

UCH.FC
Q. Ambiental
E 589
C. 1



**DESARROLLO DE UN MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN
DE SALES CUATERNARIAS DE AMONIO UTILIZANDO LA TÉCNICA DE
ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA POR RAZON ESPECTRAL**

Seminario de Título entregado a la

Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile

En cumplimiento parcial de los requisitos para optar al título de

QUÍMICO AMBIENTAL



ALEJANDRA DEL CARMEN GONZÁLEZ ALARCÓN

Director y Patrocinante de Seminario de Título:

Profesora María Inés Toral Ponce

Septiembre

2004

**FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE**

**INFORME DE APROBACION
SEMINARIO DE TITULO**

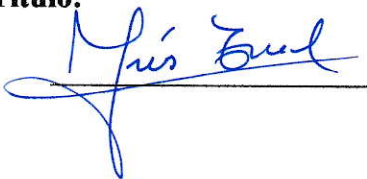
**Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad
de Chile que el Seminario de Título presentado por la alumna**

ALEJANDRA GONZÁLEZ ALARCÓN

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación del Seminario de Título como requisito
para optar al título de Químico Ambiental en el mes de

Director de Seminario de Título:

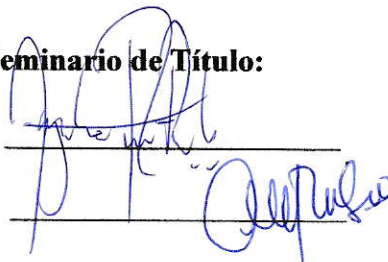
Prof. María Inés Toral



Comisión de Evaluación de Seminario de Título:

Dr. Gonzalo Riveros

Dr. María Angélica Rubio





*A mis dos grandes amores Juan y Eslovana
γ
A mis padres*

AGRADECIMIENTOS



Se agradece especialmente:

Al proyecto FONDECYT N° 1020692, por el financiamiento otorgado para el desarrollo de este Seminario de título.

A la industria chilena Química Italquím Ltda. por los productos antimancha e información proporcionada para el desarrollo del mismo.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer de todo corazón a mis padres y hermanos por el gran esfuerzo realizado y por el apoyo incondicional brindado durante todo este tiempo.

Agradecerte a ti, amor mío, por haberme acompañado, apoyado y esperado durante todos estos años y regalarme lo más hermoso de mi vida, nuestra hija.

Agradecer muy especialmente a la profesora María Inés Toral por darme la oportunidad de realizar mi memoria junto a ella, por su entrega de conocimientos, respaldo en todo momento, amistad y dedicación. Dar gracias también a don Luis Torre por sus acertados comentarios y tiempo dedicado a la corrección de redacción de mi tesis.

Agradecer a Stefanie Pope por su valiosa ayuda, información y su buena disposición durante todo este tiempo.

Agradecer a la industria chilena Química Italquim Ltda., por la confianza depositada al proporcionar sus productos antimanchas e información de los mismos, para el desarrollo de la presente memoria.

Quiero dar gracias a Dios, por acompañarme siempre, pues nada de esto habría sido posible sin su ayuda. Además por haber puesto en mi camino amigos tan distintos y especiales, los cuales me han brindado su amistad incondicional.

María Luz gracias por tu optimismo, Carolina por tu alegría y tesón, Charito por tu sinceridad y generosidad, Lisset por tu humildad, Andrés Leiva por saber escuchar y Jessica por tu dedicación y sabios consejos.

Finalmente quiero agradecer a todos mis compañeros del laboratorio de química analítica, por haberme acogido como uno más de esta gran familia y estar siempre dispuestos a brindarme su ayuda y conocimientos: Segundo Leiva, Libby Morales, Carmen Saavedra, Elvira Poblete, Sandra Orellana, Germán Morgado, Yamiz Pinto, Zaida Godoy, Andrés Tassara, Carla Toledo, Alejandra Fuenzalida, Alfredo Cortés, Kissy Villalobos y Jorge Rivas.

Gracias a todos.



Índice de Contenidos



Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
Índice de Contenidos	iv
Índice de Tablas	vii
Índice de Figuras	x
Abreviaturas	xii
Resumen	xiii
Abstract	xv
I. Introducción	1
1 Antecedentes generales	6
1.1 Importancia de los aserraderos en relación a los aspectos ambientales	6
1.1.1 Antecedentes de producción	6
1.1.2 Caracterización de Contaminantes	9
1.2 Agentes destructores de la madera de origen biológico	10
1.3 Características que debe reunir un preservante	12
1.4 Evolución de Productos antimancha	13
1.5 Importancia económica del manchado de la madera	14
1.6 Clasificación de los preservantes	15

II. Materiales y Métodos.....	21
2.1 Materiales y Reactivos	21
2.2 Aparatos e Instrumentos	21
2.3 Soluciones.....	22
2.3.1 Solución Producto I.....	22
2.3.2 Solución Producto II.....	22
2.3.3 Solución de sales A y B	22
2.3.4 Solución de p-nitrofenato de sodio.....	22
2.3.5 Solución tampón fosfato diácido/fosfato monoácido de potasio	23
2.3.6 Solución tampón fosfato monoácido/fosfato de potasio.....	23
2.4 Procedimientos.....	23
2.4.1 Determinación cualitativa de las bandas espectrales de las sales cuaternarias de amonio A y B	23
2.4.2 Procedimiento de formación de par iónico.....	23
2.4.3 Optimización del procedimiento de formación del par iónico.....	24
2.4.3.1 Efecto del pH en los pares iónicos formados con las sales cuaternarias..	25
2.4.3.2 Optimización del tiempo de agitación y número de extracciones	25
2.4.4 Procedimiento de formación del par iónico optimizado.....	26
2.4.5 Curvas de calibración de los pares iónicos formados con Sal A y B	26
2.5 Técnica de razón de espectros derivados.....	27
2.5.1 Marco Teórico.....	27
2.5.2 Determinación de concentración de sales cuaternarias por espectrofotometría derivada por razón espectral.....	28
2.5.2.1 Procedimiento general de división y derivación de muestras.....	29
2.5.3 Aplicación del método analítico propuesto a muestras sintéticas.....	33
2.5.3.1 Determinación de concentración de sal A y B en muestras sintéticas...33	
2.5.4 Aplicación del método en productos comerciales: Determinación de concentración de Sal A y B en Productos I y II	33
III. Resultados y Discusión	34
3.1 Bandas espectrales típicas de las sales cuaternarias de amonio A y B.....	34
3.2 Método analítico utilizado para obtener simultáneamente los espectros de los pares iónicos formados con las sales A y B	35
3.3 Optimización del procedimiento de formación de par iónico.....	36



3.3.1	Efecto del pH en los pares iónicos formados con las sales cuaternarias de amonio.....	36
3.3.1.1	Comparación de los espectros de sal A y B a distintos pH.....	37
3.3.2	Optimización del tiempo de agitación y número de extracciones.....	40
3.4	Condiciones óptimas para la formación y extracción de par iónico.....	41
3.5	Fundamento de utilización de la técnica RATIO.....	41
3.6	Método analítico propuesto.....	42
3.7	Curvas de calibración de pares iónicos formados con sal A y sal B.....	43
3.8	Aplicación técnica de RATIO.....	46
3.8.1	Aplicación del método propuesto en muestras sintéticas.....	56
3.8.1.1	Determinación de concentración de sal A y B en muestras sintéticas....	57
3.8.2	Aplicación del método analítico en productos comerciales.....	68
3.8.2.1	Determinación de concentración de sal A y B en producto I y II por espectrofotometría derivada por razón espectral.....	68
Bibliografía.....		74



INDICE DE TABLAS



Tabla 1	Preservantes antimancha sin fenoles clorados	10
Tabla 2	Datos curva de calibración sal A	44
Tabla 3	Datos curva de calibración sal B	45
Tabla 4	Concentraciones de espectros divisores de sal B y sus respectivas ecuaciones.	51
Tabla 5	Concentraciones de espectros divisores de sal A y sus respectivas ecuaciones.	56
Tabla 6	Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 1 y sus respectivos porcentajes	58
Tabla 7	Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para la mezcla 1 después de aplicar el método propuesto	58
Tabla 8	Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 2 y sus respectivos porcentajes	58
Tabla 9	Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para la mezcla 2 después de aplicar el método propuesto	58
Tabla 10	Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 3 y sus respectivos porcentajes	59
Tabla 11	Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para la mezcla 3 después de aplicar el método propuesto	59
Tabla 12	Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 4 y sus respectivos porcentajes	60
Tabla 13	Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para la mezcla 4 después de aplicar el método propuesto	60
Tabla 14	Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 5 y sus respectivos porcentajes.	61
Tabla 15	Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para la mezcla 5 después de aplicar el método propuesto	61

Tabla 16	Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 6 y sus respectivos porcentajes.	62
Tabla 17	Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para la mezcla 6 después de aplicar el método propuesto	62
Tabla 18	Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 7 y sus respectivos porcentajes	62
Tabla 19	Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para la mezcla 7 después de aplicar el método propuesto	62
Tabla 20	Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 8 y sus respectivos porcentajes	63
Tabla 21	Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para la mezcla 8 después de aplicar el método propuesto	63
Tabla 22	Mezclas sintéticas de producto I de $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L con borato al 2,5% p/v.	65
Tabla 23	Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para producto I sintético con borato al 2,5% p/v con la técnica de RATIO.	65
Tabla 24	Mezclas sintéticas de producto II de $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L con borato al 2,5% p/v	66
Tabla 25	Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para producto II sintético con borato al 2,5% p/v con la técnica de RATIO.	66
Tabla 26	Concentraciones de sal A y B presentes en el producto I de 4×10^{-6} mol/L	68
Tabla 27	Concentraciones promedios obtenidas de sal A y B en producto I de 4×10^{-6} mol/L con la técnica de RATIO	68
Tabla 28	Concentraciones de sal A y B presentes en el producto I de 8×10^{-6} mol/L.	68
Tabla 29	Concentraciones promedios obtenidas de sal A y B en producto I de 8×10^{-6} mol/L con la técnica de RATIO	68

Tabla 30	Concentraciones de sal A y B presentes en el producto II de 4×10^{-6} mol/L	69
Tabla 31	Concentraciones promedios obtenidas de sal A y B en producto II de 4×10^{-6} mol/L con la técnica de RATIO	69
Tabla 32	Concentraciones de sal A y B presentes en el producto II de 8×10^{-6} mol/L	70
Tabla 33	Concentraciones promedios obtenidas de sal A y B en producto II de 8×10^{-6} mol/L con la técnica de RATIO	70





ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Tipos de plantaciones forestales existentes en el país.	1
Figura 2	Diagrama de flujo de un aserradero tipo.	7
Figura 3	Esquema del procedimiento de división en la técnica de RATIO.	30
Figura 4	Ejemplo de una secuencia de acercamientos para un set de Espectros divididos y derivados para un divisor determinado.	32
Figura 5	Espectros de absorción de sal A y B de concentración 4×10^{-4} mol/L.	34
Figura 6	Espectros de los pares iónicos formados con la sal A y B y P-nitrofenato de sodio.	35
Figura 7	Efecto del pH en los espectros de absorción de los pares iónicos.	37
Figura 8	Comparación entre los espectros de los pares iónicos de sal A y B a distintos pH.	39
Figura 9	Efecto del tiempo y número de extracciones de los pares iónicos formados con la sal A y B.	40
Figura 10	Espectros utilizados para la curva de calibración de los pares iónicos formados con sal A y p-nitrofenato de sodio.	44
Figura 11	Curva de calibración par iónico sal A	44
Figura 12	Espectros utilizados para la curva de calibración de los pares iónicos formados con sal B y p-nitrofenato de sodio.	45
Figura 13	Curva de calibración par iónico sal B	45
Figura 14	Espectros divididos y derivados de sal A de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal B de $1,6 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda=215$ y 423 nm y sus respectivas gráficas	47
Figura 15	Espectros divididos y derivados de sal A de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal B de $2,0 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda=474$ nm. y su respectiva gráfica.	48

Figura 16	Espectros divididos y derivados de sal A de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal B de $2,6 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda=423$ nm. y su respectiva gráfica.	48
Figura 17	Espectros divididos y derivados de sal A de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal B de $3,2 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda=365$ nm. y su respectiva gráfica.	49
Figura 18	Espectros divididos y derivados de sal A de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal B de $5,2 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda=355,5$ nm. y su respectiva gráfica.	49
Figura 19	Espectros divididos y derivados de sal A de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal B de $6,0 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda=350$ nm. y su respectiva gráfica.	50
Figura 20	Espectros divididos y derivados de sal A de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal B de $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda=355$ nm. y su respectiva gráfica.	50
Figura 21	Espectros divididos y derivados de sal B de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal A de $1,6 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda=411$ y 420 nm. y sus respectivas gráficas.	52
Figura 22	Espectros divididos y derivados de sal B de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal A de $2,0 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda=420$ nm. y su respectiva gráfica.	53
Figura 23	Espectros divididos y derivados de sal B de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal A de $2,6 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda=420$ nm. y su respectiva gráfica.	53
Figura 24	Espectros divididos y derivados de sal B de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal A de $3,2 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda=351$ nm. y su respectiva gráfica.	54
Figura 25	Espectros divididos y derivados de Sal B de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal A de $5,2 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda=355$ nm. y su respectiva gráfica.	54
Figura 26	Espectros divididos y derivados de sal B de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal A de $6,0 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda=345$ y 350 nm. y sus respectivas gráficas.	55



ABREVIATURAS

APLs	Acuerdos de Producción Limpia
AWPA	Asociación Americana de Preservadores de Madera
CEPE	Comisión Forestal Europea
CONAMA	Comisión Nacional del Medio Ambiente
CORMA	Corporación de la Madera
DCE	1,2 dicloroetano
EPA	Agencia del Medio ambiente de los EEUU
EE.UU.	Estados Unidos
RATIO	Espectrofotometría derivada por razón espectral
SENASA	Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria.

RESUMEN

En la madera aserrada, especialmente de *Pinus radiata* D. Don., suelen desarrollarse hongos y mohos, que deterioran y desvalorizan la madera. Para la eliminación de dichos organismos se utilizan productos antimanchas (fungicidas).

La etapa del aserrado de la madera, en la cual se aplican estos productos se denomina baño antimancha. Este baño, genera residuos de alta toxicidad, principalmente pesticidas solubles en agua. En Chile por más de 30 años, los pesticidas más utilizados eran el pentaclorofenol y el pentaclorofenato de sodio, sin embargo, desde fines de 1999 una resolución del SAG prohibió su uso. No obstante, otros productos han entrado al mercado chileno, como el 2,4,6 T-bromofenol, el dodecil dimetil amonio cloruro+3IPBC y cobre-8-quinolinoleato, los cuales son menos efectivos y más caros.

En este contexto la industria chilena Química Italquim Ltda., está desarrollando productos antimancha alternativos contra el hongo de mancha azul. Estos Productos (I y II) están compuestos de sales cuaternarias de amonio: sal A (de tipo aromática) y sal B (de tipo alifática). Las sales A y B al igual que los productos I y II, actualmente se encuentran en proceso de obtener patente por lo cual sus estructuras químicas son confidenciales.

En este Trabajo, se desarrolló un método analítico para la determinación cuantitativa de sales cuaternarias de amonio de los productos antimancha I y II. Para ello se optimizó las condiciones de un método que consta de la formación de un par iónico entre las sales cuaternarias y p-nitrofenato de sodio y su posterior preconcentración en 1,2-dicloroetano^[8]. Las concentraciones de las sales A y B

constituyentes de productos I y II, fueron determinadas utilizando los espectros de los pares iónicos formados, a los cuales se le aplica la técnica de Espectrofotometría Derivada por Razón Espectral (RATIO).

Para emplear la técnica, se realizaron curvas de calibración de los espectros de pares iónicos de las soluciones puras (A y B) en el rango de $1,6 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, las que fueron divididas, diferenciadas, y posteriormente almacenadas en el computador. Luego se graficó UDR (unidades de derivadas relativas) versus concentración de sal A o B según sea el caso.

Para aplicar el método propuesto, se prepararon muestras sintéticas de sal A y B en distintas proporciones, se les sometió a la técnica de RATIO, y los datos obtenidos se evaluaron en las correspondientes ecuaciones obtenidas para cada gráfica.

El método propuesto solo pudo ser aplicado en mezclas sintéticas de sal A y B, donde la sal B se encuentra en mayor proporción. Los espectros divisores óptimos fueron $5,2$; $6,0$ y $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L de sal B para la sal A y $5,2$ y $6,0 \times 10^{-6}$ mol/L de sal A para la sal B, con los cuales se obtuvieron recuperaciones del orden de 84 a 104% para la sal A y de 93 a 112% para la sal B.

En mezclas sintéticas de sal A y B, de las mismas proporciones de los productos comerciales I y II, utilizando como solvente borato al 2,5 % p/v, se consiguieron buenos resultados, por lo que el método propuesto para determinar estas sales cuaternarias de amonio, puede ser aplicado en mezclas de diferentes proporciones de sal A y B, pero teniendo en cuenta la necesidad de agregar borato al 2,5% p/v.

Se aplicó con éxito, el método analítico propuesto a los productos comerciales de Italquim, llegando a concentraciones muy cercanas a las de los productos originales.

ABSTRACT

In the sawed wood, especially of *Pinus radiata* D. Don., fungus and molds usually are developed, that deteriorate and devalue the wood. For the elimination of these organisms, antistain products are used (fungicides).

These products are applied in the anti-stain bathroom stage of the sawed wood process; this bathroom generates residuals of high toxicity, principally soluble pesticides in water. In Chile, for more than 30 years, the pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate were most used pesticides; however, from ends of 1999 a resolution of the Chilean SAG service prohibited its use.

Nevertheless, other products have entered to the Chilean market, such as 2,4,6-T-bromophenol, dodecyl dimethyl ammonium chloride+3IPBC and cuprum-8-quinolinolate, which are less effective and more expensive.

In this context, the Chilean industry Química Italquim Ltda., is developing alternative anti-stains products against the blue stain fungi. These products (I and II) are compound of quaternary ammonium salts; salt A (of aromatic type) and salt B (of aliphatic type). The salts A and B, and the products I and II, at the moment are in process of obtaining patent, for this reason their chemical structures are confidential.

The objective of this work is to develop an analytic method, for the quantitative determination of quaternary ammonium salts of the antistain products I and II. For this reason a method that consists of the formation of an ion pair between the quaternary ammonium salts and p-nitrophenate of sodium and its later preconcentration in 1,2-dichloroethane^[8], was optimised. The concentrations of the salts A and B, constituent of

products I and II, were determined using the spectra of the ion pairs formed, to which will be applied the of Derivative Spectrophotometry Technique by Spectral Ratio (RATIO).

According to this technique, calibration curves of the spectra of ion pairs of the pure solutions (A and B) in the range of $1,6 \times 10^{-6}$ - $1,5 \times 10^{-5}$ mol/L were carried out; those were divided, differentiated, and later stored. Then, a graph RDU (relative derived units) versus concentration of salt A or B, was made.

To apply the proposed method, synthetic samples of salt A and B in different proportions were carried out, subjected to the RATIO technique, and the obtained data were interpolated in the graphics.

The proposed method just could be applied in synthetic mixtures of salt A and B, where salt B is in greater proportion. The optimal divisors spectra were 5,2; 6,0 and $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L of salt B for the salt A and 5,2 and $6,0 \times 10^{-6}$ mol/L of salt A for the salt B, with which recoveries of the order of 84 to 104% for the salt A and from 93 to 112% for salt B were obtained.

In synthetic mixtures of salt A and B, at the same proportions of commercial products I and II, using borate to 2,5 % p/v like solvent, good results were obtained. Therefore, the proposed method to determine these quaternary ammonium salts, can be used in mixtures of different proportions of salt A and B, but considering the necessity to add borate to 2,5% p/v.

The analytic method proposed was applied successfully to commercial products of Italquim, obtaining very near concentrations from original products.

I. INTRODUCCIÓN

El sector forestal juega un rol fundamental en la economía del país, siendo la segunda actividad económica más importante de Chile después de la minería y además ocupa una posición muy destacada como productor y exportador forestal con respecto a sus pares Latinoamericanos. ^[1]

La industria forestal chilena basa su actividad en la madera que se obtiene de las plantaciones forestales -principalmente pino y eucaliptos-, que concentra el 92% de la producción, y sólo un 7% proviene de maderas nativas (ver Figura 1). ^[2]

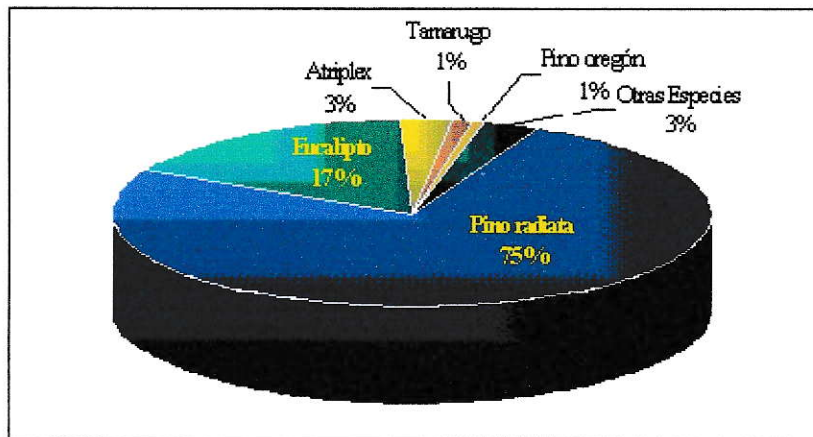


Figura 1: Tipos de plantaciones forestales existentes en el país. ^[2]

El principal producto que exporta el sector forestal es la celulosa; en el año 2001 la exportaciones de celulosa blanqueada fueron de alrededor 1.150.000 toneladas métricas. Le sigue en importancia la madera aserrada y sus derivados, con exportaciones equivalentes al 20% del total de productos forestales, la que se envía

principalmente a Estados Unidos, Japón y Medio Oriente. Más atrás se ubican las exportaciones de astillas, los tableros, los rollizos y los productos manufacturados.^[1]

Uno de los mayores problemas presentes en la exportación de madera aserrada de *Pinus radiata* (pino insigne), es su susceptibilidad al biodeterioro. La madera aserrada de esta especie presenta gran desarrollo de hongos y mohos, dado que contiene alta humedad, alta disponibilidad de hidrocarburos libres que los organismos utilizan como alimento y, porque en los lugares de almacenaje, transporte y destino, se presentan las condiciones ambientales óptimas para su desarrollo y proliferación.^[3, 4]

Estas consideraciones de biodeterioro de la madera, hacen que exista una marcada preocupación por parte de los exportadores de generar una mayor resistencia de la madera, tanto al paso del tiempo como a las condiciones ambientales y al ataque de organismos biodegradadores; destacándose el hecho que el manchado desvaloriza y descalifica la madera para ciertos usos, donde el aspecto estético de ésta tiene un papel determinante.

Es así que, durante años se han estado realizando investigaciones para evitar el manchado de la madera. Estas investigaciones han logrado definir los requerimientos fundamentales que deben cumplir los productos químicos antimancha, abarcando factores como amplio espectro de actividad, buen grado de efectividad funguicida, buena estabilidad en solución y buena adherencia a la madera, compatibilidad con la madera y los métodos de aplicación, presentar bajo riesgo operacional y ser biodegradable, con un costo razonable del producto final.^[3]

Para realizar este trabajo, se utilizará un preservante de madera, se trata de un fungicida, que se utiliza para la eliminación del hongo de mancha azul, que suele aparecer en la madera aserrada de *Pinus radiata D. Don*.

La etapa del aserrado de la madera, en la cual se aplica este producto se denomina baño antimancha. Este baño, genera residuos de alta toxicidad, principalmente pesticidas solubles en agua. En Chile por más de 30 años, los productos antimanchas más utilizados eran el pentaclorofenol y el pentaclorofenato de sodio, sin embargo, desde fines de 1999 una resolución del SAG prohibió su uso. ^[5]

No obstante, otros productos antimancha han entrado al mercado chileno y los que se han tornado más populares son: 2,4,6 T-bromofenol, el dodecil dimetil amonio cloruro+31PBC y cobre-8-quinolinoleato. Pero éstos presentan la desventaja de ser más caros y de efectividad discutida, lo que se ha traducido en la aplicación de dosis mínimas sobre la madera, corriendo el riesgo de que el producto final no cumpla con la calidad requerida. ^[6]

En este contexto, la industria chilena Química Italquim Ltda., está desarrollando productos antimancha alternativos contra el hongo de mancha azul. Estos Productos (I y II) están compuestos de sales cuaternarias de amonio: sal A (de tipo aromática) y sal B (de tipo alifática). Las sales A y B al igual que los productos I y II, actualmente se encuentran en proceso de obtener patente por lo cual sus estructuras químicas son confidenciales. ^[7]

Estos productos una vez patentados, serán utilizados en los denominados baños antimancha. Por lo general, estos fungicidas escurren de la madera bañada hasta llegar

al suelo descubierto, con el consiguiente riesgo de contaminación y de la posible infiltración en napas subterráneas por el aporte permanente.

Debido a lo anterior, se hace necesario, un método analítico para determinar cuantitativamente las sales cuaternarias de amonio, constituyentes de dichos productos, y así contar con las herramientas necesarias para evaluar una eventual contaminación por los mismos y tomar las debidas precauciones en caso que fuera necesario.

Este Trabajo, es la continuación de un seminario de título denominado “Estudio de lixiviados de madera y suelo chileno tratados con sales cuaternarias de amonio”^[6], en el cual se desarrolló un método analítico para determinar los productos I y II en lixiviados de suelo y madera. Este método consiste en la formación de un par iónico entre las sales cuaternarias y p-nitrofenato de sodio y su posterior preconcentración en 1,2 dicloroetano.^[8]

En este Trabajo se desarrollará un método analítico para la determinación cuantitativa de sales cuaternarias de amonio, constituyentes de los productos antimancha I y II. Para ello, primero se optimizan las condiciones del método analítico antes descrito, y luego las concentraciones de las sales A y B en los productos I y II se determinan por medio de los espectros de los pares iónicos formados, aplicando la Técnica de Espectrofotometría Derivada por Razón Espectral (RATIO).

Hipótesis de trabajo:

La espectrofotometría derivada por razón espectral, es una técnica utilizada para resolver espectros de alto grado de solapamiento, por ello se espera que esta sea una técnica útil para cuantificar simultáneamente las sales A y B constituyentes de los productos comerciales I y II.

Objetivo general:

El objetivo de este Seminario, consiste en el desarrollo de un método analítico para la determinación cuantitativa de sales cuaternarias de amonio de los productos antimancha I y II, optimizando las condiciones de un método que consta de la formación de un par iónico entre las sales cuaternarias y p-nitrofenato de sodio y su posterior preconcentración en 1,2-dicloroetano. Las concentraciones de las sales A y B constituyentes de productos I y II, serán determinadas utilizando los espectros de los pares iónicos formados, a los cuales se le aplicará la técnica de Espectrofotometría Derivada por Razón Espectral (RATIO).

Objetivos específicos

- ✓ Búsqueda del pH óptimo de trabajo para el par iónico formado con las sales cuaternarias de amonio y el p-nitrofenato de sodio.
- ✓ Efecto del pH en el par iónico formado con ambas sales cuaternarias de amonio
- ✓ Optimización de variables para la preconcentración por extracción líquido-líquido, de ambas sales cuaternarias de amonio (tiempo y número de extracciones).
- ✓ Determinación cuantitativa y simultánea de las sales A y B en los productos antimancha I y II por espectrofotometría derivada por razón espectral.

1. Antecedentes Generales:

1.1 Importancia de los aserraderos en relación a los aspectos ambientales

En términos muy generales, el tema ambiental en el rubro aserraderos esta orientado principalmente al manejo de residuos sólidos y líquidos, especialmente los residuos de proceso, tales como aserrín, viruta, polvo de madera, borras contaminadas, uso de pesticidas y residuos líquidos de humectación de trozas, como lo ratifica el acuerdo de producción limpia asumido por el sector a fines de 1999. ^[5]

1.1.1 Antecedentes de producción

En el momento de la explotación de los bosques, la materia prima se divide en dos flujos principales destinados a abastecer por un lado a la industria de la pulpa y el papel y por otro a la industria del aserrado de madera.

La mayoría de los aserraderos presenta un diagrama de flujo similar al que muestra la Figura 2. En el se describen todas las etapas que permiten transformar la materia prima (Trozas provenientes de la extracción) en madera aserrada o elaborada.

La primera etapa consiste en el acopio de la materia prima en el patio de trozas, consistente en un área bastante amplia y despejada donde se descargan la materia prima en orden para los procesos posteriores.

Las trozas son posteriormente transportadas a la plataforma de carga para iniciar el proceso de aserrado, descortezado y trozado que permite dimensionar y desbastar la madera para ingresar en forma adecuada a la plataforma de carga de la sierra principal e iniciar el proceso de corte más fino, pasando por la sierra principal, sierra partidora o reaserradora, canteadora y despuntadora. En este momento finaliza la etapa principal del

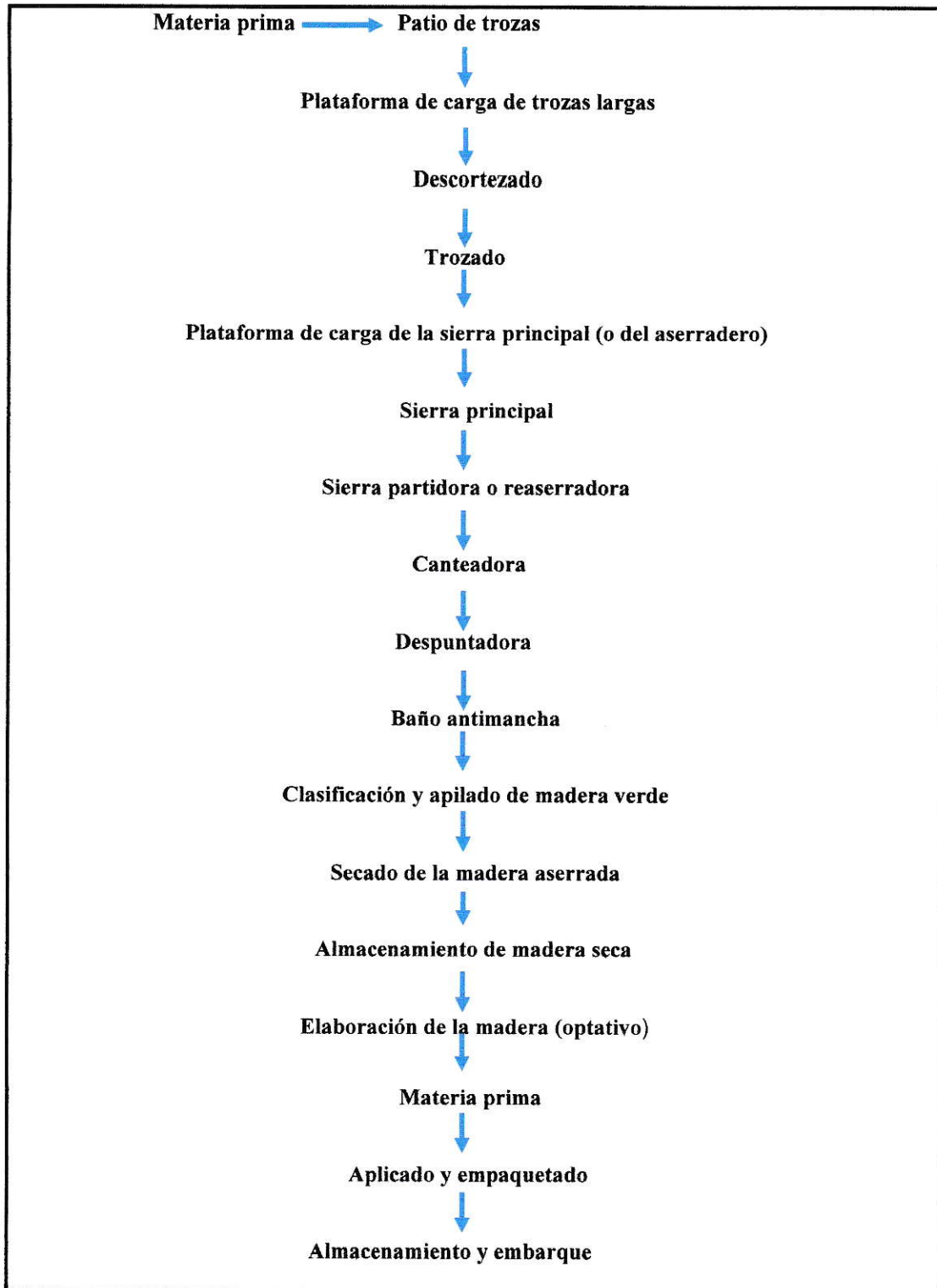


Figura 2: Diagrama de flujo de un aserradero tipo ^[5]

proceso del aserrado, donde la materia prima ha sido transformada y convertida en un producto con forma y propiedades. Sin embargo, la siguiente etapa resulta de vital importancia ya que le otorga al producto mayor durabilidad.

El baño antimancha consiste en sumergir la madera aserrada en contenedores con fungicidas disueltos en agua cuyas concentraciones varían entre un 2% al 8%, dependiendo de los requerimientos impuestos por el fabricante del producto. Este baño tiene la finalidad de proporcionar una protección temporal contra el hongo de mancha azul y los mohos en madera recién cortada y aserrada.

Posteriormente, concluido el baño, la madera es secada artificialmente en hornos a temperaturas promedio de 70 °C. El secado artificial se realiza principalmente a través de cámaras de calor, cuya energía es proporcionada por una caldera a vapor que es alimentada por residuos del propio aserradero (aserrín y viruta seca). Sin embargo, existe además el sistema de secado al vacío, que técnicamente es más eficiente ya que no genera fisuras ni deformaciones en la madera, sin cambios de calor; sin tensiones interiores; no cambia la robustez del material secado, permite secar material muy húmedo y de gran finura y posee bajos costos (fuente de energía eléctrica).

Finalmente, la madera puede pasar a una etapa fina de elaboración, proceso que es de carácter optativo dependiendo de las características del aserradero.

En lo que concierne a la impregnación de madera, éste constituye un proceso que se realiza en la gran mayoría de los casos fuera de los aserraderos y es efectuado por empresas diferentes que trabajan en la impregnación de madera según los requerimientos del cliente. El proceso está limitado a un patio de almacenaje de trozas (para postes y

cercos principalmente) y madera aserrada (para construcción), para posteriormente entrar en la cámara de secado e impregnación, donde se le da la intensidad de tratamiento requerido. Finalmente es extraída y almacenada la madera para ser despachada, después de un tiempo razonable de seguridad, que da tiempo a la eliminación de residuos de químicos utilizados. [5]

1.1.2 Caracterización de contaminantes

Los residuos generados en la mayoría de las etapas del proceso de aserrado de la madera corresponden a residuos prácticamente inofensivos, sin embargo, el baño antimancha genera uno de los residuos mas complicados, son residuos de alta toxicidad compuestos principalmente por pesticidas solubles en agua.

Actualmente existe una variada gama de productos alternativos al pentaclorofenol (ver Tabla 1) que, en diferentes concentraciones efectivas y resultados, son utilizados para este proceso, y que por los sistemas de baños utilizados normalmente escurren desde la madera bañada hasta llegar al suelo descubierto, siendo estos en definitiva los componentes de este residuo.

Aunque las cantidades derramadas no son de gran magnitud, el trabajo continuo con estas sustancias va generando una impregnación permanente del área inmediatamente aledaña a la zona de baño producto del escurrimiento de la madera extraída del tratamiento, con el consiguiente riesgo a los operarios y de infiltración en napas subterráneas por aporte permanente. [5]

Tabla 1: Preservantes antimancha sin fenoles clorados^[5]
(Sustitutos del pentaclorofenol)

Producto	Ingrediente activo	Concentración efectiva en %
ANTISTAIN	Azaconazolelmetrin + carbendazin	1,5
ANTIZU	Metilen – bistiocianato	1,0
BASIMENT540	Metilen – biostiocianat + ciclohexanona	2,0
BASIMENT 560-E	Ortofenil fenol potásico	8,0
BIOCIDE – 40	Metilen – bistiocianato + 2 tiocionometil benzotiazol	2,0
BUSAN 1009	Metilen – bistiocianato + tiocionometil benzotiazol	2,5
BUTROL 1109	2-(thiocyanomethyltin) benzothiazole, 2.4.6 tribrofenol	2,5
COK – 1	Didecil-dimetil amonio + yodo propinilbutilcarbamida	1,5
CS 400	2.4.6 tribromofenol	6,0
ECOBRITE	SC / B	10,0
HALOCIDE	M P A H	4,0
KOPPERS NP – 1	Diedecil-dimetil-cloruro de amonio + yodo propinil-butyl carbamato	3,0
SINESTO B	Di-yodo metil tolisulfone + amonio cuaternario	4,0
TIMBERCOTE	Amonio cuaternario	3,0
WOLSIN FL 14	Desconocido	1,0

1.2 Agentes destructores de la madera de origen biológico^[4, 7, 9]

Hongos cromógenos. La mayoría de los hongos que afectan la madera consisten de una fina red de tubos, las cuales se ramifican extensivamente dentro del sustrato con un crecimiento continuo, lo que forma un micelio. El micelio de estos hongos produce una decoloración azul-negra o azulada de la albura, causada por la penetración profunda de hifas de hongos pigmentadas a lo largo de los rayos medulares.

Los hongos manchadores actúan en el contenido celular de la madera, provocando un cambio de color, por lo tanto, no hay grandes variaciones en sus propiedades

físico- mecánicas. No poseen enzimas destructoras de la pared celular por lo cual no pueden ser considerados destructores de la madera.

Dentro de los géneros de hongos manchadores más representativos se pueden nombrar a: *Alternaria*, *Cladosporium*, *Ceratocysti*, *Ophiostoma*, entre otros .

Los principales elementos, que influyen en el desarrollo de los organismos manchadores de la madera son: contenido de humedad y oxígeno, nutrientes, como también la temperatura ambiente, necesitándose para casi la totalidad de los hongos cromógenos una apreciable pérdida de humedad antes que ocurra la invasión.

Mohos de la humedad. Se destacan porque producen coloraciones vistosas; sin embargo, generalmente no son considerados organismo manchadores debido a que su crecimiento es superficial y generalmente no decoloran el tejido de la madera. Entre los géneros más comunes se encuentran: *Penicillium*, *Trichoderma*, *Gliocladium*, *Aspergillus*, *Mucor* y *Rhizopus*. Éstos dan la apariencia algodonosa sobre la superficie de la madera, con coloraciones que van desde el blanco hasta el negro, no influyendo sobre las propiedades de la madera. También presentan variaciones del azul verdoso a amarillento o rojizo. Estas tonalidades se deben al hecho que las esporas y micelio de estos organismos se colorean cuando están expuestos libremente al aire y a la luz; ocasionando manchas que se pueden eliminar a través de un cepillado de la madera. Además, su presencia y propagación en condiciones favorables de humedad y temperatura, pueden servir de base para el ataque de hongos de pudrición.

1.3 Características que debe reunir un preservante ^[4, 7, 10]

Toxicidad. Es fundamental para poder controlar o anular la actividad de los agentes biológicos que afectan a la madera. Para que una sustancia o producto químico ejerza su acción en forma prolongada debe ser soluble en los líquidos celulares de los agentes xilófagos. La toxicidad del producto esta dada por la menor cantidad de producto químico activo.

Penetrabilidad. Para alcanzar efectividad en este sentido es necesario contar con factores como el de contenido de humedad, porosidad de la madera y el grado de viscosidad del producto químico. En algunos casos las sustancias químicas reaccionan con la madera produciendo precipitados insolubles que disminuyen o impiden la penetración del preservante. Algunas maderas por su naturaleza tienen alto peso específico o baja porosidad y a veces sus conductos se hallan taponados por gomas o resinas lo cual hace impermeable y en consecuencia difícil la tarea de impregnar.

Permanencia. El preservante debe poseer componentes tóxicos que puedan fijarse en forma permanente, sin producir disoluciones químicas, y que conserven sus características y no se alteren por lixiviación, volatilización o por cambios químicos.

Inocuidad. Todo preservante debe ser seguro de manipular, no deben exigir del hombre y animales domésticos otros cuidados que los requeridos por los productos químicos convenientes y cuando éste presenta riesgo especial se lo debe clasificar como peligroso.

asociado a su preparación no sea demasiado elevado, considerando que los nuevos productos ensayados encuentran una serie de inconvenientes como eficacia reducida a largo plazo, altas concentraciones efectivas, decoloración de la madera, mayores costos y la toxicidad propia de ellos. Es por esta razón que aún no se tienen resultados que aseguren una equivalencia por parte de los productos alternativos en cuanto a efectividad y principalmente costo.

Sin embargo, el desarrollo de la tecnología está impulsando programas de protección superficial, los cuales se suman a las aplicaciones que se realizan por inmersión.

El organismo oficial con potestad para intervenir en la aprobación de los distintos preservantes es el Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA), por medio de la dirección de agroquímicos y registros.

1.5 Importancia económica del manchado de la madera

La madera aserrada representa uno de los productos primarios de exportación en nuestro país, el manchado de ésta, incide directamente sobre la calidad y por lo tanto en el precio final. Así, para la comercialización de madera aserrada a los mercados a los cuales se dirigen nuestras exportaciones exigen cada día más que las maderas vayan tratadas con productos antimanchas, cuyos ingredientes activos no provoquen problemas toxicológicos a las personas que están en contacto directo con ellos; y que tampoco produzcan contaminación ambiental.^[3, 9]

No corrosivos. Un buen preservante no debe ser corrosivo para los metales, como ser alambres, clavos pernos y equipos.

No combustibles. Las sustancias químicas tóxicas no deben aumentar el poder de combustión de la madera tratada. Debe tomarse nota de que el riesgo es menor cuando la madera se trata con productos hidrosolubles y que con los oleosolubles que están expuestos por la eliminación de su exudado son mayores los riesgos a la inflamabilidad.

No fitotóxicos. Cuando la madera tratada será utilizada en ciertos cultivos agrícolas, debe tomarse el cuidado de que el producto químico no contamine los productos alimenticios.

Económicos y accesibles. Los costos de los preservantes, influyen sobre el valor final de la madera tratada.

1.4 Evolución de Productos antimancha ^[7, 3]

A comienzos del siglo pasado, la elección química para prevenir el manchado de la madera fue el pentaclorofenato de sodio (penta), el cual se utilizó ampliamente para insectos y la mayoría de los hongos. Pasados los años 70, el aumento de la sensibilidad ambiental llevó a la revisión del pentaclorofenato de sodio y a ser enlistado como un pesticida de uso restringido.

Las investigaciones realizadas en Chile desde los años ochenta, han estado centradas en encontrar productos que cumplan con las condiciones básicas de un producto antimancha, como son: toxicidad, solubilidad, manejo, manipulación y que el costo

1.6 Clasificación de los preservantes ^[4, 10]

Creosotas: Creosota ordinaria, creosota líquida, mezclas de creosota

Productos orgánicos: Naftenatos, pentaclorofenol, pentaclorofenato de sodio, óxido tributil estánico, quinolinolato de cobre.

Productos inorgánicos: Sales múltiples arsénico cobre - amoniacales (A.C.A.), cupro-cromo-arsenicales (C.C.A.), cupro-cromo-bóricas (C.C.B.), compuestos de boro, otros compuestos.

1.6.1 Creosotas

La creosota se obtiene de la destilación de alquitrán de hulla, producido por carbonización a temperatura elevada de la hulla bituminosa. Es una mezcla extraordinariamente compleja que contiene sustancias neutras, ácidas y alcalinas.

Las características de la creosota son: insoluble en el agua, de alta toxicidad contra hongos e insectos, de buena permanencia, no tiene acción corrosiva con los metales, de olor fuerte y penetrante, no aconsejable para interiores de viviendas. La madera no puede ser pintada ni barnizada.

1.6.2 Productos orgánicos

Naftenatos. Son sustancias provenientes de la combinación de ácidos naftenicos obtenido como subproductos en la refinación de petróleo y sales de elementos metálicos como el cobre y zinc. Los naftenatos son compuestos cerosos o gomosos, no cristalinos y solubles en aceite. El naftenato de cobre es el más generalizado en la preservación de maderas, de color verde oscuro y olor desagradable, de gran toxicidad para hongos. Para

su preparación y aplicación se utiliza disoluciones donde el cobre metálico se encuentra al 0,5%. La madera tratada con esta sustancia no es fácil de pintar pues el color verde oscuro exuda a través de la pintura.

También se ha experimentado con el naftenato de zinc que es casi incoloro y menos tóxico, como con naftenato de mercurio y hierro los cuales no son eficaces para el tratamiento de la madera.

Pentaclorofenol. es un compuesto químico cristalino formado por reacción de cloro sobre el fenol, su fórmula es C_6Cl_5OH . Se fabricó en escala industrial en E.E.U.U. a partir de 1936 con el nombre abreviado de penta. Es el más tóxico y empleado dentro de los preservantes orgánicos oleosolubles, resulta eficaz para hongos e insectos, pero ineficaz contra los perforadores marinos.

Para su empleo como preservador, se disuelve en aceite y su aplicación puede ser inmediata. Contiene el 5% de producto activo y como sustancia química es un producto escamoso, granulado, de color parduzco, e insoluble en agua. Su punto de solidificación es de 174 °C como mínimo y la máxima cantidad de insolubles en álcali es de 1%. Es ligeramente ácido y reacciona con los álcalis fuertes de sodio y potasio para formar sales solubles en agua; se utiliza para combatir a la mancha azul de la madera, puede ser descompuesto por agentes oxidantes fuertes, como el ácido nítrico, con el que forma el tetracloro - quinona o clorametil.

