

LAS MICELAS EN QUÍMICA ANALÍTICA. APLICACIONES EN LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

RITA M. ÁVILA - GÓMEZ* - JOSÉ. L. BURGUERA
JEAN-LOUIS SALAGER - CARLOS. L. BRACHO

Resumen

En este trabajo se explican, de manera breve, varios fundamentos teóricos relacionados con las micelas, es decir, qué es un surfactante, en qué consisten y cómo se forman estas estructuras, etc. Además, se muestran algunas aplicaciones que tienen las micelas en la espectroscopia de absorción atómica (AAS).

Éstas se utilizan, en AAS, principalmente para cambiar algunas propiedades físicas de la muestra, e. g. viscosidad, tensión superficial, etc., lo que puede ser empleado para optimizar la eficiencia de nebulización y mejorar la mojabilidad de superficies sólidas, entre otras. Con este trabajo no se pretende realizar una extensa revisión del tema, sino, ilustrar con ejemplos prácticos, la utilidad de estas estructuras en la mencionada área.

Palabras clave: Surfactantes, Micelas, Espectroscopia de Absorción Atómica.

Abstract

In this work are briefly explained some theoretical foundations related to micelles, e. g. what is a surfactant, what are micelles, and how are they formed, etc. Also, are shown some of applications of micelles in atomic absorption spectrometry (AAS), since they are mainly used to change some of the physical properties of the sample, like viscosity, surface tension, etc. Such physical-chemical modifications can be taken advantage in the improvement of various analytical systems performance by increasing the nebulization efficiency, improving the wettability of solid surfaces, among others.

The present paper is not intended to be an extensive revision of the topic, but it is hoped that it will be useful to illustrate the effectiveness of such structures in the aforementioned area.

Keywords: Surfactants; Micelles; Atomic Absorption Spectrometry

Introducción

La determinación de los metales presentes en matrices complejas, e. g. muestras industriales oleosas, biológicas y ambientales, etc., mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS*), es un procedimiento de aplicación común en muchos laboratorios analíticos. Dependiendo de la complejidad de la muestra, sin embargo, puede ser necesario el empleo de métodos de tratamiento con la finalidad de acondicionar ésta, de acuerdo a los requerimientos de la técnica. Por ejemplo, en el caso de las muestras oleosas, la determinación de metales por AAS se realiza, usualmente, después de la calcinación de la muestra y la posterior dilución de las cenizas, en un ácido adecuado.^{1,2} Mientras que en el caso de las muestras ambientales, e. g. rocas, u otras muestras sólidas similares, esta determinación se realiza luego de someter a la muestra a procesos de homogeneización y, también, digestión.³ Dado que estos tratamientos preliminares, además de complejos y de prolongar el tiempo de análisis,⁴ pueden causar la contaminación de las muestras y pérdidas considerables del analito,^{1,3} se han sugerido otras alternativas para el tratamiento de las muestras, como por ejemplo, su introducción directa en algunos sistemas de atomización, como por ejemplo en los atomizadores de llama.⁵ Esta alternativa resulta sencilla, después de la dilución de la muestra en el solvente orgánico adecuado,² que bien pudiera ser una mezcla de solventes o no.⁶ No obstante, además de los inconvenientes ya mencionados, se requiere de la preparación de estándares organometálicos para la calibración, los que además de ser difíciles de obtener y costosos,⁷ deben ser solubles en medios orgánicos. Debido a ello, se ha propuesto el uso de agregados de surfactantes, particularmente emulsiones¹⁰⁻¹⁴ y microemulsiones,¹⁵ como una alternativa para la introducción directa de muestras y estándares en los atomizadores.^{2, 10, 11, 15} De hecho, el análisis de metales presentes en muestras liposolubles, e. g., aceites lubricantes,^{11, 13} combustibles,^{10, 12, 15} entre otras que servirán de ejemplo en este trabajo, ha sido realizado exitosamente empleando emulsiones de fase externa polar.^{10, 11, 13}

*En este artículo se utilizarán los acrónimos en inglés para la identificación de las técnicas analíticas, por ser éstos los de uso común en la bibliografía.

La finalidad del presente trabajo, es mostrar la utilidad de las micelas en la espectroscopía de absorción atómica. Con los propósitos de refrescar algunos conceptos que se encuentran en la literatura y de despertar la curiosidad de los no iniciados en esta área, se enfocará brevemente, algunos fundamentos teóricos relacionados con estas estructuras organizadas, tales como, qué es un surfactante, en qué consiste y cómo se forma una micela, etc. Posteriormente, mediante varias aplicaciones prácticas, se explicará la posibilidad del uso de las micelas en algunos aspectos, muy específicos, relacionados a la AAS.

La utilización de estas estructuras no es particular de la técnica de absorción atómica. Por ejemplo, las micelas han sido utilizadas en espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES),^{16, 17} espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS),^{1, 18} espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES),¹⁹ entre otras técnicas de análisis y todas, se benefician de la formación de micelas, para el precondicionamiento de las muestras.

Finalmente, se espera que, mediante los ejemplos que se citan, esta comunicación sirva para motivar a los analistas a tomar en cuenta a las micelas, en el momento de desarrollar alguna metodología de análisis que sea de su especial interés.

I. Fundamentos Teóricos

Los Surfactantes

Las sustancias *anfifilas*,²⁰ conocidas como surfactantes, son moléculas que poseen una doble afinidad definida, desde el punto de vista fisicoquímico, como una dualidad polar-apolar.

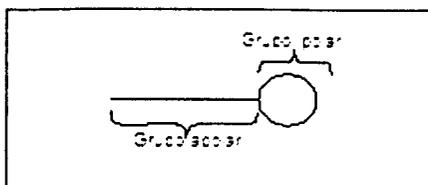


Figura 1. Estructura generalizada de una molécula de surfactante.

Una molécula de surfactante está, entonces, conformada por dos partes: una polar (hidrofílica) y la otra, apolar (lipofílica),²¹ como se puede observar en la figura 1.

La combinación en una misma molécula, de tales características le da a ésta un comportamiento único cuando se encuentra en solución.

Si se coloca en una interfase agua-aire o agua-aceite, ella puede orientarse de manera que el grupo polar esté en el agua, mientras que el grupo apolar se ubica en el aire o en el aceite (ver figura 2).

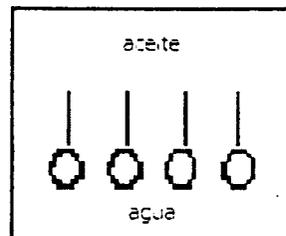


Figura 2. Orientación de una molécula de surfactante en una interfase agua-aceite.

La adsorción de un surfactante a una superficie gas-líquido o a una interfase líquido-líquido, produce una reducción de la tensión superficial o interfacial. Es por eso que a los surfactantes también se les conoce como *agentes tensoactivos*. La tensión superficial, es la responsable de la curvatura de las interfases y de la formación de gotas, entre otros fenómenos interfaciales.²²

Como se mencionó anteriormente, una molécula típica de un surfactante está conformada por dos partes, una larga cadena lineal de hidrocarburos, usualmente entre 8 y 18 átomos de carbono, que corresponde a la porción lipofílica, y un grupo funcional polar, que representa la porción hidrofílica de la molécula.²³ Desde el punto de vista comercial, los surfactantes se pueden clasificar tomando en cuenta este grupo polar y su utilidad industrial. Sin embargo, un mismo surfactante puede tener distintas aplicaciones, por lo que dicho método de clasificación a veces resulta confuso. Una manera sensata de clasificarlos es tomar en cuenta su comportamiento químico en solución como: *surfactantes iónicos, no iónicos y otros surfactantes*.²¹ Los surfactantes iónicos están conformados por los aniónicos y los catiónicos. Los primeros se disocian en solución para generar un anión anfifílico y un catión el cual es, generalmente, un metal alcalino o un grupo amonio cuaternario.

Los segundos, por el contrario, se disocian en un catión orgánico anfifílico y un anión, que por lo general es un haluro. Por su parte, los surfactantes no-iónicos, como su nombre lo indica, no se ionizan en solución acuosa, y este comportamiento se debe a que poseen grupos hidrofílicos: alcohol, fenol, éter o amida, que son débilmente ionizables. Existen numerosos tipos de surfactantes no-iónicos; siendo los más comunes los surfactantes etoxilados.

Estos últimos son compuestos, en los que el grupo hidrofílico es una cadena de poli-oxietileno fijada por la función hidróxilo o amina. Finalmente, en la categoría de otros surfactantes, se

encuentran los surfactantes anfotéricos, que son el producto de la combinación de los caracteres aniónico y catiónico dentro de una misma molécula y los surfactantes poliméricos, los cuales son producidos asociando estructuras del tipo hidrofílico o lipofílico en forma de bloques o de injertos.²¹

Los surfactantes pueden organizarse en diferentes estructuras dependiendo de su concentración, de su composición química y de la naturaleza del medio en el que se encuentren. Entre estos arreglos caben destacar las *micelas*, las microemulsiones, las monocapas, las bicapas y las vesículas. En efecto, las cualidades y usos de los surfactantes provienen de dos de sus propiedades fundamentales: su *capacidad de adsorberse* a las interfaces y su *tendencia a asociarse* para formar estructuras organizadas.²² Estas estructuras poseen algunas propiedades interesantes y de utilidad; por ejemplo, ellas pueden solubilizar, concentrar, extraer, influenciar estereoquímicamente un medio, modificar las propiedades físicas de una muestra, etc., lo que ha favorecido la sensibilidad y la selectividad de diversos métodos de análisis.^{23, 24} Obviamente, no todas estas estructuras poseen iguales capacidades por lo que no pueden ser utilizadas en las mismas aplicaciones.

Tomando en cuenta que el interés principal de este artículo, es mostrar las aplicaciones de las micelas, en la espectroscopía de absorción atómica, a continuación se explicarán brevemente algunos aspectos relacionados con esta estructura.

Las micelas

Una micela es un *conglomerado dinámico*²⁴ de moléculas de surfactante, en el cual éste alcanza una posición que satisface su doble afinidad. Las micelas se forman cuando la concentración de surfactante, en solución, supera la *Concentración Micelar Crítica* (CMC), siendo el valor de la CMC, característico para cada surfactante. La concentración micelar crítica se ubica en un pequeño intervalo de concentraciones,^{24, 25} en el cual se evidencia un cambio en las propiedades físicas de la solución, como se muestra en la figura 3.

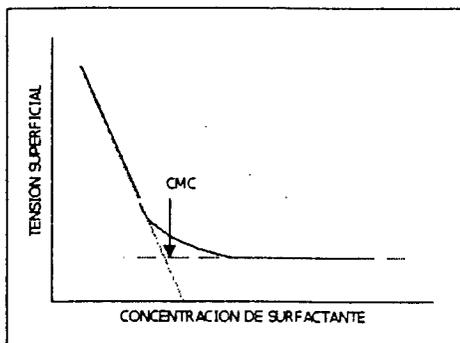


Figura 3. Variación de la tensión superficial en función de la concentración de surfactante.

Cabe resaltar que, cuando la concentración de un surfactante en la solución es relativamente elevada, a saber del orden del por ciento en peso (miles de veces la CMC), las micelas pueden deformarse para producir geles, cristales líquidos y microemulsiones.²⁰

Al proceso mediante el cual se origina una micela, se le denomina *micelización*²⁶ y éste se produce como un compromiso entre dos tipos de factores: los que favorecen la formación de la micela y los que se oponen a la formación de ésta.²⁰ En el primer caso merece especial mención al *efecto hidrofóbico*. Este consiste, en la sustracción de la parte apolar del surfactante, del contacto con las moléculas de agua que conduce a la formación de un contacto energéticamente más favorable, con las partes apolares de otras moléculas de surfactante.²³

Tomando en cuenta que mientras más larga es la cadena hidrocarbonada del surfactante, mayor es la repulsión apolar-polar y aumenta el efecto hidrofóbico. