.

## **II.8. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA Y MOLECULAR<sup>28-32</sup>**

Ambos métodos se basan en la interacción de radiación electromagnética con diferentes tipos de materia conteniendo el analito de la muestra, a los cuales les transfiere energía. Esto da lugar a dos tipos de espectroscopía.

### **II.8.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR**

En este tipo, al interactuar la radiación electromagnética con el medio y atravesarlo, puede ocurrir ausencia de absorción o una absorción parcial.

La absorción es una propiedad muy específica de la estructura molecular de los diferentes tipos de materiales y cuanto más móviles o más débilmente unidos están los electrones, menor será la diferencia de energía entre el estado basal y el estado electrónico excitado; correspondientemente; menor será la frecuencia de absorción y mayor la longitud de onda. La aplicación de esta propiedad a la química analítica cuantitativa se sustenta en dos leyes:

La ley de Lambert establece que, en una muestra homogénea, la intensidad de la luz monocromática plano-paralela que atraviesa una muestra en forma perpendicular a su superficie, disminuye exponencialmente mientras que la longitud de la trayectoria de absorción aumenta aritméticamente

$$P / P_0 = \exp(-kb) \quad (\text{ec. II.1})$$

$k$ :Depende de la naturaleza del soluto, la longitud de onda de la radiación, concentración de la solución y de la naturaleza del medio.

La ley de Beer establece que,cuando la luz monocromática paralela pasa a través de una solución, la intensidad de la luz transmitida disminuye, exponencialmente, en tanto que la concentración de la solución aumenta aritméticamente:

$$P/P_0 = \exp(-k'c) \quad (\text{ec. II.2})$$

$k'$ :Depende de la naturaleza del soluto, de la longitud de onda de la radiación, de la longitud de la capa absorbente y de la naturaleza del medio.

Al combinarestas ambas leyes en una sola,da lugar a la ley de Lambert-Beer.

$$\log P_0/P = -\log T = A_s(\text{ec.II.3})$$

o;

$$A = abc \quad (\text{ec. II.4})$$

Donde:

A:Es la absorbancia.

a:Constante llamada absorbancia cuando la concentración “c” se expresa en  $\text{g L}^{-1}$  o coeficiente de extinción molar si “c” esta expresada en moles  $\text{L}^{-1}$ .

b:Es el espesor de la celda e igual a 1 cm.

Así mismo, el análisis cuantitativo requiere la determinación el rango de concentraciones del analito en el cual se verifica la ley de Lambert-Beer.Para ello,previamente,se realiza la selección de longitud de onda en la cual se manifiesta un máximo de absorción. Luego, para determinar el rango en el cual se verifica la ley de Lambert-Beerse preparan patrones de diversa concentración;debiendo ser la última concentración por lo menos dos órdenes de magnitud respecto de la primera. A partir de esto se obtendrá un espectro (100-T%) & log concentración

con una forma de S denominada curva de Ringboom. Dentro de ella se encuentra una región lineal que indica el rango en el cual se puede realizar una determinación espectrofotométrica.

### **II.8.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

La espectroscopia de absorción atómica se basa en la absorción de energía, por los átomos de metales, al estado gaseoso, de la muestra que ha sido tratada térmica o electrotérmicamente. La absorción de la mezcla gaseosa se emplea en la determinación cualitativa y cuantitativa de uno o más elementos presentes en la mezcla.

El método es simple, rápido y aplicable a una gran cantidad de metales en bebidas, suelos, aguas salinas, industriales y residuales. Las aguas de bebidas, libres de material particular, pueden ser analizadas directamente; mientras que, las aguas subterráneas, aguas residuales, aguas de suelos, lodos y sedimentos pueden requerir digestión previa al análisis; tanto para metales totales como los lixiviables. El análisis para elementos disueltos no requiere digestión si la muestra ha sido filtrada y acidificada.

Los problemas de interferencia, en la espectroscopia de absorción atómica, más frecuentes son los denominados “químicos” y es producido por la ausencia de absorción, en la llama, de los átomos unidos en combinación molecular. Este fenómeno puede presentarse cuando la flama no está lo suficientemente caliente para disociar la molécula o, cuando el átomo es oxidado, rápidamente, a un compuesto que no se disociará posteriormente a la temperatura de la llama. Es el caso de la interferencia del fosfato con el magnesio, la que es superada mediante la adición de lantano.

Similarmente, en la determinación de magnesio, la interferencia de sílice puede ser eliminada por la adición de calcio. En general, las interferencias químicas pueden ser eliminadas por la separación del metal del material interferente. Así mismo, inicialmente, los agentes complejantes fueron empleados para incrementar la sensibilidad del análisis y, también, pueden ser empleados para eliminar o reducir las interferencias.

En la espectroscopia de absorción atómica, directa, la muestra es aspirada por medio de un capilar, nebulizada y atomizada en una llama. Un rayo de luz procedente de una lámpara de cátodo hueco o de una lámpara de descarga sin electrodo es dirigido a través de la llama a un monocromador y luego a un detector que mide la cantidad de luz absorbida. La absorción depende de la presencia de átomos, en la llama, en estado basal y debido a que la longitud de onda del haz de luz es característica del metal que se está examinando, la energía absorbida, por los átomos, es una medida de la concentración del metal en la muestra.

Para la determinación cuantitativa de un elemento en particular, se prepara, por lo menos, una serie de tres soluciones con concentraciones conocidas del elemento a determinar. El tipo de solvente y las condiciones en que se prepara la muestra deben ser las mismas. Con las lecturas obtenidas se obtiene un gráfico Absorbancia & Concentración, que generalmente es una línea recta, la cual puede ser ajustada por mínimos cuadrados. En base a esta recta, se grafican los puntos obtenidos a partir de la absorbancia de la muestra analizada.

### III PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1.REACTIVOS, MATERIALES E INSTRUMENTOS

**III.1.1. Reactivos:** Estos fueron usados sin purificación adicional.

Ditizona marca Aldrich Q.P.

Ácido Nítrico Q.P. marca AnalaR

Nitrato de Plomo marca J. T Baker Q.P.

Dodecil Sulfato de Sodio marca Galaxy 799 SP. (materia activa % por masa: 96.46)

Agua ultrapura: usada en el procedimiento por Absorción Atómica

Agua desionizada: empleada en el enjuague de todo el material de vidrio.

**III.1.2. Materiales:** Con excepción de los envases de PET (Polietileno tereftalato), que contenían la solución de matriz de los patrones de plomo (1000 ppm), todo el material empleado fue de vidrio,

#### III.1.3. Instrumentos:

Espectrofotómetro VIS modelo Spectronic 20 Genesys

Espectrofotómetro de Absorción Atómica, modelo AA Analyst 200, Perkin-Elmer.

Potenciómetro, medidor de pH, marca Hanna HI4211.

