



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

---

---

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE MICROEXTRACCIÓN  
DE PLATA POR GOTA SUSPENDIDA CON DIFERENTES  
AGENTES EXTRACTANTES**

TESIS QUE PRESENTA  
**ETZHEL ESPINO PÉREZ**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**LICENCIADO EN QUÍMICA**

DIRECTORES  
**DRA. MA. ELENA PÁEZ HERNÁNDEZ**  
**DR. JOSÉ GUADALUPE ALVARADO RODRÍGUEZ**



Listado de abreviaturas	I
Índice de tablas	Ii
Índice de figuras	iii
<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES</b>	<b>3</b>
1.1 Técnicas de extracción	4
1.2 Técnicas de microextracción	5
1.2.1 Microextracción mediante solidificación de gota orgánica (SFODME)	6
1.2.2 Microextracción líquido-líquido dispersa (DLLME)	6
1.2.3 Microextracción en fase sólida (SPME)	7
1.2.4 Microextracción en fase líquida (LPME)	7
1.2.4.1 LPME dinámica	7
1.2.4.2 LPME estática o microextracción por gota suspendida (SDME)	8
1.2.5 Parámetros para la caracterización de un método de microextracción	8
1.3 Consideraciones de equilibrios de reparto para microextracción	10
1.4 Consideraciones cinéticas	10
1.5 Agentes extractantes para plata	12
1.5.1 Difenilcarbazona	18
1.5.2 Ditiolfosfatos	20
1.6 Diseño de experimentos Box-Behnken	22
1.7 Referencias	26
<b>CAPÍTULO II. OBJETIVOS</b>	<b>29</b>
<b>CAPÍTULO III. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>30</b>
3.1 Síntesis de agentes extractantes	30
3.1.1 Síntesis del ácido <i>O,O'</i> -di-(2-etilhexil)ditiolfosfórico (DTPA)	31
3.1.2 Síntesis del <i>O,O'</i> -(2,2'-bifenileno)ditiolfosfato de pentilo (PenDTF)	31
3.1.3 Síntesis y caracterización del agente extractante, difenilcarbazona (DPC)	32
3.1.2.1 Análisis por IR y Raman	34

3.1.2.2 Análisis elemental	35
3.2 Extracción en batch	35
3.3 Microextracción mediante gota suspendida	35
3.3.1 Parámetros analíticos de la curva de calibrado para espectrometría de absorción atómica por horno de grafito (GF-AAS)	36
3.4 Estrategia de optimización	37
3.5 Referencias	40
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>41</b>
4.1 Síntesis de difenilcarbazona (DPC)	41
4.1.1 Caracterización estructural	43
4.1.2 Espectroscopía de IR y Raman	43
4.1.3 Análisis elemental	44
4.2 Extracción en batch	44
4.3 Microextracción mediante gota suspendida	45
4.3.1 SDME usando a la DPC como agente extractante	45
4.3.2 SDME usando al DTPA como agente extractante	46
4.3.3 SDME usando al PenDTF como agente extractante	48
4.4 Optimización de los parámetros en el proceso de SDME	49
4.4.1 Optimización con DPC	49
4.4.2 Optimización con DTPA	50
4.4.3 Optimización con PenDTF	51
4.5 Experimentos confirmatorios	53
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES</b>	<b>55</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>57</b>
Espectro 1 Espectro IR del fenilhidrazoformiato de fenilo	57
Espectro 2 Espectro Raman del fenilhidrazoformiato de fenilo	57
Espectro 3 Espectro IR del fenilazoformiato de fenilo	58
Espectro 4 Espectro Raman del fenilazoformiato de fenilo	58
Espectro 5 Espectro IR de la difenilcarbazona	59
Espectro 6 Espectro Raman de la difenilcarbazona	59



## LISTADO DE ABREVIATURAS

---

DTPA	Ácido O,O'-di-(2-etilhexil)ditiofosfórico
$\epsilon$	Constante dieléctrica
GC	Cromatografía de gases
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
DPC	Difenilcarbazona
BBD	Diseño de Box-Behnken
CCD	Diseños centrales composite
AAS	Espectrometría de absorción atómica
GF-AAS	Espectrometría de absorción atómica por horno de grafito
ICP-OES	Espectrometría de emisión atómica por plasma inductivo
ICP-MS	Espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado
SPE	Extracción en fase sólida
LLE	Extracción líquido-líquido
FIE	Extracción por solventes mediante análisis por inyección en flujo
CPE	Extracción punto de nube
DM	Matriz de Doehlert
LPME	Microextracción en fase líquida
SPME	Microextracción en fase sólida
DLLME	Microextracción líquido-líquido dispersa
HLLME	Microextracción líquido-líquido homogénea
SDME	Microextracción mediante gota suspendida
SFODME	Microextracción mediante solidificación de gota orgánica flotante
NBS	N-Bromosuccinimida
PenDTF	O,O'-(2,2'-bifenileno)ditiofosfato de pentilo
ppb	Partes por billón ( $\mu\text{g/L}$ )
ppm	Partes por millón ( $\text{mg/L}$ )
ICP	Plasma acoplado inductivamente
HSAB	Principio de bases y ácidos duros y blandos
Rpm	Revoluciones por minuto



<b>Tabla 1.1</b>	Constantes de estabilidad de los complejos de cadena abierta con átomos de oxígeno y azufre con el ion plata.	14
<b>Tabla 1.2</b>	Valores de $pK_D$ para los compuestos quelatos de DPC, 1.5a y 1.5b (pH 4.8: fuerza iónica de $0.1\text{molL}^{-1}$ ; 25 °C).	19
<b>Tabla 1.3</b>	Niveles de los valores codificados para el diseño de Box-Behnken de un sistema de tres variables.	23
<b>Tabla 1.4</b>	Aplicación de BBD para la optimización de parámetros y/o procesos.	24
<b>Tabla 3.1</b>	Parámetros de regresión de la línea de calibrado, concentración de A vs $[\text{Ag}^+]$ ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ).	37
<b>Tabla 3.2</b>	Niveles de los valores codificados para el diseño de Box-Behnken de un sistema de tres variables para la técnica de microextracción de plata por gota suspendida	38
<b>Tabla 3.3</b>	Niveles reales de los valores codificados del BBD para la SDME utilizando (a) al DTPA y PenDTF y (b) DPC, como agentes extractantes.	38
<b>Tabla 4.1</b>	Frecuencias de vibración en IR características para los fragmentos moleculares involucrados en la síntesis de la DPC.	43
<b>Tabla 4.2</b>	Porcentajes de extracción en batch, a pH=4, $[\text{Extractante}]=0.1\text{M}$ y $[\text{Ag}^+]=10\text{ ppm}$ , $n=3$ .	44
<b>Tabla 4.3</b>	Niveles de los valores no codificados del BBD y su %E utilizando DPC como extractante en la SDME.	45
<b>Tabla 4.4</b>	Niveles de los valores no codificados del BBD y su %E utilizando DTPA como extractante en la SDME.	47
<b>Tabla 4.5</b>	Niveles de los valores no codificados del BBD y su %E utilizando PenDTF como extractante en la SDME.	48
<b>Tabla 4.6</b>	Comparación de los porcentajes de extracción entre los calculados mediante el BBD y los experimentales bajo sus condiciones óptimas de extracción, $n=3$ , $t_{\text{crítica}}=4.3$ , nivel de confianza del 0.95.	53



<b>Figura 1.1</b>	Vista expandida de la gota orgánica suspendida en la aguja de una microjeringa	9
<b>Figura 1.2</b>	Estructura química del 1,2-bis(hexiltio)etano, compuesto de la familia de los diéteres acíclicos	13
<b>Figura 1.3</b>	Ligantes de cadena abierta con átomos de oxígeno y nitrógeno con el ion plata.	15
<b>Figura 1.4</b>	Estructura molecular de la difenilcarbazona.	18
<b>Figura 1.5</b>	Esquema para la síntesis de la DPC	18
<b>Figura 1.6</b>	Estructura molecular de 1-(4-nitrofenil)-5-fenilcarbazona y 1-fenil-5-(4-nitrofenil)-carbazona.	19
<b>Figura 1.7</b>	Modelos de coordinación en compuestos ditiofosfatos.	21
<b>Figura 1.8</b>	Estructuras químicas del ácido <i>O,O'</i> -di-(2-etilhexil)ditiofosfórico y <i>O,O'</i> -(2,2'-bifenileno)ditiofosfato de pentilo.	21
<b>Figura 1.9</b>	Cubo para BBD de tres factores a tres niveles	23
<b>Figura 3.1</b>	Síntesis del DTPA mediante la reacción de 2-etilhexanol y pentasulfuro de fósforo.	31
<b>Figura 3.2</b>	Obtención de la sal de potasio del ditiofosfato mediante el ácido ditiofosfórico y bicarbonato de sodio.	31
<b>Figura 3.3</b>	Síntesis del PenDTF al reaccionar la sal de potasio del ditiofosfato y halogenuro de pentilo.	32
<b>Figura 3.4</b>	Síntesis del fenilhidrazoformiato de fenilo mediante fenilhidrazina y cloroformiato de fenilo.	33
<b>Figura 3.5</b>	Síntesis del fenilazoformiato de fenilo mediante la oxidación del fenilhidrazoformiato de fenilo.	33
<b>Figura 3.6</b>	Síntesis de la DPC por la adición de fenilhidrazina al fenilazoformiato de fenilo.	34
<b>Figura 3.7</b>	Esquema representativo de la microextracción por gota suspendida.	36

<b>Figura 3.8</b>	Línea de calibrado correspondiente a los valores de absorbancias de los estándares de plata (A) con respecto a su concentración ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	37
<b>Figura 4.1</b>	Mecanismo de reacción para la síntesis de fenilhidrazoformiato de fenilo.	41
<b>Figura 4.2</b>	Mecanismo de reacción para la síntesis de fenilazoformiato de fenilo.	42
<b>Figura 4.3</b>	Mecanismo de reacción para la síntesis de difenilcarbazona.	42
<b>Figura 4.4</b>	Superficies de respuesta obtenidas a partir del diseño Box-Behnken para la optimización del %Extracción de plata. $\text{pH}=4$ , $\varepsilon=4.81$ y $[\text{DPC}]=0.10$ respectivamente, utilizando DPC como agente extractante.	50
<b>Figura 4.5</b>	Superficies de respuesta obtenidas a partir del diseño Box-Behnken para la optimización del %Extracción de plata. $\text{pH}=4$ , $\varepsilon=2.57$ y $[\text{DTPA}]=0.10$ respectivamente, utilizando DTPA como agente extractante.	51
<b>Figura 4.6</b>	Superficies de respuesta obtenidas a partir del diseño Box-Behnken para la optimización del %Extracción de plata. $\text{pH}=4$ , $\varepsilon=2.57$ y $[\text{PenDTF}]=0.10$ respectivamente, utilizando PenDTF como agente extractante.	52



## RESUMEN

---

La extracción líquido-líquido ha sido usada principalmente como un método de separación, recuperación y purificación de metales en química analítica y en hidrometalurgia. Su efectividad radica, en muchos de los casos en la utilización de agentes extractantes los cuales son sustancias orgánicas que reaccionan con ciertos analitos en estudio. Este hecho puede proporcionar a los procesos de extracción la selectividad deseada en cualquier método de separación. A pesar de sus ventajas la extracción líquido-líquido (LLE) posee como desventaja principal el uso de grandes cantidades de disolvente y por consiguiente, un gran gasto en la cantidad de agente acarreador empleado para dar selectividad al proceso, a la par de la generación de grandes cantidades de residuos lo que puede crear un severo problema ambiental. Este hecho ha provocado el planteamiento de metodologías dirigidas hacia la miniaturización del proceso de LLE como la microextracción líquido-líquido homogénea (HLLME), microextracción en fase sólida (SPME), microextracción en fase líquida (LPME), microextracción mediante solidificación de gota orgánica flotante (SFODME), microextracción líquido-líquido dispersa (DLLME) y microextracción mediante gota suspendida (SDME).

La microextracción mediante gota suspendida (SDME) consiste en la introducción de una pequeña gota de un disolvente orgánico inmiscible en la solución acuosa del analito, sostenida en el extremo de la aguja de una microjeringa. Después de la extracción, la microgota se contrae nuevamente dentro de la microjeringa para su posterior análisis, ya sea de la fase orgánica (GC o HPLC) o fase acuosa (AAS o ICP).

Debido a que la técnica SDME requiere la optimización de diversos parámetros experimentales, tales como la concentración del agente extractante, el tipo de disolvente, pH, etc., la optimización univariable tradicional sería un procedimiento que requeriría de un



gran consumo de tiempo así como de un arduo trabajo en el laboratorio. Por ello, la optimización multivariante se presenta como una alternativa para obtener la máxima información gracias a que pueden evaluarse las interacciones entre las diferentes variables con un mínimo número de experimentos.

Por lo expuesto anteriormente, en este trabajo se desarrolló un nuevo método para la microextracción de plata por gota suspendida siguiendo un método de optimización multivariable Box-Behnken con tres variables, empleando la difenilcarbazona (DPC), el ácido *O,O'*-di-(2-etilhexil)ditioposfórico (DTPA) y el *O,O'*-(2,2'-bifenileno)ditioposfato de pentilo (PenDTF) como agentes extractantes.

La aplicación de esta técnica demostró que existen factores que afectan la eficiencia en la extracción en muestras acuosas como el pH de la solución, la concentración del agente extractante y la constante dieléctrica del disolvente, siendo la concentración del extractante determinante para lograr altos porcentajes de extracción.

Los resultados obtenidos demostraron también que la microextracción de plata por gota suspendida es un procedimiento eficiente ya que los porcentajes de extracción utilizando DPC, DTPA y PenDTF son respectivamente 81.76%, 86.89% y 98.49%.



## CAPÍTULO I

---

# ANTECEDENTES

En años recientes, la toxicidad y el efecto de elementos traza sobre la salud humana y el ambiente han recibido especial atención en temas como la contaminación y la industria de los alimentos (Fan, 2006). Entre ellos, la plata destaca debido al incremento gradual del empleo de sus compuestos en la industria y en la medicina, lo que ha causado a su vez un aumento en la concentración de este elemento en el ambiente debido principalmente a un factor antropogénico (Sheminari, 2006; Monzoori, 2003).

Este elemento, así como sus compuestos y aleaciones se usan ampliamente en la producción de joyería, películas o papeles fotográficos. Es más, debido a sus propiedades antibacterianas, los compuestos de plata se adicionan a una gran variedad de productos, como el agua para beber, materiales poliméricos, espejos y películas dentales. Con respecto a la salud humana, la bioacumulación de plata en el cuerpo puede generar una decoloración de la piel a un color grisáceo-azul (enfermedad conocida como Argiria) (Resano, 2006).

Por otro lado, también se ha generado un gran interés por la toxicidad debida a la interacción de plata con nutrientes esenciales, especialmente con Se, Cu, vitamina E y vitamina B<sub>12</sub> (Shamsipur, 2006).

### **1.1 Técnicas de extracción**

Una interferencia en un análisis químico surge siempre que alguna especie en una matriz de la muestra produce una señal que es indistinguible de la del análisis, o alternativamente, atenúa la señal del analito. Pocas señales, si hubiera alguna, son tan específicas para estar totalmente libres de interferencias. Como consecuencia, la mayor parte de los métodos analíticos requieren de uno o más pasos preliminares para eliminar los efectos de los interferentes (Skoog, 2000).

Por lo anterior, se han desarrollado técnicas de extracción que consisten en transferir un soluto de una fase a otra. Las razones más frecuentes por las que se usa una extracción en química analítica son aislar, concentrar, o separar un analito de especies que interferirían en su análisis. El caso más frecuente es la extracción de una disolución acuosa con un disolvente orgánico. Se utilizan frecuentemente disolventes como el éter dietílico, tolueno y hexano, que son inmiscibles con agua y menos densos que ésta. Todos ellos forman una fase separada por encima de la fase acuosa. Entre los disolventes más densos que el agua, se suele utilizar el cloroformo, diclorometano y tetracloruro de carbono. Cuando se mezclan dos fases, una fase es predominantemente acuosa y la otra predominantemente orgánica (Harris, 2001).

Debido a la baja concentración de la mayoría de los metales en el ambiente, incluida la plata, su separación y determinación necesitan el uso de métodos de preconcentración o enriquecimiento de trazas (Manzoori, 2003). Sin embargo, la determinación de trazas de plata en muestras de agua natural es difícil debido a varios factores, especialmente a sus concentraciones y a los efectos de la matriz. Por lo tanto, para llevar a cabo la preconcentración y la separación de los metales se recurre al uso de técnicas como la extracción en fase sólida (SPE), extracción líquido-líquido (LLE), extracción punto de nube

(CPE), extracción por disolventes mediante análisis por inyección en flujo (FIE) (Karlberg, 1978), membranas líquidas y precipitación/coprecipitación (Dadfarnia, 2008). De entre ellas, la extracción líquido-líquido es una de las técnicas más antiguas de preconcentración en química analítica (He, 1997).

Para superar el problema de alto costo, complejidad del procedimiento experimental, bajos factores de preconcentración y volúmenes grandes de disolvente que ofrecen las técnicas comunes de extracción, se han desarrollado recientemente metodologías dirigidas hacia la miniaturización del proceso de la LLE (Chamsaz, 2008).

## **1.2 Técnicas de microextracción**

Durante las últimas tres décadas, han surgido nuevos métodos enfocados a la miniaturización de la extracción clásica líquido-líquido, resultando el ahorro de disolventes y la reducción en los tiempos de análisis. Los nuevos métodos han propiciado la evolución dentro de una familia de diferentes técnicas que adquieren el término de "microextracción", adecuado para describir a casi todas ellas.