Es irritante para la piel y las mucosas. Entre las principales características del penta como producto preservante se encuentra su baja volatilidad y gran estabilidad química.

Oxido tributil estanoso. Es un producto de alto poder fungicida e insecticida y se fija bien en la madera, es incoloro e insoluble en agua y soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. Este preservante tiene una afinidad natural por los materiales celulósicos, por lo que controla muy bien a los hongos que son causantes de la pudrición parda en la madera; presenta la característica de no ser fácilmente lixiviable.

Quinolinolato 8 de cobre. Es un producto de color ligeramente amarillento, se disuelve en disolventes ligeros, además de la protección contra hongos tiene buena fijación en la madera, y se recomienda su utilización en madera que tiene contacto con productos alimenticios, no es irritable para la piel.

1.6.3 Productos inorgánicos

A este grupo corresponde una serie de sustancias o mezclas químicas que se emplean utilizando el agua como disolvente. Tienen gran poder fungicida e insecticida, son buenos fijadores, reducen la acidez y el efecto corrosivo, no son fitotóxicos, carecen de olor y no son inflamables. Algunos preservantes de este grupo son fuertemente fijados en la madera, siendo muy resistentes a la lixiviación. Presentan la desventaja de hinchar a la madera recién impregnada y en algunos casos obliga a secar nuevamente las piezas cortadas a una temperatura máxima de 60 °C, porque se corre el riesgo de la descomposición del preservante (sulfato de cobre).

Sulfato de cobre. Este preservante ha sido utilizado en tratamientos de postes para alambrado y como sostén de las espaldares de viñas. Utilizado desde el año 1767 en Francia y patentado por M. BOUCHERIE, tiene un gran poder fungicida y costo

reducido, las desventajas son: corroe el acero, y permanece soluble dentro de la madera, por lo que es propenso a ser eliminado por lixiviación. durante su puesta en servicio, disminuyendo sus propiedades de protección. Su dosificación corriente es al 5% de concentración en agua.

Sales múltiples. Las sales preservantes tienen en su composición un elemento fungicida como el cobre y un insecticida como el arsénico o el boro y además un fijador como el cromo. Las características de estas sales son: alta resistencia a la lixiviación especialmente en maderas de coníferas, buena fijación de los principios activos, se debe tener precaución para su manipulación. Para lograr una protección efectiva en la madera es necesario conocer el uso que se le va a dar y la única base objetiva para comparar la toxicidad de las sales preservadoras, es la cantidad de sustancias tóxicas inyectadas en la madera tratada.

Entre las principales sales múltiples utilizadas tenemos:

Arsénico - Cobre - Amoniacales (A.C.A.). Está formada por cobre en forma de óxido cúprico y arsénico en forma de óxido arsénico. Deben ser disueltos en amoníaco, a las dos o tres semanas de tratada la madera, se evapora el amoníaco que solubiliza a la materia activa en agua y los precipitados de cobre y arsénico se fijan definitivamente en la madera, estas sales son eficaces contra hongos e insectos cuando están en contacto con el suelo y su uso ha sido oficializado por la AWWPA mediante norma P5 - 83.

Sales Cupro - Cromo - Arsenicales (CCA). Este preservante es una mezcla de los óxidos de cromo y arsénico, la reacción química que permite la fijación en la madera es

compleja, en términos generales los óxidos metálicos, son reducidos por los azúcares de la madera, para formar precipitados insolubles y no lixiviables, los precipitados CCA se fijan permanentemente a la madera, no son volátiles ni se evaporan. Son muy eficaces en la protección de madera, en contacto directo con el suelo y bajo las condiciones más desfavorables como el agua de mar.

Sales Cupro - Cromo - Bóricas (CCB). Los componentes activos de las sales CCB, combinan la acción fungicida del cobre con el insecticida del boro y con el poder de fijación del cromo para evitar la lixiviación.

Es un preservante insecticida y fungicida para la aplicación de árboles recién cortados. Adquieren una coloración verdosa, de fácil manipulación, no despiden olores ni vapores irritantes, utilizadas en maderas para la construcción rural y postaje. Se utilizan concentraciones no menores al 5%. La fijación de estas sales en la madera es muy lenta por lo que se recomienda dejar secar por lo menos de 6 a 8 semanas antes de usar.

Compuestos de boro. Los compuestos de boro no tiñen a la madera y son tóxicos para los insectos y hongos. Estos productos fueron utilizados como producto retardadores de la acción del fuego, pero, luego se pudo evidenciar que tenían acción efectiva contra los degradadores de madera (insectos). A partir de entonces se intensificaron las investigaciones para reconocer a estos productos como preservantes. La madera tratada con componentes de boro se utilizan en lugares secos y en interiores para evitar que el producto químico no se lixivie por la humedad. También, estos compuestos son algo corrosivos, por eso deben mezclarse con equivalentes de óxido bórico o bórax para contrarrestar su efecto negativo.

Otros compuestos. Existe en el mercado internacional una cantidad de compuestos hidrosolubles para proteger la madera, aunque en muchas situaciones su uso es restringido y se los compara con las sales CCA. Se tiene por ejemplo sales que combinan la acción del cobre y cromo con la de flúor o el fósforo y sales cromo - zinc - cloro y flúor - cromo - arsénico - fenol.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos y materiales:

Se usaron los siguientes reactivos de grado analítico: p-nitrofenol (>98% de pureza, Merck), hidróxido de sodio (>99% de pureza, Merck), fosfato monoácido de potasio y fosfato diácido de potasio (>99% de pureza Merck), ácido fosfórico (85% de pureza y concentrado), fosfato de potasio (Merck), borato de sodio comercial, 1,2-dicloroetano (DCE) (p.a), producto I y II, sales cuaternarias de amonio A y B, agua desionizada.

Productos antimancha I y II: Están compuestos por diferentes proporciones de dos sales cuaternarias de amonio: sal A (de tipo aromática) y sal B (de tipo alifática). Estos productos fueron elaborados y proporcionados por Química Italquim Ltda.

A partir de las disoluciones originales de productos antimancha I y II entregadas, de concentración 1,374 y 1,369 mol/L, respectivamente, se prepararon disoluciones de los productos a concentraciones requeridas. Los productos I y II fueron preparados al 6% v/v en presencia de borato de sodio al 2,5% p/v.

2.2 Aparatos e instrumentos:

- Los espectros clásicos y derivados, se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro UV-visible Shimadzu modelo UV-1603 y el programa UVPC.
- En la preparación de todas las disoluciones se utilizó agua desionizada obtenida de un desionizador marca Barnstead/Thermolyne modelo N° 04742, made in USA.

2.3 Soluciones:

2.3.1 Solución de producto I

A un matraz de aforo de 500 mL se agregó una alícuota de 30 mL del producto I de concentración 1,374 mol/L y 12,5 g de borato de sodio comercial y se aforo hasta la marca con agua desionizada, obteniéndose una solución de concentración $8,24 \times 10^{-2}$ mol/L. Además, se prepararon disoluciones de producto I de menores concentraciones realizando las diluciones apropiadas usando agua desionizada.

2.3.2 Solución de producto II

A un matraz de aforo de 500 mL se agregó una alícuota de 30 mL del producto II de concentración 1,369 mol/L y 12,5 g de borato de sodio comercial y se aforó con agua desionizada, obteniéndose una disolución de concentración $8,22 \times 10^{-2}$ mol/L. Las disoluciones de producto II de menores concentraciones, se prepararon por dilución usando como disolvente agua desionizada.

2.3.3 Solución de sales A y B

La sal A proporcionada posee una concentración 1,379 mol/L y la sal B 2,08 mol/L .

Se realizaron diluciones adecuadas de las sales aromática y alifática tomando alícuotas de las disoluciones originales y usando como disolvente agua desionizada.

2.3.4 Solución de p-nitrofenato de sodio

Se preparó la disolución disolviendo 100 mg de p-nitrofenol en hidróxido de sodio 1×10^{-3} mol/L, se aforó hasta 1 L con agua desionizada y se obtuvo una disolución de concentración $7,19 \times 10^{-4}$ mol/L (100 mg/L).

2.3.5 Solución tampón fosfato diácido/fosfato monoácido de potasio

Se preparó una disolución tampón de 0,1 mol/L a pH 7,0 disolviendo en un matraz de aforo de 500 mL 4,171 g de KH_2PO_4 y 4,460 g de K_2HPO_4 y se aforó con agua desionizada.

2.3.6 Solución tampón fosfato monoácido de potasio/fosfato de potasio

Se preparó una disolución tampón a pH 12 disolviendo en un matraz de aforo de 500 mL 7,646 g de K_2HPO_4 y 3,503 g de K_3PO_4 y se aforó con agua desionizada.

*A partir de las disoluciones Tampón de pH 7 y 12, se prepararon disoluciones a pH 5, 6, 8, 10 añadiendo alícuotas de KOH 1M o H_3PO_4 concentrado.

2.4 Procedimientos:

2.4.1 Determinación cualitativa de las bandas espectrales de las sales cuaternarias de amonio A y B

Se prepararon disoluciones de las sales cuaternarias de amonio A y B de concentración 4×10^{-4} mol/L, las que se midieron directamente en el espectrofotómetro contra un blanco de aire. Se realizó un barrido en el espectro completo UV-visible (800-190 nm).

2.4.2 Procedimiento de formación de par iónico

Se realizó la formación de los pares iónicos entre las sales cuaternarias de amonio (A y B), mezclas de ambas, producto I y II con p-nitrofenato de sodio ^[7].

Formación par iónico de la muestra: A un embudo de decantación de 250 mL se agrega 20 mL de agua desionizada, 3 mL de tampón (según pH requerido), 3 mL de p-nitrofenato de sodio y alícuotas necesarias de muestras de sal o producto. Finalmente se lleva a un volumen de 50 mL con agua desionizada. Se agita la mezcla por 30 s, para asegurar la formación del par iónico.

Preconcentración en 1,2-dicloroetano del par iónico: A la mezcla formada, se agrega 5 mL de 1,2-dicloroetano, se agita por 3 minutos y se deja en reposo. Luego se seca el vástago del embudo y se recolecta en un tubo de ensayo la fase orgánica. Finalmente al embudo se vuelve a agregar 5 mL de 1,2-dicloroetano, se agita por 3 minutos y se recolecta en el mismo tubo de ensayo la fase orgánica obtenida.

Además, se debe seguir el mismo procedimiento antes descrito para la preparación del blanco de reactivo. A éste se le agregan todos los reactivos excepto las sales o productos.

2.4.3 Optimización del procedimiento de formación del par iónico

Se realizó la optimización del procedimiento de formación del par iónico antes descrito, a fin de determinar las sales cuaternarias de amonio en estudio.

Debido a que los pares iónicos formados con las sales cuaternarias de amonio A y B presentan prácticamente el mismo comportamiento y la misma banda espectral que el de los productos I y II, la optimización de las variables tiempo de agitación, número de extracciones y efecto pH, se lleva a cabo sólo para las sales cuaternarias de amonio.

2.4.3.1 Efecto del pH en los pares iónicos formados con las sales cuaternarias

Se realiza un estudio de la señal espectral de los pares iónicos formado con la sal A y B respectivamente, variando el pH. Para esto se sigue el procedimiento descrito anteriormente (punto 2.3.3). Los pH utilizados fueron: 5, 6, 7, 8,10 y 12 lo que consiguió variando el tampón utilizado.

2.4.3.2 Optimización del tiempo de agitación y número de extracciones

Se realizaron extracciones en DCE del par iónico formado entre las sales A y B y p-nitrofenato de sodio variando el tiempo y número de extracciones. Para este estudio se trabajó a pH 7,0.

2 extracciones. Al par iónico formado en el embudo de decantación se agrega 5 mL de 1,2 dicloroetano se agita durante 3 minutos, se deja reposar por algunos minutos, se seca el vástago y se realiza la primera extracción de la fase orgánica. Luego de retirada la fase orgánica del embudo, se vuelve a añadir 5mL de 1,2dicloroetano se agita durante 3 minutos, se deja reposar por algunos minutos, se seca el vástago y se realiza la segunda extracción de la fase orgánica. Se juntan ambos extractos y se homogenizan agitando por algunos segundos. Se procede a medir en el espectrofotómetro contra su respectivo blanco de reactivo.

1 extracción. Al par iónico formado en el embudo de decantación se agrega 10 mL de 1,2dicloroetano se agita durante 6 minutos, se deja reposar por algunos minutos, se seca el vástago y se realiza la extracción de la fase orgánica. Se procede a medir en el espectrofotómetro contra su respectivo blanco de reactivo.

2.4.4 Procedimiento de formación del par iónico optimizado

En un embudo de decantación de 250 mL se agrega 20mL de agua desionizada, 3 mL de tampón a pH 7, 3 mL de p-nitrofenato de sodio y alícuotas necesarias de sal A, B o producto, finalmente se lleva a un volumen de 50 mL. Se agita la mezcla por 30 s, para asegurar la formación del par iónico.

A la mezcla formada se agrega 10 mL de 1,2-dicloroetano, se agita por 6 minutos y se deja reposando. Luego se seca el vástago del embudo y se recolecta en un tubo de ensayo la fase orgánica. Se procede a medir en el espectrofotómetro contra sus respectivos blancos de reactivos.

2.4.5 Curvas de calibración de pares iónicos formados con sal A y sal B

Las curvas de calibración para las sales A y B se realizaron aplicando el procedimiento general. Se añadieron alícuotas de las respectivas sales de concentración 4×10^{-4} mol/L, de tal forma de obtener concentraciones que varían desde $1,6 \times 10^{-6}$ hasta 10×10^{-6} mol/L para la sal A y de $1,6 \times 10^{-6}$ hasta 8×10^{-6} mol/L para la sal B. A cada muestra se le midió la absorbancia a una longitud de onda de 400 nm por espectrofotometría clásica (barrido 600-190 nm).

2.5 Técnica de Razón de Espectros Derivados

2.5.1 Marco teórico ^[11]

Esta técnica analítica, es utilizada para resolver mezclas de compuestos que presentan un alto grado de solapamiento en sus espectros de absorción.

Esta técnica puede ser explicada si se considera una mezcla de componentes M y N, donde la ley de Beer se cumple para ambos en todo el rango de λ y el paso óptico corresponde a 1 cm. Su espectro de absorción se define por la siguiente ecuación:

$$A_m = \epsilon_M C_M + \epsilon_N C_N \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\text{Pero } \epsilon = f(m, \lambda_i)$$

Donde A_m corresponde a la absorbancia de la mezcla a la longitud de onda λ_i , ϵ_M y ϵ_N , son las absorptibilidades molares de M y N a λ_i y C_M y C_N son las respectivas concentraciones.

Si la Ec.1 es dividida por la ecuación correspondiente al espectro de una solución estándar de M, $A_M = \epsilon_M C_M^\circ$, entonces la ec.1 queda:

$$(A_m) (\epsilon_M C_M^\circ)^{-1} = (C_M) (C_M^\circ)^{-1} + (\epsilon_N C_N) (\epsilon_M C_M^\circ)^{-1} \quad (\text{Ec.2})$$

Simplificando

$$(A_m) (\epsilon_M)^{-1} = (C_M) + (\epsilon_N C_N) (\epsilon_M)^{-1} \quad (\text{Ec.3})$$

De esta manera se puede desarrollar un nuevo método para la determinación de N en presencia de M (ó viceversa), usando el proceso de derivación digital de espectros, donde las respectivas derivadas son dependientes de C_N y C_M° e independientes del valor de C_M y viceversa, tal como se muestra a continuación:

$$d/d\lambda[(A_m) (\epsilon_M)^{-1}] = d/d\lambda [C_M + (\epsilon_N C_N) (\epsilon_M)^{-1}] \quad (\text{Ec.4})$$

Reordenando:

$$d/d\lambda[(A_m)(\epsilon_M)^{-1}] = C_N d/d\lambda[(\epsilon_N)(\epsilon_M)^{-1}] \quad (\text{Ec.5})$$

Se debe obtener un gráfico de calibración mediante el registro y almacenamiento de los espectros de disoluciones puras de N (ó M) a diferentes concentraciones. Las relaciones de los espectros C_M/C_N^o y C_N/C_M^o son posteriormente diferenciados en un rango de longitud de onda y las ecuaciones son obtenidas graficando UDR en función de C_M y C_N , respectivamente. La contribución del divisor es virtualmente eliminada en la primera derivada, permitiendo el uso de longitudes de onda con mayor sensibilidad, teniendo como señales medibles a máximos o mínimos. Si la concentración del estándar utilizado como divisor ([d]) es aumentada o disminuida, los resultados son proporcionales a dichas variaciones, aunque los máximos y los mínimos permanecen en las mismas longitudes de onda.

2.5.2 Determinación de concentraciones de sales cuaternarias de amonio por espectrofotometría derivada por razón espectral.

Luego de obtenidas la curvas de calibración de los espectros clásicos de los pares iónicos formados con la sales (A y B) y el p-nitofenato de sodio, se procede a utilizar la técnica de RATIO, dividiendo y derivando los espectros de las muestras realizadas, haciendo uso del programa UVPC.

Los parámetros utilizados en las derivadas son los siguientes:

Orden	1ra derivada
Factor de suavizado	40,000
Factor de escala	10000

2.5.2.1 Procedimiento general de división y derivación de muestras.

Todos los espectros de la curva de calibración de la sal A, obtenidos por espectrofotometría clásica, primero se dividen por uno de los espectros de la curva de calibración de la sal B (de concentración conocida), estos datos se almacenan en el computador. Posteriormente los espectros divididos resultantes se derivan, utilizando los parámetros antes señalados y también se almacenan. (ver Figura 3)

Luego de obtenidos los espectros derivados, se procede a buscar una longitud de onda donde se obtengan señales ya sea máximos o mínimos, que tengan una secuencia lógica con relación a la concentración de sal A. Finalmente, después de elegir la longitud de onda, se grafica UDR (unidades de derivadas relativas) versus concentración de sal A.

Con esta gráfica, podremos conocer la concentración de sal A de una mezcla desconocida (de sal A y B).

Entonces, se puede realizar el mismo procedimiento con cada uno de los espectros de sal B, obteniéndose así tantas gráficas como espectros de sal B se tengan. A cada una de las concentraciones de sal B por la que fueron divididos los espectros de la curva de calibración de sal A, se denomina divisor.

OPERACIÓN: División de espectros

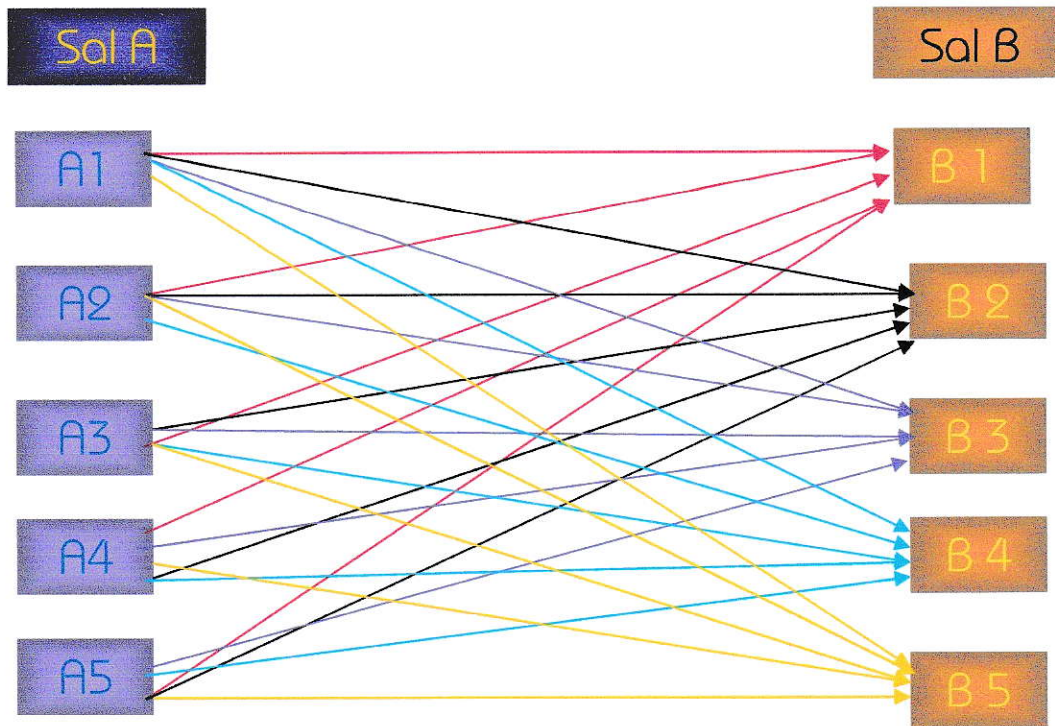


Figura 3: Esquema del procedimiento de división en la técnica de RATIO

Esta técnica consiste en elegir el mejor divisor. Así es por ejemplo, si los espectros de la curva de calibración de sal A, son divididos por muchos espectros de concentraciones distintas de sal B, el mejor divisor será el espectro de concentración de sal B que mejor se ajusta a los resultados esperados.

Todo lo anterior, también es válido para poder determinar la concentración de sal B, pero esta vez cada espectro de la curva de calibración de sal B, es dividido por uno de los espectros de la sal A y posteriormente derivado. Luego se procede del mismo modo mencionado anteriormente.

Se debe hacer notar, que para obtener un set completo de espectros divididos y derivados para un divisor, es necesario trabajar en zonas definidas del espectro. Ya que si se trabaja en el rango completo UV-visible utilizado (190-600 nm), solo se encuentran figuras sin sentido lógico.

En la Figura 4, que se presenta a continuación, se muestra un ejemplo de una secuencia de acercamientos realizados a uno de los tantos set de espectros divididos y derivados para un divisor determinado, hasta lograr elegir la mejor zona de trabajo (longitud de onda y selección de espectros).

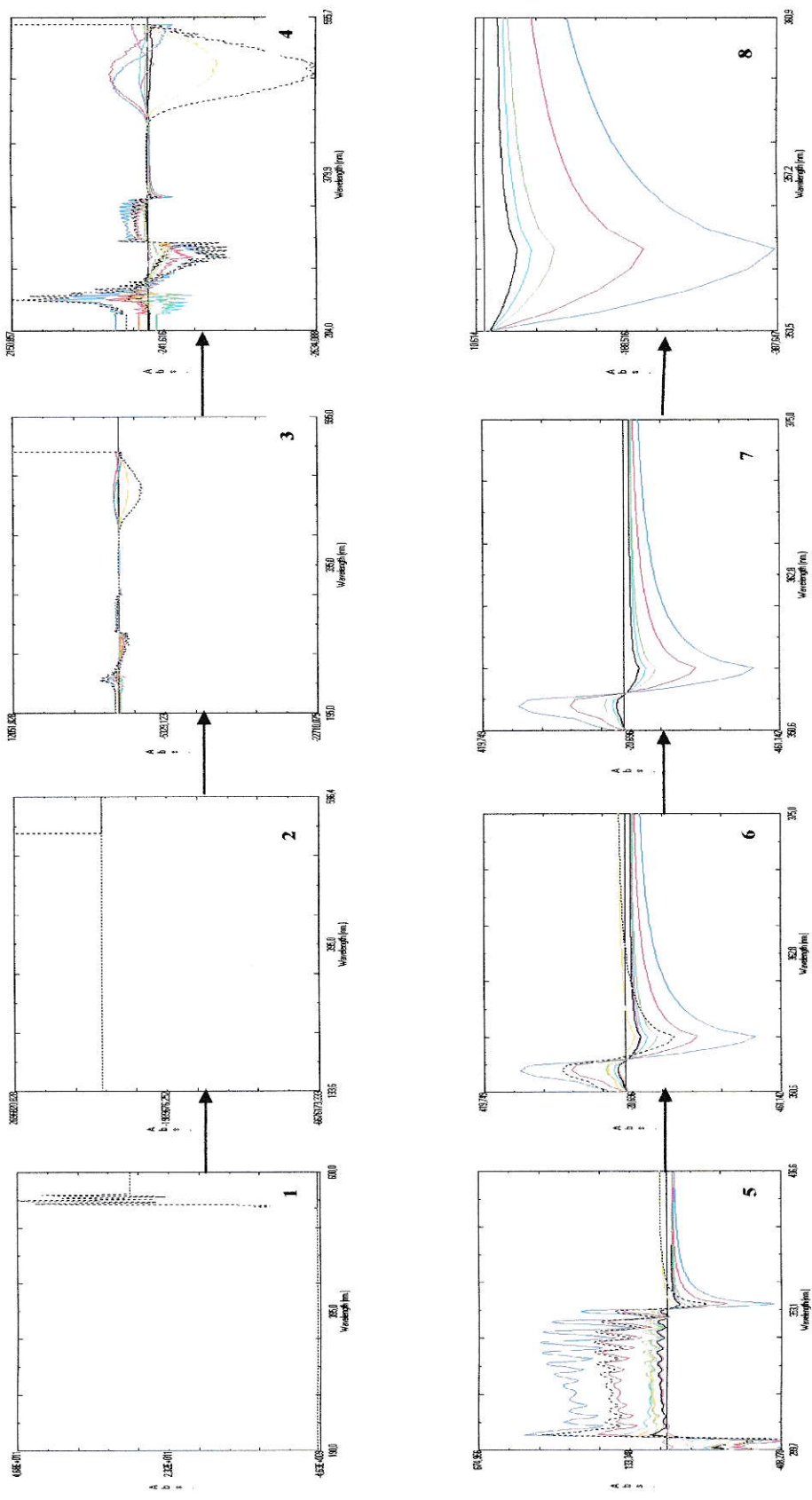


Figura 4: Ejemplo de una secuencia de acercamientos para un set de espectros divididos y derivados para un divisor determinado.

2.5.3 Aplicación del método analítico propuesto en muestras sintéticas

2.5.3.1 Determinación de concentración de sal A y B en muestras sintéticas.

Para establecer el rango de aplicación del método analítico propuesto, se preparan mezclas de sal A y B en distintas proporciones y se les somete al procedimiento general de formación del par iónico. Después de obtenidos los espectros de las mezclas, se les aplica la técnica de espectroscopia derivada por razón espectral antes descrita para determinar la concentración de sal A y B.

Además, con el objeto de que las muestras sintéticas sean lo más similares a los productos comerciales, se prepararon mezclas con las mismas proporciones de sales A y B que la de los productos, usando como disolvente borato al 2,5% p/v y luego se les sometió al mismo procedimiento anterior.

2.5.4 Aplicación del método en productos comerciales: Determinación de concentración de sal A y B en Productos I y II

Se toman diferentes alícuotas de producto I y II de concentración de 4×10^{-4} mol/L y se les somete al procedimiento general de formación del par iónico. Después de obtenido los espectros de los productos, se les aplica la técnica de espectroscopia derivada por razón espectral antes descrita y se determina la concentración de sal A y B.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Bandas espectrales típicas de las sales cuaternarias de amonio A y B

Se realizó un barrido espectrofotométrico de las sales cuaternarias de amonio A y B, constituyentes de los productos I y II en la región UV-visible (800-190 nm). Los espectros se muestran en la Figura 5.

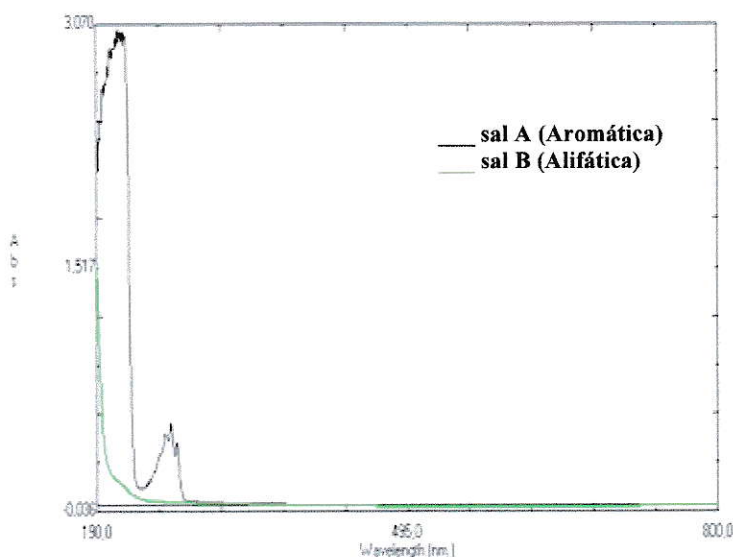


Figura 5: Espectros de absorción de sal A y B de concentración 4×10^{-4} mol/L

Se puede observar, que sólo la sal aromática (A) presenta un pico de absorción muy intenso a los 207 nm y otro de más baja intensidad a los 263 nm. Cabe señalar que esta es una zona de absorción inespecífica, no útil para fines analíticos.

No se observa una banda de absorción para la sal B en el UV cercano, debido a que los compuestos alifáticos sólo presentan transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$, las cuales requieren grandes cantidades de energía para lograr la excitación, de modo que presentan bandas de absorción en la región del ultravioleta de vacío ($\lambda < 185$ nm).

Por lo anteriormente expuesto, se deduce que por espectrofotometría clásica sólo es posible determinar el aporte de sal A en los productos I y II, por lo que es necesario buscar algún método para observar los espectros de absorción de ambas sales.

3.2 Método analítico utilizado para obtener simultáneamente los espectros de los pares iónicos formados con las sales A y B.

Para observar las bandas espectrales de la sal A y B simultáneamente, se optimizaron las condiciones de un método analítico, que consiste en la formación de un par iónico entre las sales cuaternarias y p-nitrofenato de sodio y su posterior preconcentración en 1,2 dicloroetano. Los espectros que se obtienen con este método se muestran en la Figura 6.

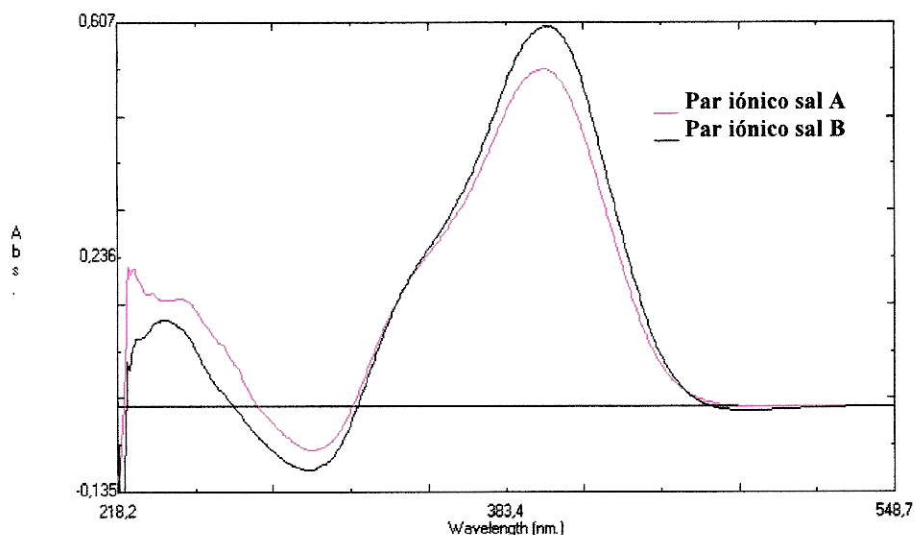


Figura 6: Espectros de los pares iónicos formados con la sal A y B y p-nitrofenato de sodio

Se observa, que los espectros de ambas sales, debido a la formación de los respectivos pares iónicos, se han desplazado de la región UV al espectro visible, presentando bandas de absorción totalmente solapadas centradas alrededor de los 400 nm. Esta

absorción es atribuible al grupo nitro usado como contraión, ya que éste presenta la misma banda y zona de absorción.

3.3 Optimización del procedimiento de formación de par iónico

Debido a que los pares iónicos formados con las sales cuaternarias de amonio A y B, presentan prácticamente el mismo comportamiento, se dificulta la determinación de estos compuestos en los productos I y II.

Por ello, para cada sal cuaternaria de amonio, se llevó a cabo la optimización de las siguientes variables: efecto pH, tiempo de agitación y número de extracciones.

3.3.1 Efecto del pH en los pares iónicos formados con las sales cuaternarias de amonio.

Para este estudio se utilizó el método descrito en la sección II, punto 2.4.2. Los pH utilizados fueron: 5, 6, 7, 8, 10 y 12.

En la Figura 7 se muestran los espectros de los pares iónicos obtenidos al variar el pH del sistema. En ellos se observa que, al aumentar el pH, los espectros de absorción de los pares iónicos formados con la sal A y B, se desplazan hacia longitudes de ondas mayores (desplazamiento hacia el rojo) y a la vez crecen los picos de absorción. Este efecto, puede ser atribuido a que al aumentar el pH de la solución tampón, también aumentan la cantidad de OH^- presentes en el sistema, favoreciendo la formación del ión p-nitrofenato, para unirse con la sal cuaternaria de amonio y formar el par iónico, ya que el OH^- es un grupo auxocromo, que tiene el efecto de desplazar los picos de los cromóforos hacia longitudes de onda mayores, además de aumentar sus intensidades. La interacción del grupo OH^- sobre el p-nitrofenato de sodio tiene, aparentemente, un

efecto estabilizante del estado π^* , disminuyendo su energía y, por lo tanto, tiene lugar un desplazamiento hacia el rojo.

Por otra parte, la sal cuaternaria podría interactuar con el OH^- , sin embargo, se ve favorecida la formación del par iónico, debido a la aromaticidad del grupo fenolato.

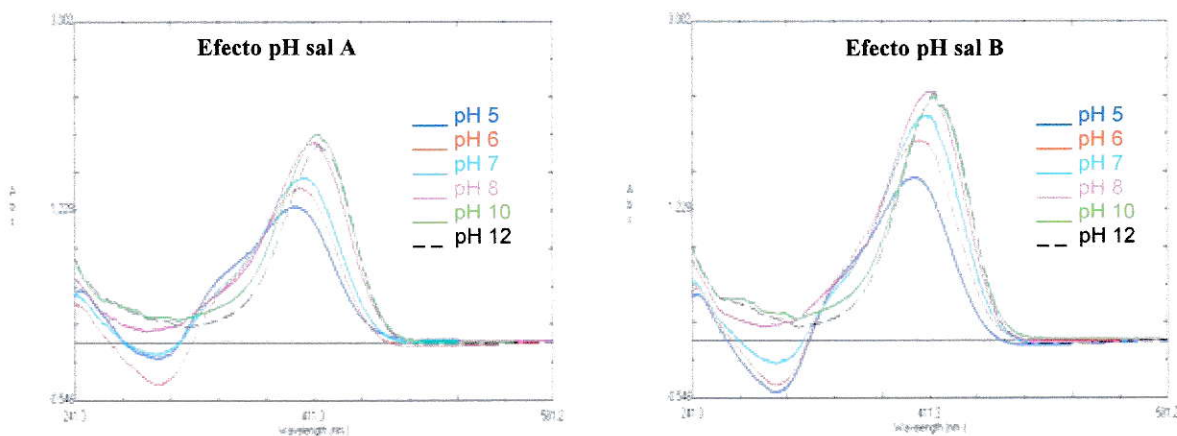


Figura 7: Efecto del pH en los espectros de absorción de los pares iónicos

3.3.1.1 Comparación de los espectros de sal A y B a distintos pH

En general, las bandas espectrales de los pares iónicos formados con las sales A y B, a los distintos pH, poseen la misma forma e igual posición en el espectro UV-visible, como se muestra en la Figura 8. Los espectros a pH 5 y 6 presentan una leve diferencia entre sí, es decir, existen zonas en las cuales las bandas de absorción de la sal A y B no se encuentran totalmente solapadas.

Sin embargo, Estos espectros, a distintos pH, fueron sometidos a espectrofotometría de 1ª, 2ª y 3ª derivada, no observándose una buena resolución para determinar la sal A y B por separado.

En todos los espectros, a distintos pH, el par iónico formado con la sal B presenta una mayor absorbancia que el formado con la sal A, debido a que la solución estándar de la sal B contiene un 80% de principio activo y la sal A presenta sólo un 49%.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio, se decidió utilizar un tampón de pH 7,0, para realizar la determinación de los pares iónicos de las sales, pues a este pH no existen iones OH^- o H^+ que interfieran en el sistema y además se observa en la figura 8 que las bandas de absorción quedan mejor definidas a este pH, permitiendo trabajar con espectros más nítidos.

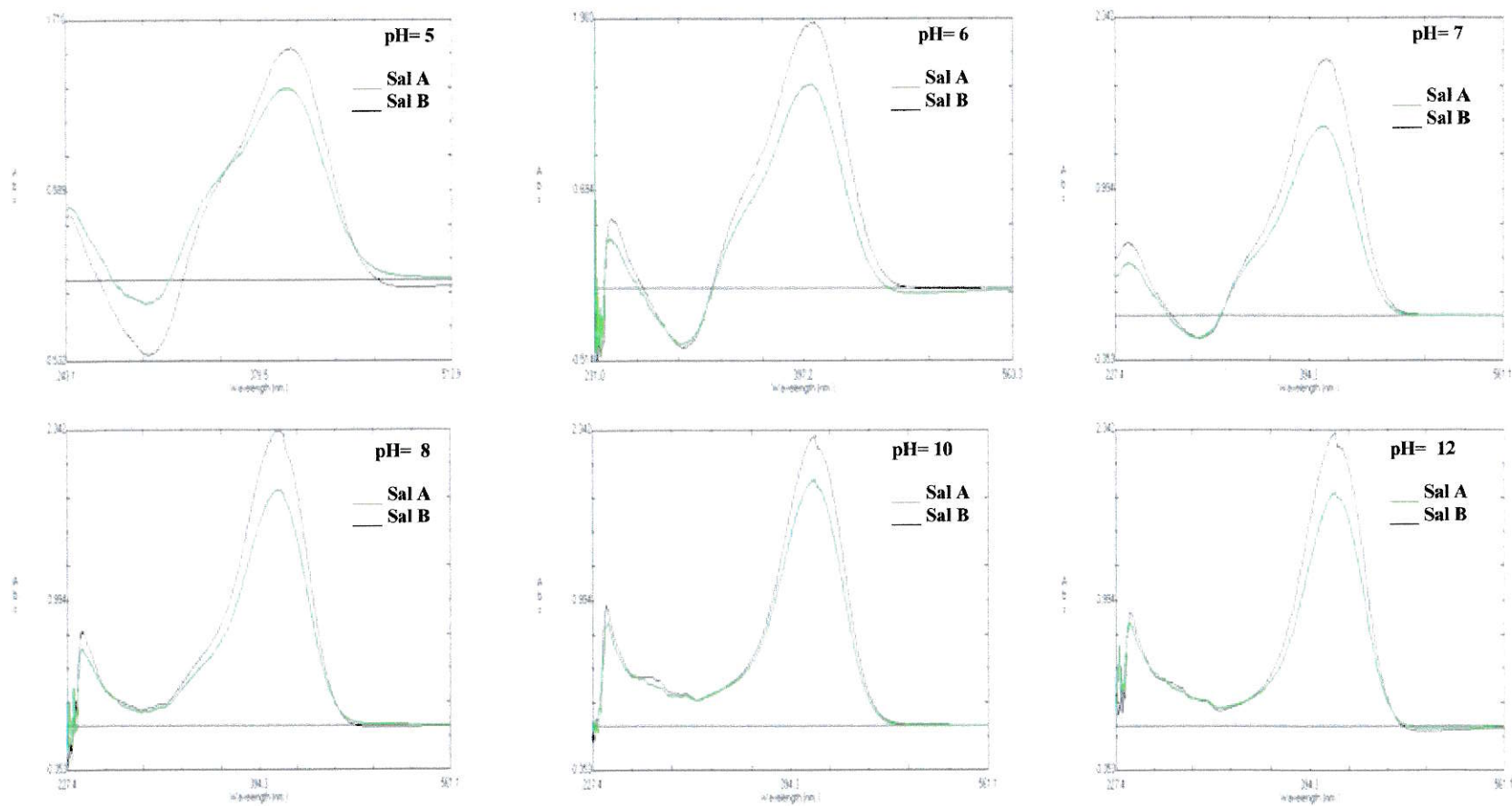


Figura 8: Comparación entre los espectros de los pares iónicos de sal A y B a distintos pH.

3.3.2 Optimización del tiempo de agitación y número de extracciones

Utilizando el método de formación de par iónico descrito en la sección II, punto 2.4.2, se realizaron dos experiencias para determinar el tiempo de agitación y número de extracciones adecuadas para las muestras en estudio.

En el experimento N° 1, se realizaron 2 extracciones por 3 minutos, de los pares iónicos formados con ambas sales, usando 5 mL de DCE en cada extracción. En el experimento N° 2 se realizó una extracción por 6 minutos, de los pares iónicos formados con ambas sales, usando 10 mL de DCE. En la Figura 9 se muestran los resultados obtenidos.

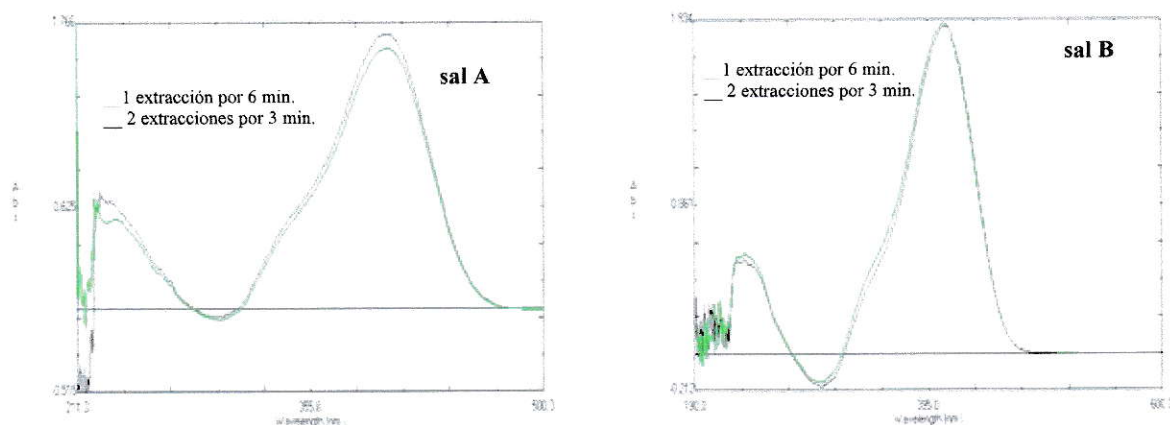


Figura 9: Efecto del tiempo y número de extracciones de los pares iónicos formados con la sal A y B.

Cuando se utiliza una o dos extracciones, para la sal A la diferencia en absorbancia es mínima, siendo levemente superior al espectro obtenido con dos extracciones. Para la sal B los espectros son exactamente iguales, con ambos protocolos de extracción.

Con los resultados obtenidos, se decidió trabajar con una extracción por 6 minutos con

10 mL de 1,2 de dicloroetano. Se seleccionaron estas condiciones de extracción, a fin de disminuir errores experimentales, tanto en la manipulación de la muestra como por el efecto que se produce cuando las agitaciones no son homogéneas.

Además, se comprobó experimentalmente que las curvas de calibración de los pares iónicos formados con la sal A y B tienen una mejor linealidad y reproducibilidad cuando se trabaja con una sola extracción.

3.4 Condiciones óptimas para la formación y extracción de par iónico.

El método optimizado consta de la formación de un par iónico entre las sales cuaternarias de amonio, que componen los productos antimanchas y p-nitrofenato de sodio y su posterior preconcentración con 1,2 dicloroetano a pH 7,0 utilizando como tampón fosfato diácido/fosfato monoácido de concentración 0,1 mol/L. Tomando en cuenta los resultados obtenidos en la optimización, es necesario realizar solo una extracción con 10 mL de DCE con un tiempo de agitación de 6 minutos.

3.5 Fundamento de la utilización de la técnica RATIO

Aún, cuando se han optimizado las variables químicas con las cuales se formaron los pares iónicos de las sales cuaternarias de amonio, las bandas espectrales de los pares iónicos formados con la sal A y B, siguen presentando la misma forma e igual posición en el espectro Uv-visible. Bajo las condiciones seleccionadas (pH 7,0 y una extracción), no es posible realizar su determinación por sistemas de ecuaciones ni tampoco por espectrofotometría derivada, por lo cual se optó por la técnica derivada de razón de espectros.

3.6 Método analítico propuesto

El método analítico propuesto, consiste en la formación de un par iónico entre las sales cuaternarias de amonio y p-nitrofenato de sodio a pH 7,0 y su posterior preconcentración en 1,2 dicloroetano. En esta primera parte del método se realiza la obtención de los espectros, directamente en la fase orgánica.

Con esta metodología, se construyen curvas de calibración para los pares iónicos formados con la sal A y B. Por otra parte, los mismos espectros obtenidos en el rango UV-visible son almacenados en el computador, para posteriormente con el programa UV PC, realizar la división de los espectros del compuesto A con un espectro común del compuesto B, los cuales son derivados (técnica RATIO). Luego de obtenidos los espectros divididos y derivados, para las sales A y B, a una longitud de onda determinada y utilizando diferentes espectros divisores, se procede a graficar, para cada divisor, las UDR v/s concentración de la sal correspondiente, obteniendo así diversas ecuaciones de las sales puras para cada divisor.

Para aplicar el método y buscar los espectros divisores óptimos, se preparan mezclas sintéticas de ambas sales en distintas proporciones, se les somete a formación de par iónico, para luego ser divididas por los espectros de las sales puras y posteriormente derivados. Las señales de los espectros resultantes son evaluadas en las respectivas ecuaciones para determinar las concentraciones de las sales A y B, y seleccionar los divisores de acuerdo a las recuperaciones.

Finalmente, después de haber elegido los divisores óptimos, el método analítico propuesto es aplicado en los productos comerciales I y II.

3.7 Curvas de calibración de pares iónicos formados con sal A y sal B

Se construyen curvas de calibración de los pares iónicos formados con la sal A y B, para poder aplicar la técnica de espectrofotometría derivada por razón espectral, pues para determinar la concentración de una mezcla, que contiene compuestos que presentan un alto grado de solapamiento en sus espectros de absorción, es necesario obtener un gráfico de calibración de los espectros de disoluciones puras a diferentes concentraciones.

En las Figuras 10, 11, 12 y 13 se presentan los espectros y sus respectivas curvas de calibración de los pares iónicos sal A-p-nitrofenato y sal B-p-nitrofenato extraído en 1,2-dicloroetano, donde la medida instrumental se realiza directamente en la fase orgánica leída contra un blanco.

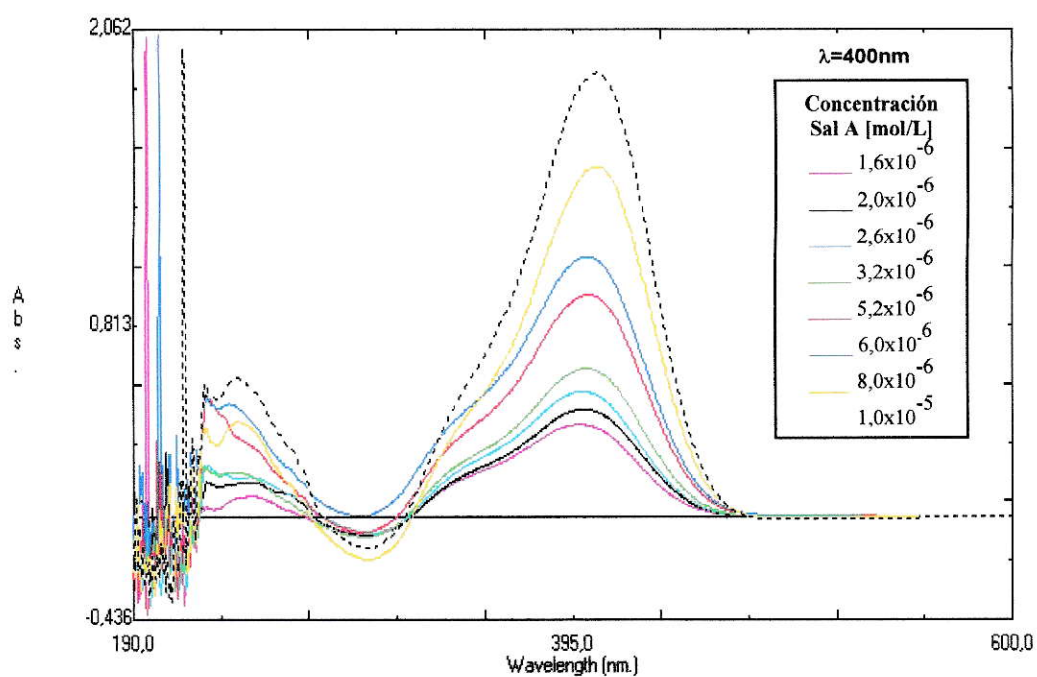


Figura 10: Espectros utilizados para la curva de calibración de los pares iónicos formado con sal A y p-nitrofenato de sodio.

Tabla 2: Datos curva de calibración sal A

Concentración [mol/L]	Absorbancia
$1,6 \times 10^{-6}$	0,392
$2,0 \times 10^{-6}$	0,456
$2,6 \times 10^{-6}$	0,532
$3,2 \times 10^{-6}$	0,628
$5,2 \times 10^{-6}$	0,939
$6,0 \times 10^{-6}$	1,103
$8,0 \times 10^{-6}$	1,432
$1,0 \times 10^{-5}$	1,841

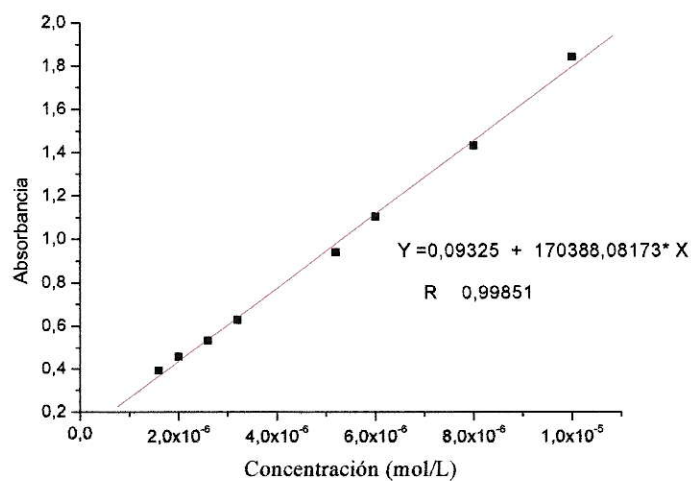


Figura 11: Curva de calibración par iónico sal A

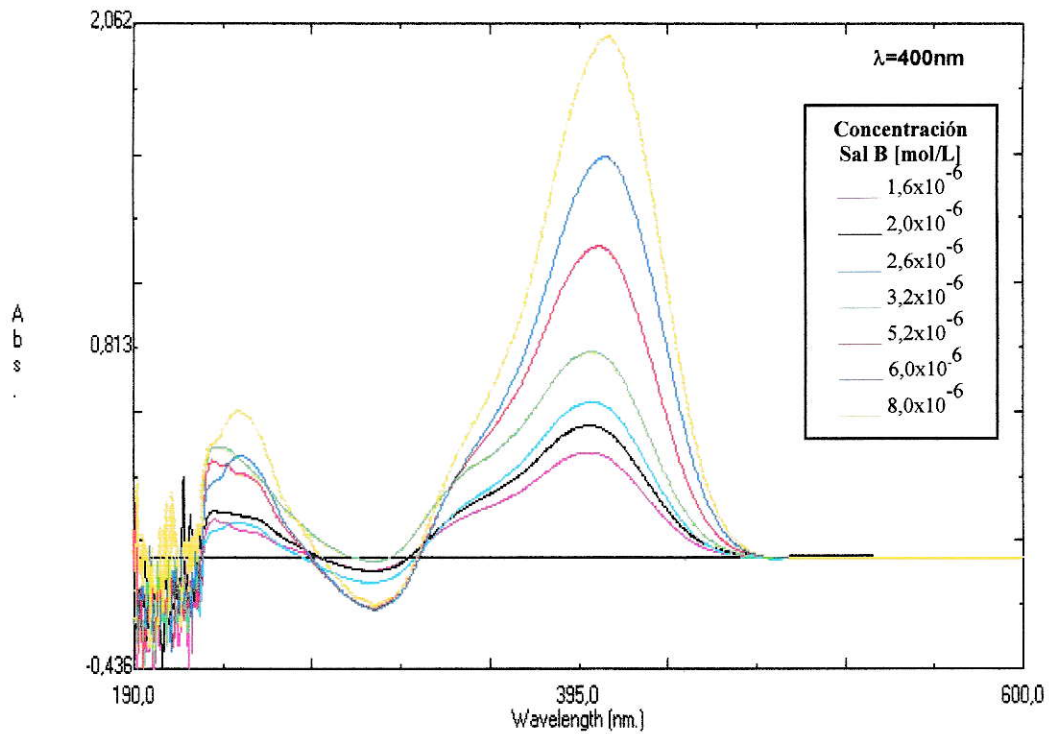


Figura 12: Espectro utilizados para la curva de calibración de los pares iónicos formados con sal B y p-nitrofenato de sodio

Tabla 3: Datos curva de calibración sal B

Concentración (mol/L)	Absorbancia
$1,6 \times 10^{-6}$	0,405
$2,0 \times 10^{-6}$	0,507
$2,6 \times 10^{-6}$	0,600
$3,2 \times 10^{-6}$	0,797
$5,2 \times 10^{-6}$	1,191
$6,0 \times 10^{-6}$	1,496
$8,0 \times 10^{-6}$	1,913

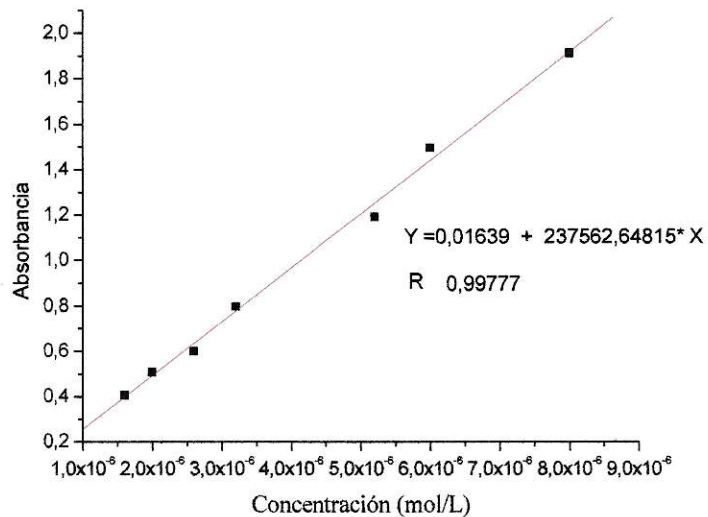


Figura N°13: Curva de calibración par iónico Sal B

Se puede observar, que tanto los espectros de la curva de calibración de los pares iónicos formados con la sal A y B (ver Figura 10 y 12), como el procedimiento de extracción optimizado son bastante buenos, lo que se comprueba en las Figuras 11 y 13, donde se obtuvo una muy buena linealidad, teniendo en consideración todos los pasos a seguir en el proceso de obtención de cada muestra.

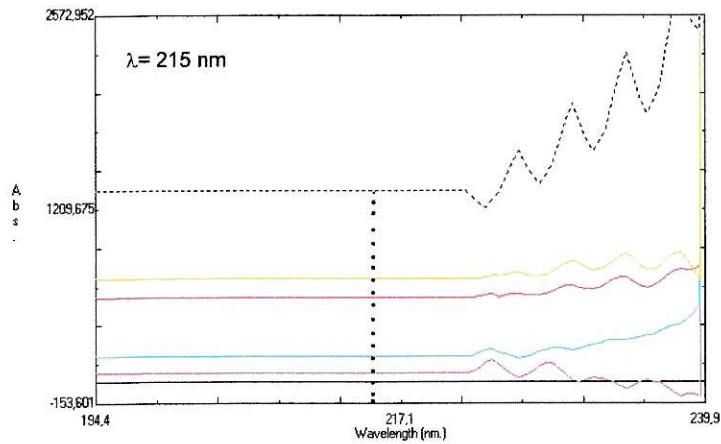
Partiendo de la base que los espectros obtenidos presentan una buena linealidad, en una primera aproximación, se podría esperar lograr buenos resultados con la técnica RATIO, ya que la primera parte de esta técnica consiste en la división de estos espectros.

3.8 Aplicación de la técnica de RATIO

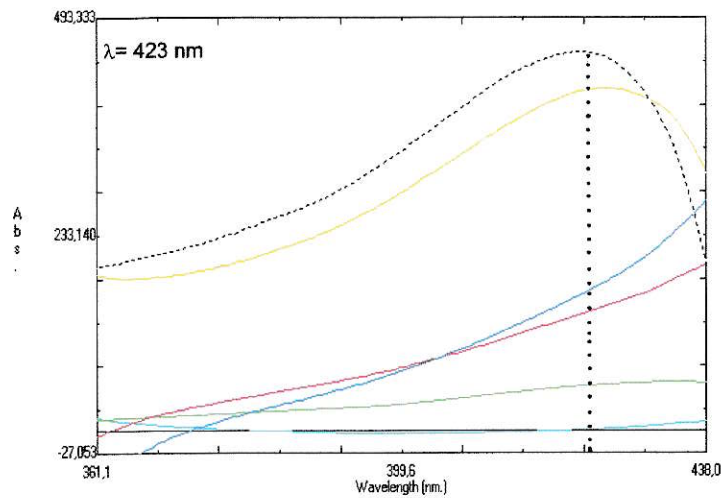
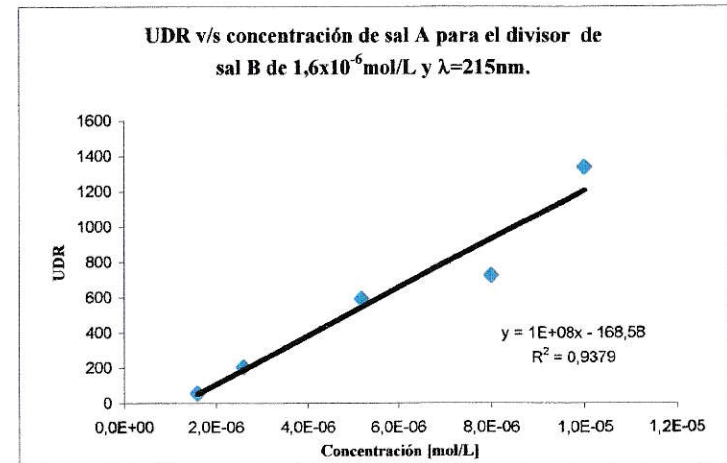
Luego de obtenidas las curvas de calibración de los pares iónicos formados con la sal A y B con p-nitrofenato de sodio a pH 7,0, se procede a aplicar la técnica de RATIO dividiendo los espectros de dichas curvas y luego derivando, tal como se describe en la sección II, punto 2.5.2.1, utilizando los siguientes parámetros: orden 1^{ra} derivada, factor de suavizado 40,000 y factor de escala de 10000. Los parámetros espectrales se seleccionaron, tomando en consideración minimizar el ruido de fondo, con objeto de lograr una mayor eficiencia de la técnica utilizada.

Los espectros divididos y derivados de los pares iónicos de ambas sales y las gráficas de calibración UDR v/s concentración obtenidas, se muestran en las Figuras 14 a 26.

CURVAS DE CALIBRACIÓN OBTENIDAS CON RATIO PARA SAL A



Concentración sal A [M]	UDR
$1,60 \times 10^{-6}$	58,47
$2,60 \times 10^{-6}$	206,50
$5,20 \times 10^{-6}$	594,41
$8,00 \times 10^{-6}$	726,88
$1,00 \times 10^{-5}$	1342,29



Concentración sal A [M]	UDR
$2,60 \times 10^{-6}$	1,367
$3,20 \times 10^{-6}$	53,99
$5,20 \times 10^{-6}$	141,24
$6,00 \times 10^{-6}$	165,70
$8,00 \times 10^{-6}$	407,50
$1,00 \times 10^{-5}$	451,60

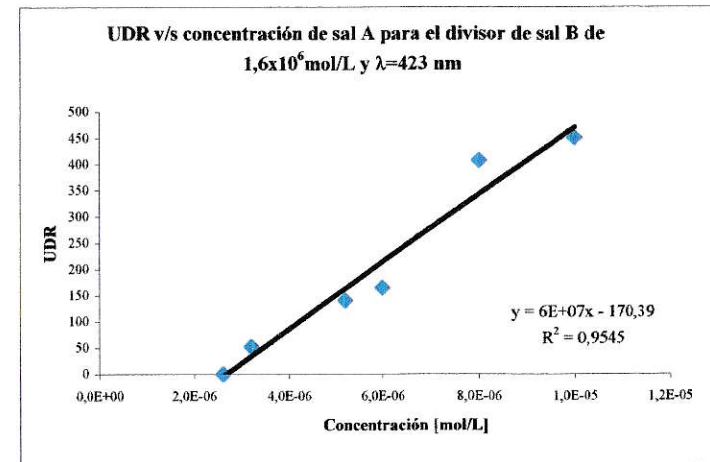


Figura 14: Espectros divididos y derivados de sal A de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal B de $1,6 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda=215$ y 423 nm y sus respectivas gráficas.

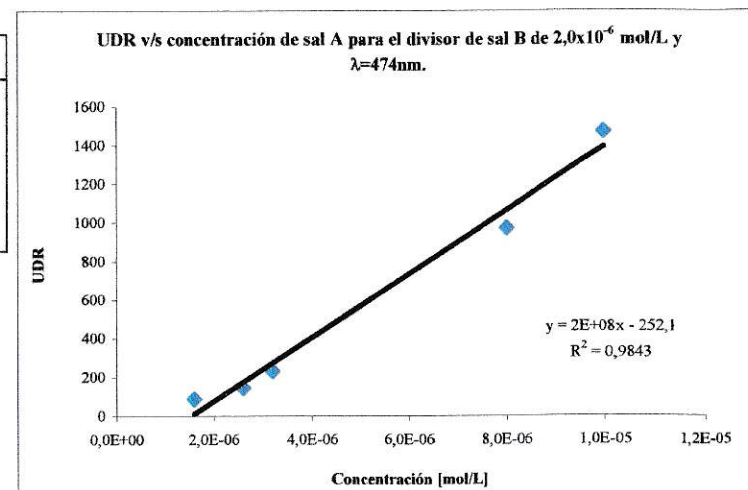
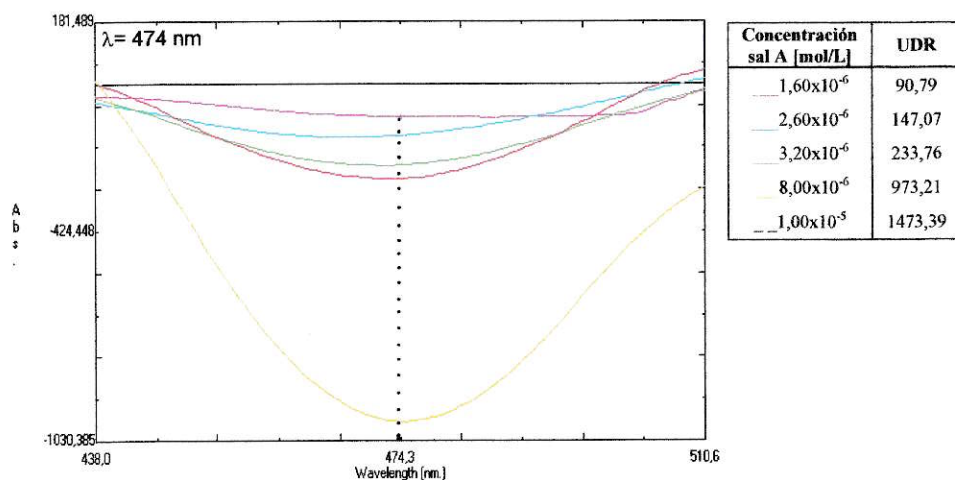


Figura 15: Espectros divididos y derivados de sal A de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal B de $2,0 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda = 474$ nm y su respectiva gráfica.

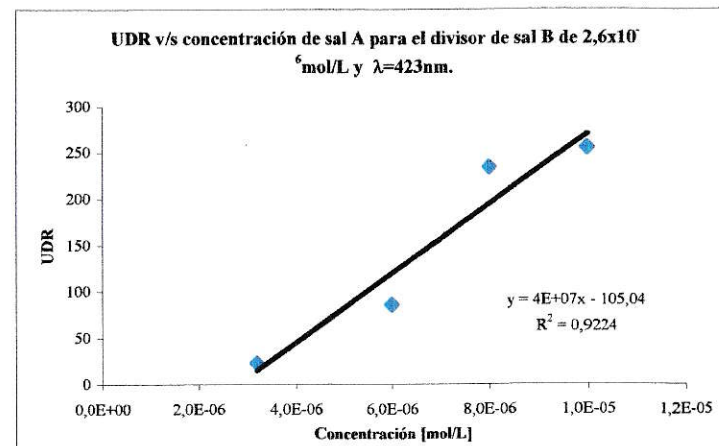
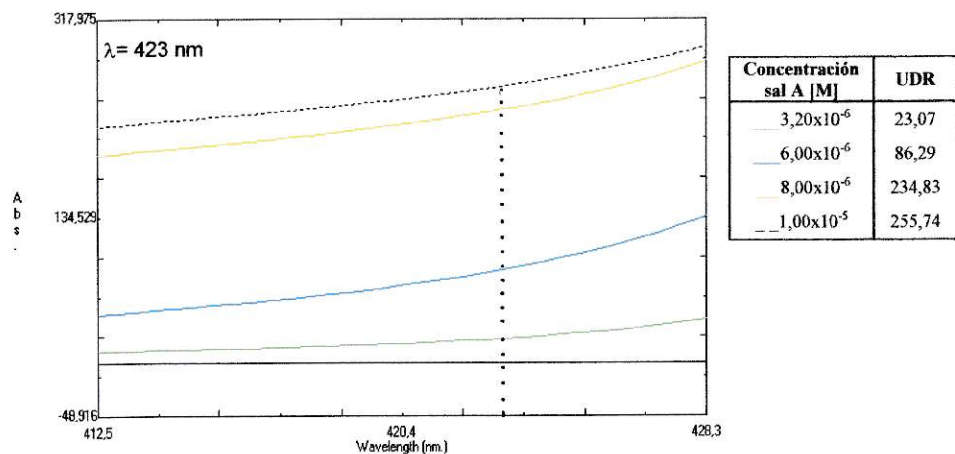
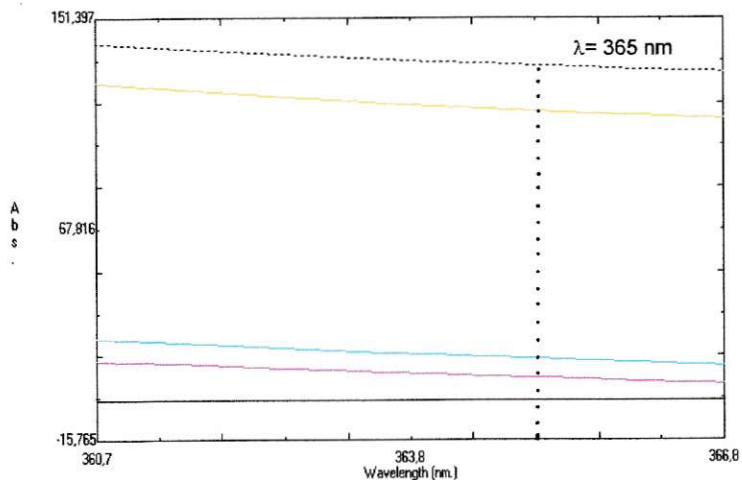


Figura 16: Espectros divididos y derivados de sal A de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal B de $2,6 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda = 423$ nm y su respectiva gráfica.



Concentración sal A [M]	UDR
$1,60 \times 10^{-6}$	9,20
$2,60 \times 10^{-6}$	16,6
$8,00 \times 10^{-6}$	114,73
$1,00 \times 10^{-5}$	132,64

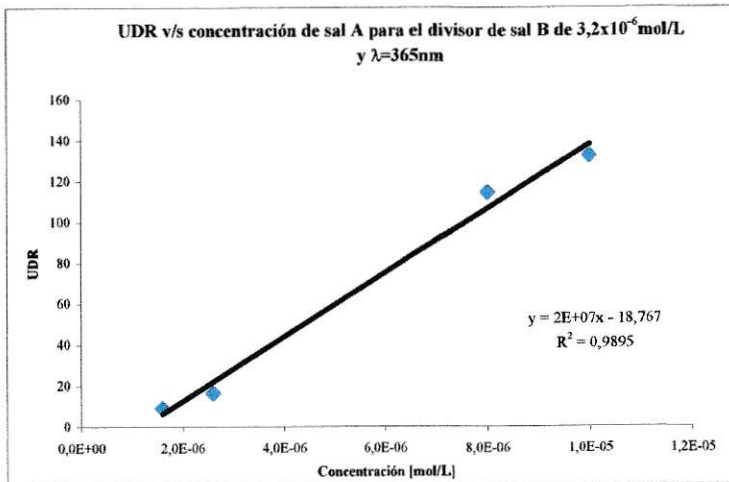
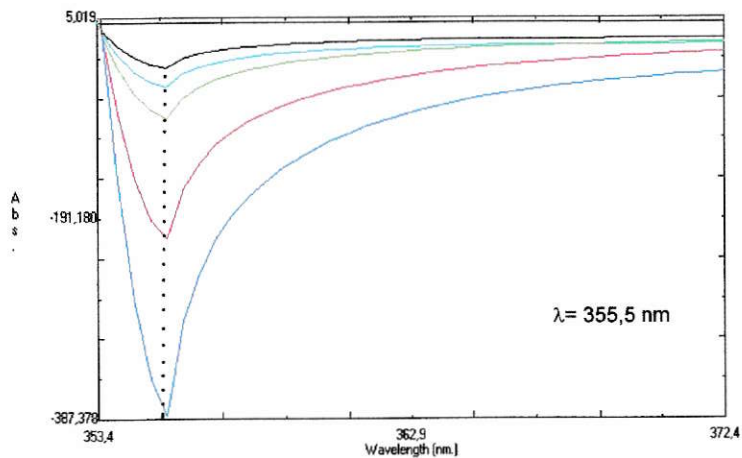


Figura 17: Espectros divididos y derivados de sal A de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal B de $3,2 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda = 365$ nm y su respectiva gráfica.



Concentración sal A [M]	UDR
$2,00 \times 10^{-6}$	43,57
$2,60 \times 10^{-6}$	62,34
$3,20 \times 10^{-6}$	92,77
$5,20 \times 10^{-6}$	210,91
$6,00 \times 10^{-6}$	383,50

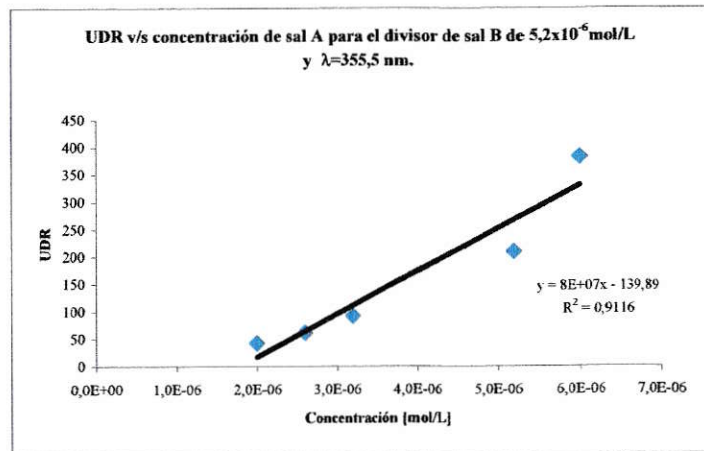


Figura 18: Espectros divididos y derivados de sal A de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal B de $5,2 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda = 355,5$ nm y su respectiva gráfica.

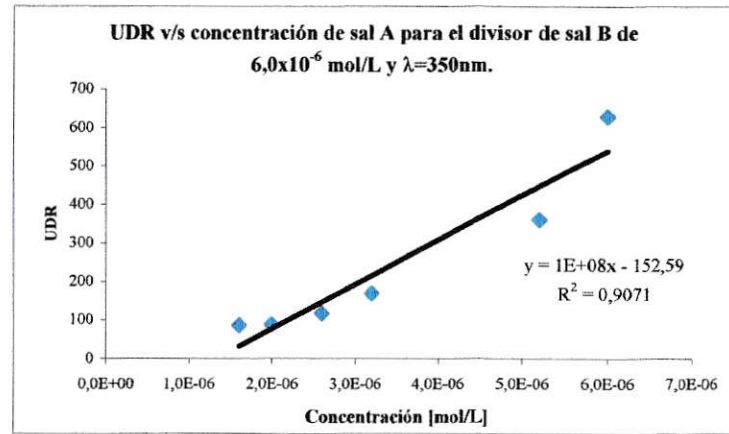
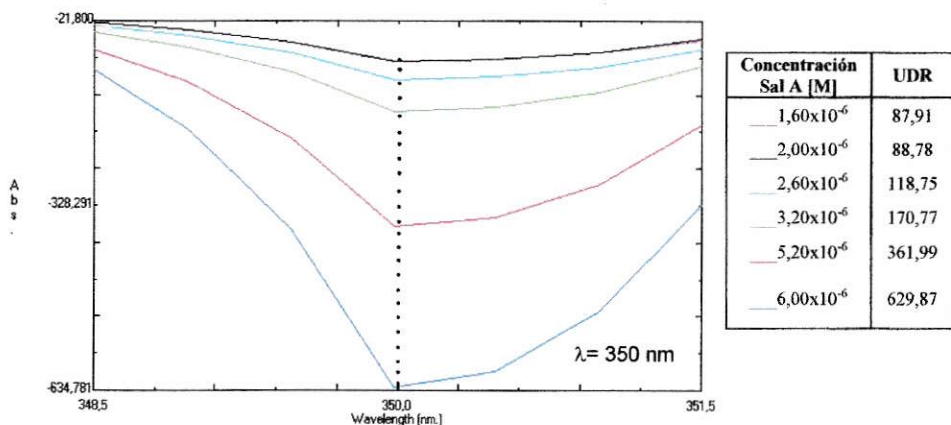


Figura 19: Espectros divididos y derivados de sal A de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal B de $6,0 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda = 350$ nm y su respectiva gráfica

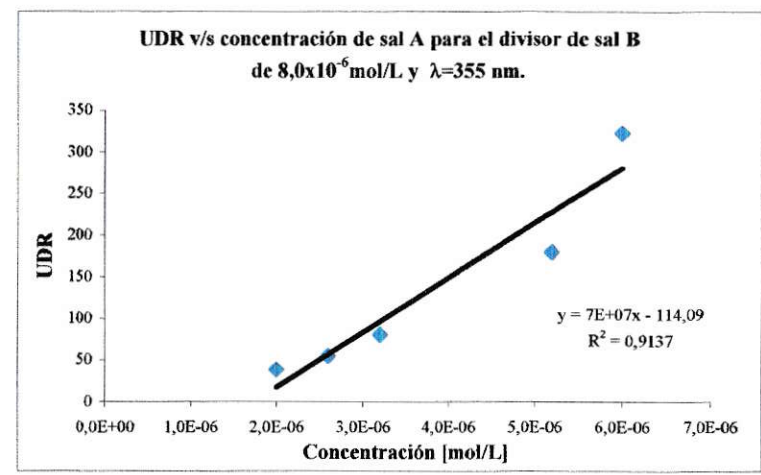
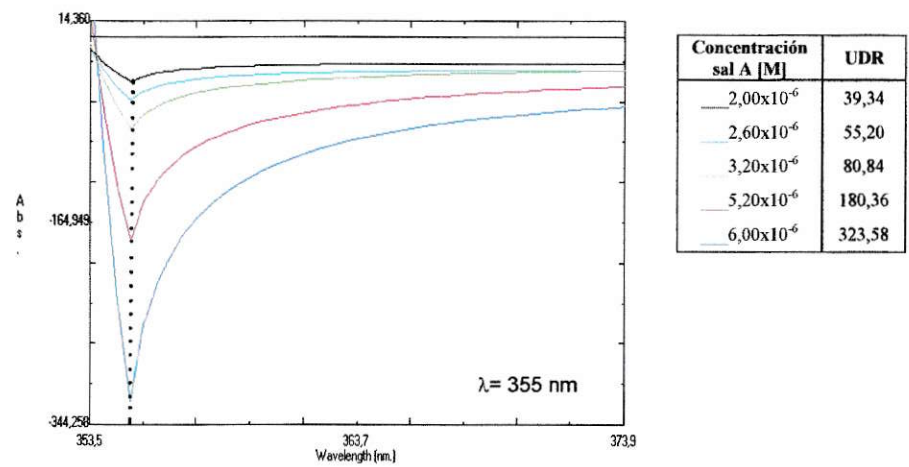


Figura 20: Espectros divididos y derivados de sal A de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal B de $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda = 355$ nm y su respectiva gráfica.

En las Figuras 14 a 20, se muestran espectros de sal A de distinta concentración divididos y diferenciados, usando diferentes espectros divisores de sal B.

En las diferentes Figuras (14-20) de espectros divididos y derivados, solo se muestran los espectros que aparecen en orden correlativo de concentración, ya sea creciente o decreciente, de acuerdo a la longitud de onda seleccionada. Los espectros seleccionados en las figuras son los que se utilizan en las diferentes gráficas.

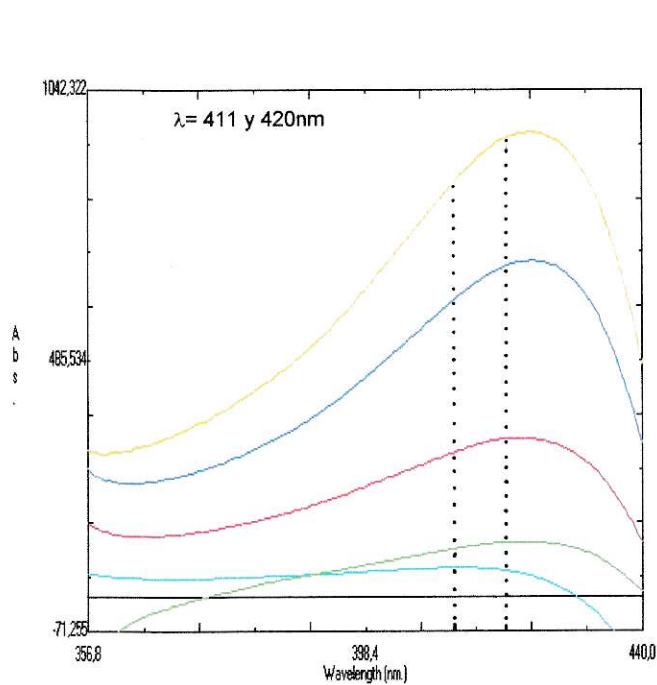
A simple vista, se observa que los mejores divisores para los pares iónicos formados con la sal A pueden ser los espectros de $5,2$; $6,0$ y $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L de sal B, debido a que presentan picos muy definidos y además muestran un mayor número de espectros en orden coherente de concentración para construir las correspondientes curvas de calibración (ver Figuras 18, 19 y 20).

Se debe señalar que en las gráficas de las Figuras 15, 18, 19 y 20, se tomaron los valores de UDR en valores absoluto. En la Tabla 4 se presenta un resumen de las ecuaciones obtenidas para la sal A, con diferentes espectros divisores de la sal B.

Tabla 4: Concentraciones de los espectros divisores de sal B y sus respectivas ecuaciones

Espectro divisor de sal B [mol/L]	Ecuaciones y R		
$1,6 \times 10^{-6}$	$y = 1 \times 10^8 X - 168,58$	$R = 0,9684$	$(\lambda = 215 \text{ nm})$
	$y = 6 \times 10^7 X - 170,39$	$R = 0,9769$	$(\lambda = 423 \text{ nm})$
$2,0 \times 10^{-6}$	$y = 2 \times 10^8 X - 252,1$	$R = 0,9921$	$(\lambda = 474 \text{ nm})$
$2,6 \times 10^{-6}$	$y = 4 \times 10^7 X - 105,04$	$R = 0,9604$	$(\lambda = 423 \text{ nm})$
$3,2 \times 10^{-6}$	$y = 2 \times 10^7 X - 18,767$	$R = 0,9947$	$(\lambda = 365 \text{ nm})$
$5,2 \times 10^{-6}$	$y = 8 \times 10^7 X - 139,89$	$R = 0,9548$	$(\lambda = 355,5 \text{ nm})$
$6,0 \times 10^{-6}$	$y = 1 \times 10^8 X - 152,59$	$R = 0,9524$	$(\lambda = 350 \text{ nm})$
$8,0 \times 10^{-6}$	$y = 7 \times 10^7 X - 114,09$	$R = 0,9559$	$(\lambda = 355 \text{ nm})$

CURVAS DE CALIBRACIÓN OBTENIDAS CON RATIO PARA SAL B



Concentración sal B [M]	UDR
$2,60 \times 10^{-6}$	59,98
$3,20 \times 10^{-6}$	97,37
$5,20 \times 10^{-6}$	293,79
$6,00 \times 10^{-6}$	601,21
$8,00 \times 10^{-6}$	841,93

Concentración sal B [M]	UDR
$2,60 \times 10^{-6}$	53,23
$3,20 \times 10^{-6}$	112,71
$5,20 \times 10^{-6}$	326,08
$6,00 \times 10^{-6}$	682,50
$8,00 \times 10^{-6}$	946,78

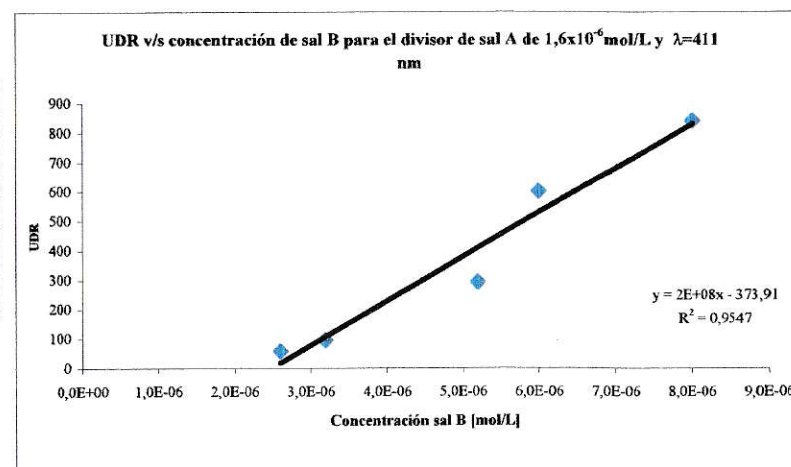
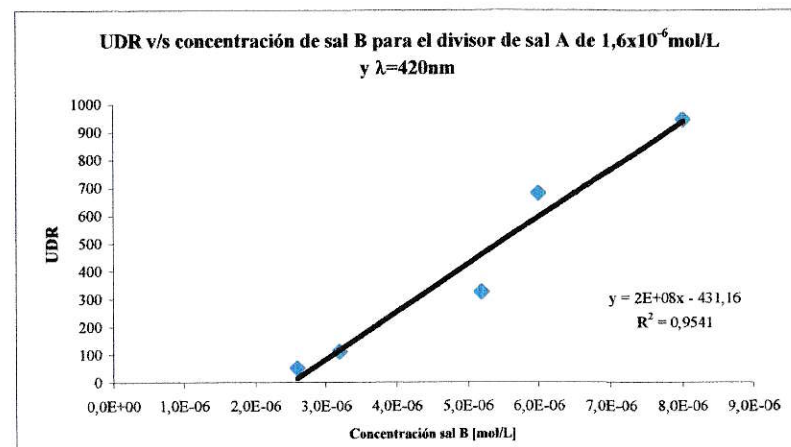


Figura 21: Espectros divididos y derivados de sal B de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal A de $1,6 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda = 411$ y 420 nm y sus respectivas gráficas

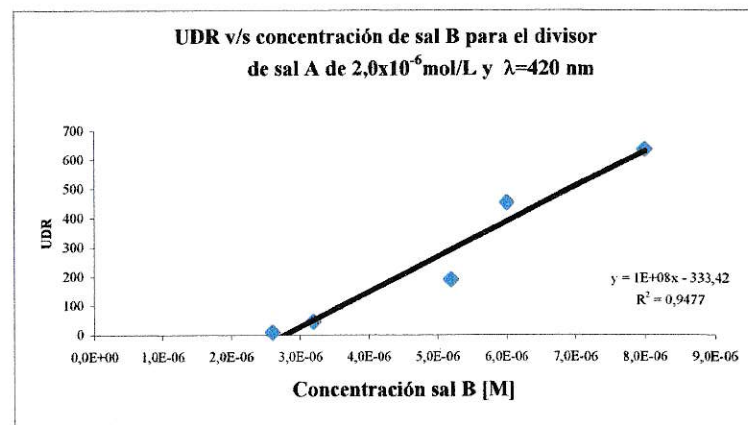
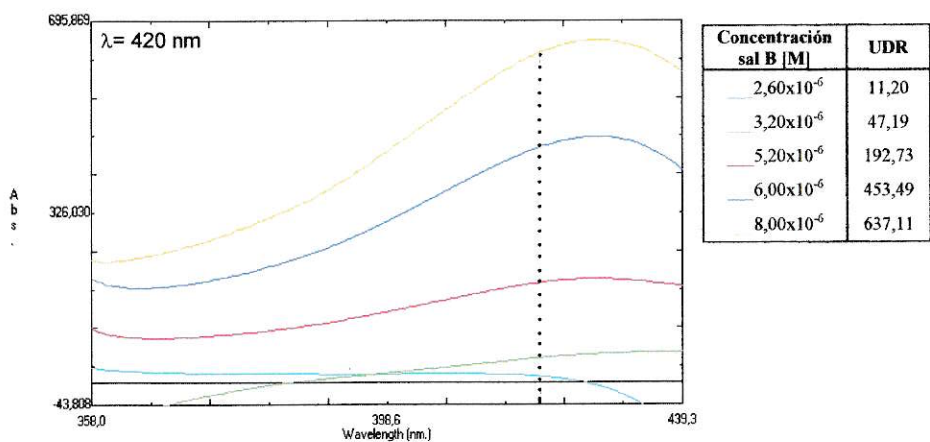


Figura 22: Espectros divididos y derivados de sal B de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal A de $2,0 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda = 420$ nm y su respectiva gráfica

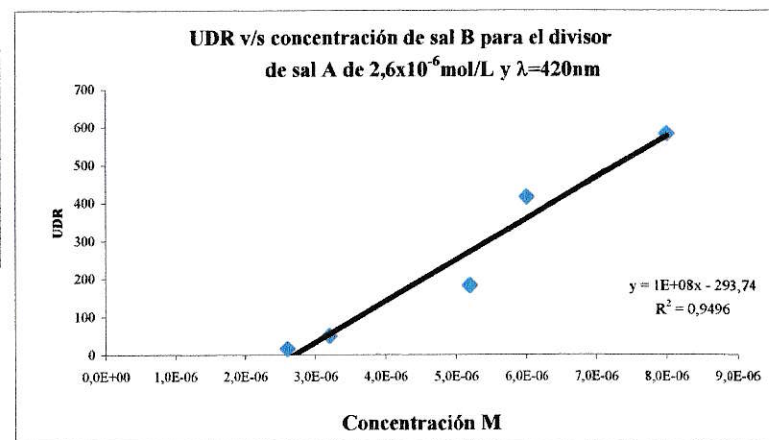
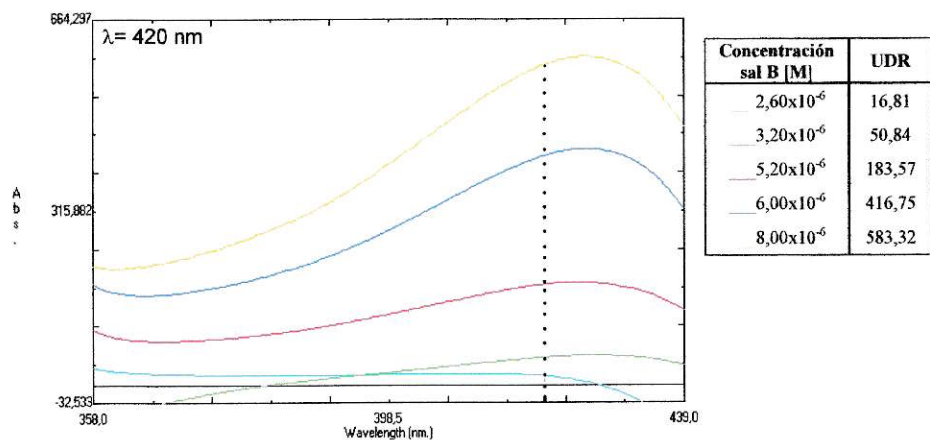


Figura 23: Espectros divididos y derivados de sal B de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal A de $2,6 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda = 420$ nm y su respectiva gráfica

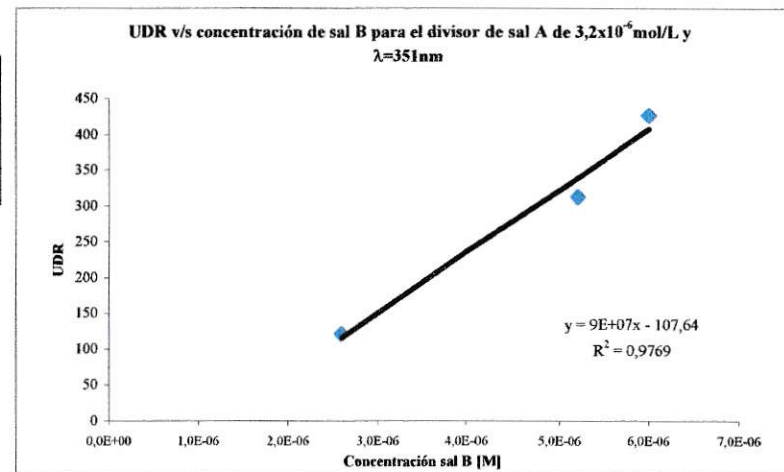
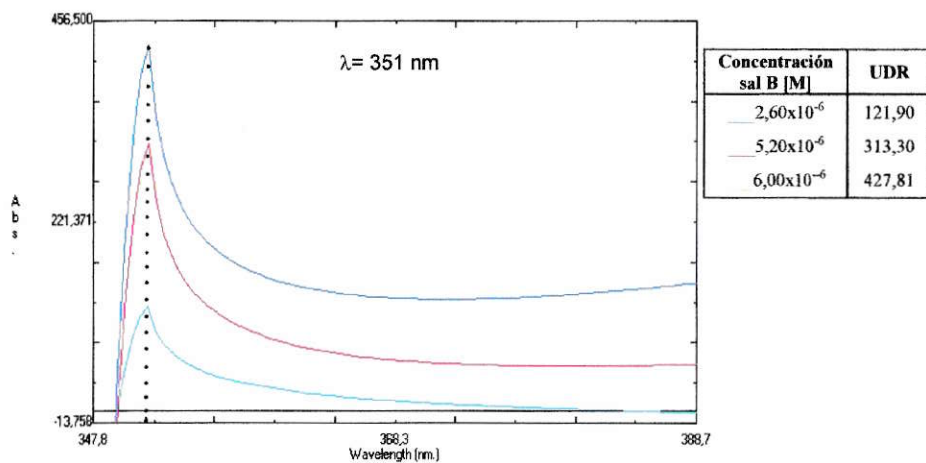


Figura 24: Espectros divididos y derivados de sal B de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal A de $3,2 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda = 351$ nm y su respectiva gráfica.

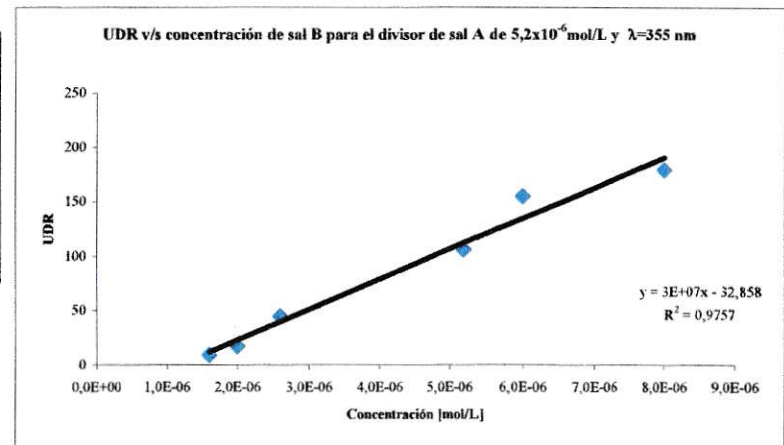
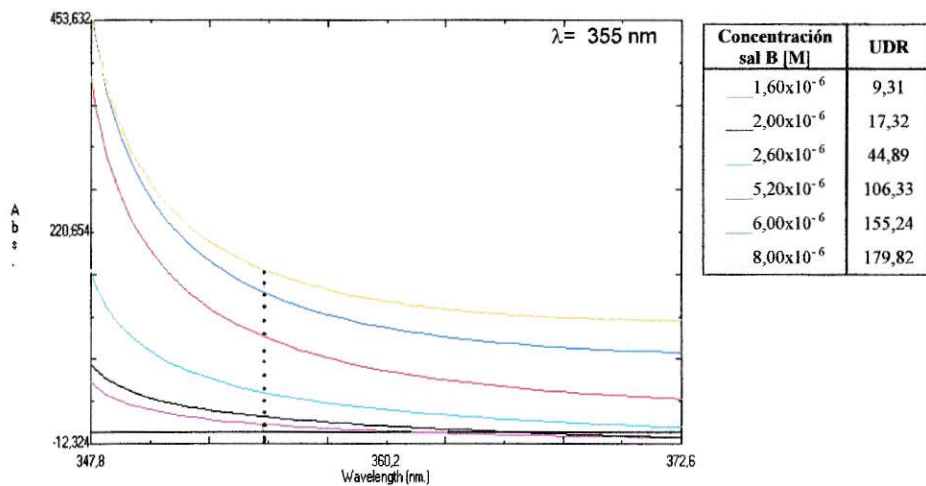


Figura 25: Espectros divididos y derivados de Sal B de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal A de $5,2 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda = 355$ nm y su respectiva gráfica.

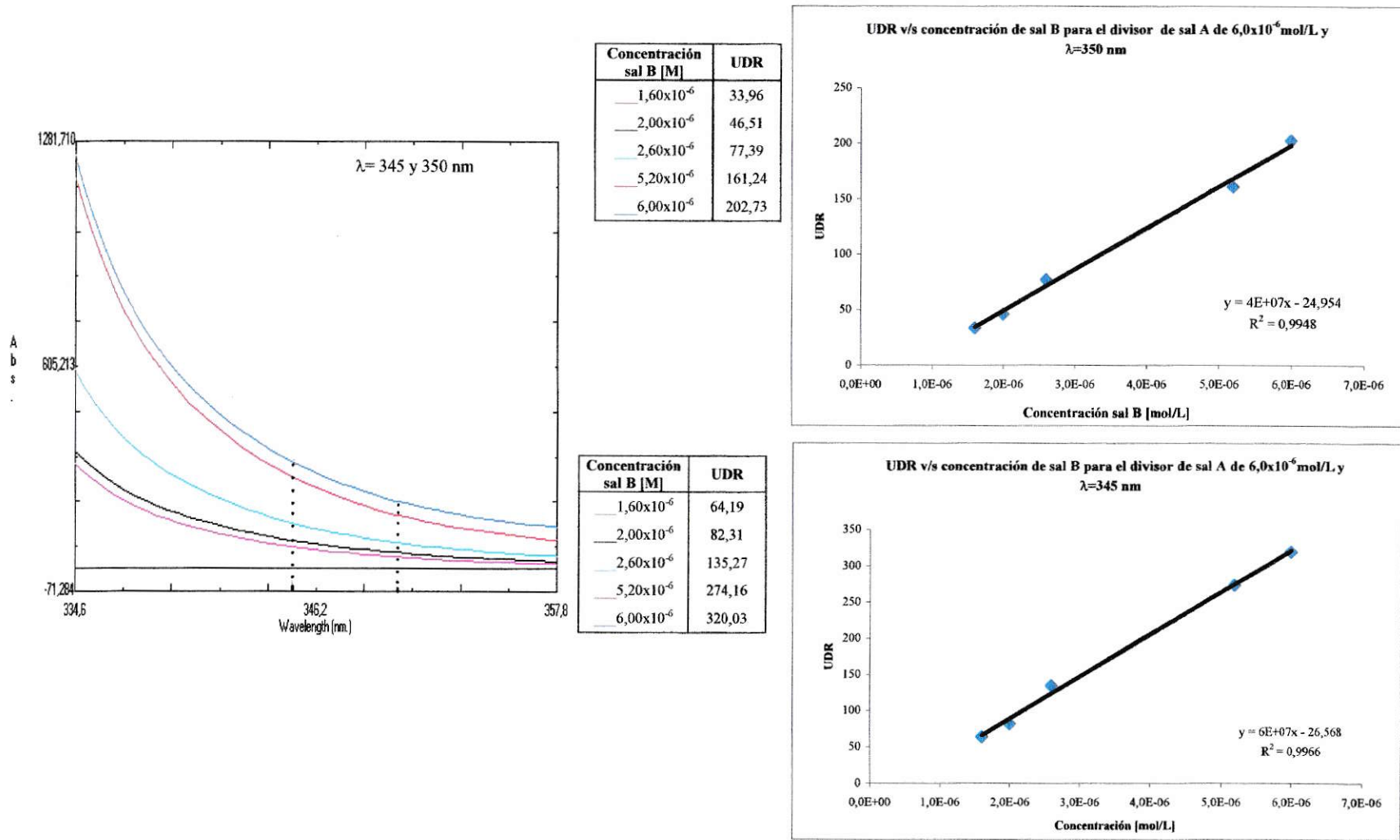


Figura 26: Espectros divididos y derivados de sal B de distinta concentración usando como divisor el espectro de sal A de $6,0 \times 10^{-6}$ mol/L a $\lambda= 345$ y 350 nm y sus respectivas gráfica

En las Figuras 21 a 26, se muestran los espectros de sal B de distinta concentración divididos y diferenciados, usando diferentes espectros divisores de sal A.

Para este caso, no son tan evidentes los divisores óptimos, pero se podría pensar que los mejores divisores pueden ser los espectros de $5,2$ y $6,0 \times 10^{-6}$ mol/L de sal A, ya que en ellos se observan espectros muy nítidos y aparecen un mayor número de espectros en orden coherente de concentración para construir las correspondientes curvas de calibración (ver Figuras 25 y 26).

En la Tabla 5 se presenta un resumen de las ecuaciones obtenidas para la sal B, con diferentes espectros divisores de la sal A.

Tabla 5: Concentraciones de los espectros divisores de sal A y sus respectivas ecuaciones

Espectro divisor de sal A [mol/L]	Ecuaciones y R		
$1,6 \times 10^{-6}$	$y = 2 \times 10^8 X - 431,16$	$R = 0,9768$	$(\lambda = 411 \text{nm})$
	$y = 2 \times 10^8 X - 373,91$	$R = 0,9771$	$(\lambda = 420 \text{nm})$
$2,0 \times 10^{-6}$	$y = 1 \times 10^8 X - 333,42$	$R = 0,9735$	$(\lambda = 420 \text{nm})$
$2,6 \times 10^{-6}$	$y = 1 \times 10^8 X - 293,74$	$R = 0,9745$	$(\lambda = 420 \text{nm})$
$3,2 \times 10^{-6}$	$y = 9 \times 10^7 X - 107,64$	$R = 0,9884$	$(\lambda = 351 \text{nm})$
$5,2 \times 10^{-6}$	$y = 3 \times 10^7 X - 32,858$	$R = 0,9878$	$(\lambda = 355 \text{nm})$
$6,0 \times 10^{-6}$	$y = 4 \times 10^7 X - 24,954$	$R = 0,9974$	$(\lambda = 355 \text{nm})$
	$y = 6 \times 10^7 X - 26,568$	$R = 0,9983$	$(\lambda = 345 \text{nm})$

3.8.1 Aplicación del método propuesto en muestras sintéticas

Para aplicar el método analítico propuesto, se prepararon muestras sintéticas de distintas proporciones a partir de disoluciones sal A y B proporcionados por Química Italquím Ltda. Estas mezclas son sometidas a formación de par iónico, se miden sus espectros contra sus respectivos blancos y éstos son almacenados para luego determinar las concentraciones de sal A y B. Finalmente a los espectros obtenidos se les aplica la

técnica de RATIO y los datos obtenidos se evalúan en las respectivas ecuaciones de UDR v/s concentración de las sales puras.

3.8.1.1 Determinación de concentraciones de sal A y B en muestras sintéticas.

La forma como se prepararon las mezclas se encuentra descrita en la sección II, punto 2.5.3.1. Se debe indicar que se trabajó con muestra y contra muestra de las mezclas sintéticas y en los resultados se presenta el promedio de ambas.

En los resultados que se presentan a continuación, los porcentajes de recuperación no son informados en términos formales, ya que se trabajó con disoluciones stock proporcionadas por Química Italquim Ltda. En lugar de esto, los resultados son informados realizando una comparación entre las concentraciones de sales A y B agregadas experimentalmente con respecto a las obtenidas con el método propuesto. Los porcentajes de recuperación informados, se calcularon asumiendo que los valores de concentraciones de las disoluciones de sal A y B proporcionados por Italquim, con los cuales se prepararon las muestras sintéticas, equivalen al 100%.

Los resultados obtenidos se pueden dividir en 3 situaciones: mezclas donde la concentración de sal A es mucho mayor que la B; mezclas donde la concentración de sal A es similar a la B y mezclas donde la concentración de sal B es mucho mayor que la de A. Los resultados se presentan a continuación:

1- Mezclas de sal A y B donde la concentración de sal A es mayor.

Tabla 6: Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 1 y sus respectivos porcentajes.

Mezcla 1	Concentración Real [mol /L]	%
Sal A	4,0E-6	71,43
Sal B	1,6E-6	28,57

Tabla 7: Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para la mezcla 1 después de aplicar el método propuesto

Divisor [mol/L]	Concentración Sal A promedio [mol/L]	Divisor [mol/L]	Concentración Sal B promedio[mol/L]
$1,6 \times 10^{-6}$	$8,59 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 215 \text{nm}$)	$1,6 \times 10^{-6}$	$3,48 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 411 \text{nm}$)
	$7,16 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 423 \text{nm}$)		$3,87 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 420 \text{nm}$)
$2,0 \times 10^{-6}$	$5,63 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 474 \text{nm}$)	$2,0 \times 10^{-6}$	$5,41 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 420 \text{nm}$)
$2,6 \times 10^{-6}$	$6,24 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 423 \text{nm}$)	$2,6 \times 10^{-6}$	$4,60 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 420 \text{nm}$)
$3,2 \times 10^{-6}$	$5,13 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 365 \text{nm}$)	$3,2 \times 10^{-6}$	$3,18 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 351 \text{nm}$)
$5,2 \times 10^{-6}$	$2,26 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355,5 \text{nm}$)	$5,2 \times 10^{-6}$	$3,99 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355 \text{nm}$)
$6,0 \times 10^{-6}$	$2,59 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 350 \text{nm}$)	$6,0 \times 10^{-6}$	$3,94 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355 \text{nm}$)
			$4,01 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 345 \text{nm}$)
$8,0 \times 10^{-6}$	$2,28 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355 \text{nm}$)		

Tabla 8: Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 2 y sus respectivos porcentajes.

Mezcla 2	Concentración Real [mol/L]	%
Sal A	$6,4 \times 10^{-6}$	80
Sal B	$1,6 \times 10^{-6}$	20

Tabla 9: Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para la mezcla 2 después de aplicar el método propuesto

Divisor [mol/L]	Concentración Sal A promedio [mol/L]	Divisor [mol/L]	Concentración Sal B promedio [mol/L]
$1,6 \times 10^{-6}$	$1,22 \times 10^{-5}$ ($\lambda = 215 \text{ nm}$)	$1,6 \times 10^{-6}$	$5,42 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 411 \text{ nm}$)
	$1,41 \times 10^{-5}$ ($\lambda = 423 \text{ nm}$)		$6,17 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 420 \text{ nm}$)
$2,0 \times 10^{-6}$	$6,81 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 474 \text{ nm}$)	$2,0 \times 10^{-6}$	$8,73 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 420 \text{ nm}$)
$2,6 \times 10^{-6}$	$1,26 \times 10^{-5}$ ($\lambda = 423 \text{ nm}$)	$2,6 \times 10^{-6}$	$7,88 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 420 \text{ nm}$)
$3,2 \times 10^{-6}$	$8,51 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 365 \text{ nm}$)	$3,2 \times 10^{-6}$	$4,86 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 351 \text{ nm}$)
$5,2 \times 10^{-6}$	$1,51 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355,5 \text{ nm}$)	$5,2 \times 10^{-6}$	$6,13 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355 \text{ nm}$)
$6,0 \times 10^{-6}$	$1,65 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 350 \text{ nm}$)	$6,0 \times 10^{-6}$	$5,71 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355 \text{ nm}$)
			$5,68 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 345 \text{ nm}$)
$8,0 \times 10^{-6}$	$1,65 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355 \text{ nm}$)		

Tabla 10: Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 3 y sus respectivos porcentajes.

Mezcla 3	Concentración Real [mol/L]	%
Sal A	$4,8 \times 10^{-6}$	66,67
Sal B	$2,4 \times 10^{-6}$	33,33

Tabla 11: Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para la mezcla 3 después de aplicar el método propuesto

Divisor [mol/L]	Concentración Sal A promedio [mol/L]	Divisor [mol/L]	Concentración Sal B promedio [mol/L]
$1,6 \times 10^{-6}$	$1,19 \times 10^{-5}$ ($\lambda = 215$ nm) $1,40 \times 10^{-5}$ ($\lambda = 423$ nm)	$1,6 \times 10^{-6}$	$5,30 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 411$ nm) $6,08 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 420$ nm)
$2,0 \times 10^{-6}$	$6,26 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 474$ nm)	$2,0 \times 10^{-6}$	$8,81 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 420$ nm)
$2,6 \times 10^{-6}$	$1,26 \times 10^{-5}$ ($\lambda = 423$ nm)	$2,6 \times 10^{-6}$	$7,81 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 420$ nm)
$3,2 \times 10^{-6}$	$7,63 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 365$ nm)	$3,2 \times 10^{-6}$	$3,59 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 351$ nm)
$5,2 \times 10^{-6}$	$2,13 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355,5$ nm)	$5,2 \times 10^{-6}$	$5,11 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355$ nm)
$6,0 \times 10^{-6}$	$2,51 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 350$ nm)	$6,0 \times 10^{-6}$	$4,68 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355$ nm) $4,53 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 345$ nm)
$8,0 \times 10^{-6}$	$2,20 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355$ nm)		

En las Tablas 7, 9, 11, se muestran los resultados obtenidos para las mezclas sintéticas donde la concentración de sal A presente es mayor que la sal B.

En general no se obtuvieron buenos resultados, las concentraciones encontradas tanto para la sal A y B con los distintos espectros divisores son diferentes a las agregadas a la mezcla, por lo que el método propuesto no podría ser aplicado y por lo tanto validado en esta zona de trabajo.

Además, para este caso, el método aplicado tiene la tendencia a intercambiar la concentración de ambas sales, cuando se utilizan en general los espectros divisores de sal B de $5,2$, $6,0$ y $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L para la sal A y los espectros divisores de sal A $5,2$ y $6,0 \times 10^{-6}$ mol/L para la sal B.

2- Mezclas de sales A y B de concentraciones similares

Tabla 12: Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 4 y sus respectivos porcentajes.

Mezcla 4	Concentración Real [mol/L]	%
Sal A	$2,4 \times 10^{-6}$	42,86
Sal B	$3,2 \times 10^{-6}$	57,14

Tabla 13: Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para la mezcla 4 después de aplicar el método propuesto

Divisor [mol/L]	Concentración Sal A promedio [mol/L]	Divisor [mol/L]	Concentración Sal B promedio [mol/L]
$1,6 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-5}$ ($\lambda=215$ nm)	$1,6 \times 10^{-6}$	$3,79 \times 10^{-6}$ ($\lambda=411$ nm)
	$8,56 \times 10^{-6}$ ($\lambda=423$ nm)		$4,30 \times 10^{-6}$ ($\lambda=420$ nm)
$2,0 \times 10^{-6}$	$4,72 \times 10^{-6}$ ($\lambda=474$ nm)	$2,0 \times 10^{-6}$	$6,02 \times 10^{-6}$ ($\lambda=420$ nm)
$2,6 \times 10^{-6}$	$7,55 \times 10^{-6}$ ($\lambda=423$ nm)	$2,6 \times 10^{-6}$	$5,46 \times 10^{-6}$ ($\lambda=420$ nm)
$3,2 \times 10^{-6}$	$4,65 \times 10^{-6}$ ($\lambda=365$ nm)	$3,2 \times 10^{-6}$	$1,29 \times 10^{-6}$ ($\lambda=351$ nm)
$5,2 \times 10^{-6}$	$3,59 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355,5$ nm)	$5,2 \times 10^{-6}$	$2,86 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm)
$6,0 \times 10^{-6}$	$4,47 \times 10^{-6}$ ($\lambda=350$ nm)	$6,0 \times 10^{-6}$	$3,20 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm)
			$3,26 \times 10^{-6}$ ($\lambda=345$ nm)
$8,0 \times 10^{-6}$	$3,52 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm)		

Para este caso, cuando en la mezcla la concentración de la sal A es aproximadamente igual a la B, los resultados obtenidos no son adecuados para aplicar el método propuesto.

Cuando la concentración de sal B es ligeramente superior en la mezcla, se obtienen resultados similares a los de la concentración de sal B agregada (ver Tablas 12 y 13), con porcentajes de recuperación entre 89-101%, cuando se utilizan como divisores los espectros de $5,2$ y $6,0 \times 10^{-6}$ mol/L de la curva de calibración de sal A. En este caso, para la sal A no observan resultados cercanos a la concentración real agregada a la mezcla.

Tabla 14: Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 5 y sus respectivos porcentajes.

Mezcla 5	Concentración Real [mol/L]	%
Sal A	$3,2 \times 10^{-6}$	57,14
Sal B	$2,4 \times 10^{-6}$	42,86

Tabla 15: Concentraciones de sal A y B obtenidas para la mezcla 5 después de aplicar el método propuesto

Divisor [mol/L]	Concentración Sal A promedio [mol/L]	Divisor [mol/L]	Concentración Sal B promedio [mol/L]
$1,6 \times 10^{-6}$	$9,68 \times 10^{-6}$ ($\lambda=215$ nm) $7,33 \times 10^{-6}$ ($\lambda=423$ nm)	$1,6 \times 10^{-6}$	$3,40 \times 10^{-6}$ ($\lambda=411$ nm) $3,87 \times 10^{-6}$ ($\lambda=420$ nm)
$2,0 \times 10^{-6}$	$3,99 \times 10^{-6}$ ($\lambda=474$ nm)	$2,0 \times 10^{-6}$	$5,43 \times 10^{-6}$ ($\lambda=420$ nm)
$2,6 \times 10^{-6}$	$6,44 \times 10^{-6}$ ($\lambda=423$ nm)	$2,6 \times 10^{-6}$	$4,92 \times 10^{-6}$ ($\lambda=420$ nm)
$3,2 \times 10^{-6}$	$4,21 \times 10^{-6}$ ($\lambda=365$ nm)	$3,2 \times 10^{-6}$	$2,14 \times 10^{-6}$ ($\lambda=351$ nm)
$5,2 \times 10^{-6}$	$2,92 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355,5$ nm)	$5,2 \times 10^{-6}$	$3,10 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm)
$6,0 \times 10^{-6}$	$3,32 \times 10^{-6}$ ($\lambda=350$ nm)	$6,0 \times 10^{-6}$	$3,33 \times 10^{-6}$ ($\lambda=350$ nm) $3,50 \times 10^{-6}$ ($\lambda=345$ nm)
$8,0 \times 10^{-6}$	$2,86 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm)		

Cuando la concentración de la sal A es levemente superior en la mezcla, se obtienen resultados similares a los de la concentración real de sal A agregados a la mezcla, con porcentajes de recuperación entre 89-103%, cuando se utilizan como divisores los espectros de sal B de $5,2$, $6,0$ y $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L (ver Tablas 14 y 15).

Hay que resaltar que para los dos casos anteriores (tabla 13 y 15), se obtienen buenas aproximaciones de las concentraciones, para las sales que se encuentran en una proporción levemente superior.

3- Mezclas de sal A y B donde la concentración sal B es mayor.

Tabla 16: Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 6 y sus respectivos porcentajes.

Mezcla 7	Concentración Real [mol/L]	%
Sal A	$1,6 \times 10^{-6}$	28,57
Sal B	$4,0 \times 10^{-6}$	71,43

Tabla 17: Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para la mezcla 6 después de aplicar el método propuesto

Divisor [mol/L]	Concentración Sal A promedio [mol/L]	Divisor [mol/L]	Concentración Sal B promedio [mol/L]
$1,6 \times 10^{-6}$	$9,06 \times 10^{-6}$ ($\lambda=215$ nm) $1,09 \times 10^{-5}$ ($\lambda=423$ nm)	$1,6 \times 10^{-6}$	$4,54 \times 10^{-6}$ ($\lambda=411$ nm) $5,11 \times 10^{-6}$ ($\lambda=420$ nm)
$2,0 \times 10^{-6}$	$5,89 \times 10^{-6}$ ($\lambda=474$ nm)	$2,0 \times 10^{-6}$	$7,24 \times 10^{-6}$ ($\lambda=420$ nm)
$2,6 \times 10^{-6}$	$9,79 \times 10^{-6}$ ($\lambda=423$ nm)	$2,6 \times 10^{-6}$	$6,54 \times 10^{-6}$ ($\lambda=420$ nm)
$3,2 \times 10^{-6}$	$7,25 \times 10^{-6}$ ($\lambda=365$ nm)	$3,2 \times 10^{-6}$	$4,02 \times 10^{-6}$ ($\lambda=351$ nm)
$5,2 \times 10^{-6}$	$1,64 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355,5$ nm)	$5,2 \times 10^{-6}$	$3,72 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm)
$6,0 \times 10^{-6}$	$1,67 \times 10^{-6}$ ($\lambda=350$ nm)	$6,0 \times 10^{-6}$	$4,63 \times 10^{-6}$ ($\lambda=350$ nm) $4,51 \times 10^{-6}$ ($\lambda=345$ nm)
$8,0 \times 10^{-6}$	$1,52 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm)		

Tabla 18: Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 7 y sus respectivos porcentajes.

Mezcla 8	Concentración Real [mol/L]	%
Sal A	$1,6 \times 10^{-6}$	20
Sal B	$6,4 \times 10^{-6}$	80

Tabla 19: Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para la mezcla 7 después de aplicar el método propuesto

Divisor [mol/L]	Concentración Sal A promedio [mol/L]	Divisor [mol/L]	Concentración Sal B promedio [mol/L]
$1,6 \times 10^{-6}$	$1,46 \times 10^{-5}$ ($\lambda=215$ nm) $1,81 \times 10^{-5}$ ($\lambda=423$ nm)	$1,6 \times 10^{-6}$	$6,60 \times 10^{-6}$ ($\lambda=411$ nm) $7,53 \times 10^{-6}$ ($\lambda=420$ nm)
$2,0 \times 10^{-6}$	$7,65 \times 10^{-6}$ ($\lambda=474$ nm)	$2,0 \times 10^{-6}$	$1,07 \times 10^{-5}$ ($\lambda=420$ nm)
$2,6 \times 10^{-6}$	$1,65 \times 10^{-5}$ ($\lambda=423$ nm)	$2,6 \times 10^{-6}$	$9,69 \times 10^{-6}$ ($\lambda=420$ nm)
$3,2 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-5}$ ($\lambda=365$ nm)	$3,2 \times 10^{-6}$	$5,61 \times 10^{-6}$ ($\lambda=351$ nm)
$5,2 \times 10^{-6}$	$1,18 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355,5$ nm)	$5,2 \times 10^{-6}$	$6,8 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm)
$6,0 \times 10^{-6}$	$1,40 \times 10^{-6}$ ($\lambda=350$ nm)	$6,0 \times 10^{-6}$	$6,05 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm) $6,12 \times 10^{-6}$ ($\lambda=345$ nm)
$8,0 \times 10^{-6}$	$1,35 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm)		

Tabla 20: Concentraciones de sal A y B agregadas a la mezcla 8 y sus respectivos porcentajes.

Mezcla 9	Concentración Real [mol/L]	%
Sal A	$2,4 \times 10^{-6}$	33,33
Sal B	$4,8 \times 10^{-6}$	66,67

Tabla 21: Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para la mezcla 8 después de aplicar el método propuesto

Divisor [mol/L]	Concentración Sal A promedio [mol/L]	Divisor [mol/L]	Concentración Sal B promedio [mol/L]
$1,6 \times 10^{-6}$	$1,17 \times 10^{-5}$ ($\lambda=215$ nm) $1,46 \times 10^{-5}$ ($\lambda=423$ nm)	$1,6 \times 10^{-6}$	$5,55 \times 10^{-6}$ ($\lambda=411$ nm) $6,34 \times 10^{-6}$ ($\lambda=420$ nm)
$2,0 \times 10^{-6}$	$7,62 \times 10^{-6}$ ($\lambda=474$ nm)	$2,0 \times 10^{-6}$	$9,03 \times 10^{-6}$ ($\lambda=420$ nm)
$2,6 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-5}$ ($\lambda=423$ nm)	$2,6 \times 10^{-6}$	$8,13 \times 10^{-6}$ ($\lambda=420$ nm)
$3,2 \times 10^{-6}$	$7,83 \times 10^{-6}$ ($\lambda=365$ nm)	$3,2 \times 10^{-6}$	$3,58 \times 10^{-6}$ ($\lambda=351$ nm)
$5,2 \times 10^{-6}$	$2,24 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355,5$ nm)	$5,2 \times 10^{-6}$	$5,11 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm)
$6,0 \times 10^{-6}$	$2,74 \times 10^{-6}$ ($\lambda=350$ nm)	$6,0 \times 10^{-6}$	$4,76 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm) $4,71 \times 10^{-6}$ ($\lambda=345$ nm)
$8,0 \times 10^{-6}$	$2,32 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm)		

Los resultados informados en las Tablas 17, 19 y 21, corresponden a mezclas donde la concentración de sal B es mayor que la A. Según los resultados obtenidos con el método propuesto para estas mezclas sintéticas, son coherentes con relación a la cantidad de sal A y B agregadas a las mezclas, lográndose recuperaciones del orden de 84-104% para la sal A y de 93-112% para la sal B.

En general, en este caso, se observa que los resultados obtenidos al aplicar el método propuesto para determinar la concentración de la sal A y B presentes en la mezcla, se correlacionan bastante bien con los reales, para muchos divisores, especialmente cuando los divisores utilizados son los espectros de sal B $5,2$, $6,0$ y $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L para la sal A y $5,2$ y $6,0 \times 10^{-6}$ mol/L para la sal B.

De los resultados obtenidos para aplicar el método, se observa que la técnica de espectrofotometría derivada puede ser aplicada a este tipo de sales para determinar su concentración y obtener resultados certeros y reproducibles, pero la técnica es efectiva sólo cuando la proporción de sal B presente en la mezcla es mayor que la de sal A. Esto implica que el método propuesto sólo podría ser aplicado para éste caso.

Los mejores divisores encontrados para la sal A son los espectros de sal B de 5,2, 6,0, y $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L y para la sal B los espectros de sal A de 5,2 y $6,0 \times 10^{-6}$ mol/L.

Según datos proporcionados por la industria Química Italquím Ltda., el producto I contiene un 90% de sal A y un 10% de sal B y el producto II contiene 70% de sal A y 30% de sal B.

En ambos productos la concentración de sal A presente es mucho mayor que la B, por lo que el método propuesto no debería dar buenos resultados, si se aplica directamente sobre ellos.

Muestras sintéticas de Productos I y II

Se prepararon muestras sintéticas de sal A y B, en las mismas proporciones que los productos comerciales y además se le agregó borato de sodio al 2,5% p/v, al igual como se hizo en la preparación de las disoluciones de producto I y II (ver sección II, punto 2.3.1 y 2.3.2). Estas mezclas fueron sometidas al procedimiento de formación del par iónico y preconcentración, los espectros obtenidos se almacenaron y se les aplicó la técnica de RATIO. Las muestras se hicieron por triplicado y los siguientes resultados muestran el promedio de ellas:

Mezclas sintéticas de Producto I

Tabla 22: Mezclas sintéticas de producto I de $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L con borato al 2,5% p/v

Mezcla	Concentración [mol/L]	%
Sal A	$7,2 \times 10^{-6}$	90
Sal B	$8,0 \times 10^{-7}$	10

Tabla 23: Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para producto I sintético con borato al 2,5% p/v con la técnica de RATIO

Divisor [mol/L]	Concentración Sal A promedio [mol/L]	Divisor [mol/L]	Concentración Sal B promedio [mol/L]
$5,2 \times 10^{-6}$	$5,79 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355,5$ nm)	$5,2 \times 10^{-6}$	$9,63 \times 10^{-7}$ ($\lambda=355$ nm)
$6,0 \times 10^{-6}$	$7,24 \times 10^{-6}$ ($\lambda=350$ nm)	$6,0 \times 10^{-6}$	$1,46 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm) $1,99 \times 10^{-6}$ ($\lambda=345$ nm)
$8,0 \times 10^{-6}$	$5,70 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm)		

En la Tablas 22 y 23, se observa que para el producto sintético I con borato al 2,5% p/v se obtuvieron resultados muy cercanos a los reales aplicando la técnica de RATIO, con recuperaciones de 100% para la sal A y de 120% para la sal B, se debe hacer notar que para la sal B los resultados encontrados no son tan buenos, esto se debe a que la concentración sal B es demasiado pequeña.

Además, podemos verificar que el mejor divisor para la sal A en el producto sintético I es el espectro de sal B de $6,0 \times 10^{-6}$ mol/L y para la sal B es el de $5,2 \times 10^{-6}$ mol/L

Mezclas sintéticas de producto II

Tabla 24: Mezclas sintéticas de producto II de $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L con borato al 2,5% p/v

Mezcla	Concentración [mol/L]	%
Sal A	$5,6 \times 10^{-6}$	70
Sal B	$2,4 \times 10^{-6}$	30

Tabla 25: Concentraciones promedios de sal A y B obtenidas para producto II sintético con borato al 2,5% p/v con la técnica de RATIO

Divisor [mol/L]	Concentración Sal A promedio [mol/L]	Divisor [mol/L]	Concentración Sal B promedio [mol/L]
$5,2 \times 10^{-6}$	$4,55 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355,5$ nm)	$5,2 \times 10^{-6}$	$2,64 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm)
$6,0 \times 10^{-6}$	$5,75 \times 10^{-6}$ ($\lambda=350$ nm)	$6,0 \times 10^{-6}$	$3,00 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm) $3,20 \times 10^{-6}$ ($\lambda=345$ nm)
$8,0 \times 10^{-6}$	$4,56 \times 10^{-6}$ ($\lambda=355$ nm)		

En la Tabla 24 y 25, se observa que para el producto sintético II con borato al 2,5% p/v, se obtuvieron resultados muy cercanos a los asumidos como reales para ambas sales aplicando la técnica de RATIO, con porcentajes de recuperación de 103% para la sal A y de 110% para la sal B, confirmándose además que el mejor divisor para la sal A es el espectro de sal B de $6,0 \times 10^{-6}$ mol/L y para la sal B es el espectro de sal A de $5,2 \times 10^{-6}$ mol/L.

Los resultados obtenidos en las determinaciones de concentración de sal A y B, en las mezclas sintéticas de producto I y II, tienen un alto grado de concordancia con los valores de las concentraciones iniciales de las muestras, lo que puede ser atribuido a la adición de borato. Como se señaló anteriormente, el método sólo podía ser aplicado para mezclas donde la sal cuaternaria de amonio B esté en mayor proporción que la sal A. Sin embargo, contrariamente a lo esperado, se observa que las concentraciones encontradas experimentalmente para la sal A y B corresponden a los contenidos

iniciales. En consecuencia, para ampliar el rango de aplicación del método se requiere utilizar como disolvente borato de sodio al 2,5% p/v.

La acción del borato, no puede ser explicada en términos químicos, pues se desconocen las estructuras químicas de ambas sales cuaternarias, pero se piensa que el borato puede actuar como estabilizante de las sales en los productos comerciales.

3.8.2 Aplicación del método analítico en productos comerciales.

3.8.2.1 Determinación de la concentración de sal A y sal B en producto I y II por espectrofotometría derivada por razón espectral.

Se procedió a determinar la concentración de sal A y B del producto I y II utilizando la técnica de espectrofotometría derivada por razón espectral, empleando los divisores antes seleccionados. La concentración de sal A y B presente en los productos se determinó tomando alícuotas de un estándar de 4×10^{-4} mol/L.

Según los datos proporcionados, se conoce que el producto I contiene un 90% de sal A y un 10% de sal B y que el producto II contiene 70% de sal A y 30% de sal B.

PRODUCTO I: 90% sal A y 10% sal B

Se tomó una alícuota de producto I a fin de alcanzar una concentración final de 4×10^{-6} mol/L y otra para 8×10^{-6} mol/L. En la Tabla 26 y 28 se indican las concentraciones que equivalen a los respectivos porcentajes de sal A y B presentes en el producto I y en la Tabla 27 y 29 se muestran las concentraciones promedios de muestra y contra muestra obtenidas para la sal A y B experimentalmente con el método propuesto.

Tabla 26: Concentraciones de sal A y B presentes en el producto I de concentración 4×10^{-6} mol/L

Producto I	Concentración Real [mol/L]	%
Sal A	$3,6 \times 10^{-6}$	90
Sal B	$4,0 \times 10^{-7}$	10

Tabla 27: Concentraciones promedio obtenidas para la sal A y B del producto I de 4×10^{-6} mol/L con la técnica de RATIO

Divisor [mol/L]	Concentración Sal A promedio [mol/L]	Divisor [mol/L]	Concentración Sal B promedio [mol/L]
$5,2 \times 10^{-6}$	$3,88 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355,5$ nm)	$5,2 \times 10^{-6}$	$5,98 \times 10^{-7}$ ($\lambda = 355$ nm)
$6,0 \times 10^{-6}$	$4,39 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 350$ nm)	$6,0 \times 10^{-6}$	$9,42 \times 10^{-7}$ ($\lambda = 350$ nm) $1,10 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 345$ nm)
$8,0 \times 10^{-6}$	$3,70 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355$ nm)		

Tabla 28: Concentraciones de sal A y B presentes en el producto I de concentración 8×10^{-6} mol/L

Producto I	Concentración Real [mol/L]	%
Sal A	$7,2 \times 10^{-6}$	90
Sal B	$8,0 \times 10^{-7}$	10

Tabla 29: Concentraciones promedio obtenidas para la sal A y B del producto I de 8×10^{-6} mol/L con la técnica de RATIO

Divisor [mol/L]	Concentración Sal A promedio [mol/L]	Divisor [mol/L]	Concentración Sal B promedio [mol/L]
$5,2 \times 10^{-6}$	$6,52 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355,5$ nm)	$5,2 \times 10^{-6}$	$1,97 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355$ nm)
$6,0 \times 10^{-6}$	$7,8 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 350$ nm)	$6,0 \times 10^{-6}$	$9,83 \times 10^{-7}$ ($\lambda = 350$ nm) $10,2 \times 10^{-7}$ ($\lambda = 345$ nm)
$8,0 \times 10^{-6}$	$6,23 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355$ nm)		

En las Tablas 27 y 29, se observa que para ambas concentraciones de producto I, tomadas experimentalmente, utilizando el método y divisores propuestos, se encuentran valores de concentraciones muy cercanos a los de las sales A y B del producto comercial I. Además, se debe hacer notar que estos productos no fueron preparados con los mismos estándares de sal A y B, utilizados a lo largo de todo el trabajo experimental, pues el producto I y II fueron suministrados directamente desde Química Italquim Ltda.

Se debe considerar que los productos I y II proporcionados se preparan a escala industrial, por lo que los porcentajes nominales entregados solo son aproximados. Con el método propuesto se encontró que el producto I contiene entre un 86 a 89% de sal A y entre un 11 a 14% de sal B, lo que concuerda con la información proporcionada por Química Italquím Ltda. (90% sal A y 10% sal B)

De esta forma, se puede afirmar que los resultados logrados con el método son adecuados y confiables.

PRODUCTO II: 70% sal A y 30% sal B

Se tomo una alícuota de producto II para alcanzar una concentración final de 4×10^{-6} mol/L y otra para 8×10^{-6} mol/L. En las Tablas 30 y 32 se indican las concentraciones que equivalen a los respectivos porcentajes de sal A y B presentes en el producto II y en las Tablas 31 y 33 se muestran las concentraciones promedios de la muestra y contra muestra obtenidas para la sal A y B experimentalmente con la técnica de espectrofotometría derivada por razón espectral.

Tabla 30: Concentraciones de sal A y B presentes en el producto II de concentración 4×10^{-6} mol/L

Producto II	Concentración [mol/L]	%
Sal A	$2,8 \times 10^{-6}$	70
Sal B	$1,2 \times 10^{-6}$	30

Tabla 31: Concentraciones promedios obtenidas para la sal A y B del producto II de 4×10^{-6} mol/L con la técnica de RATIO

Divisor [mol/L]	Concentración Sal A promedio [mol/L]	Divisor [mol/L]	Concentración Sal B promedio [mol/L]
$5,2 \times 10^{-6}$	$2,89 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355,5$ nm)	$5,2 \times 10^{-6}$	$1,42 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355$ nm)
$6,0 \times 10^{-6}$	$3,00 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 350$ nm)	$6,0 \times 10^{-6}$	$1,62 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 350$ nm) $1,73 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 345$ nm)
$8,0 \times 10^{-6}$	$2,77 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355$ nm)		

Tabla 32: Concentración de sal A y B presentes en el producto II de concentración 8×10^{-6} mol/L

Producto II	Concentración Real [mol/L]	%
Sal A	$5,6 \times 10^{-6}$	70
Sal B	$2,4 \times 10^{-6}$	30

Tabla 33: Concentraciones promedios obtenidas para la sal A y B del producto II de 8×10^{-6} mol/L con la técnica de RATIO

Divisor [mol/L]	Concentración Sal A promedio [mol/L]	Divisor [mol/L]	Concentración Sal B promedio [mol/L]
$5,2 \times 10^{-6}$	$6,20 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355,5 \text{nm}$)	$5,2 \times 10^{-6}$	$3,17 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355 \text{nm}$)
$6,0 \times 10^{-6}$	$6,05 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 350 \text{nm}$)	$6,0 \times 10^{-6}$	$1,62 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 350 \text{nm}$) $1,77 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 345 \text{nm}$)
$8,0 \times 10^{-6}$	$6,19 \times 10^{-6}$ ($\lambda = 355 \text{nm}$)		

Para el producto II, se obtuvieron mejores resultados para la primera muestra, como se puede observar al comparar las Tablas 31 y 33. Además, con el método propuesto se encontró que el producto II contiene entre un 65 a 67% de sal A y entre un 35 a 33% de sal B, lo que concuerda con la información proporcionada por Química Italquím Ltda. (70% sal A y 30% sal B)

Los límites de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) en este trabajo no fueron determinados a partir de criterios actuales 3σ y 10σ , donde σ es la desviación estándar del blanco, sino que la aplicación del método propuesto esta restringida a que las primeras derivadas de los espectros divididos tengan un valor medible y no tiendan a cero.

Se debe señalar que por cuestiones de tiempo, en esta memoria se trabajó con duplicado y triplicado de muestra, no siendo esta una cantidad de muestras adecuadas y representativas para realizar un análisis estadístico de los resultados. Por ello los

resultados obtenidos con el método propuesto no pueden ser considerados de calidad analítica, pero indudablemente se presume que los resultados que se obtengan con este método posteriormente pueden llegar a serlo, si se realizan previamente un número adecuados de muestras que permitan la determinación de la desviación estándar, % error, etc.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo, se cumplió con el objetivo general de desarrollar un método analítico, para determinar cuantitativamente sales cuaternarias de amonio constituyentes de dos productos antimancha, por espectrofotometría derivada por razón espectral.

En la optimización de la formación del par iónico y preconcentración líquido-líquido, se eligió trabajar a pH 7, 0 y se optó realizar una extracción por 6 minutos, con objeto de disminuir errores experimentales y mejorar la linealidad de las curvas de calibración.

Se propuso utilizar la técnica derivada de razón de espectros, para determinar las concentraciones de las sales cuaternarias de amonio A y B, debido a que no fue posible realizar esta determinación simultánea por sistemas de ecuaciones, ni tampoco por espectrofotometría derivada.

Con el método propuesto, se obtuvieron buenos resultados, sólo para las mezclas sintéticas de sal A y B en agua, donde la sal B se encuentra en mayor proporción. De esta forma, el método pudo ser aplicado sólo para este tipo de matriz.

Los mejores divisores encontrados para la sal A fueron los espectros de sal B de 5,2, 6,0, y $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L y para la sal B los espectros de sal A de 5,2 y $6,0 \times 10^{-6}$ mol/L.

En mezclas sintéticas de sal A y B, de las mismas proporciones que los productos comerciales I y II, con borato al 2,5% p/v, se encontró un alto grado de concordancia

con los valores de las concentraciones iniciales de las muestras, lo cual fue atribuido a la adición de borato de sodio.

Con el uso de borato de sodio al 2,5% p/v como disolvente, se logró ampliar el rango de aplicación del método propuesto, para determinar sales cuaternarias de amonio en mezclas de diferentes proporciones de sal A y B.

El método propuesto fue aplicado a los productos comerciales I y II, obteniéndose resultados concordantes con sus contenidos nominales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] www.bosquesparachile.cl
- [2] www.FundaciónPobreza.cl
- [3] Cesar Alejandro Andrade Gallardo “*Determinación de la eficacia en laboratorio de una pintura en mezcla con preservante antimancha, para madera aserrada de Pinus radiata*”. Memoria de Título de Ingeniero Forestal. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Forestales. 2002, Valdivia.
- [4] *Manual del Grupo andino para la preservación de la madera*. Ed. Carvajal S.A Capítulos 1 y 3. 1988.
- [5] Comisión Nacional del Medio Ambiente, “*Guía para el control y prevención de la Contaminación Industrial: Rubro Aserraderos y Procesos de la madera*”. 2000, Santiago de Chile.
- [6] The 2nd New Zealand symposium. Forest Research Bulletin 215. Ed. Bernhard. Kreber. Pp 191-203. 1999.
- [7] Stefanie K. Pope “*Estudio de Lixiviados de Madera y Suelo Chileno tratados con sales Cuaternarias de Amonio*”. Memoria de Título Químico Ambiental, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. 2003.
- [8] Toral, M. I.; Richter, P.; Caviarés.; González, W.; “*Simultaneous determination of o- and p-nitrophenol by first derivativa spectrophotometry*”. Environmental Monitoring and Assessment 54. Pp 191-203. 1999.
- [9] *Manual Para La Certificación Sanitaria Forestal*. Manual N° 38. Proyecto Fdi – CORFO. 2001, Santiago de Chile.
- [10] Rosa Beatriz Vaca de Fuentes “*Técnicas para la preservación de la madera*”. Documento Técnico 65/1998. Universidad Autónoma Juan Misael Sarancho. 1998, Bolivia.
- [11] César Antonio Soto Salazar “*Estudio de estabilidad de 2,6 TADAP y de su producto de descomposición 2,6-DAPEMA, utilizados como ligantes cromóforos en el desarrollo de métodos analíticos para la determinación de metales del grupo del platino*” Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, 2003.
- [12] D.A Skoog and J.J Leary. Análisis Instrumental. Cuarta edición 1998, España.

- [13] <http://www.lenntech.com/espanol/biocidas.htm>
- [14] www.corma.cl
- [15] www.Conama.cl
- [16] *Informe País: Estado del Medio Ambiente en Chile*. Universidad de Chile, 1999.