Electrodo de membrana de vidrio.

Electrodo de referencia de cloruro de plata.

#### III.2. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES:

##### III.2.1. Soluciones de Sulfato Dodecil de Sodio: 0,19, 0,38, 0,58, 0,77 M

Se pesaron 28,838; 57,676; 86,514; y 115,352 gramos de SDS, respectivamente, y se enrasó con agua desionizada a 500 mL.

### III.2.2. Solución de Ditzona en Sulfato Dodecil de Sodio

A una fiola de 250 mL, que contiene SDS 0,58 M, se adicionó 1,8 miligramos de ditzona. Esto corresponde a  $2,80 \times 10^{-5}$  M de ditzona.

### III.2.3 Preparación de Patrones de Pb(II)

#### Solución Patrón de 1000 ppm de Pb (II)

Se pesó 1,5985 gramos de nitrato de plomo y se enrasó en una fiola de 1 litro. La solución es acidulada con ácido nítrico concentrado y guardada en envase de Polietileno tereftalato (PET).

#### Solución Patrón de 100 ppm de Pb (II)

Con pipeta volumétrica, se tomó 10 mL de la solución de 1000 ppm de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y trasvasada a una fiola de 100 mL, se le enrasa y la concentración de la solución obtenida es 100 ppm.

#### Solución Patrón de 5 ppm de Pb (II)

Con pipeta volumétrica, se tomó 5 mL de la solución de 1000 ppm y trasvasada a una fiola de 100 mL, se le enrasa y la concentración de la solución es 5 ppm.

### III.2.4. Preparación y Disolución de la Muestra

La muestra es una sección de alambre de plomo que fue colocada en una luna de reloj a la que se le agregó 10 mL de alcohol etílico para eliminar sustancias grasas. Luego de agitar por dos minutos se retiró el alcohol y se repitió el lavado con otra porción de alcohol etílico y se dejó secar por 20 minutos a temperatura ambiente, sin calentamiento.

De la muestra tratada se pesó 0,1332 gramos, la que fue colocada en un vaso pyrex de 600 mL al que se agregó 60 mL de  $\text{HNO}_3$  6 N. Cubriéndolo con una luna de reloj se calentó, en la plancha, hasta la disolución de la muestra y la eliminación de los vapores nitrosos. Se dejó enfriar, se agregó 30 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, a la solución clara, y se transfirió a una fiola de 1000 mL llevando el volumen hasta el enrase. Usando una pipeta volumétrica se transfieren 100 mL de esta solución, a

otra fiola de 1000 mL y se diluye hasta el enrase. La solución obtenida se transfirió a un envase de PET.

En la preparación de todas las diluciones se empleó agua ultra pura y en forma paralela se trabajó con un blanco para los reactivos, al cual se agregó los mismos volúmenes de HNO<sub>3</sub>6N, HNO<sub>3</sub> concentrado y agua ultra pura.

### III.3. CONDICIONES DE TRABAJO

Para determinar las condiciones bajo las cuales es posible una determinación cuantitativa del ion Pb (II), se realizaron los ensayos siguientes:

**III.3.1. Efecto de la Concentración del SDS en la Absorción del Ditizonato de Plomo:** Con el fin de determinar la concentración de SDS en la cual se produzca la mayor absorbancia del complejo ditizonato de plomo, se procedió a la lectura espectrofotométrica de soluciones micelares preparadas de la siguiente manera:

**Procedimiento:** En una fiola de 25 mL se mezclaron 15 mL de soluciones de SDS, de concentraciones 0,19, 0,38, 0,58 y 0,77 M, 0,5 mg de ditizona y 9 mL de solución de Pb(II) de 20 ppm. Se agitó y enrasó con agua desionizada, luego de lo cual se realizaron las lecturas en el espectrofotómetro y los resultados obtenidos se muestran en la tabla IV.1 y Fig. IV.1.

**III.3.2. Espectro de Absorción de la Ditizona:** Esta determinación se realizó con el fin de verificar la no interferencia de la señal de absorbancia de la ditizona con la señal del complejo ditizonato.

**Procedimiento:** Se ensayaron concentraciones al  $9,36 \times 10^{-6}$  M,  $1,87 \times 10^{-5}$  M y  $2,87 \times 10^{-5}$  M de ditizona, para lo cual se disolvió 0,6, 1,2, y 1,8 mg de ditizona en 250 mL de SDS 0,58 M. Los datos obtenidos de la lectura espectrofotométrica se muestran en la tabla IV.2 y Fig. IV.2

**III.3.3 Efecto de la Concentración del Pb(II).** Este ensayo fue realizado con el fin de determinar la concentración de plomo a la que el complejo ditizonato de plomo(II) produce la mayor absorbancia.

**Procedimiento:** Se ensayaron concentraciones de 0.4, 4 y 6 ppm de ión Pb(II) con soluciones de Ditizona a  $9,36 \times 10^{-6}$  M,  $1,87 \times 10^{-5}$  M y  $2,87 \times 10^{-5}$  M, respectivamente. Los datos obtenidos de la lectura espectrofotométrica se muestran en las tablas IV.3, IV.4 y IV.5 y en las Fig. IV.3, IV.4 y IV.5; a la concentración 0,58 M de SDS.

**III.3.4 Evaluación de la Linealidad para Obtener el Rango de Concentración Óptima del ditizonato:** Para su determinación se ensayaron concentraciones crecientes de Pb(II), empezando de 0,04 ppm hasta 100 ppm de Pb (II).

**Procedimiento:** El volumen de la concentración de Pb (II) a ensayar se adicionó a una mezcla de SDS 0,58 M y ditizona  $2,41 \times 10^{-3}$  M. Los resultados de la lectura espectroscópica se muestran en la tabla IV.6 y figura IV.6.

#### **III.4. DETERMINACIÓN DE Pb(II) POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR**

Considerando que la acidez a la que se encuentran las soluciones del patrón (5 ppm y pH igual a 1) y la muestra (pH igual a 1,4), mantenía a la ditizona sin disociarse, es que fue necesario incrementar el pH hasta 3,68 añadiendo NaOH 0,1N. Luego, se procedió a la lectura de la absorbancia del ditizonato de plomo a 520 nm.

**Procedimiento:** Al volumen de 25 mL de la solución patrón de 5 ppm de Pb (II) se añadieron 18,5 mL de NaOH 0,1 N hasta pH=3,68. Seguidamente se tomaron 2, 4, 6, 8 y 10 mL de esta solución y se introdujeron respectivamente en fioles volumétricas de 25 mL. A continuación a cada una de las fioles se adicionó 10 mL de la solución ditizona/surfactante, enrasándose a la marca con la solución de SDS.

A volúmenes de 15 mL de muestra y blanco reactivo se adicionaron 7,5 mL de NaOH 0,1 N hasta llegar a pH = 3,68. Seguidamente se tomó 3 mL de la solución de la muestra y del blanco reactivo y se colocaron en fioles volumétricas de 25 mL a la que se añadieron seguidamente 10 mL de la solución SDS / Ditizona y se enrasaron a la marca con la solución de SDS.

Se procedió a la lectura a 520 nm con los resultados mostrados en la Tabla Nº IV.8

### III.5. DETERMINACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

De la solución patrón de 5 ppm se tomaron 2, 4, 6, 8, 10 y 20 mL y se introdujeron respectivamente en fioas volumétricas de 25 mL. Seguidamente a cada una de las fioas se enrasó con  $\text{HNO}_3$  0,5N

Se tomó 3 mL de la solución de la muestra y del blanco reactivo y se colocaron en fioas volumétricas de 25 mL las que fueron enrasadas con  $\text{HNO}_3$  0,5 N

Se procedió a la lectura a 283,31 nm con lámpara de cátodo hueco de plomo dando los resultados mostrados en la Tabla N°IV.12

### III.6.LIMITE DE DETECCION DEL METODO

Se tomaron 30 lecturas de absorbancia del blanco, consistente en una mezcla de 1,8 miligramos de ditizona en 250 mL de SDS 0,58 M y se obtuvieron las siguientes lecturas

Tabla N° III.1

ensayo	absorbancia	ensayo	absorbancia
1	0,007	16	0,006
2	0,007	17	0,007
3	0,008	18	0,008
4	0,007	19	0,006
5	0,009	20	0,010
6	0,006	21	0,009
7	0,005	22	0,007
8	0,005	23	0,008
9	0,008	24	0,006
10	0,006	25	0,007
11	0,007	26	0,006
12	0,008	27	0,007
13	0,007	28	0,006
14	0,006	29	0,007
15	0,007	30	0,008

## IV RESULTADOS

### IV.1. Efecto de la Concentración del SDS en la Absorción del Ditizonato de Plomo(II).

Tabla N° IV.1

nm	SDS 0,19M	SDS 0,38M	SDS 0,58M	SDS 0,77M
500	0.004	0.382	0.807	0.669
505	0.004	0.471	0.863	0.720
510	0.009	0.533	0.898	0.774
515	0.117	0.617	0.940	0.808
520	0.202	0.664	0.950	0.848
525	0.267	0.690	0.939	0.857
530	0.319	0.685	0.900	0.837
535	0.340	0.664	0.848	0.795
540	0.349	0.611	0.766	0.725
545	0.326	0.537	0.662	0.626
550	0.292	0.461	0.563	0.534
575	0.107	0.144	0.185	0.151
600	0.002	0.039	0.059	0.033

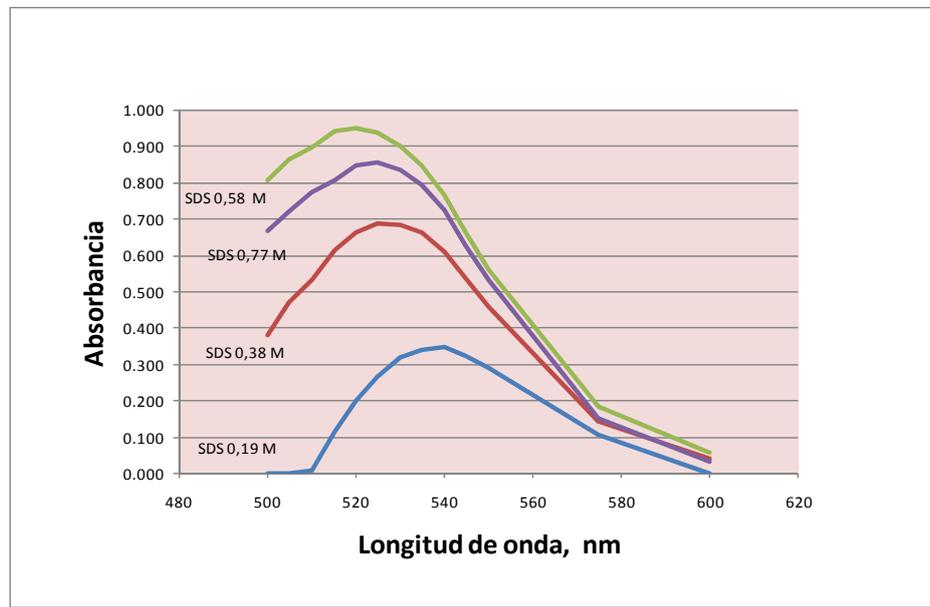


Fig.IV.1 Absorbancia ditizonato de plomo (II) en función de longitud de onda (nm)

## IV.2. Espectro de la absorción de la Ditizona.

Tabla N° IV.2

nm	SDS 0,58 M	SDS 0,58 M Ditizona 0,0006 g	SDS 0,58 M Ditizona 0,0012 g	SDS 0,58 M Ditizona 0,0018 g
350	0.056	0.286	1.004	1.480
375	0.049	0.255	0.737	1.087
400	0.029	0.331	1.114	1.644
425	0.022	0.500	1.999	2.909
450	0.017	0.682	2.461	2.626
475	0.015	0.747	2.711	2.832
500	0.013	0.567	2.440	2.985
525	0.006	0.266	1.154	1.682
550	0.004	0.081	0.338	0.489
575	0.007	0.037	0.125	0.185
600	0.007	0.026	0.088	0.129
625	0.004	0.017	0.047	0.071
650	0.004	0.004	0.018	0.032
675	0.001	0.005	0.009	0.019
700	0.001	0.003	0.005	0.018

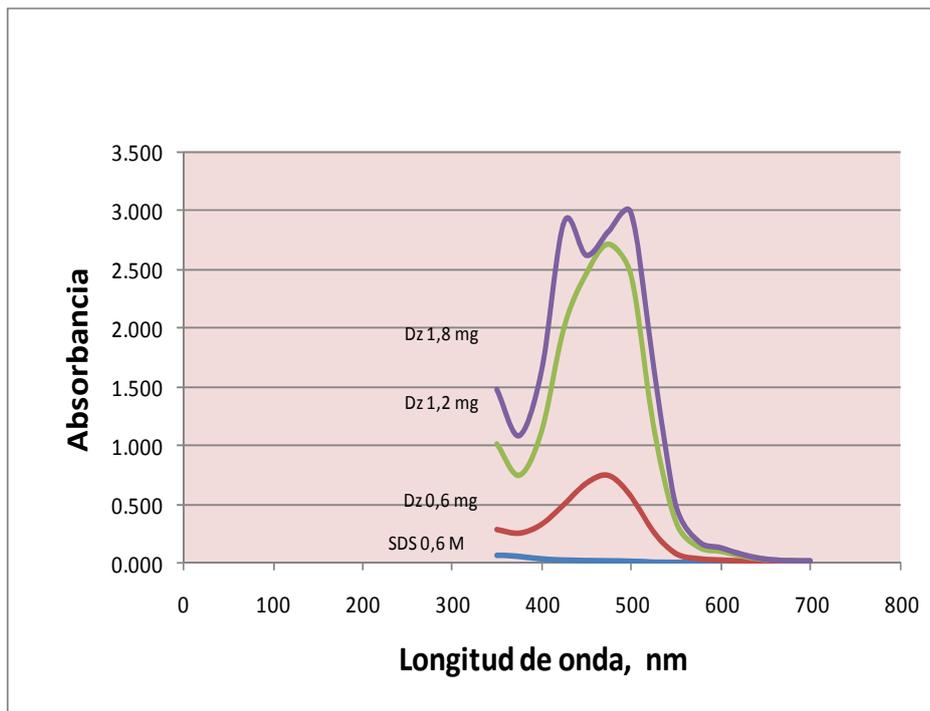


Fig.IV.2 Absorbancia de ditizona en función de la longitud de onda (nm) en medio micelar SDS 0,58 M.

### IV.3. Efecto de la concentración del ión Pb(II)

Ditizona  $9,36 \times 10^{-6}$  M

Tabla Nº IV.3

nm	Pb(II) 0,4 ppm	Pb(II) 4 ppm	Pb(II) 6 ppm
375	0.013	0.043	0.001
400	0.002	0.001	0.001
425	0.001	0.075	0.002
450	0.002	0.075	0.001
475	0.002	0.075	0.001
500	0.059	0.337	0.134
505	0.091	0.403	0.193
510	0.114	0.444	0.237
515	0.14	0.494	0.28
520	0.163	0.514	0.299
525	0.184	0.524	0.302
530	0.196	0.501	0.284
535	0.216	0.471	0.25
540	0.216	0.413	0.201
550	0.209	0.285	0.097
575	0.168	0.001	0.001
600	0.145	0.002	0.001
625	0.079	0.001	0.001
650	0.027	0.001	0.005
675	0.01	0.019	0.044
700	0.009	0.021	0.05

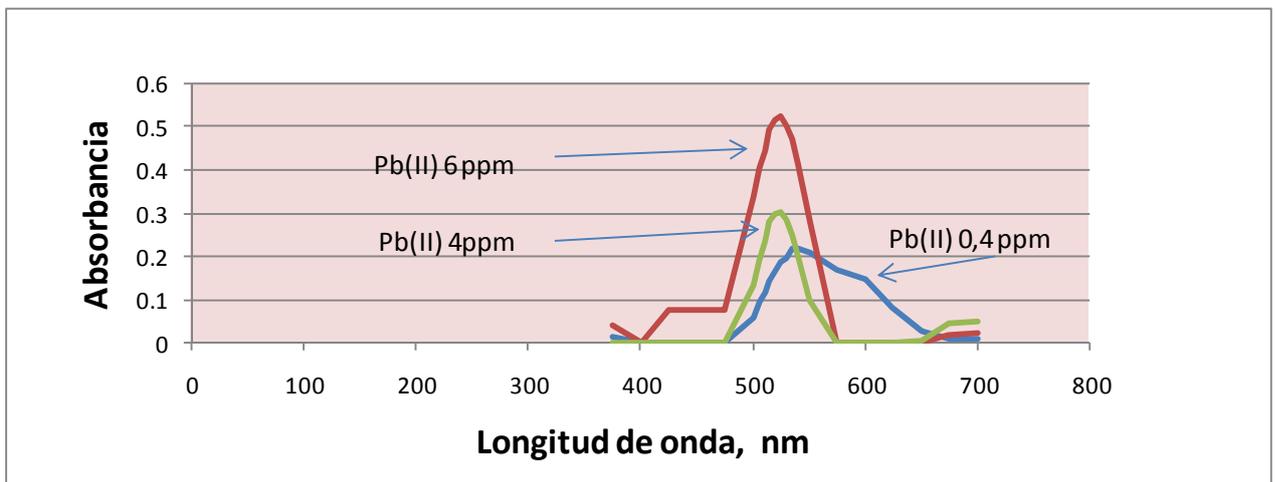


Fig.IV.3 Absorbancia del ditizonato de plomo (II) en función de la longitud de onda (nm). Ditizona  $9,36 \times 10^{-6}$  M

Ditizona  $1,87 \times 10^{-5} \text{ M}$

Tabla N° IV.4

nm	Pb(II) 0,4 ppm	Pb(II) 4 ppm	Pb(II) 6 ppm
375	0.038	-0.011	0.005
500	0.128	0.005	0.242
505	0.137	0.146	0.390
510	0.134	0.256	0.512
515	0.136	0.401	0.659
520	0.128	0.498	0.754
525	0.117	0.570	0.815
530	0.108	0.618	0.845
535	0.097	0.628	0.827
540	0.089	0.614	0.772
550	0.063	0.503	0.575
575	0.015	0.189	0.168
600	0.004	0.055	0.029
625	0.009	0.031	0.006
650	0.003	0.034	0.012
675	0.004	0.030	0.017
700	0.001	0.021	0.005

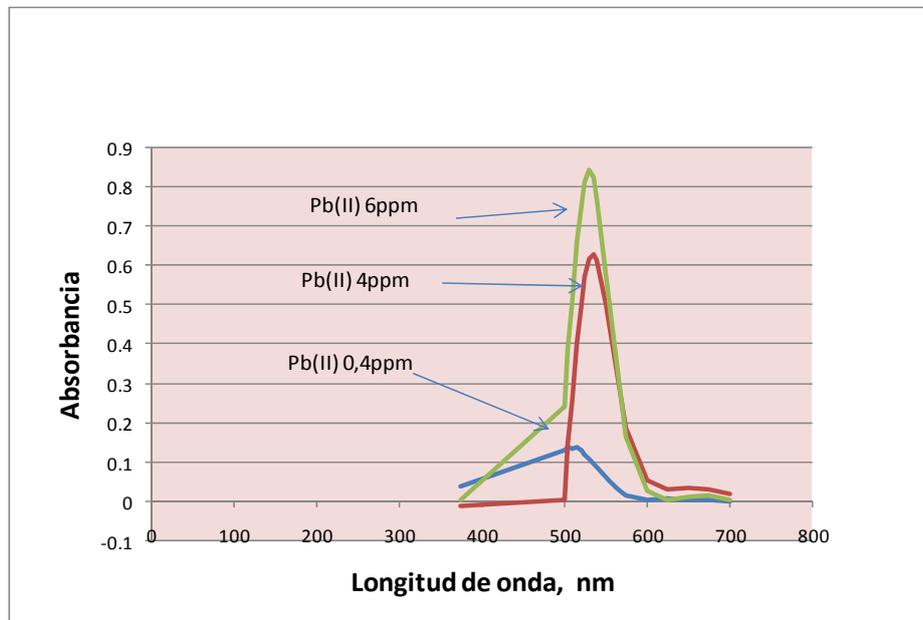


Fig.IV.4 Absorbancia del ditizonato de plomo (II) en función de la longitud de onda (nm). Ditizona  $1,87 \times 10^{-5} \text{ M}$

Ditizona  $2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$

Tabla IV.5

nm	Pb(II) 0,4 ppm	Pb(II) 4 ppm	Pb(II) 6 ppm
375	0.028	0.005	0.015
505	0.074	0.096	0.235
515	0.126	0.303	0.722
520	0.128	0.518	0.782
525	0.092	0.735	1.182
530	0.098	0.856	1.294
535	0.087	0.916	1.315
540	0.079	0.899	1.258
550	0.053	0.722	0.96
575	0.005	0.174	0.254
600	0.002	0.008	0.03
625	0.005	0.008	0.003
650	0.001	0.003	0.004
675	0.002	0.002	0.004
700	0.001	0.002	0.004

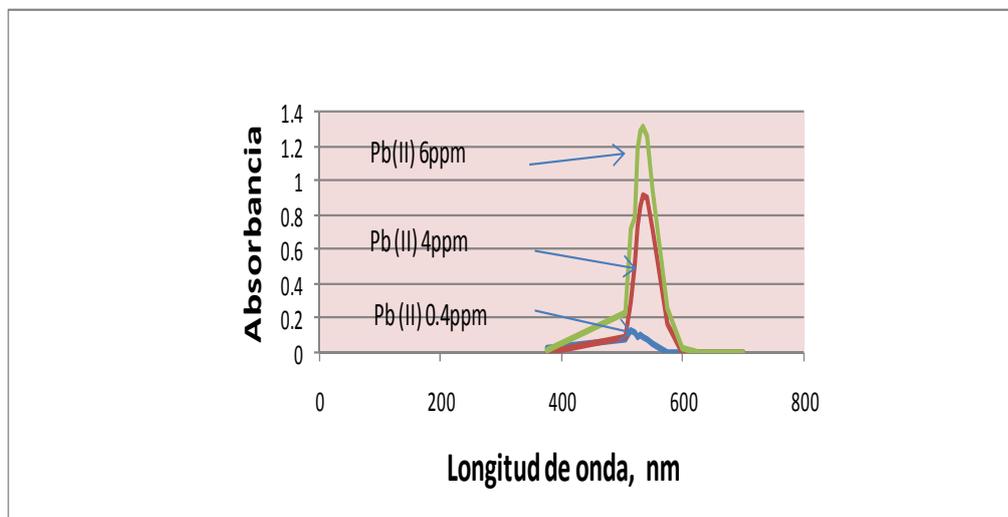


Fig.IV.5 Absorbancia del ditizonato de plomo (II) en función de la longitud de onda (nm). Ditizona  $2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$

#### IV.4. Rango Óptimo de Concentración

Tabla N°IV.6

ppm	log cc	T	100 - %T
0.04	-1.3979	0.959	4.1
0.08	-1.0969	0.961	3.9
0.12	-0.9208	0.957	4.3
0.16	-0.7958	0.958	4.2
0.2	-0.6989	0.923	7.7
0.32	-0.4948	0.89	11
0.4	-0.3979	0.874	12.6
1.2	0.0791	0.74	26
3.2	0.5051	0.68	32
10	1.0000	0.641	35.9
20	1.3010	0.633	36.7
40	1.6020	0.622	37.8
50	1.6989	0.615	38.5
60	1.7781	0.617	38.3
80	1.9030	0.612	38.8
100	2.0000	0.614	38.6

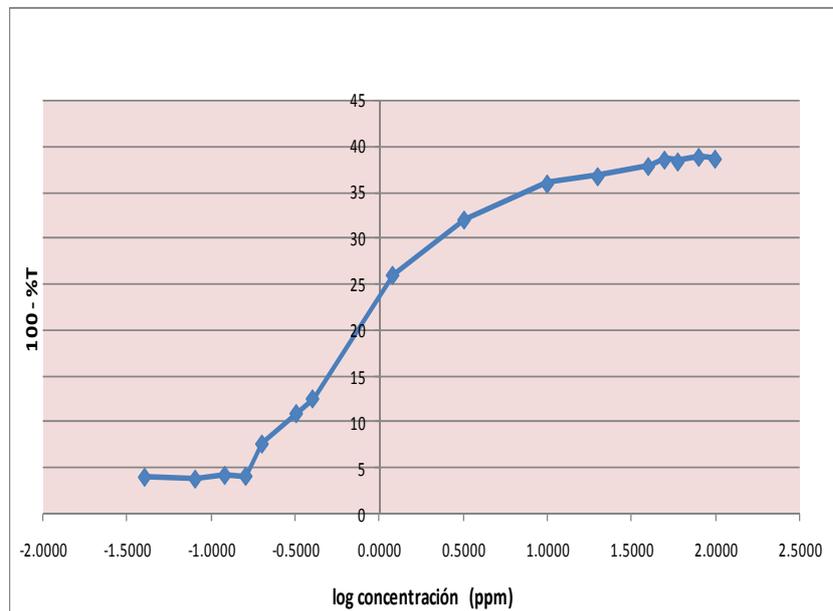


Fig.IV.6 Curva de Ringboom. Obtención de rango óptimo de concentración

#### IV.5. Límite de detección del método

La Tabla N° IV.7 muestra los resultados de las lecturas de absorbancia de 30 blancos descritos en el numeral III.6

Tabla N° IV.7

ensayo	absorbancia	ensayo	absorbancia
1	0,007	16	0,006
2	0,007	17	0,007
3	0,008	18	0,008
4	0,007	19	0,006
5	0,009	20	0,010
6	0,006	21	0,009
7	0,005	22	0,007
8	0,005	23	0,008
9	0,008	24	0,006
10	0,006	25	0,007
11	0,007	26	0,006
12	0,008	27	0,007
13	0,007	28	0,006
14	0,006	29	0,007
15	0,007	30	0,008

el promedio y la desviación estándar correspondiente

$$\bar{X} = 0,007;$$

$$S_s = 0,001$$

De la que obtenemos la señal analítica mínima:

$$S_m = \bar{X} + 3s$$

$$S_m = 0,007 + 3(0,001) = 0,01$$

El límite de detección del método será:

$$C_m = (S_m - \bar{X}) / m ; \text{ donde } m \text{ es la pendiente de la ecuación IV.1}$$

$$C_m = (0,01 - 0,007) / 0,11309265$$

$$C_m = 0,026 \text{ ppm}$$

#### IV.6. Cuantificación de Pb (II) por Espectroscopia de Absorción Molecular

La curva patrón se obtuvo de la lectura a 520 nm de las siguientes concentraciones de Pb (II)

Tabla N° IV.8

Concentración ppm	Absorbancia
0,2298	0,037
0,4597	0,061
0,6896	0,081
0,9195	0,115
1,1494	0,140

Los datos obtenidos se ajustaron por el método de mínimos cuadrados y se obtuvo la curva de trabajo expresada en la ecuación lineal siguiente:

$$Y = 0,11309265 X + 0,00881131 \quad (\text{ec. IV .1})$$

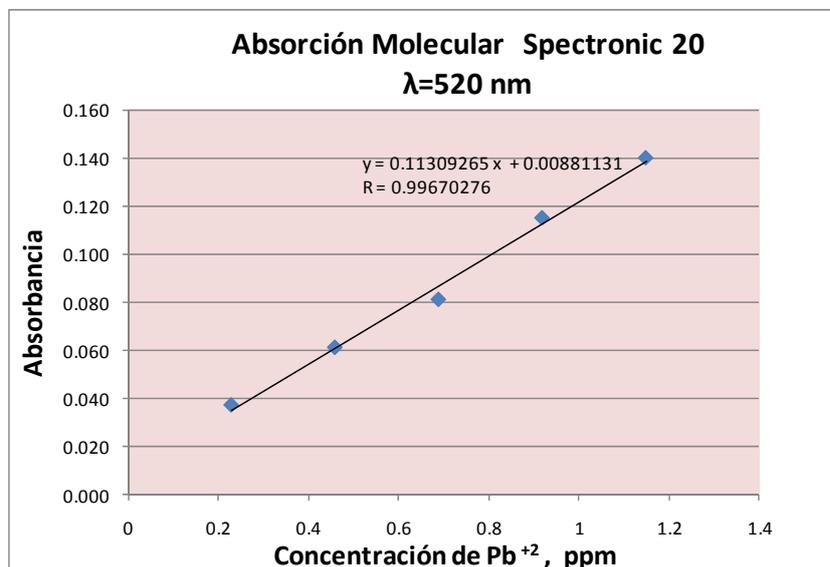


Fig.IV.7 Curva de Trabajo – Absorción Molecular

Las absorbancias obtenidas a 520 nm de las muestras y blanco reactivo fueron:

Tabla N° IV.9

Muestra	Absorbancia
B.R.	0,008
M1	0,118
M2	0,115
M3	0,121
M4	0,122

B.R.: Blanco reactivo

Los datos de la Tabla IV.8 evaluados en la ecuación IV.1, presentaron los siguientes resultados

Tabla N° IV.10

Muestra	ppm
B.R.	-0.007
M1	0.965
M2	0.939
M3	0.992
M4	1.001

B.R.: Blanco reactivo

A estos resultados se les multiplico por el factor de corrección 1,5 (dilución realizada para ajustar el pH a 3,68 con NaOH 0,1 N) con lo que se obtuvo las siguientes concentraciones

Tabla N° IV.11

Muestra	ppm
M1	1.4483
M2	1.4084
M3	1.4880
M4	1.5012

Muestra promedio: 1,4615 ppm

Desviación Standard: 0,0419

El valor correspondiente al blanco reactivo -0,0105 ppm(absorbancia -0,007) no se considera cuantitativamente por encontrarse por debajo del límite de detección del método (0,026ppm).

#### IV.7. Cuantificación de Pb (II) por Espectroscopia de Absorción Atómica

La absorbancia obtenida a 283,31 nm de los patrones, de la muestra y blanco reactivo se muestran en la siguiente tabla.

Tabla N° IV.12

concentracion ppm	Absorbancia
0,40	0,0045
0,80	0,0064
1,20	0,0113
1,60	0,0144
2,00	0,0186
4,00	0,0346
Muestra	0,0140
Blanco reactivo	0,0010

De estos datos obtenemos por el método de mínimo cuadrados la curva de trabajo siguiente:

$$Y = 0,00853934 x + 0,00073443 \text{ (ec. IV.2)}$$

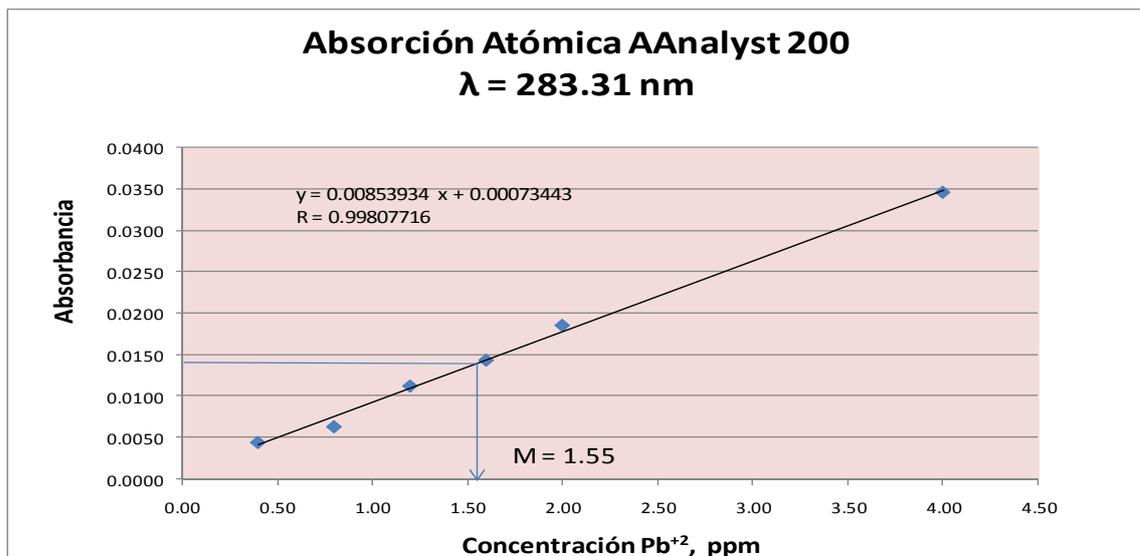


Fig.IV.8Curva de Trabajo – Absorción Atómica

De la ecuación y gráfico obtenido en la lectura de absorción atómica se tiene:

Evaluando las absorbancias 0,014 y 0,001 de la muestra ( $X_m$ ) y blanco reactivo ( $X_{br}$ ) respectivamente en la ec. IV.2, se tiene:

$$X_m = \frac{0,014 - 0,00073443}{0,00853934}$$

$$X_m = 1,5534 \text{ ppm}$$

Evaluando la absorbancia del blanco reactivo: 0,001

$$X_{br} = \frac{0,001 - 0,00073443}{0,00853934}$$

De donde,  $X_{br} = 0,0310 \text{ ppm}$

Aplicando la diferencia correspondiente:

$$1,5534 \text{ ppm} - 0,0310 \text{ ppm} = 1,5224 \text{ ppm}$$

Concentración de la muestra: 1,5224 ppm

#### **IV.8. Cálculo para determinar la concentración de plomo en la muestra**

Peso de la muestra: 0,1332 gramos

Solución matriz (Volumen de dilución después de digestión): 1000 mL

Solución para análisis: alícuota de 100 mL de la solución matriz y diluida a 1000 mL

Solución para lectura: 3 mL de solución para análisis en fiola volumétrica de 25 mL

Concentración de muestra en solución para lectura:

$$\frac{0,1332\text{g}}{1000\text{ mL}} \times \frac{100\text{ mL}}{1000\text{ mL}} \times \frac{3\text{ mL}}{25\text{ mL}} = 1,5984 \times 10^{-6}\text{ ppm}$$

o expresada como partes por millón (ppm):

$$1,5984 \times 10^{-6}\text{ g/mL} \times 1000\text{ mL/L} = 1,5984 \times 10^{-3}\text{ g/L},$$

que equivale:  $1,5984\text{ mg/L} = 1,5984\text{ ppm}$

#### IV.9. Contenido porcentual de plomo en muestra de análisis

- **Por absorción molecular:**

$$\frac{1,4615\text{ ppm}}{1,5984\text{ ppm}} \times 100 = 91,60\%$$

- **Por absorción atómica:**

$$\frac{1,5224\text{ ppm}}{1,5984\text{ ppm}} \times 100 = 95,24\%$$

#### IV.10. Resultados

Tabla N° IV.13

Metodo	concentracion ppm	% peso muestra
Espectroscopia Molecular	1.4615	91.60
Espectrometria Atómica	1.5224	95.24

## V DISCUSION DE RESULTADOS

La Fig.IV.1 muestra el espectro de absorción del ditizonato de plomo a diferentes concentraciones del SDS. Se aprecia que la mejor concentración es de 0,58 M ya que se produce una mayor absorbancia del complejo a 520 nm. A concentraciones superiores a 0,58 M se observa disminución de la absorbancia y gran aumento de la viscosidad de la solución micelar probablemente debido a la formación de la fase cúbica bicontinua propia de los cristales líquidos liotrópicos. El incremento de la concentración del solvente SDS presentó un efecto hipsocrómico (disminución de la longitud de onda del pico de absorción).

La Fig.IV.2 muestra los picos de absorción de la ditizona observándose que a medida que aumenta la concentración de ditizona se forman dos picos de absorción correspondientes a las formas tiol y tiona a respectivamente. Se aprecia que a concentraciones de ditizona superiores a  $1,87 \times 10^{-5}$  M se presentan dos picos de absorción, 425 y 500 nm correspondiendo a las formas tiol y tiona respectivamente

Los espectros de absorción del complejo ditizona plomo mostraron mayor absorbancia a mayor concentración del ion Pb(II) (Figuras IV.3, IV.4, y IV.5) y entre ellos la mayor absorbancia se produjo a mayor concentración de la ditizona ( $2,8 \times 10^{-5}$  M), los ensayos subsiguientes del espectro de absorbancia del complejo realizados a esta concentración de ditizona con diversas concentraciones de SDS presentaron un máximo de absorbancia a 0,58 M de SDS y a una longitud de onda de 520 nm. concordante con la longitud de onda reportada por Sandell<sup>8</sup>.

De la Fig.IV.6 se obtiene que el rango de respuesta lineal a las lecturas de absorbancia del ditizonato de plomo se encuentra entre 0,16 y 10 ppm

El límite de detección del método fue de 0,026 ppm por lo que la curva de trabajo para la determinación de absorbancia molecular se realizó por encima de este valor.

Las ecuaciones (IV.1) y (IV.2) obtenidas por ajuste de mínimos cuadrados de los datos empleados para la construcción de las curvas de trabajo para la absorción

molecular y absorción atómica presentan coeficientes de correlación 0,99670276, 0,99807716 respectivamente, al ser ambos coeficientes positivos y con valores muy próximos a 1 indican una fuerte correlación lineal de las variables y pueden explicar hasta en un 99% la variación de la absorbancia respecto de la concentración del ión Pb(II)

La lectura de absorbancia obtenida para el blanco reactivo 0,008 correspondiente al blanco reactivo evaluado en la ecuación (IV.1) proporciona el valor de -0,007 un valor negativo sin significado físico; por lo que no se lo consideró cuantitativamente por encontrarse por debajo del límite de detección del método (0,026ppm).

La concentración promedio de plomo obtenida de las muestras por el método de absorción molecular fue de 1,4615 ppm con una desviación estándar de 0,0419. La concentración obtenida por el método de absorción atómica fue de 1,5224 ppm. El método de absorción molecular determinó una concentración de plomo como Pb (II) en la muestra del 91,60 %, mientras que el método por absorción atómica determinó una concentración de 95,24%. La diferencia entre los resultados se podría atribuir al mayor trabajo de diluciones requerido por el método de absorción molecular.

La formación del ditizonato de plomo fue inmediata a presión y temperatura ambiente, requiriendo solo agitación manual para homogenizar la solución micelar de color rojo cinabrio.

Debido que a pH mayores de 8 el ion Pb(II) forma especies  $Pb(OH)_2$  y a pH menores de 3,0 la ditizona se encuentra fuertemente no disociada, fue necesario llegar a un pH de 3,68 para la formación del ditizonato de plomo

## VI CONCLUSIONES

- 1.- Los resultados obtenidos demuestran la posibilidad de realizar una determinación cuantitativa de Pb (II) en medio micelar aniónico de sulfato dodecil de plomo SDS en las condiciones ensayadas.
- 2.- La presencia del sistema micelar evito la extracción previa con solventes y redujo el costo y la toxicidad del análisis.
- 3.- Los resultados del análisis espectrofotométrico en medio micelar se pueden comparar a los resultados obtenidos por absorción atómica.
- 4.- No obstante que en la actualidad se cuenta con sofisticados instrumentos y procedimientos para cuantificar trazas de plomo, el bajo costo del instrumento empleado; Espectrofotómetro VIS modelo Spectronic 20 Genesys y su facilidad de transporte determinan que cualquier laboratorio con un presupuesto limitado podría incorporar el método descrito.
- 5.- La lectura de la absorbancia en medio micelar se debe realizar inmediatamente, ya que la ditizona puede oxidarse por el oxígeno del aire o la luz produciéndose descenso de la concentración del complejo plomo –ditizona.
- 6.- A concentraciones superiores a 0,58 M de SDS se observó el aumento marcado de la viscosidad y disminución de la absorbancia del complejo probablemente debido a la formación de la fase cúbica bicontinua del sistema micelar.
- 7.- De la curva de Ringbom se obtuvo una región de respuesta lineal desde 0,16 a 10 ppm de Pb(II). El coeficiente de absorptividad molar promedio obtenido fue de  $1,68 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

## **VII RECOMENDACIONES**

1. Ensayar el método presentado con matrices diversas a la trabajada
2. Validar el método propuesto, mediante el diseño estadístico de experimento.
3. Realizar la validación del método propuesto, aplicando la formación de complejos de ditizona con otros metales.

## **VIII BIBLIOGRAFIA**

1. Murcia, N., Lundquist, E., Russo, S., y Peters, D., "A simple spectrophotometric method for the determination of traces of mercury (II) and lead (II)". *Journal of Chemical Education*, July **1990**, volume 67, number 7, pp. 608-610.
2. Budesinsky, B. y Sagat, M., "Stability constants of some metal dithizonates". *Talanta*. February **1973**, Volume 20, Issue 2, pp. 228-232.
3. A. Weber, A. y Vouk, V., "The Extraction Constant of Lead Dithizonate," *The Analyst* (**1960**), 85, 40, 46.
4. Synder, L., "Improved Dithizone Method for Determination of Lead". *Anal. Chem.*, **1947**, 19 (9), pp. 684-687.
5. R. A. Jones, R. y Szutka, A., "Determination of Microgram Quantities of Lead by Spectrophotometric Titration with Dithizone," *Anal. Chem.* (**1966**).38, pp.779 – 781.
6. Gage, J., "The Determination of Traces of Lead and Bismuth in Organic Material," *The Analyst* (**1958**).83, pp. 672-674.
7. Mathre, O., y Sandell, E., "Lead-Dithizone Equilibria in Water-Carbon Tetrachloride Systems," *Talanta* (**1964**)11, pp. 295-314.
8. Sandell, B., *Chemical Analysis volume 3 Colorimetric Determination of Traces of Metals*. **1965**
9. Khan, H., Ahmed, M., Bhangar, M., "A rapid spectrophotometric method for determination of trace level lead using 1,5-diphenylthiocarbazone in aqueous micellar solutions". *Analytical Sciences*, February **2007**, vol 23, pp. 507-512.
10. Jacinto, Ch., y Chiarella, G., "Solubilización de la dithizona y sus compuestos de mercurio, plomo y cadmio en medio micelar y su aplicación en el análisis espectrofotométrico". *Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI, REVCUNI*, (**2006**), 10 (1), pp. 23-27.

11. Manual para el Manejo Ambientalmente Responsable del Plomo. Cámara Minera de México – International Lead Management Center – Industrias Peñoles, S.A. de C.V. – Centro de Calidad Ambiental del Tecnológico de Monterrey. México D.F. **2006**
12. Handbook of Surface and Colloid Chemistry. Second Edition. Edited by K.S. Birdi. © **2003** by CRC Press LLC
13. Rosen, M., “Surfactants and Interfacial Phenomena”. Third Edition. **2004**. Wiley- Interscience
14. Fisicaro, E., Compari, C., Duce, E., Biemmi, M., Peroni, M., Braibanti, A., “Thermodynamics of micelle formation in water, hydrophobic processes and surfactant self-assemblies” Phys Chem. **2008** Jul 14;10(26), pp. 3903-3914.
15. Atkins, P., “Fisicoquímica” 2da. Edición **1987**. Addison-Wesley Iberoamericana, pp. 738 – 743.
16. Gruen, D., “The standard picture of ionic micelles”. Progress in Colloid Polymer Science. (**1985**), 70, pp.6-16.
17. Reátegui, S. “Obtención de Emulsiones Residual de Vacio – Crudo Loreto / Agua utilizando Surfactantes no Iónicos Etoxilados”. Tesis Magister en Química. Facultad de Química e Ingeniería Química. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. **1994**
18. Fairhurst, C., Fuller, S., Gray, J., Holmes, M., y Tiddy, G., “Lyotropic Surfactant Liquid Crystals” en Handbook of Liquid Crystals. Edited by D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH Verlag GmbH 1998, pp. 341-393.
19. Paquali, R., Bregni, C., y Serrao, R., Estructura de las principales fases líquido – cristalinas liotrópicas. Acta Farm. Bonaerense 24(3), pp. 453-457 (**2005**).

20. Zana. R., "Dynamics of Lyotropic Liquid Crystal Phases of Surfactants" en Dynamics of Surfactant Self-Assemblies edited by Raoul Zana- Taylor &Francis Group **2005**. (zzz)
21. IUPAC.Goldbook.Compendium of Chemical Terminology.Micellarsolubilization.Consulta: 03 de octubre de 2012.  
<http://goldbook.iupac.org/M03887.html>
22. Rahman, A.,y Brown, C., Journal of Applied Polymer Science.Vol. 28, Issue 4, **1983**, pp. 1331 – 1334.
23. Nowicka – Jankowska, T. y Irving, H., "Studies with dithizone".Anal.Chim.Acta, (**1971**), 54,pp. 489-496.
24. Mawby, A., y Irving, H., The crystal structure of primary zinc (II) dithizonate.Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.January**1972**, Volume 34, Issue 1, pp. 109 -115.
25. Laing, M., The structure of primary nickeldithizonate,Talanta. March**1970**, Volume 17, Issue 3, pp. 242 -244.
26. Valcárcel, M., y Gómez, A., Técnicas analíticas de separación. Editorial Plaza y Valdes. **2003**. p. 231.
27. Pino, F., y Pérez, D., Análisis de elementos traza por espectrofotometría de absorción molecular uv-visible. Ed. Universidad de Sevilla **1983** p. 357.
28. Hamilton, Simpson, Ellis. Cálculos de Química Analítica. Séptima edición. Editorial Libros McGraw-Hill. **1981**
29. Pons Muzzo, G. Fisicoquímica. Editorial Universo. 5ta. Edición. **1982**

30. Guía de práctica de Laboratorio de Análisis por Instrumentación II. Facultad de Química e Ingeniería Química. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. **2009.**
31. Skoog, D. y Learly, J., Análisis Instrumental. Cuarta Edición. McGraw-Hill. **1994.**
32. EPA (U.S. Environmental Protection Agency), Method 7000A. Atomic Absorption Methods.

## APENDICE

### 1.- Equipo de Absorción Atómica Analyst 200



FOTO 11 - 1

El equipo empleado fue el espectrómetro Perkin-Elmer modelo Analyst 200 equipado con corrector de Background de arco de deuterio, usándose el software AAWinlab32. La fuente para la atomización fue la llama generada por la combustión de la mezcla de aire/acetileno. Se usó una lámpara de cátodo hueco de plomo Perkin-Elmer a longitud de onda de 283.33 nm.

2.- Set de blanco, patrones y muestra a analizar.



FOTO 11 - 2

3.- Espectrofotómetro VIS modelo Spectronic 20 Genesys



FOTO 11 - 3