Por definición, la microextracción es una técnica de extracción donde el volumen de la fase extractante es muy pequeño en relación con el volumen de la muestra. Esta definición describe, en términos holísticos, cuán práctico es el caso cuando ocurre la partición del analito entre la matriz y la fase orgánica, con una de las fases en menor escala (Stalikas, 2009).

El rendimiento de la extracción puede ser elevado dependiendo de la partición o más estrictamente del coeficiente de partición ( $\kappa$ ) del analito entre la muestra y la fase extractante. El proceso de partición depende de factores fisicoquímicos relacionados con el analito, la matriz de la muestra y la fase extractiva. Si el coeficiente de partición no depende de la concentración del analito, la cuantificación del analito de la muestra puede ser dada por la cantidad absoluta extraída. En algunos casos, la cantidad absoluta extraída es insignificativa respecto a la cantidad presente inicial (<1%). En este caso, la cantidad

extraída depende del volumen de la muestra, permitiendo la simplificación de la técnica (Stalikas, 2009).

Dentro de las técnicas de microextracción más comunes se encuentran: la microextracción mediante solidificación de gota orgánica flotante (SFODME), microextracción líquido-líquido dispersa (DLLME), microextracción en fase sólida (SPME) y microextracción en fase líquida (LPME) dentro de la cual se encuentra la microextracción dinámica y estática (extracción mediante gota suspendida) (SDME) (Dadfarnia, 2008). A continuación se dará una breve descripción de cada una de las técnicas antes mencionadas.

### **1.2.1 Microextracción mediante solidificación de gota orgánica (SFODME)**

En la microextracción mediante solidificación de gota orgánica, la muestra acuosa se mezcla con el disolvente que contiene el agente quelante (con bajo punto de congelación). Posteriormente la mezcla se transfiere a un baño de hielo hasta que el disolvente solidifica formando gotas que luego se separan y se recuperan para su posterior análisis (Dadfarnia, 2008).

### **1.2.2 Microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME)**

El proceso de microextracción líquido-líquido dispersiva involucra dos fases inmiscibles, una acuosa y otra orgánica. De forma general, la fase acuosa se mezcla rápidamente con acetona como disolvente dispersor para después adicionar un pequeño volumen de fase orgánica. Con una agitación suave se forma una disolución turbia constituida por múltiples gotas del disolvente orgánico. Posteriormente por centrifugación la fase orgánica se colecta en el fondo del tubo donde fue realizada la extracción (Mohammad, 2008).

### **1.2.3 Microextracción en fase sólida (SPME)**

La microextracción en fase sólida es una técnica de extracción libre de disolvente y por lo tanto de relevancia ambiental (He, 1997). El analito inicialmente se encuentra en fase líquida o gaseosa pero es retenido sobre una superficie sólida extractora de sílica, cubierta con un polímero absorbente para posteriormente eluirlo con la menor cantidad posible de un disolvente adecuado. De este modo se logra una preconcentración del analito (Vergnais, 1998).

### **1.2.4 Microextracción en fase líquida (LPME)**

Se han investigado dos tipos de microextracción en fase líquida: dinámica y estática (SDME). Esta técnica, especialmente la LPME dinámica, puede proveer una atractiva alternativa a la FIE y SPME convencional para el análisis por GC.

El desarrollo de las dos técnicas de microextracción en fase líquida, se lleva a cabo como se indica a continuación:

#### *1.2.4.1 LPME dinámica*

Se toma un volumen determinado de disolvente orgánico (conteniendo el agente extractante) dentro de una microjeringa. Posteriormente la aguja de la microjeringa se sumerge en la muestra para succionar una pequeña cantidad de muestra (tres veces más que el volumen orgánico). Después de tres segundos aproximadamente la fase acuosa se expulsa de la microjeringa (He, 1997). Este procedimiento se repite consecutivamente hasta lograr la extracción de todo el analito, la cual se favorece no sólo por el contacto de la fase acuosa con el "bulk" de fase orgánica contenido en la jeringa, sino también por el contacto con una capa de fase orgánica que se forma en las paredes de la aguja. En el último ciclo la muestra se expulsa con la finalidad de recuperar al disolvente dentro de la jeringa, previo a su análisis (Stalikas, 2009).

#### 1.2.4.2 LPME estática o microextracción por gota suspendida (SDME)

La SDME fue introducida en 1996 e involucra el uso de una gota de fase orgánica inmisible en la solución acuosa del analito, suspendida en la punta de la aguja de una microjeringa. Después de la extracción, la microgota se contrae nuevamente dentro de la microjeringa para su posterior análisis por GC o HPLC, mientras que la fase acuosa puede analizarse por AAS o ICP (Fan, 2006). Las gotas pueden ser formadas reproduciblemente y rápidamente y son el resultado de un fenómeno interfacial interesante (Stalikas, 2009).

Las principales ventajas de estas técnicas son: cantidades insignificantes de disolventes y su habilidad para detectar analitos a muy baja concentración. Sin embargo, es de notarse que la mayoría de las investigaciones sobre microextracción se concentran en el análisis de compuestos orgánicos y hay muy pocos reportes en el uso de técnicas de microextracción para la preconcentración y separación de especies inorgánicas (Dadfarnia, 2008). Recientemente, Hu *et al.* (2004) reportaron la SDME en análisis de elementos traza la cual está dando lugar a otro campo de usos importantes. Por ejemplo, el método basado en la extracción de elementos traza en una microgota (3  $\mu\text{L}$ ) de disolvente orgánico que contenía benzoilacetona fue combinada con vaporización electrotrémica ICP-MS para la determinación de Be, Co, Pd y Cd. De igual manera Hu *et al.* utilizaron la técnica antes mencionada para extraer especies de Al de agua natural.

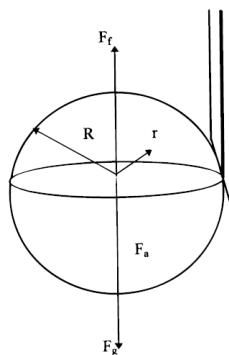
#### 1.2.5 Parámetros para la caracterización de un método de microextracción

La aplicación de las técnicas de microextracción ha demostrado que existen factores que afectan la eficiencia en el porcentaje de extracción como el pH de la solución, la concentración del agente extractante, el tipo de disolvente, el volumen de fase acuosa, el volumen de fase orgánica y el tiempo de microextracción (He, 1997).

*Volumen de la gota orgánica.* En estos procesos es posible afectar el porcentaje de extracción variando el volumen de la gota: en principio, a mayor volumen de gota orgánica,

mayor porcentaje de extracción. Sin embargo, el volumen de la gota no debe exceder un tamaño tal que afecte su fuerza de adhesión a la aguja.

La figura 1.1 muestra la vista expandida de una gota que surge de la aguja de la jeringa. Puede verse que la gota orgánica es impactada por tres fuerzas: la fuerza flotante ( $F_f$ ), la fuerza de gravedad ( $F_g$ ), y las fuerzas de adhesión ( $F_a$ ). Cuando  $F_f - F_g$  es mayor que  $F_a$  debido al incremento del volumen orgánico, la gota orgánica asciende a través de la aguja (He, 1997).



**Fig. 1.1.** Vista expandida de la gota orgánica suspendida en la aguja de una microjeringa.

*Tiempo de microextracción.* Este factor permite evaluar el porcentaje de extracción respecto al tiempo empleado en el proceso. Como la gota orgánica de extractante está expuesta a una la solución acuosa, mayor cantidad del analito se transfiere dentro de la gota. Normalmente en los procesos de microextracción, el tiempo estimado para una buena extracción es de 15 minutos; si el proceso de extracción se prolonga por mucho tiempo, podría suceder el desprendimiento de la gota o su dispersión en la fase acuosa.

En SPME, el proceso de extracción puede ser acelerado mediante agitación y/o sonificación de la solución acuosa. Sin embargo este proceso de agitación/sonificación puede provocar el desprendimiento de la gota de la microjeringa, lo que generaría el fracaso de la extracción (He, 1997).



### 1.3 Consideraciones de equilibrios de reparto para microextracción

La concentración de analito en la fase orgánica después de la agitación debe ser mayor que el límite de detección del sistema. La concentración de equilibrio en la fase orgánica está dada mediante:

$$C_{o.eq} = \kappa C_{aq.eq} = \frac{\kappa C_{aq.inicial}}{1 + \kappa V_o / V_{aq}} \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde  $C_{aq.inicial}$  y  $C_{aq.eq}$  son las concentraciones de fase acuosa inicial y de equilibrio,  $V_o$  y  $V_{aq}$  son los volúmenes de fase orgánica y acuosa y  $\kappa$  es el coeficiente de distribución, definido por:

$$\kappa = C_{o.eq} / C_{aq.eq} \quad \text{Ec. 1.2}$$

Así,  $\kappa$  y/o  $C_{aq.inicial}$  deben ser suficientemente grandes, y la relación de fases,  $V_o/V_{aq}$ , debe ser razonablemente pequeña para evitar los problemas de detección. También, en cuanto al tiempo, el equilibrio podría no ser alcanzado en una aplicación analítica, así que la concentración de la fase orgánica puede ser un poco menor que la  $C_{o.eq}$  (Michael, 1996).

### 1.4 Consideraciones cinéticas

La ecuación general para la extracción líquido-líquido puede escribirse:

$$\frac{dC_o}{dt} = \frac{A_i}{V_o} \bar{\beta}_o (\kappa C_{aq} - C_o) \quad \text{Ec. 1.3}$$

Donde  $C_o$  es la concentración del analito en la fase orgánica al tiempo  $t$ ,  $A_i$  es el área interfacial,  $\bar{\beta}_o$  es el coeficiente de transferencia de masa global con respecto a la fase orgánica (en cm/s), y  $C_{aq}$  es la concentración del analito en la fase acuosa a tiempo  $t$  (Michael, 1996).

Asumiendo una transferencia rápida a través de la interfase líquido-líquido, el coeficiente de transferencia de masa global puede ser expresado como:

$$\frac{1}{\bar{\beta}_o} = \frac{1}{\beta_o} + \frac{\kappa}{\beta_{aq}} \quad \text{Ec. 1.4}$$

Donde  $\beta_o$  y  $\beta_{aq}$  son coeficientes de transferencia de masa individual para la fase orgánica y acuosa, respectivamente, definida por:

$$\frac{1}{A_i} \frac{dn}{dt} = \text{Flujo de la interfase} = \beta_{aq}(C_{aq} - C_{aq,i}) = \beta_o(C_{o,i} - C_o) \quad \text{Ec. 1.5}$$

El subíndice  $i$  se refiere a las concentraciones adyacentes inmediatas para la interfase, mientras  $C_{aq}$  y  $C_o$  se refieren a las concentraciones máximas. Esto asume que el equilibrio prevalece en la interfase todo el tiempo, así:

$$C_{o,i} / C_{aq,i} = \kappa \quad \text{Ec. 1.6}$$

$C_{aq}$  puede ser escrita en términos de  $C_o$  para las consideraciones del balance de masa,

$$C_{aq} = \frac{C_{aq, inicial} V_{aq} - C_o V_o}{V_{aq}} \quad \text{Ec. 1.7}$$

La ecuación 1.3 tiene la forma de una reacción de primer orden reversible.

Después de la sustitución de la ecuación 1.7, la ecuación 1.3 se integra para obtener la concentración dependiente del tiempo en la fase orgánica:

$$C_o = C_{o,eq} (1 - e^{-kt}) \quad \text{Ec. 1.8}$$

Donde  $k$  es la constante de proporción observada ( $s^{-1}$ ),

$$k = \frac{A_i}{V_o} \overline{\beta_o} \left( \kappa \frac{V_o}{V_{aq}} + 1 \right) \quad \text{Ec. 1.9}$$

La ecuación 1.4 y 1.9 revelan la influencia de las variables experimentales sobre el tiempo de análisis. Así, para un análisis rápido, se debería maximizar  $A_i$ ,  $\beta_o$  y  $\beta_{aq}$  y minimizar  $V_{aq}$ . Los efectos de  $V_o$  y  $\kappa$  sobre el tiempo de equilibrio depende de la magnitud del factor de capacidad,  $\kappa V_o / V_{aq}$ , relativo a 1.

Los valores experimentales de  $C_o$  contra el tiempo pueden incorporarse en la ecuación 1.8 para obtener  $C_{o,eq}$  y  $k$ , los cuales proporcionan el equilibrio ( $\kappa$ ) y los parámetros cinéticos ( $\overline{\beta_o}$ ). De la ecuación 1.2 y ecuación 1.7, en equilibrio, el coeficiente de distribución,  $\kappa$ , puede ser calculado como:

$$K = \frac{C_{o,eq} V_{aq}}{C_{aq, inicial} V_{aq} - C_{o,eq} V_o} \quad \text{Ec. 1.10}$$

El coeficiente de transferencia de masa puede ser estimado mediante la ecuación 1.9, a partir de que  $A_i$  puede ser estimada con exactitud razonable. En este punto, el coeficiente de transferencia de masa ha sido tratado como un parámetro empírico relacionando el flujo de masa para la diferencia de concentración, la cual funciona como una fuerza de manejo. Para una combinación particular de analito y disolventes,  $\bar{\beta}_o$  sería una constante, provocando que la agitación y temperatura sean constantes (Michael, 1996).

## 1.5 Agentes extractantes para plata

Durante mucho tiempo se ha estudiado la formación de complejos para procesos de extracción y cuantificación de plata; entre los ligantes más comunes empleados tal fin se encuentran criptandos policíclicos (macrocíclicos de naturaleza tridimensional), ligantes macrocíclicos (éteres coronas y tioéteres corona) y de cadena abierta (Paiva, 1993).

Los ligantes de cadena abierta destacan debido a que son innumerables los análogos que se pueden sintetizar a partir del compuesto base. Como existen muchos ligantes los cuales han sido probados como agentes complejantes y extractantes de plata, parece razonable analizarlos con base en el tipo de átomo directamente implicado en el proceso.

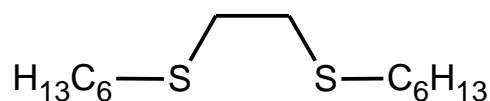
### *Con átomos de oxígeno*

No existen muchos estudios en torno a la interacción entre el ion plata y ligantes de cadena abierta con átomos de oxígeno. Este hecho es un resultado del conocimiento de que no existen una gran afinidad entre el ion plata (ácido blando) y átomos de oxígeno (base dura). Es más, las constantes de formación de algunos complejos de plata con este tipo de átomos demuestran que los complejos formados son muy débiles.

### Con átomos de azufre

A inicios de 1980, fue reportada la extracción de plata mediante derivados del petróleo que contiene azufre orgánico (alquilbenzotiofenos y dialquilbenzotiofenos). De esto, se concluyó que la eficiencia de extracción es mayor con estos compuestos en comparación con sulfuros de octilo o hexilo previamente estudiados.

De igual manera se llevó a cabo la extracción de plata con 1,2-bis(hexiltio)etano (figura 1.2), la cual expone que la influencia del disolvente en la eficiencia de extracción ya que, empleando diclorometano como disolvente se logra un porcentaje de extracción de prácticamente el 100 %, muy superior a cuando se usa tolueno (5%).



**Fig. 1.2.** Estructura química del 1,2-bis(hexiltio)etano, compuesto de la familia de los ditioéteres acíclicos.

Al analizar las capacidades de extracción de varios iones metálicos con sulfuros orgánicos insaturados se ha reportaron la formación del complejo plata-sulfuro en relación 1:1 y 1:2. De lo anterior, se concluyó que la habilidad para formar enlaces  $\pi$  con grupos alquencil mejora la capacidad extractiva del metal con este tipo de sulfuros.

### Con átomos de nitrógeno

La extracción de plata por disolventes mediante aminas es un proceso que ha sido probado como un resultado de la existencia de varios estudios de identificación en química analítica basados en procesos de complejación. Por consiguiente, existe una gran variedad de publicaciones con respecto a la extracción y complejación de plata mediante aminas y sales de amonio.

Las aminas extraen la plata de medio clorhídrico, nítrico, sulfúrico y cianhídrico, pero la eficiencia del proceso siempre depende de la concentración del ácido en la fase acuosa. No obstante, se ha demostrado que la extracción de plata es más eficiente en medio clorhídrico (1-2 M de HCl) que en medio sulfúrico o nítrico. La selectividad de aminas para la extracción de plata es muy débil aunque se ha reportado que la separación de Ag<sup>+</sup> de

Cu<sup>2+</sup> mediante trilaureilamina ha sido lograda después del ajuste de las condiciones óptimas convenientes.

*Con átomos de oxígeno y azufre*

Los estudios de complejación y extracción por disolvente involucrando este tipo de ligantes no es muy común como los mencionados anteriormente.

Se han llevado a cabo estudios de complejación que involucran ligantes con la estructura S[(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CO<sub>2</sub>H]<sub>2</sub> (n=1,2) y HO<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H (n=1,2) con el ion plata y se han reportado sus respectivas constantes de estabilidad, las cuales muestran que los complejos formados no son muy estables (Paiva, 1993).

Dietze *et al.* (1989) estudiaron las propiedades extractivas y formación de complejos de algunos oxatioalcanos con plata. Las constantes de estabilidad encontradas para estos complejos (1,4-dioxano/agua, 75% v/v) se muestran en la tabla 1.1. De esto se concluyó que la introducción de átomos de oxígeno incrementa la estabilidad de los complejos.

**Tabla 1.1.** Constantes de estabilidad de los complejos de cadena abierta con átomos de oxígeno y azufre con el ion plata.

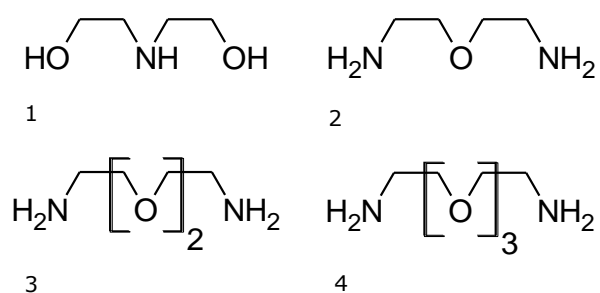
Ligantes	Log K	
	Log K <sub>1</sub>	Log K <sub>2</sub>
	(1:1)	(1:2)
	5.7	2.0
	4.7	3.5
	5.6	2.6
	6.6	-
	n = 1 3.2	1.7
	n = 3 3.7	1.2
	n = 1 9.0	-
	n = 2 8.1	-

Analizando las estructuras químicas de los ligantes y las constantes de equilibrio de extracción relacionadas, se concluye que en general, todos los ligantes son buenos en términos de eficiencia de extracción y que los átomos de oxígeno, que indican el centro de la molécula, juegan un rol importante en el aumento de la estabilidad/extracción de los complejos debido a su coordinación con el ion plata. Algunos ligantes tienden a formar complejos 1:2, otros, complejos 1:1, a causa de su geometría espacial obtenida en algunos casos.

#### *Con átomos de oxígeno y nitrógeno*

No existen muchos estudios de extracción por disolvente de metales con este tipo de ligantes porque son más solubles en agua que las aminas en presencia de un medio ácido fuerte. Sólo algunos trabajos de complejación que se han reportado involucran algunos ligantes de cadena abierta que contienen átomos de oxígeno y nitrógeno.

Para un estudio pertinente de solvatación usando este tipo de ligantes, sería necesario obtener aminas secundarias con largas cadenas alquiladas, por ejemplo, los ligantes (2), (3) y (4) o diéteres con una estructura similar empezando por el ligante (1) (figura 1.3). Sin embargo, este tipo de ligantes no parece prometer una extracción selectiva de plata, aunque los complejos formados son usualmente muy estables.



**Fig. 1.3.** Ligantes de cadena abierta con átomos de oxígeno y nitrógeno para la extracción del ion plata.

#### *Con átomos de fósforo y azufre*

La complejación química de los compuestos organofosforados ácidos y neutros, ha sido ampliamente investigada principalmente para su propósito analítico. Estos compuestos

son comúnmente usados como ligantes para la extracción por disolventes de varios iones metálicos.

Para encontrar extractantes selectivos a plata, y de acuerdo al principio de bases y ácidos duros y blandos (HSAB) desarrollado por R. Pearson, algunos autores han preparado y probado varios extractantes tiofosforados. Los extractantes pueden estar divididos en dos clases: ácidos y neutros.

Handley *et al.* (1963) estudiaron las propiedades extractivas del ácido di-*n*-butiltiofosfórico y del ácido *O,O'*-di-*n*-butilditiofosfóricos para iones plata y algunos otros iones metálicos, concluyeron que los metales "blandos" como  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Pd}^{2+}$  son extraídos eficientemente en presencia de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Sin embargo, la selectividad hacia el ion plata no se alcanza totalmente en la presencia de ciertos iones metálicos como el  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Además, los ácidos ditiiofosfóricos y los ácidos *O,O'*-dialquilmonotiofosfóricos son susceptibles a la hidrólisis a temperaturas por encima de los 30 y 50 °C, respectivamente. No obstante, en un estudio más reciente de este tipo de compuestos se descubrió que el ácido bis(2-etilhexil)ditiiofosfórico presenta mejor comportamiento extractante hacia plata que el ácido bis(2-etilhexil)fosfórico en medio nítrico.

#### *Con átomos de azufre y nitrógeno*

Algunos compuestos incluidos en esta sección son la tiourea y sus derivados. Este tipo de compuestos son muy conocidos porque exhiben buenas propiedades de complejación a través de varias sales metálicas, que las hace ser ampliamente usadas para la determinación de metales en química analítica. Por consiguiente, como los derivados de tiourea incluyen átomos de nitrógeno y azufre, pueden presentar alta afinidad por la plata. Existen algunos trabajos en la literatura con respecto a este tipo de interacción. Por ejemplo, se han estudiado las capacidades de la diantipiriltiourea y difeniltiourea como extractantes de algunos metales en soluciones acuosas de amonio, donde se concluye que las soluciones acuosas que contienen  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Tl}^+$  son

preconcentrados exitosamente mediante extracción con una fase orgánica de cloroformo que contiene el ligante.

La *N,N'*-difeniltiourea también ha sido usada como extractante para plata. El platino, paladio, plata y oro son simultáneamente extraídos de un medio de ácido clorhídrico (1-4 M) por este tipo de ligantes cuando se disuelven en diclorometano. También se muestra que para bajas concentraciones de HCl, grandes cantidades de cobre no afectan la extracción de plata cuando se usa la difeniltiourea y trifenilfosfina.

Otro estudio de complejación con respecto a la interacción entre algunos aminopiridinas que contienen azufre, aportó las constantes de estabilidad y la composición de los complejos en función del pH, así como las propiedades de coordinación de cada uno de ellos. Este es un grupo de ligantes potentes para el proceso de extracción por disolventes de metales preciosos.

Los ligantes descritos anteriormente pueden ser potencialmente buenos agentes extractantes para plata en términos de su eficiencia, con tal de que exista la hidrófobicidad necesaria por parte de la fase orgánica.

Para la extracción selectiva de plata (principalmente de mezclas con  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ ) el rango de extractantes es más corto. De hecho, tomando en cuenta el trabajo realizado, los ligantes de azufre y azufre-oxígeno en un medio nítrico o sulfatos, y de fósforo y fósforo-azufre neutros en el mismo medio y también en medio de cloruros, parecen ser los más prometedores. No obstante los ligantes con nitrógeno usualmente forman complejos estables con plata, pero no parecen tener buena selectividad.

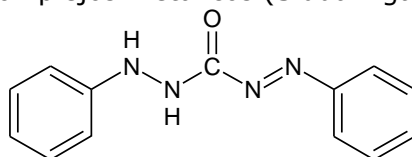
Por la relevancia que los compuestos de nitrógeno y fósforo con azufre tienen en los estudios de extracción de plata, se detallan a continuación las características de dos casos relevantes: la interacción metal-ligante con Difenilcarbazona (DPC) y la interacción metal-ligante con alquilditiofosfatos (DTPA y PenDTF).



### 1.5.1 Difenilcarbazona

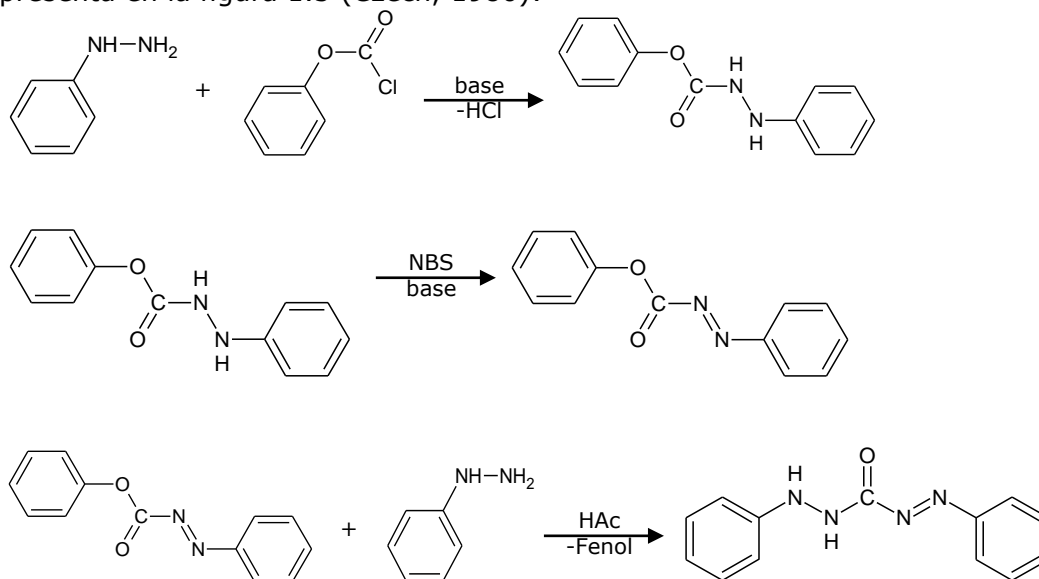
Por varios años, la interpretación estructural de las propiedades de los complejos metálicos de difenilcarbazona (DPC) (figura 1.4), difeniltiocarbazona (DPTC) y sus análogos ha recibido una atención considerable debido a su uso en química analítica. Es particularmente importante para la determinación espectrofotométrica de mercurio y ácidos diorganobóricos, siendo el más importante de ellos el ácido difenilborínico ( $\text{Ph}_2\text{BOH}$ ) (Czech, 1980).

La difenilcarbazona es una molécula conocida por sus propiedades quelantes y biológicas, y la transición de complejos metálicos (Siddalingaiah, 2001).



**Fig. 1.4.** Estructura molecular de difenilcarbazona.

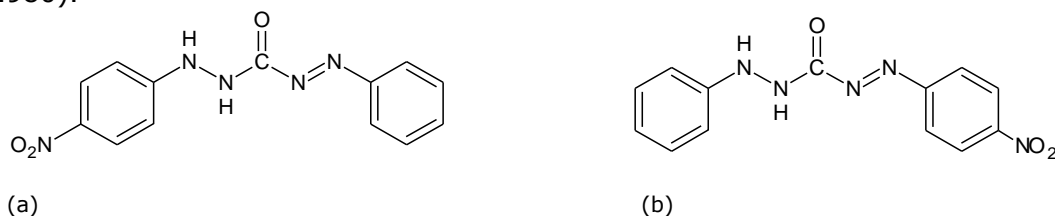
La síntesis de la difenilcarbazona correspondiente al método de Friesse, se basa en la reacción de fenilhidrazina con cloroformiato de fenilo. Un esquema de la síntesis se presenta en la figura 1.5 (Czech, 1980):



**Fig. 1.5.** Esquema para la síntesis de la DPC

Las reacciones que tienen lugar durante la síntesis son principalmente de adición y la de la formación del grupo azo por la interacción con una base.

En 1980 Czech realizó la síntesis de derivados de la DPC basándose en el método de Friese, incorporando grupos nitro en la molécula obteniendo así los compuestos 1-(4-nitrofenil)-5-fenilcarbazona y 1-fenil-5-(4-nitrofenil)-carbazona (figura 1.6a y 1.6b). En ese estudio se reporta que, debido a su efecto auxocrómico, el grupo nitro es un sustituyente muy interesante porque determina la afinidad del agente quelante por el ion metálico (Czech, 1980).



**Fig. 1.6** (a) Estructura molecular de 1-(4-nitrofenil)-5-fenilcarbazona, (b) Estructura molecular de 1-fenil-5-(4-nitrofenil)-carbazona.

En el trabajo de Czech se demostró que las absorptividades molares de los quelatos con diversos iones metálicos (Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) y Ph<sub>2</sub>BOH) son un poco mayores para los complejos formados con los DPC sustituidos que para la DPC sin sustitución debido a que la densidad electrónica del centro metálico en la formación del quelato se incrementa por el efecto de atracción del grupo nitro, sin embargo observó también que los quelatos sustituidos de la difenilcarbazona son más débiles que los de la difenilcarbazona, lo cual hace que los procesos de extracción con DPC sin sustitución sean más factibles de acuerdo a su estabilidad (Czech, 1980) (tabla 1.2).

**Tabla 1.2.** Valores de  $pK_D$  para los compuestos quelatos de DPC, 1.5a y 1.5b

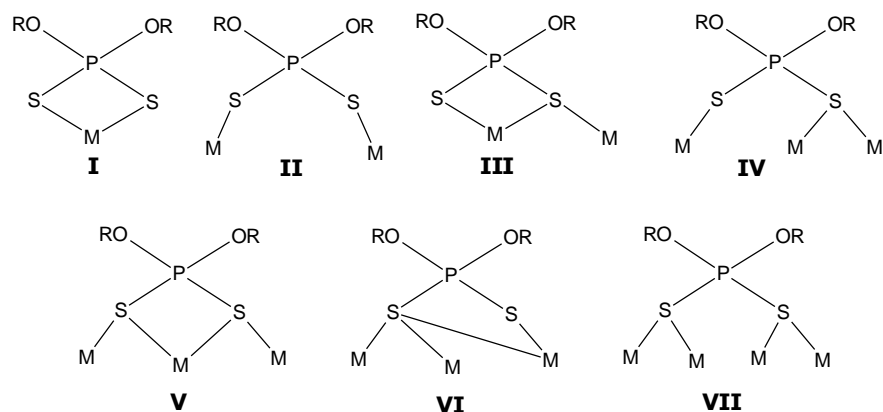
(pH 4.8: fuerza iónica de 0.1mol <sup>-1</sup> ; 25 °C).							
Complejo	DPC	1.3a	1.3b	Complejo	DPC	1.3a	1.3b
Ph <sub>2</sub> BOH	4.97	4.65	4.40	Hg (II)	16.3	14.98	14.86
Cu (II)	5.42	5.05	4.94	Mn (II)	4.12	3.61	3.50
Zn (II)	4.50	3.85	3.73	Co (II)	4.92	4.65	4.45
Cd (II)	7.01	6.21	6.30	Ni (II)	5.00	4.37	4.19

### 1.5.2 Ditiofosfatos

La química de los compuestos diazufrados empleados como ligantes ha despertado un gran interés en los últimos años debido a la innumerable variedad de compuestos que se pueden preparar y las aplicaciones que se les da en campos como la industria y la investigación química. Un ejemplo de estas aplicaciones, es el desarrollo de nuevos métodos para la recuperación de trazas de plata con compuestos derivados de los ácidos ditiofosfóricos (Galán, 2000), los cuales se usan como aditivos para aceites lubricantes, como reactivos para la extracción de metales con disolventes, agentes para la flotación de minerales, insecticidas, plaguicidas, rodenticidas y fungicidas (Haiduc, 1995).

Sin embargo, el uso principal de los compuestos *O,O'*-dialquilditiofosfatos se encuentra en química analítica como agentes extractantes, como el que se propuso para el bis(*O,O'*dipropiltiofosfato) de níquel(II) para la determinación espectroscópica del contenido de alcohol en bebidas alcohólicas. En relación con este estudio, también se han investigado por décadas complejos cuadrados con fórmula  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2)_2]$ . Estos complejos, con los ligantes actuando como un quelato y formando anillos de cuatro miembros con níquel, pueden reaccionar con ligantes monodentados y polidentados de nitrógeno o fósforo, aumentando el número de coordinación del níquel (Szücová, 2003).

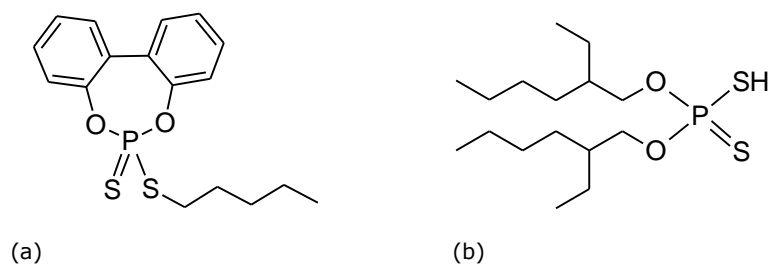
Los compuestos de dialquilditiofosfato [DTP,  $(\text{RO})_2\text{PS}_2^-$ ] exhiben una gran variedad de modelos de coordinación (figura 1.7), básicamente debido a la habilidad por involucrar a los átomos de azufre en enlaces primarios o secundarios (intra o intermoleculares) así como la tendencia del metal a modificar su número de coordinación el cual está influenciado por la naturaleza de los ligantes ditio- y el tipo de grupos orgánicos en el átomo de fósforo y/o azufre (García, 2004).



**Fig. 1.7.** Modelos de coordinación en compuestos ditiofosfatos.

En los últimos años, se ha prestado mayor atención a la síntesis de *O,O'*-alquilenditiofosfatos los cuales incorporan anillos de cinco o seis miembros, así como la adición de cadenas hidrocarbonadas que permiten evaluar el efecto del tamaño del anillo o cadena en la complejación con metales (García, 2004).

Por todo lo anterior, se ha propuesto la implementación de dos compuestos derivados de dialquilditiofosfatos en el proceso de microextracción de plata como lo es el DTPA y el PenDTF, cuyas estructuras químicas muestran el grupo ditiofosfato (figura 1.8a y 1.8b).



**Figura 1.8.** (a) Estructura química del *O,O'*-(2,2'-bifenileno)ditiofosfato de pentilo, (b) Estructura química del ácido *O,O'*-di-(2-etilhexil)ditiofosfórico.

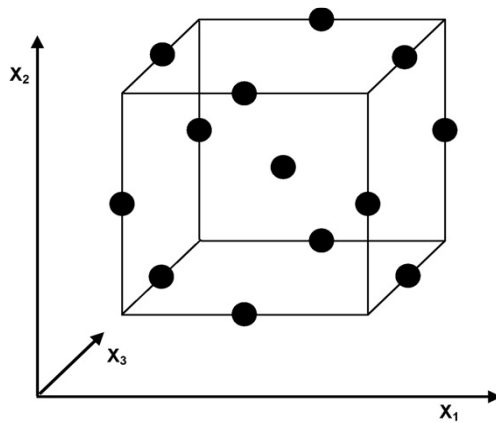
## **1.6 Diseño de experimentos Box-Behnken.**

La química al ser una disciplina eminentemente empírica y siendo los resultados de un experimento dependientes de una gran cantidad de factores, una de las tareas fundamentales en el quehacer científico consiste en identificar los factores que afectan el resultado de un experimento y evaluar en qué medida lo hacen cada uno de ellos. Esta tarea debe ser planificada adecuadamente a fin de obtener el máximo de información con un mínimo de experimentos. El conjunto de estas metodologías se denomina, en términos generales, diseño de experimentos (Ferreira, 2007).

Existe una gran variedad de diseños experimentales que nos permiten analizar de forma ordenada y sistemática los resultados, identificando las relaciones entre varios tratamientos o conjunto de niveles de las variables. Entre ellos, destacan los diseños que nos permiten obtener una función matemática (superficie de respuesta) que modela el resultado que se obtiene respecto a los niveles de las variables consideradas.

El diseño Box-Behnken nos permite ajustar eficientemente una superficie de respuesta con pocos experimentos. Este tipo de diseño es particularmente eficiente cuando se trabaja con tres variables a tres niveles, condición bajo la cual otros diseños requerirían un número muy elevado de experimentos.

Los diseños Box-Behnken (BBD) se basan en diseños factoriales incompletos de tres niveles. Para tres factores su representación gráfica puede ser vista como un cubo que consiste en un punto central y puntos medios en las aristas (Fig. 1.9).



**Figura 1.9.** Cubo para BBD de tres factores a tres niveles.

El número de experimentos ( $N$ ) requeridos para el BBD se define como  $N=2k(k-1)+C_0$ , (donde  $k$  es el número de factores y  $C_0$  es el número de puntos centrales). La tabla 1.3 muestra los valores codificados de los niveles para BBD de tres factores.

**Tabla 1.3.** Niveles de los valores codificados para el diseño de Box-Behnken de un sistema de tres variables.

Experimento	$X_1$	$x_2$	$X_3$
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0

Cabe aclarar que comúnmente el punto central se hace tres veces a fin de evaluar la repetitividad de los experimentos justamente en el centro de la superficie de respuesta.

Este tipo de diseño, permite una eficiente determinación de los coeficientes de primero y segundo orden de cada factor (X,Y,Z); además de los coeficientes de los factores cruzados que forman parte de la ecuación de segundo grado que modela la superficie de respuesta (R):

$$R = a + bX^2 + cY^2 + dZ^2 + eX + fY + gZ + hXY + iYZ + jXZ$$

Donde: a,b,c,...son los coeficientes.

La matemática involucrada para obtener la ecuación es complicada y en consecuencia el análisis de los resultados se hace frecuentemente con el auxilio de software comercial como MINITAB. Estos programas además de generar la ecuación, calculan el coeficiente de correlación para evaluar la bondad del ajuste respecto a los resultados experimentales y nos ofrecen los gráficos tridimensionales de respuesta en los cuales es posible apreciar el comportamiento de la función generada. Asimismo mediante el software es posible encontrar los niveles de los factores para los cuales se obtiene el máximo o mínimo de la función (optimización).

Algunos de los ejemplos sobre las aplicaciones del diseño de Box-Behnken se muestran en la tabla 1.4.

**Tabla 1.4.** Aplicación de BBD para la optimización de parámetros y/o procesos.

<b>Analito</b>	<b>Muestra</b>	<b>Técnica analítica</b>	<b>Parámetros o procesos optimizados</b>	<b>Referencias</b>
<b>Métodos espectroanalíticos</b>				
Sulfato	Combustible para automotor de etanol	SIA/MAS	Factores instrumentales	Oliveira, 2006
Cromo VI	Agua	MAS	Factores químicos	Brasil, 2006
Amikacina	Formulaciones farmacéuticas	Quimioluminiscencia	Factores químicos	Fernández, 2005
Arsénico y selenio	Carbón de cenizas de mosca	HG, AFS	Factores químicos	Otero-Rey, 2005
Cadmio	Agua para beber	KR-FAAS	Factores químicos	Souza, 2005
Plomo	Agua para beber	KR-FAAS	Factores químicos	Souza, 2007
Plom	Agua	SPE-ICP OES	Factores químicos	Zougagh, 2004
Formaldehído	-	MAS	Factores químicos	Bosque-Sendra, 2001

**Tabla 1.4.** Continuación. Aplicación de BBD para la optimización de parámetros y/o procesos.

Analito	Muestra	Técnica analítica	Parámetros o procesos optimizados	Referencias
<b>Métodos cromatográficos</b>				
2-4-6 TCA, 2-4-6 TBA	Vino	GC-ECD	Extracción	Martendal, 2007
Aldehídos alifáticos	-	HPLC	Reacciones de derivatización	Stafiej, 2006
Pesticidas organoclorados	Sedimentos	GC-MS	Extracción	Gferer, 2005
Composición de ácidos grasos	Aceite de ricino	GC-FID	Extracción	Turner, 2004
Captopril	Tabletas farmacéuticas	HPLC	Separación	Mirza, 2001
Antibióticos aminoglicósidos	-	GC-MS	Reacciones de derivatización	Preu, 1998
Hidroxamatos aminoácidos	-	PC	Separación	Walters, 1992
<b>Métodos electroanalíticos</b>				
Ácido nalidíxico y ácido 7-hidroxi metilanalidíxico	Orina	ASV	Determinación	Cabanillas, 2007
<b>Métodos en electroforesis capilar</b>				
Enantiómeros de tamsulosin		CE	Determinación	Zhang, 2007
Ácido ascórbico e isoascórbico		CE	Determinación	Gong, 2006
Neuropéptidos		CE	Separación	Babu, 2004
Etambutol	Formulaciones farmacéuticas	CE	Determinación	Ragonese, 2002
Sulfonamida			Determinación	Hows, 1997
<b>Métodos de absorción</b>				
Cobre (II), Cadmio (II) y Níquel (II)		GF-AAS	Determinación	Kannan, 2004
Mercurio	Agua	AAS	Remoción electrolítica	Madaria, 2004
Fenol	-	-	Inmovilización de carbón activado con Pseudomonas Putida	Annadurai, 2000
Rhodamina 6G	Agua	-	Adsorción	Annadurai, 2002

Análisis por inyección secuencial (SIA); Espectrofotometría de absorción molecular (MAS); Reactor anudado (KR); Generador de hidruros acoplado con espectrometría de fluorescencia atómica (HG AFS); Extracción en fase sólida (PSE); Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES); 2,4,6-tricloroanisol (2-4-6 TCA); 2,4,6-tribromoanisol (TBA); Cromatografía de gas y detección por captura de electrones (GD-ECD); Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC); Cromatografía de gas con espectrometría de masas (GC-MS); Cromatografía de gas con detección de ionización de flama (GC-FID); Papel cromatográfico (PC); Electroforesis capilar (CE); Espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS); Espectrometría de absorción atómica (AAS).



## 1.7 Referencias

- Annadurai, G.; Juang, R.S.; Lee, D.J., *J. Environ. Sci. Health Part A*, 37 (2002) 149.
- Annadurai, G.; Lee, D.J.; Juang, R.S., *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 31 (2000) 609.
- Babu, C.V.S.; Chung, B.C.; Yoo, Y.S., *Anal. Lett.*, 37 (2004) 2485.
- Boevski, I.; Daskalova, N.; Havezov, I., *Spectrochim. Acta Part B*, 55 (2000) 1643-1657.
- Bosque, S.J.M.; Pescarolo, S.; Cuadros, R.L.; Garcia, C.A.M.; Almansa, L.E.M., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 369 (2001) 715.
- Brasil, J.L.; Evangelista, R.R.; Milcharek, C.D.; Martins, L.C.; Pavan, F.A.; Santos, A.A.; Dias, S.L.P.; Dupont, J., *J. Hazard. Mater. B*, 133 (2006) 143.
- Chamsaz, M.; Arbab-Zavar, M.H.; Akhondzadeh, J., *Analytical Sciences*, 24 (2008) 799-801.
- Czech, N.; Friese, B.; Umland, F., *Anal. Chim. Acta*, 121 (1980) 275-279.
- Dadfarnia, S.; Salmanzadeh, A.M.; Haji Shabani, A.M., *Anal. Chim. Acta*, 623 (2008) 163-167.
- Fan, Z.; Zhou W., *Spectrochim. Acta Part B*, 61 (2006) 870-874.
- Fernández, J.M.R.; Bosque-Sendra, J.M.; García, A.M.; Barrero, F.A., *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 36 (2005) 969.
- Ferreira, S.L.C.; Bruns, R.E.; Ferreira, H.S.; Matos, G.D.; David, J.M.; Brandao, G.C.; Silva, E.G.P.; Portugal, L.A.; Reis, P.S.; Souza, A.S.; Santos, W.N.L., *Anal. Chim. Acta*, 597 (2007) 179-186.
- Galan, V.C.A.; Páez, H.M.E.; Cuellar, C.M.; Pérez, L.B.; Portillo, O.G.; Alvarez, C., *Rev. Mexicana de Física*, 46, Supl. 2 (2000) 132-134.
- García, G.P.; López, C.M.; Pérez, R.M.C.; Martínez, S.P.; Coterio, V.A.M.; Cea, O.R., *Rev. Soc. Quím. Méx.*, 48 (2004) 305-309.
- Gferer, M.; Lankmayr, E., *Anal. Chim. Acta*, 533 (2005) 203.
- Gong, W.J.; Zhang, Y.P.; Choi, S.H.; Zhang, Y.J.; Lee, K.P., *Microchim. Acta*, 156 (2006) 327.
- Gonzalez, J.J.; Riano, M.D.G.; Vargas, M.G., *Anal. Chim. Acta*, 487 (2003) 229-241.
- Haiduc, I.; Sowerby, D.B.; Lu, S.F., *Polyhedron*, 14 (1995) 3389-3472.

- He, Y.; Lee, H.K., *Anal. Chem.*, 69 (1997) 4634-4640.
- Hows, M.E.P.; Perrett, D.; Kay, J., *J. Chromatogr. A*, 768 (1997) 97.
- Kannan, N.; Rajakumar, A.; Rengasamy, G., *Environ. Technol.*, 25 (2004) 513.
- Karlberg, B. ; Thelander, S., *Anal. Chim. Acta*, 98 (1978) 1-7.
- Lavi, N.; Alfassi, Z.B., *Analyst*, 115 (1990) 817-822.
- Liaw, B.J.; Lobana, T.S.; Lin, Y.W.; Wang, J.C.; Liu, C.W., *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 9921-9929.
- Linnik, P.M.; Iskra, I.V., *Microchem. J.*, 50 (2) (1994) 184-190.
- Madaria, P.R.; Mohan, N.; Rajagopal, C.; Garg, B.S., *J. Sci. Ind. Res.*, 63 (2004) 938.
- Manzoori, J.L.; Karim-Nezhad, G., *Anal. Chim. Acta*, 484 (2003) 155-161.
- Martendal, E.; Budziak D.; Carasek, E., *J. Chromatogr. A*, 1148 (2007) 131.
- Math, K.S.; Arkasall, G.S.; Aminabhavi, T.M., *J. Chemical Engineering Data*, 30 (1985) 447-449.
- Michael, A.J.; Frederick, F.C., *Anal. Chem.*, 68 (1996) 2236-2240.
- Mirza, T.; Tan, H.S.I., *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 25 (2001) 39.
- Mohammad, T.N.; Payan, H., Mohammad, R.M.H.; Yaghoub, A., *Anal. Chim. Acta*, 610 (2008) 135-141.
- Oliveira, F.S; Korn, M., *Talanta*, 68 (2006) 992.
- Otero, R.J.R.; Mato, F.M.J.; Moreda, J.; Rodríguez, A.E.; Lorenzo, M.P.; López, M.; Prada, R.D., *Anal. Chim. Acta*, 531 (2005) 299.
- Paiva, A.P., *Separation science and technology*, 28, 4 (1993) 947-1008.
- Pozebon, D.; Dressler, V.L.; Curtius, A.J., *J. Anal. At. Spectrom.*, 13 (1998) 363-369.
- Preu, M.; Guyot, D.; Petz, M., *J. Chromatogr. A*, 818 (1998) 95.
- Ragonese, R.; Macka, M.; Hughes, J.; Petocz, P., *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 27 (2002) 995.
- Rama, P.; Gangaiah, T.; Naidu, G.R.K., *Anal. Chim. Acta*, 249 (1991) 533-537.
- Resano, M.; Aramendía, M.; García-Ruiz, E.; Crespo, C.; Belarra, M.A., *Anal. Chim. Acta*, 571 (2006) 142-149.

- Shamsipur, M.; Hashemi, O.R.; Lippolis, V., *J. of Membrane Science*, 282 (2006) 322–327.
- Shemirani, F.; Jamali, M.R.; Kozani, R.R.; Niasari, M.S.J., *Anal. Chem.*, 61 (2006)124–128.
- Siddalingaiah, A.H.M.; Naik, S.G., *J. Molecular Structure*, 581 (2002) 149-156.
- Skoog, D.A.; West, D.M; Holler, F.J., *Química Analítica*, 6ª, Ed. McGRAW-HILL, (2000) 481-486.
- Souza, A.S.; Brandao, G.C.; Santos, W.N.L.; Lemos, V.A.; Ganzarolli, E.M.; Bruns, R.E.; Ferreira, S.L.C., *J. Hazard. Mater.*, 141 (2007) 540.
- Souza, A.S.; Santos, W.N.L.; Ferreira, S.L.C., *Spectrochim. Acta Part B*, 60 (2005) 737.
- Stafiej, A.; Pyrzynska, K.; Ranz, A.; Lankmayr, E., *J. Biochem. Biophys. Methods*, 69 (2006) 15.
- Stalikas, C.; Fiamegos, Y.; Sakkas, V.; Albanis, T., *J. Chromatogr. A*, 1216 (2009) 175-189.
- Sun, H.W.; Suo, R., *Anal. Chim. Acta*, 509 (2004) 71–76.
- Szücová, L.; Trávníček, Z.; Marek, J., *Polyhedron*, 22 (2003) 1341-1248.
- Turner, C.; Whitehand, L.C.; Nguyen, T.; McKenon, T., *J. Agric. Food Chem.*, 52 (2004) 26.
- Vergnais, L.; Masson, F.; Montel, M.C.; Berdague, J.L.; Talon, R., *J. Agric. Food Chem.*, 46 (1998) 228-234.
- Walters, F.H.; Qiu, H.C., *Anal. Lett.*, 25 (1992) 1131.
- Watanabe, H.; Tanaka, H., *Talanta*, 25 (1978) 585-589.
- Zhang, Y.P.; Zhang, Y.J.; Gong, W.J.; Wang, S.M.; Xue, H.Y.; Lee, K.P., *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.*, 30 (2007) 215.
- Zougagh, M.; Torres, A.G.; Alonso, E.V.; Pavon, J.M.C., *Talanta*, 62 (2004) 503.



# O B J E T I V O S

### **Objetivo general**

Optimizar el proceso de eliminación de plata de soluciones acuosas por el método de microextracción por gota suspendida, empleando como agentes extractantes a la difenilcarbazona, al *O,O'*-(2,2'-bifenileno)ditiofosfato de pentilo y el ácido *O,O'*-di-(2-etilhexil)ditiofosfórico.

### **Objetivos particulares**

- Implementar la metodología de microextracción por gota suspendida para la eliminación de plata de soluciones acuosas.
- Optimizar el proceso de microextracción de plata por gota suspendida por medio de una técnica de optimización multivariable.
- Establecer las diferencias entre las propiedades extractantes de los tres compuestos orgánicos usados para la microextracción.



# MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describe la metodología empleada para el desarrollo de los objetivos anteriormente planteados. De esta manera se explica el proceso general empleado para la síntesis del ácido *O,O'*-di-(2-etilhexil)ditioposfórico (DTPA) y el *O,O'*-(2,2'-bifenileno)ditioposfato de pentilo (PenDTF), y se detalla la síntesis de la difenilcarbazona (DPC) y su caracterización, para su posterior aplicación en la microextracción de plata por gota suspendida; esta técnica se llevó a cabo siguiendo un diseño de experimentos de Box-Behnken.

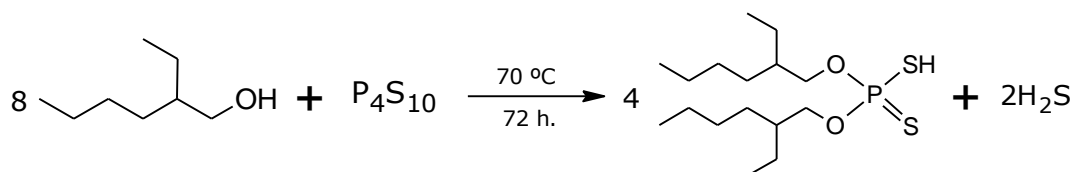
### 3.1 Síntesis de agentes extractantes

Para llevar a cabo la técnica de microextracción de plata por gota suspendida, se sugirió el uso de compuestos que pudieran coordinarse al ion plata mediante átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre (Paiva, 1993). Es por ello que los agentes extractantes considerados en este trabajo son la DPC, el DTPA y el PenDTF.

Dado que, tanto el PenDTF (Pérez, 2009) y DTPA (Bromberg, 1992) ya fueron sintetizados para fines complejométricos en los respectivos laboratorios del área académica de química (UAEH), se contempló la síntesis de la difenilcarbazona de acuerdo con el método propuesto por Friese (Friese, 1977). No obstante, se explicará a grandes rasgos el proceso de síntesis del DTPA y PenDTF.

### 3.1.1 Síntesis del ácido *O,O'*-di-(2-etilhexil)ditiofosfórico (DTPA)

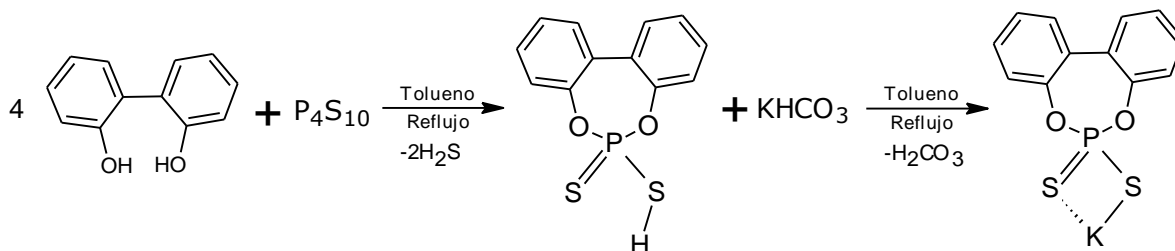
La síntesis del DTPA se llevó a cabo mediante la reacción de 2-etilhexanol y pentasulfuro de fósforo ( $P_4S_{10}$ ) en flujo de nitrógeno y calentamiento a 70 °C durante 72 h., como se muestra en la figura 3.1. La fase orgánica se disolvió en n-hexano y el DTPA se extrajo mediante su conversión a la sal de sodio por tratamiento con NaOH. Finalmente el compuesto regresa a su forma ácida al tratarlo con  $H_2SO_4$  2M presentando un aspecto líquido viscoso color verde (Bromberg, 1992).



**Fig. 3.1.** Síntesis del DTPA mediante la reacción de 2-etilhexanol y pentasulfuro de fósforo.

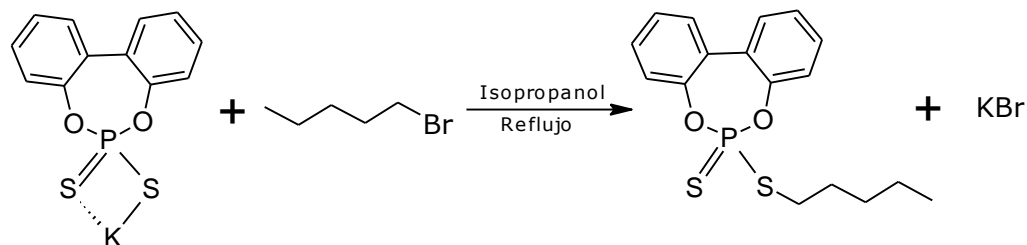
### 3.1.2 Síntesis del *O,O'*-(2,2'-bifenil)ditiofosfato de pentilo (PenDTF)

Para la obtención del PenDTF se utilizó la metodología descrita por Hung, la cual consiste primeramente en obtener la sal de potasio del ditiofosfato mediante la reacción ácido-base *in situ* del ácido ditiofosfórico con bicarbonato de potasio (figura 3.2):



**Fig. 3.2.** Obtención de la sal de potasio del ditiofosfato mediante el ácido ditiofosfórico y bicarbonato de potasio.

Una vez obtenida la sal de potasio, ésta se hizo reaccionar con bromuro de pentilo resultando un líquido viscoso color ámbar, el cual se purificó al eluirlo disuelto en cloroformo, a través de una columna de sulfato de sodio anhidro y celita. El producto obtenido y llevado al rotavapor se utilizó para las extracciones y microextracciones posteriores (figura 3.3) (Pérez, 2009).



**Fig. 3.3.** Síntesis del PenDTF al reaccionar la sal de potasio del ditiofosfato y bromuro de pentilo.

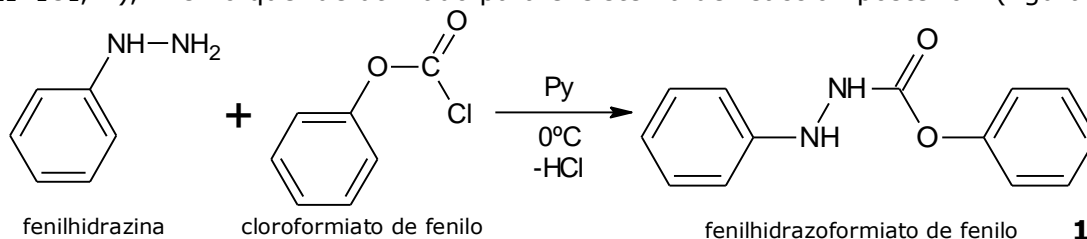
### 3.1.3 Síntesis y caracterización del agente extractante, difenilcarbazona (DPC) ( $C_{13}H_{12}ON_4$ )

La síntesis de la DPC se realizó de acuerdo a la ruta propuesta por Friese, la cual produce dos compuestos precedentes a la DPC (**1** y **2**), sin embargo se hicieron algunas modificaciones a este método para favorecer la obtención de la DPC bajo las condiciones del laboratorio. Debido a que esta es la primera vez que se realiza la síntesis del DPC en nuestros laboratorios, a continuación se hace una descripción detallada del proceso:

Se mezclaron 7.88 mL de fenilhidrazina (0.08 mol) y 13.24 mL de piridina (0.16 mol) en un matraz de tres bocas acondicionado con un embudo de adición de presión compensada y un condensador. Ambos compuestos fueron disueltos en 120 mL de éter dietílico a 0 °C, para posteriormente adicionarle gota a gota en un sistema a reflujo durante tres horas, una solución etérea: 10.16 mL de cloroformato de fenilo (0.08 mol) en 80 mL de éter dietílico (contenidos en el embudo de adición). La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente y un sólido beige se filtró para su posterior purificación.

El sólido beige se adicionó a un matraz con 150 mL de agua al que se le incorporó un condensador. La mezcla heterogénea se agitó y calentó a 80 °C durante media hora. El

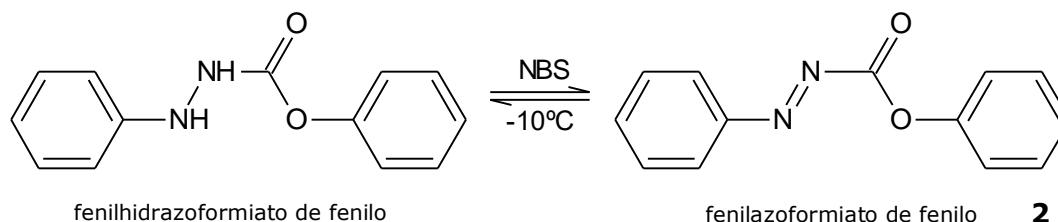
sólido ahora blanco se filtró y se disolvió en 100 mL de diclorometano para realizarle lavados con una solución de HCl 2N, una solución de NaHCO<sub>3</sub> 5% y agua. La fase orgánica se separó y secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. Finalmente el diclorometano se evaporó mediante destilación a presión reducida, obteniendo un sólido blanco (fenilhidrazoformiato de fenilo, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, **1**), mismo que fue utilizado para el sistema de reacción posterior. (figura 3.4).



**Fig. 3.4.** Síntesis del fenilhidrazoformiato de fenilo mediante fenilhidrazina y cloroformiato de fenilo.

La segunda parte de la reacción consistió en la oxidación del grupo amino mediante el siguiente procedimiento:

Se pesaron 9.12 g del compuesto **1** (0.04 mol), se midieron 8 mL de piridina y se disolvieron en 120 mL de diclorometano, la mezcla se colocó en un matraz de balón equipado con un condensador y una barra magnética. La mezcla se agitó durante cinco minutos bajo una temperatura de -10 °C y posteriormente se le adicionaron al matraz 7.12 g de NBS (0.04 mol). Después de la adición, el sistema se agitó durante media hora manteniendo la temperatura de -10 °C. Transcurrido el tiempo de agitación se adicionó tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a la mezcla homogénea color ámbar, para evitar mayor generación de Br<sub>2</sub>. Se hicieron lavados con ácido clorhídrico 2N, bicarbonato de sodio al 5% y finalmente con agua. A la solución orgánica resultante se le adicionó sulfato de sodio anhidro para después eliminar el diclorometano mediante destilación a presión reducida, quedando un aceite color ámbar intenso (fenilazoformiato de fenilo, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, **2**) (figura 3.5).

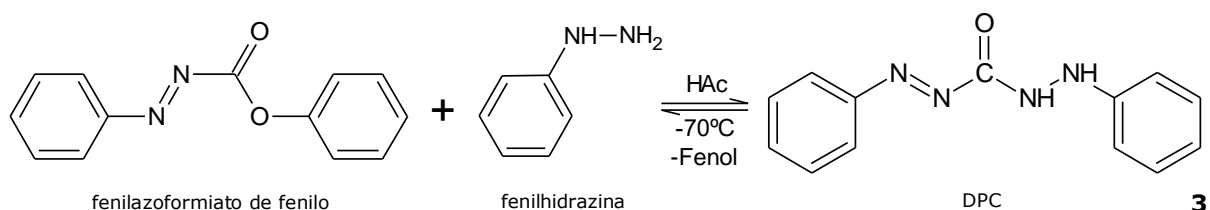


**Fig. 3.5.** Síntesis del fenilazoformiato de fenilo mediante la oxidación del fenilhidrazoformiato de fenilo.



Para la obtención de la difenilcarbazona (**3**) se llevó a cabo la adición de otra molécula de fenilhidrazina mediante el siguiente procedimiento:

Se montaron dos sistemas paralelos, ambos a una temperatura cercana de  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  con agitación vigorosa. El primer sistema consistió de una mezcla homogénea de 10.64 g del producto **2** (0.04) y 12 mL de ácido acético disueltos en 200 mL de éter dietílico. El segundo sistema contenía 3.45 mL de fenilhidrazina (0.035 mol) disueltos en 270 mL de éter dietílico. Se introdujo una cánula en ambos sistemas, con la diferencia que en el sistema dos la cánula se encontró dentro de la mezcla. Posteriormente se ejerció presión en el sistema dos con la ayuda de dinitrógeno para llevar a cabo el transporte gota a gota de la mezcla dos hacia la mezcla uno. Cuando finalizó el proceso de transporte el sistema uno se dejó agitando durante media hora más. Por último, se filtró el sólido naranja (difenilcarbazona,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_4$ , **3**) (figura 3.6) y se lavó con hexano, sin embargo en las paredes del matraz quedó adherido un sólido color rojo, que de acuerdo a su caracterización, no corresponde con la DPC.



**Fig. 3.6.** Síntesis de la DPC por la adición de fenilhidrazina al fenilazoformiato de fenilo.

### 3.1.2.1 Análisis por IR y Raman

Los espectros de IR y Raman fueron obtenidos con un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum GX y Spectrum NIR FT-Raman, con intensidad de láser de 310 mW y una resolución de  $4\text{cm}^{-1}$  respectivamente. El análisis de IR se realizó en celda de líquidos con ventanas de CsI para el compuesto **2** y en pastilla de KBr para el compuesto **1** y **3** en un intervalo de  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  en HATR (Reflectancia Horizontal total Atenuada) con cristal de ZnSe.

### **3.1.2.2 Análisis elemental**

El análisis se realizó en un analizador elemental Perkin-Elmer CHN/SO Series II 2400, con un intervalo de precisión instrumental de  $\pm 0.5\%$ .

### **3.2 Extracción en batch**

Para evaluar el poder complejante de los tres agentes extractantes, se llevó a cabo unas series de extracciones en batch (en discontinuo) como a continuación se explica:

En tres vasos de precipitados de 25 mL se adicionaron 10 mL de una solución de plata 10 ppm (partes por millón) a pH 4. Después se le adicionaron 5 mL de disoluciones clorofórmicas 0.1 M de cada uno de los agentes extractantes en sistemas separados (DPC, PenDTF y DTPA). Los sistemas fueron agitados a 500 rpm en una placa de agitación (Fisher Scientific, Isotemp) durante 20 minutos. Después de la agitación, se dejaron en reposo 3 minutos y se tomaron 4 mL de alícuota de la fase acuosa de cada uno de los sistemas para su posterior análisis por espectrometría de absorción atómica por flama en un equipo SpectraAA 880, Varian. Dicho experimento se hizo por triplicado para los tres agentes extractantes.

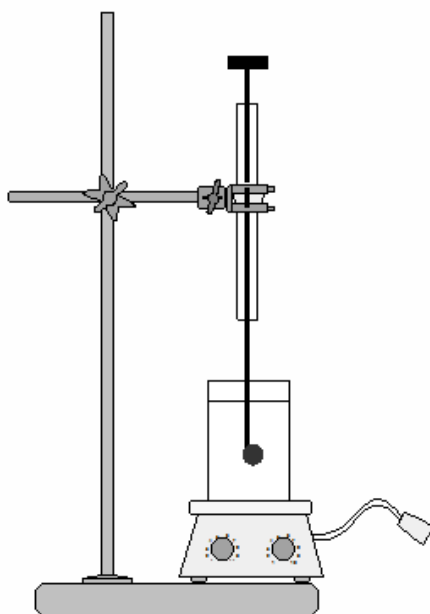
### **3.3 Microextracción mediante gota suspendida**

El proceso de microextracción por gota suspendida se llevó a cabo de la siguiente manera:

A 5 mL de una solución acuosa de 10 ppb (partes por billón,  $\mu\text{g/L}$ ) de plata a diferentes valores de pH (1, 4 o 7), se le insertó una microjeringa de 50  $\mu\text{L}$  (Hamilton) que contenía al agente extractante (DPC, PenDTF, DTPA) disuelto en un disolvente de constante dieléctrica conocida (ver tabla 3.3a y 3.3b). Se hizo suspender una gota de 5  $\mu\text{L}$  de la disolución del agente extractante sobre la solución acuosa por 15 minutos con agitación a 500 rpm (IKA, Colorsquid No. 1) (figura 3.7). El tiempo de contacto se estableció en base a

pruebas preliminares donde se varió el tiempo de extracción desde 5 hasta 30 minutos, obteniendo desde los 15 minutos un porcentaje de extracción constante. El pH de las disoluciones acuosas fue medido con un potenciómetro e impuesto con  $\text{HNO}_3$  o con  $\text{NaOH}$ .

Luego de 15 minutos de iniciado el experimento, se tomaron muestras de la disolución acuosa para el análisis de plata por espectrofotometría de absorción atómica por horno de grafito con un equipo SpectraAA 880 (Varian) bajo las siguientes condiciones: Secado  $89^\circ\text{C}$ , 10 seg., (rampa)  $3 \text{ Lmin}^{-1}$  de flujo de Argón; Calcinado  $500^\circ\text{C}$ , 17 seg.,  $3 \text{ Lmin}^{-1}$  de flujo de Argón; Atomización  $2000^\circ\text{C}$ , 3 seg., (sin flujo); Limpieza  $2300^\circ\text{C}$ , 2 seg.,  $3 \text{ Lmin}^{-1}$  de flujo de Argón.

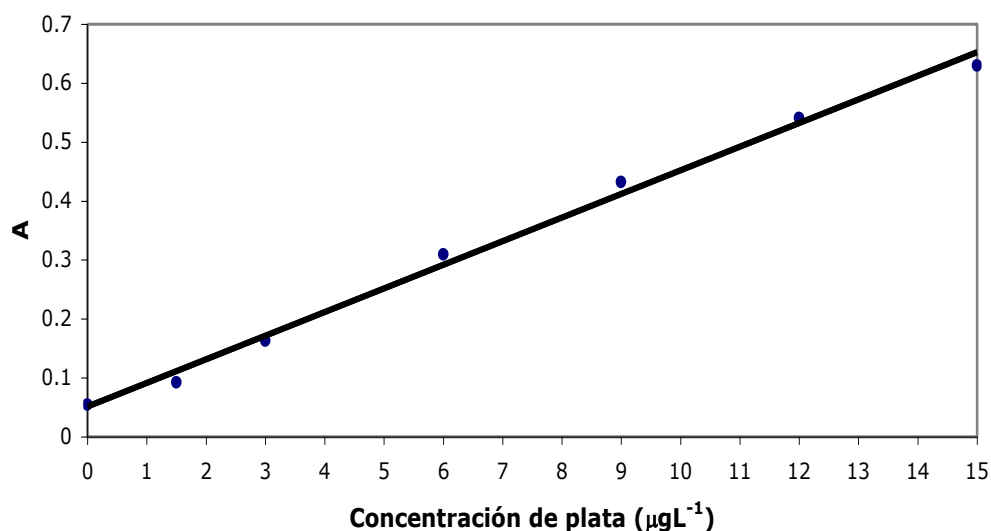


**Fig. 3.7.** Esquema representativo de la microextracción por gota suspendida.

### **3.3.1 Parámetros analíticos de la curva de calibrado para espectrometría de absorción atómica por horno de grafito (GF-AAS)**

Debido al intervalo de concentraciones de Ag utilizados para la microextracción, la cuantificación de plata de las soluciones acuosas se realizó mediante espectrometría de absorción atómica por horno de grafito a una longitud de onda de  $328.1 \text{ nm}$ . Para ello se realizó una curva de calibrado utilizando una solución estándar de  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  (Aldrich), en un intervalo de concentraciones entre 0 y  $15 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ , las absorbancias fueron medidas por

triplicado. La línea de calibrado muestra una dependencia lineal entre la concentración y la absorbancia de los estándares de plata (figura 3.8). Los parámetros de regresión de la línea de calibrado se muestran en la tabla 3.1.



**Fig. 3.8.** Línea de calibrado correspondiente a los valores de absorbancias de los estándares de plata (A) con respecto a su concentración ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )

**Tabla 3.1.** Parámetros de regresión de la línea de calibrado, concentración de Ag(I) ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ) vs A

Parámetro	Valor
Raíz cuadrada de la varianza residual, $s_e$	0.019
Número de estándares, n	7
Coefficiente de correlación, $r^2$	0.994
Ordenada en el origen, $b \pm ts$	$0.051 \pm 0.028$
Pendiente, $m \pm ts$	$0.040 \pm 0.003$
Intervalo lineal ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	0-15
Límite de detección ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	1.405
Límite de cuantificación ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	4.683

### 3.4 Estrategia de optimización

La optimización de la técnica de microextracción mediante gota suspendida se realizó mediante una superficie de respuesta empleando un diseño Box-Behnken para tres factores. Las variables involucradas fueron: pH de solución acuosa, concentración de extractante y constante dieléctrica. La función respuesta a optimizar empleada fue el

porcentaje de extracción obtenido. Todos los experimentos fueron llevados a cabo en orden aleatorio bajo la siguiente matriz de diseño, y los datos experimentales fueron procesados con el auxilio del programa estadístico MINITAB Release 13.1. (tabla 3.2) (Ferreira, 2007):

**Tabla 3.2.** Niveles de los valores codificados para el diseño de Box-Behnken de un sistema de tres variables para la técnica de microextracción de plata por gota suspendida

Experimento	[Extractante]	$\varepsilon$	pH
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0

Los niveles reales de los factores codificados del BBD para cada uno de los procesos de microextracción se muestran en la tabla 3.3a y 3.3b.

**Tabla 3.3a.** Niveles reales de los valores codificados del BBD para la SDME utilizando al DTPA y PenDTF como agentes extractantes.

Factor	Valor codificado		
	-1	0	1
[DTPA] ó [PenDFT] (M)	0.5	0.1	0.05
pH	1	4	7
$\varepsilon$	1.80	2.57	4.81
	Queroseno	Tolueno	Cloroformo

**Tabla 3.3b.** Niveles reales de los valores codificados del BBD para la SDME utilizando a la DPC como agente extractante.

Factor	Valor codificado		
	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
[DPC] (M)	0.5	0.1	0.05
pH	1	4	7
$\varepsilon$	2.57	4.81	10.34
	Tolueno	Cloroformo	Alcohol octílico

Finalmente, después del proceso de optimización se realizaron los experimentos confirmatorios bajo las condiciones óptimas de microextracción para los tres sistemas, comparándolos con los porcentajes de extracción dados por el diseño de experimentos de Box-Behnken.

### 3.5 Referencias

- Bromberg, L.; Lewin, I.; Gottlieb, H.; Warshawsky, A., *Inorg. Chim. Acta*, 197 (1992) 95-99.
- Ferreira, S.L.C.; Bruns, R.E.; Ferreira, H.S.; Matos, G.D.; David, J.M.; Brandao, G.C.; Silva, E.G.P.; Portugal, L.A.; Reis, P.S.; Souza, A.S.; Santos, W.N.L., *Anal. Chim. Acta*, 597 (2007) 179-186.
- Friese, B., *Liebigs Ann. Chem.*, (1977), 2110-2112.
- Hung, B.F.; Sheng, Q.F.; Li, Z.M., *Phosphorus Sulfur.*, (1987) 372.
- Paiva, A.P., *Separation science and technology*, 28, 4 (1993) 947-1008.
- Pérez G., F.; Alvarado R., J.G.; Galán V., C.A.; Páez, H., M.E.; Andrade L., N., Synthesis, characterization and crystal structure of n-alkyldiorganodithiophosphates  $RS_2P(OC_6H_4)_2$ , (2009). Sometido para su publicación en *Structural Chemistry*.



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Síntesis de difenilcarbazona (DPC)

La síntesis de la DPC (difenilcarbazona) se realizó conforme al procedimiento mencionado en el apartado 3.1.

La obtención del compuesto **1** (fenilhidrazoformiato de fenilo,  $C_{13}H_{12}N_2O_2$ ) consistió en una reacción de sustitución de la fenilhidrazina por el cloro del cloroformiato de fenilo para dar como resultado al fenilhidrazoformiato de fenilo (figura 4.1).

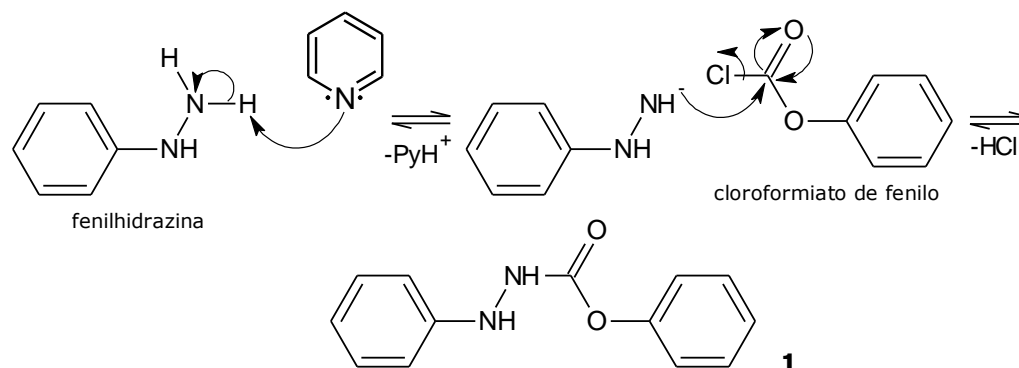
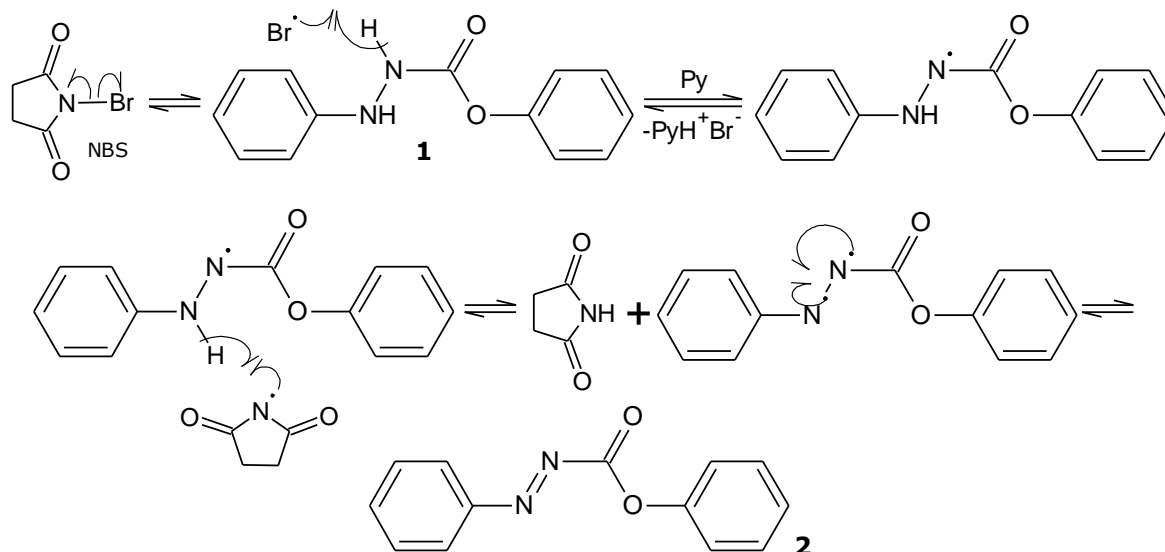


Fig. 4.1. Mecanismo de reacción para la síntesis de fenilhidrazoformiato de fenilo.

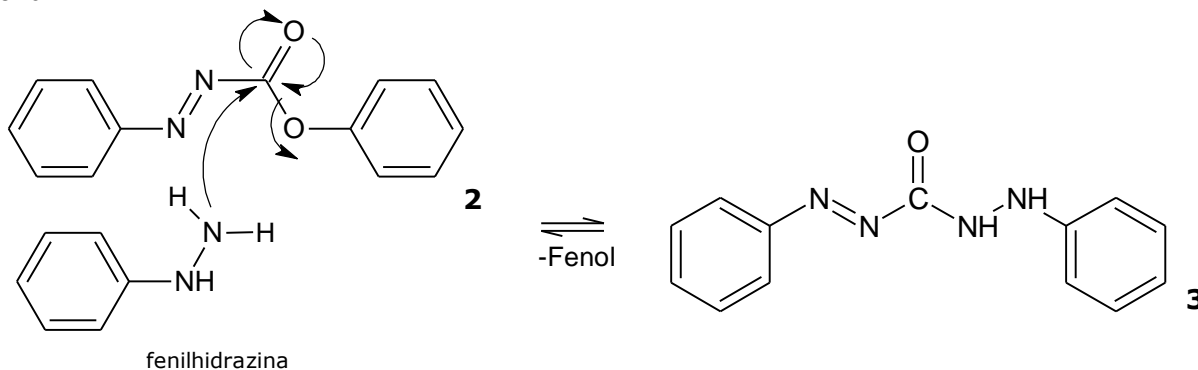


La segunda parte de la síntesis involucró la oxidación del grupo amino del compuesto **1** mediante la adición de NBS (*N*-bromosuccinimida) en un proceso por radicales libres generados a partir de rupturas homolíticas para la obtención del compuesto **2** (figura 4.2) (fenilazoformiato de fenilo,  $C_{13}H_{10}N_2O_2$ ).



**Fig. 4.2.** Mecanismo de reacción para la síntesis de fenilazoformiato de fenilo.

Finalmente el compuesto **2** se hizo reaccionar nuevamente con fenilhidrazina en presencia de ácido acético para dar como resultado al compuesto de interés, **3** (figura 4.3) (difenilcarbazona,  $C_{13}H_{12}ON_4$ ). Para la síntesis de la DPC se obtuvo un rendimiento del 70%.



**Fig. 4.3.** Mecanismo de reacción para la síntesis de difenilcarbazona.

## 4.1.1 Caracterización estructural

### 4.1.1.1 Espectroscopía de IR y Raman

El espectro de IR (anexos II), muestra las bandas vibracionales características para los grupos funcionales presentes en el compuesto **1** (espectro 1), compuesto **2** (espectro 3) y DPC (espectro 5). Las frecuencias de vibración del fragmento molecular al que pertenecen se presentan a continuación en la tabla 4.1 (Wang, 1999; Friese, 1977).

**Tabla 4.1.** Frecuencias de vibración en IR características para los fragmentos moleculares involucrados en la síntesis de la DPC.

Enlace	Frecuencia $\text{cm}^{-1}$		
	Comp. 1	Comp. 2	DPC
C=O	1727	1769	1707
C—H	3077	3065	3054
N—H	3446-3323	---	3374-3276
C=C	1455-1430	1453	1452
N=N	---	1493	1499

De la tabla anterior se observa que no existe una variación importante entre las frecuencias reportadas por Friese y las obtenidas a partir de los espectros de IR para la banda característica del grupo carbonilo.

Por medio de la espectroscopía Raman pudo corroborarse la presencia del enlace C=O en  $1709 \text{ cm}^{-1}$  para **1** (espectro 2),  $1768 \text{ cm}^{-1}$  para **2** (espectro 4) y en  $1706 \text{ cm}^{-1}$  para **DPC** (espectro 6). También se observan las bandas vibracionales asimétricas del enlace N-H para **1** y **DPC** en  $3320 \text{ cm}^{-1}$ . Finalmente en  $3059 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3069 \text{ cm}^{-1}$  y  $3062 \text{ cm}^{-1}$  se encuentran las señales C-H dentro del plano del anillo aromático para **1**, **2** y **DPC** respectivamente.

#### 4.1.1.2 Análisis elemental

Los porcentajes esperados para el compuesto **1**, con fórmula  $C_{13}H_{12}N_2O_2$  y peso molecular de  $228.25 \text{ g mol}^{-1}$ , son %C=68.41, %H=5.30 y %N=12.27. Los porcentajes obtenidos por análisis elemental de C, H y N son %C=68.36, %H=5.28 y %N=11.80.

Los porcentajes esperados para el compuesto **2**, con fórmula  $C_{13}H_{10}N_2O_2$  y peso molecular de  $226.23 \text{ g mol}^{-1}$ , son %C=69.02, %H=4.46 y %N=12.38. Los porcentajes obtenidos por análisis elemental de C, H y N son %C=68.10, %H=4.31 y %N=12.49.

Los porcentajes esperados para el compuesto **3**, con fórmula  $C_{13}H_{10}N_2O_2$  y peso molecular de  $240.26 \text{ g mol}^{-1}$ , son %C=64.99, %H=5.03 y %N=23.32. Los porcentajes obtenidos por análisis elemental de C, H y N son %C=64.87, %H=5.09 y %N=22.73.

A partir de los resultados obtenidos por IR, Raman y AE, pudo corroborarse que el producto **3** obtenido corresponde a la difenilcarbazona. De esta forma, el compuesto así sintetizado se empleó en los experimentos de extracción y microextracción.

#### 4.2 Extracción en batch

Los resultados obtenidos para evaluar el poder complejante de los agentes extractantes en una extracción en batch se muestran en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Porcentajes de extracción en batch, a pH=4, [Extractante]=0.1M y  $[Ag^+]=10 \text{ ppm}$  para n=3.

	% de Extracción	
	$\bar{x}$	CV
DPC	98.05	0.071
PenDTF	96.63	0.078
DTPA	98.46	0.026

De la tabla anterior podemos deducir que en el proceso de extracción de plata en batch, los dos alquilditiofosfatos presentan los mayores porcentajes de extracción, siendo similares bajo las condiciones establecidas.

### 4.3 Microextracción mediante gota suspendida

El proceso de SDME se llevó a cabo con base en un diseño de experimentos de Box-Behnken. A continuación se muestran las diferentes matrices utilizadas para la extracción de plata con los tres extractantes utilizados (DPC, DTPA, PenDTF), así como sus respectivos porcentajes de extracción para cada experimento.

#### 4.3.1 SDME usando a la DPC como agente extractante

La matriz de diseño no codificada para el BBD de un sistema de tres variables utilizada en el proceso de extracción, así como sus respectivos porcentajes de extracción se muestran en la tabla 4.3:

**Tabla 4.3.** Niveles de los valores no codificados del BBD y su %E utilizando DPC como extractante en la SDME.

<b>Experimento</b>	<b>[DPC]</b>	<b><math>\varepsilon</math></b>	<b>pH</b>	<b>% E</b>
1	0.05	2.57	4	69.43
2	0.50	2.57	4	76.13
3	0.05	10.34	4	52.67
4	0.50	10.34	4	67.23
5	0.05	4.81	1	38.69
6	0.50	4.81	1	40.26
7	0.05	4.81	7	45.85
8	0.10	4.81	7	64.84
9	0.10	2.57	1	34.28
10	0.10	10.34	1	39.77
11	0.10	2.57	7	54.01
12	0.10	10.34	7	59.57
13	0.10	4.81	4	62.83
14	0.10	4.81	4	62.39
15	0.10	4.81	4	62.32

De acuerdo a los resultados obtenidos, podemos observar que el experimento 2 es el que reporta un mayor porcentaje de extracción con un valor del 76.13% a la mayor concentración de DPC, la menor constante dieléctrica y a pH 4.

Los replicados del punto central (experimentos 13-15), permitieron evaluar la dispersión de las medidas, obteniendo una buena repetibilidad (%DSR=0.439). Conforme al análisis realizado, la ecuación 4.1 representa la relación entre el [DPC],  $\epsilon$  y pH con el %Extracción. Es importante señalar que dicha ecuación generada a partir del programa MINITAB Release 13.1, presenta un buen ajuste con un coeficiente de correlación cuadrático de 0.874.

$$\begin{aligned} \% \text{ Extracción} = & 19.57 + 73.59[\text{DPC}] + 0.14\epsilon + 15.36\text{pH} - 125.70[\text{DPC}]^2 - 0.03\epsilon^2 - & \text{Ec. 4.1} \\ & 1.67\text{pH}^2 + 1.68 [\text{DPC}] \epsilon - 9.05 [\text{DPC}]\text{pH} + 0.02 \epsilon \text{ Ph} \end{aligned}$$

A partir de la ecuación 4.1, es posible deducir que el parámetro que mayor influencia presenta en la extracción es la concentración de DPC, debido a que es el responsable de formar el complejo con plata. El segundo factor significativo es el pH y la constante dieléctrica también resulta significativa, aunque en menor medida que las variables anteriores. En lo que respecta a los términos cuadráticos, el que mayor influencia reporta es la concentración de DPC. Finalmente entre los términos cruzados el más importante resultó ser ([DPC]) (pH).

#### **4.3.2 SDME usando al DTPA como agente extractante**

En la tabla 4.4 se presenta la matriz de diseño no codificada para el BBD de un sistema de tres variables utilizando al DTPA como agente extractante, del mismo modo se presentan los respectivos porcentajes de extracción para cada experimento:

**Tabla 4.4.** Niveles de los valores no codificados del BBD y su %E utilizando DTPA como extractante en la SDME.

<b>Experimento</b>	<b>[DTPA]</b>	<b><math>\varepsilon</math></b>	<b>pH</b>	<b>% E</b>
1	0.05	1.80	4	45.40
2	0.50	1.80	4	23.97
3	0.05	4.81	4	58.45
4	0.50	4.81	4	53.91
5	0.05	2.57	1	59.11
6	0.50	2.57	1	69.79
7	0.05	2.57	7	62.67
8	0.10	2.57	7	54.02
9	0.10	1.80	1	67.55
10	0.10	4.81	1	57.31
11	0.10	1.80	7	57.93
12	0.10	4.81	7	69.70
13	0.10	2.57	4	62.30
14	0.10	2.57	4	62.45
15	0.10	2.57	4	62.45

El experimento 6 reporta el mayor porcentaje de extracción con un valor del 69.79%, este porcentaje se logra a una concentración de DTPA de 0.5M, una constante dieléctrica de 2.57 y un pH igual a 1.

De igual manera, los replicados del punto central (experimentos 13-15), permitieron evaluar la dispersión de las medidas, obteniendo una buena repetibilidad (%DSR=0.145). Conforme al análisis realizado, la ecuación 4.2 representa la relación entre el [DTPA],  $\varepsilon$  y pH con el %Extracción. Es importante señalar que la ecuación presenta un buen ajuste con un coeficiente de correlación cuadrático de 0.915.

$$\begin{aligned} \% \text{ Extracción} = & 42.57 + 203.90[\text{DTPA}] + 7.27\varepsilon - 4.48\text{pH} - 368.97[\text{DTPA}]^2 - 1.88\varepsilon^2 + & \text{Ec. 4.2} \\ & 0.31\text{pH}^2 + 19.11[\text{DTPA}] \varepsilon - 24.37 [\text{DTPA}]\text{pH} + 1.32 \varepsilon \text{ pH} \end{aligned}$$

De acuerdo a la ecuación 4.2 podemos observar que la concentración de DTPA es el factor que más influye en el porcentaje de extracción, el segundo factor significativo es la

constante dieléctrica y el pH es el menos significativo. En lo que respecta a los términos cuadráticos, el que mayor influencia reporta es la concentración de DTPA. Finalmente entre los términos cruzados el más importante resultó ser ([DTPA])(pH).

### 4.3.3 SDME usando al PenDTF como agente extractante

La matriz de diseño no codificada para el BBD de un sistema de tres variables utilizando PenDTF como extractante se muestra en la tabla 4.5 con sus respectivos porcentajes de extracción:

**Tabla 4.5.** Niveles de los valores no codificados del BBD y su %E utilizando PenDTF como extractante en la SDME.

<b>Experimento</b>	<b>[PenDTF]</b>	<b><math>\epsilon</math></b>	<b>pH</b>	<b>% E</b>
1	0.05	1.80	4	81.80
2	0.50	1.80	4	63.13
3	0.05	4.81	4	69.96
4	0.50	4.81	4	87.39
5	0.05	2.57	1	7.07
6	0.50	2.57	1	62.05
7	0.05	2.57	7	20.28
8	0.10	2.57	7	18.35
9	0.10	1.80	1	21.45
10	0.10	4.81	1	20.47
11	0.10	1.80	7	15.80
12	0.10	4.81	7	16.88
13	0.10	2.57	4	85.40
14	0.10	2.57	4	89.28
15	0.10	2.57	4	89.02

Los replicados del punto central (experimentos 13-15), permitieron evaluar la dispersión de las medidas, obteniendo una buena repetibilidad (%DSR=2.470), de igual manera, las réplicas son las que reportan mayor porcentaje de extracción (89.28%) bajo una concentración de PenDTF de 0.1M, una constante dieléctrica de 2.57 y un pH de 4. Conforme al análisis realizado, la ecuación 4.3 representa la relación entre el [PenDTF],  $\epsilon$  y

pH con el %Extracción. Es importante señalar que dicha ecuación presenta un buen ajuste con un coeficiente de correlación cuadrático de 0.997.

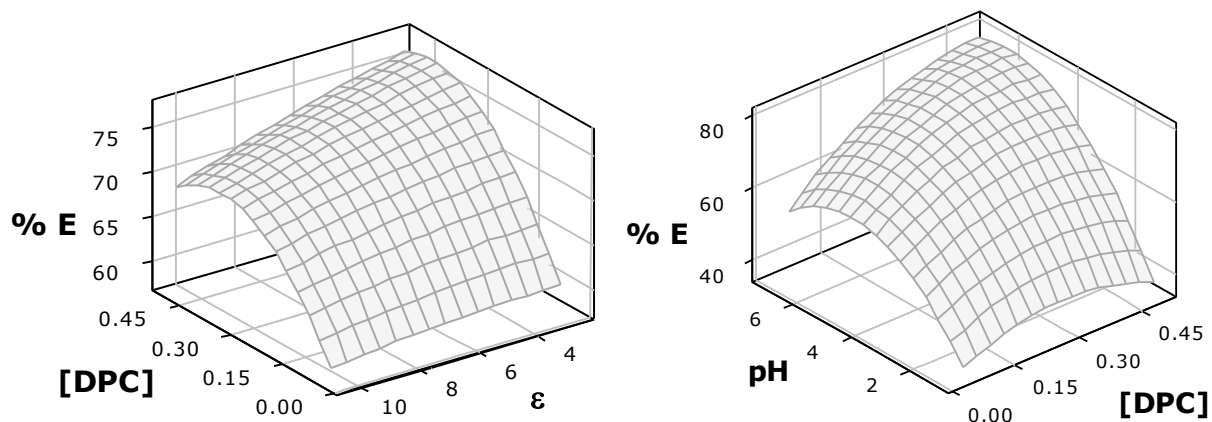
$$\begin{aligned} \% \text{ Extracción} = & -67.25 + 352.84[\text{PenDTF}] + 3.75\varepsilon + 63.09\text{pH} - 446.14[\text{PenDTF}]^2 - & \text{Ec. 4.3} \\ & 1.11\varepsilon^2 - 7.40\text{pH}^2 + 23.41[\text{PenDTF}] \varepsilon - 46.88 [\text{PenDTF}]\text{pH} + 0.05 \varepsilon \text{pH} \end{aligned}$$

Para el caso de la microextracción con PenDTF, de la ecuación 4.3 es posible deducir que el parámetro que presenta mayor influencia es la concentración de PenDTF, el segundo factor significativo es el pH y en menor medida se encuentra la constante dieléctrica. Observando los términos cuadrados se deduce que la mayor influencia la reporta la concentración de PenDTF. Respecto a la combinación de los factores, se observa que el producto entre el pH y la concentración del PenDTF es el que mayor influencia tiene, y que el producto entre la constante dieléctrica y el pH es el que influye en menor proporción.

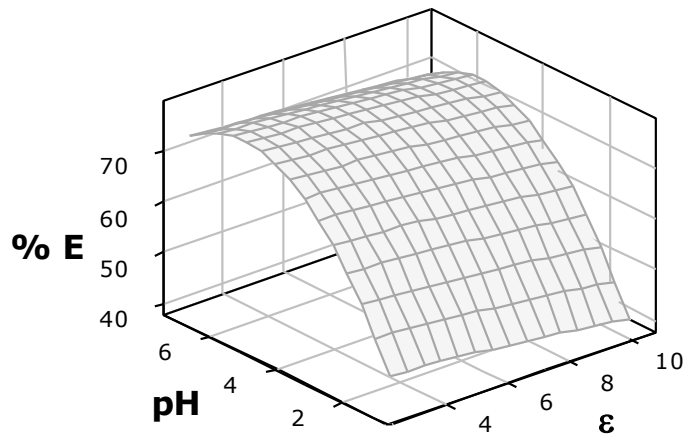
## 4.4 Optimización de los parámetros en el proceso de SDME

### 4.1.1 Optimización con DPC

Al analizar la ecuación 4.1 en busca de puntos críticos, es posible encontrar que la función presenta un máximo para  $[\text{DPC}]=0.49$ ,  $\text{pH}=5.97$  y  $\varepsilon=2.57$  (figura 4.4). Estas coordenadas se consideran la condición óptima de extracción, misma que reporta un %Extracción = 82.65.



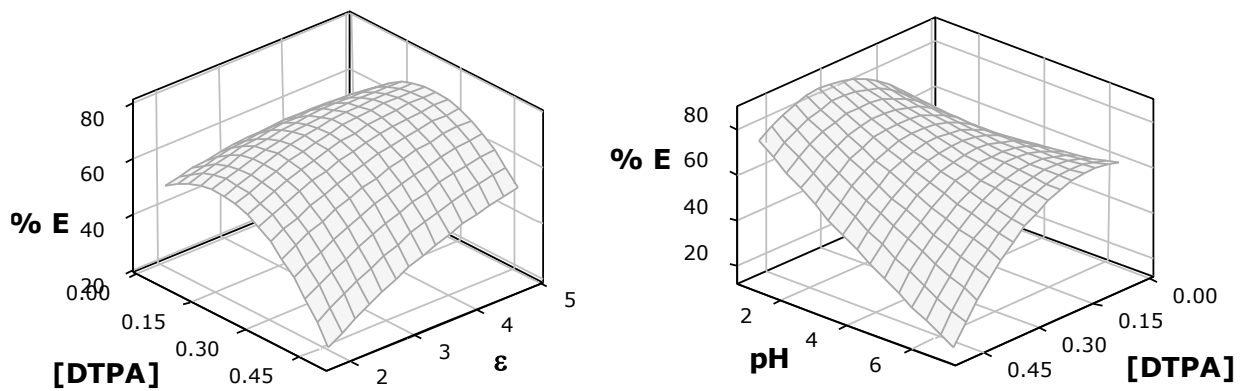


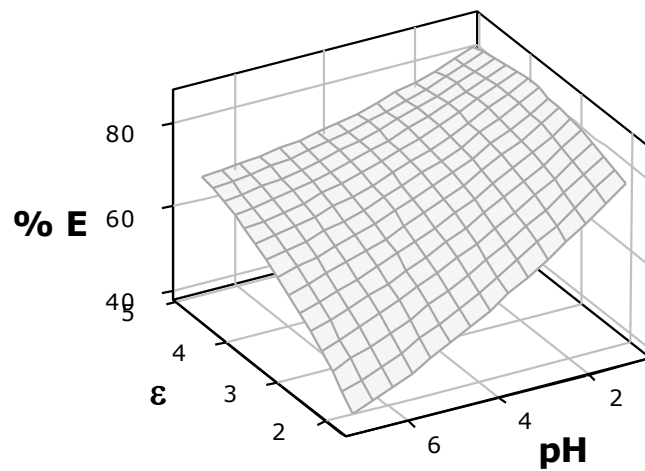


**Fig. 4.4.** Superficies de respuesta obtenidas a partir del diseño Box-Behnken para la optimización del %Extracción de plata.  $\text{pH}=4$ ,  $\varepsilon=4.81$  y  $[\text{DPC}]=0.10$  respectivamente, utilizando DPC como agente extractante.

#### 4.4.2 Optimización con DTPA

Para el caso de optimización con DTPA, al analizar la ecuación 4.2 encontramos que la función presenta un máximo para  $[\text{DTPA}]=0.35$ ,  $\text{pH}=1.00$  y  $\varepsilon=4.05$  (figura 4.5). Estas coordenadas se consideran la condición óptima de extracción, reportando un %Extracción = 87.03.

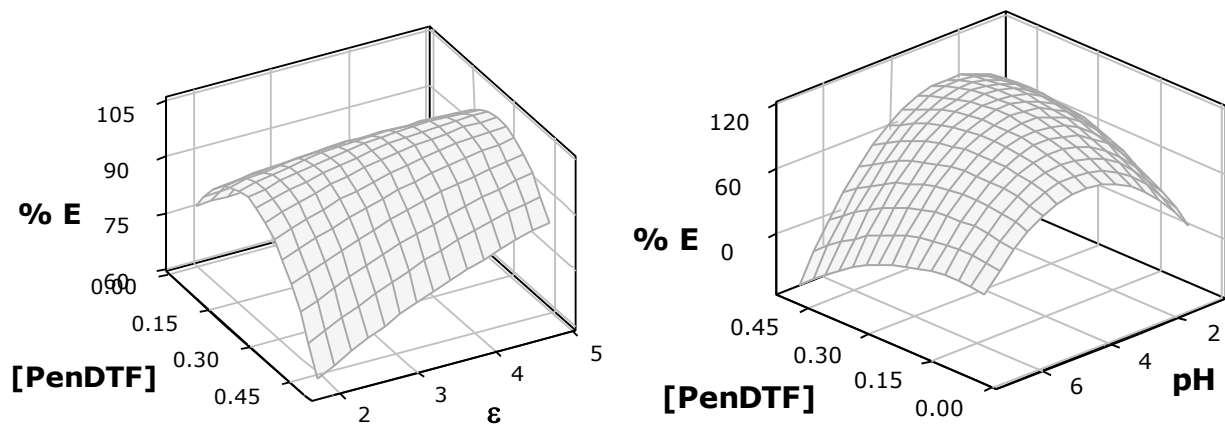


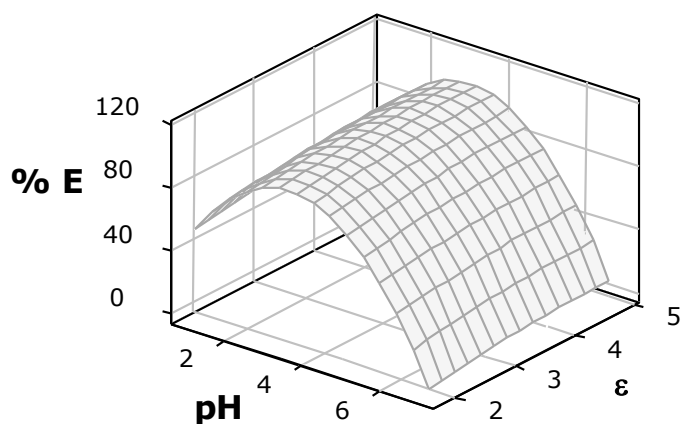


**Fig. 4.5.** Superficies de respuesta obtenidas a partir del diseño Box-Behnken para la optimización del %Extracción de plata.  $\text{pH}=4$ ,  $\epsilon=2.57$  y  $[\text{DTPA}]=0.10$  respectivamente, utilizando DTPA como agente extractante.

#### 4.4.3 Optimización con PenDTF

De acuerdo con la ecuación 4.3, encontramos que la función presenta un máximo para  $[\text{PenDTF}]=0.35$ ,  $\text{pH}=3.18$  y  $\epsilon=4.81$  (figura 4.6). Estas coordenadas se consideran la condición óptima de extracción, las cuales reportan un %Extracción = 107.91.





**Fig. 4.6.** Superficies de respuesta obtenidas a partir del diseño Box-Behnken para la optimización del %Extracción de plata.  $\text{pH}=4$ ,  $\epsilon=2.57$  y  $[\text{PenDTF}]=0.10$  respectivamente, utilizando PenDTF como agente extractante.

El proceso optimización demuestra que de entre los tres sistemas de microextracción, aquel que involucra al PenDTF como agente extractante muestra un mayor porcentaje de extracción con un valor de 107.91% bajo las condiciones óptimas, sin embargo, este resultado se debe a que el diseño de experimentos no tiene la capacidad de delimitar los valores frontera (0-100%). La optimización con DTPA muestra un porcentaje de extracción estimado del 87.03% y finalmente la optimización que involucró a la DPC como extractante arrojó un porcentaje de extracción del 82.65%.

Del mismo modo se puede observar que las concentraciones óptimas para el proceso de la microextracción por gota suspendida para los tres sistemas se encuentran a valores por encima de 0.3M, debido al hecho de que al verse desfavorecida la extracción por el pequeño volumen de fase orgánica empleada, se requiere aumentar la cantidad de extractante para lograr buenos porcentajes de extracción.

El efecto que el pH tiene en la extracción de Ag difiere para cada extractante. Así, en el caso de la DPC la extracción se favorece a valores de pH tales que no exista la protonación en los átomos de oxígeno y nitrógeno de la molécula, mismos que son responsables de la extracción de plata. Por su parte, los átomos de azufre del PenDTF a pH's ácidos pudieran quedar protonados, y así impedir la coordinación de la molécula con plata. Como caso contrario, la extracción con DTPA se favorece a pH's ácidos debido a una

posible distribución de este compuesto a valores más básicos, lo cual redundaría en una pobre extracción de plata debido a la pérdida de agente extractante en la fase orgánica.

Al momento de evaluar las constantes dieléctricas en el proceso de optimización, se observa que para el caso de la DPC, el porcentaje de extracción se maximiza utilizando tolueno como disolvente. Cabe resaltar que debido a la estructura química del tolueno, este puede ejercer un efecto sinérgico con el extractante favoreciendo la extracción de plata. Por otro lado, observamos que al utilizar cloroformo como disolvente del PenDFT se obtiene el mayor porcentaje de extracción, y en presencia de DTPA se utiliza una mezcla de tolueno y cloroformo para obtener una constante dieléctrica de 4.05 (Kolling, 1987). Es importante señalar, que para el caso de los extractantes PenDTF y DTPA en sistemas de microextracción no existe un efecto sinérgico por parte del tolueno, ya que las condiciones óptimas de extracción se rigen bajo una constante dieléctrica superior a 4.

#### 4.5 Experimentos confirmatorios

La tabla 4.6 muestra la comparación de los valores de extracción entre los obtenidos a partir del diseño de Box-Behnken y los obtenidos experimentalmente bajo sus respectivas condiciones óptimas.

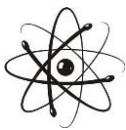
**Tabla 4.6.** Comparación de los porcentajes de extracción entre los calculados mediante el BBD y los experimentales bajo sus condiciones óptimas de extracción,  $n=3$ ,  $t_{crítica}=4.3$ , nivel de confianza del 0.95.

	% E teórico	% E experimental	CV	$t_{calculada}$
DPC	82.65	81.76	0.511	3.70
DTPA	87.03	86.89	0.067	4.24
PenDTF	107.91	98.49	0.217	76.35

La prueba  $t$  realizada consistió en la comparación de la media con un valor verdadero (%E teórico).

Con respecto a los datos obtenidos en la tabla anterior, se observa que para el proceso de microextracción con DPC y DTPA no existe diferencia significativa entre el resultado experimental y el valor calculado. Sin embargo, se observa una discrepancia en el

proceso de microextracción con PenDTF si se compara contra el valor teórico. El mismo resultado se obtiene al realizar la prueba contra un valor del 100% ( $t_{\text{calculada}}=12.22$ ), lo cual puede ser el resultado de los límites de detección de la curva de calibrado.



## CAPÍTULO IV

---

# CONCLUSIONES

- Se logró implementar el proceso de microextracción por gota suspendida para la extracción de plata de soluciones acuosas, demostrando ser eficiente para la recuperación de plata de soluciones con concentraciones muy bajas (10 ppb).
- El método de optimización multivariante Box-Behnken ha probado ser útil para establecer las condiciones óptimas con un reducido número de experimentos.
- Las replicas de la matriz de diseño para el proceso de microextracción de plata para los tres agentes extractantes presentan una buena repetibilidad.
- De acuerdo con el estudio realizado, para la microextracción de plata y después de evaluar diferentes condiciones para dicho proceso, se concluye que las condiciones óptimas para la extracción utilizando DPC son las siguientes:

$$[\text{DPC}] = 0.49 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 5.97$$

$$\varepsilon = 2.57$$

Bajo estas condiciones se obtiene un porcentaje de extracción de 81.76%.

Las condiciones óptimas empleando DTPA en la SDME son:

[DTPA] = 0.35 M                      pH = 1.00                       $\epsilon = 4.05$

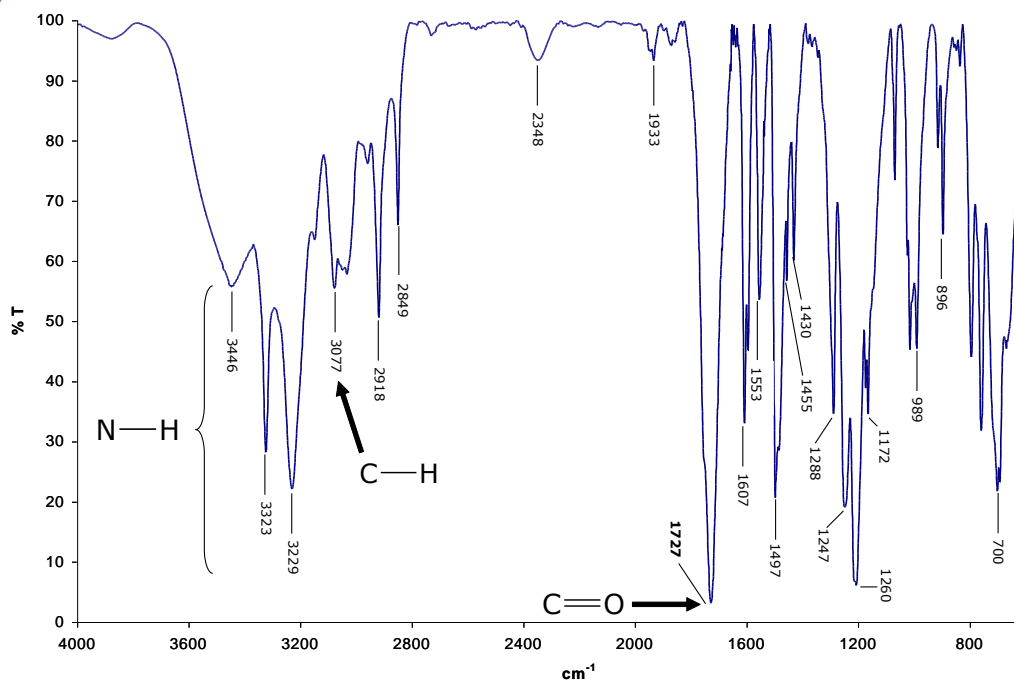
El porcentaje de extracción generado a partir de las condiciones antes mencionadas es de 86.89%.

Finalmente, al utilizar PenDTF como extractante, las condiciones ideales de trabajo son:

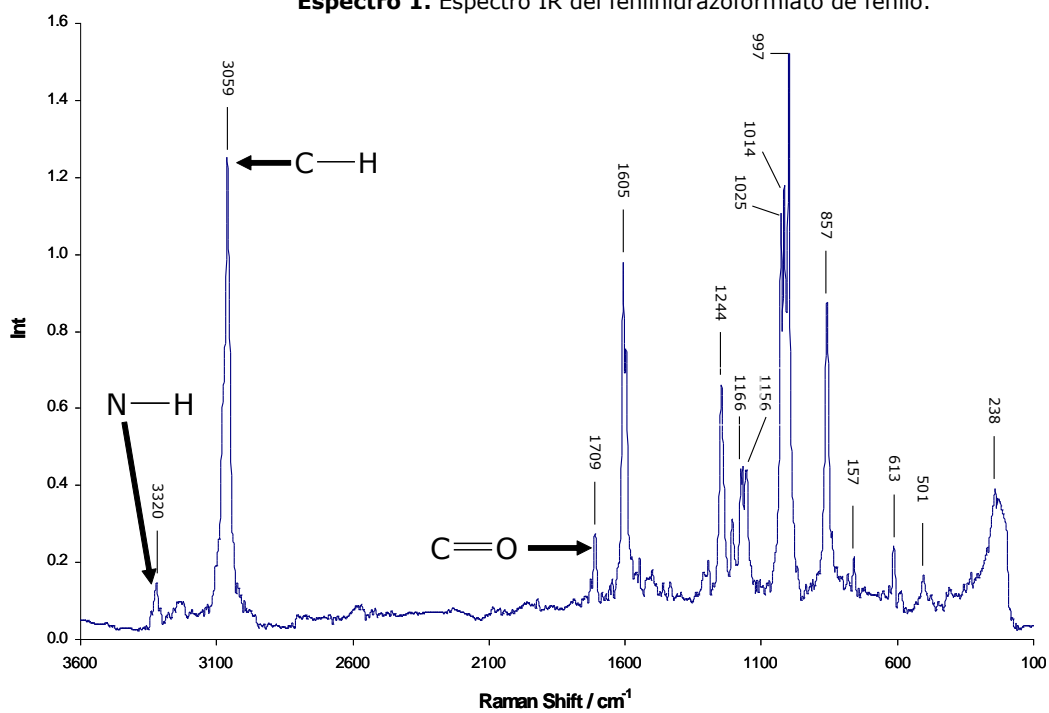
[PenDTF] = 0.35 M                      pH = 3.18                       $\epsilon = 4.81$

El porcentaje de extracción bajo estas condiciones se obtiene un rendimiento del 98.49%.

- El parámetro que mayor influencia presenta en la microextracción para los tres sistemas es la concentración del extractante, debido a su interacción directa con el analito para la verificación del proceso.
- De acuerdo con Paiva, se corrobora que el proceso de microextracción mediante la interacción de plata con átomos de oxígeno y nitrógeno es menos efectivo que con átomos de azufre, a pesar de que la SDME con DCP se encuentre favorecida por el efecto sinérgico del disolvente.

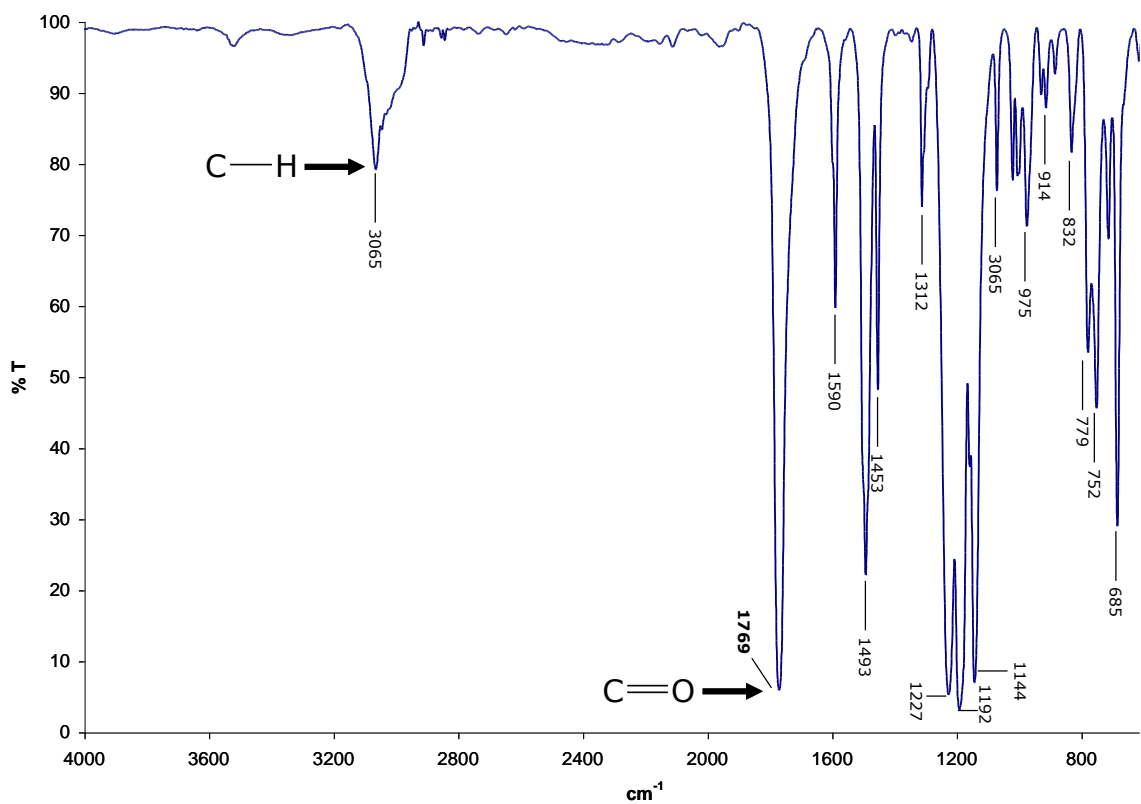


**Espectro 1.** Espectro IR del fenilhidrazoformiato de fenilo.

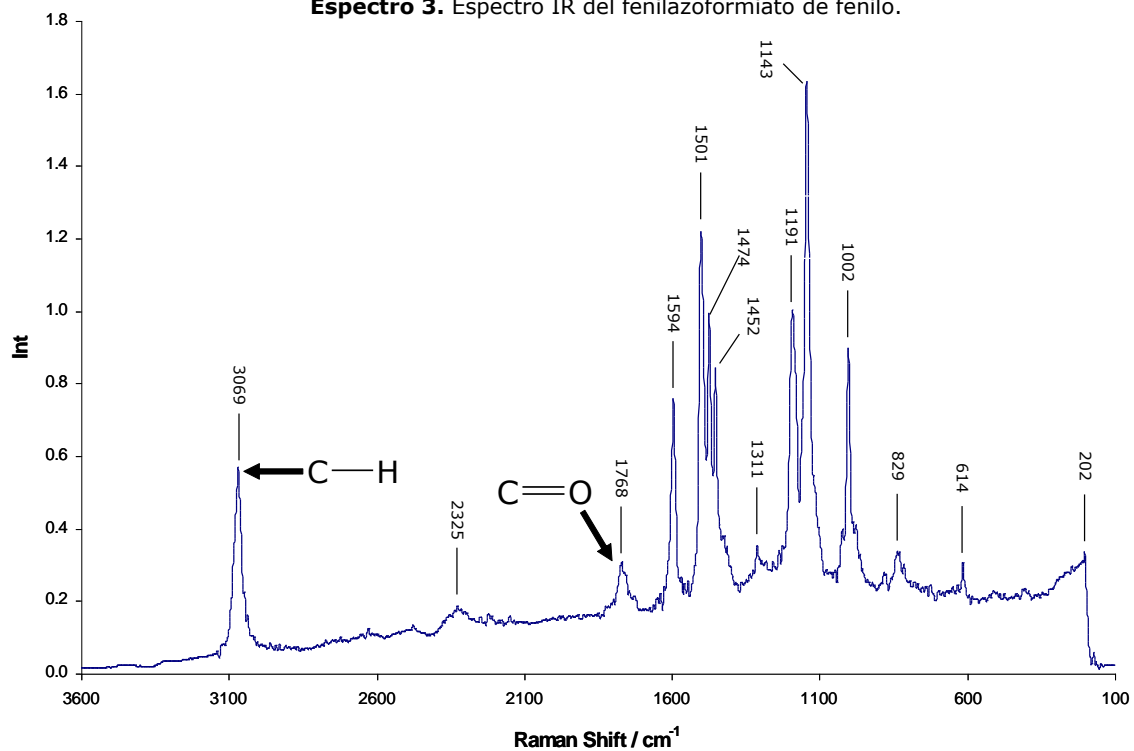


**Espectro 2.** Espectro Raman del fenilhidrazoformiato de fenilo.

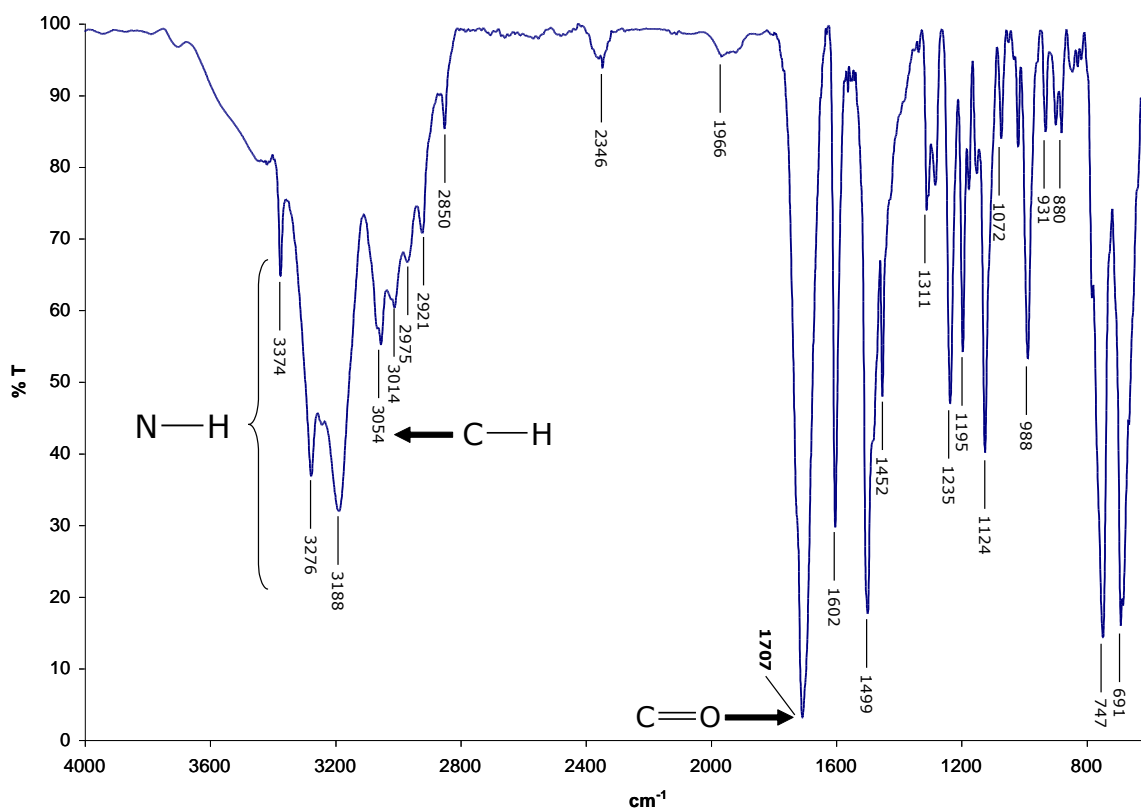




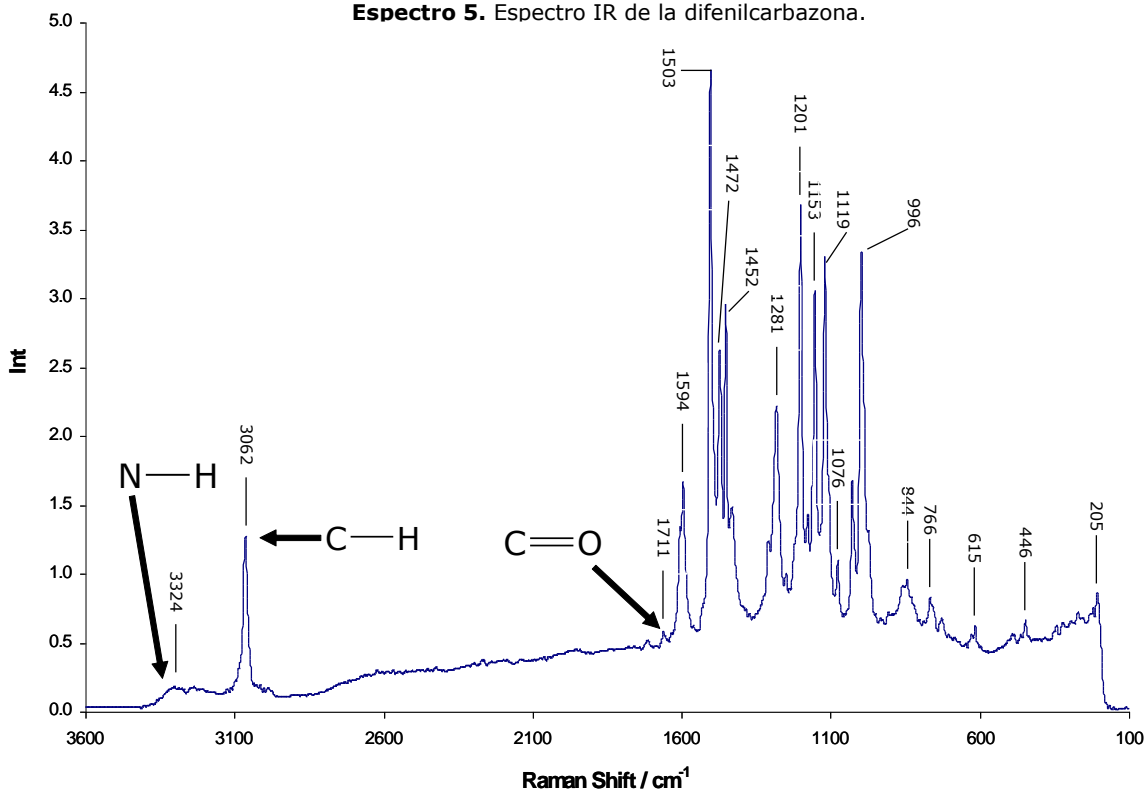
**Espectro 3.** Espectro IR del fenilazoformiato de fenilo.



**Espectro 4.** Espectro Raman del fenilazoformiato de fenilo.



**Espectro 5.** Espectro IR de la difenilcarbazona.



**Espectro 5.** Espectro IR de la difenilcarbazona.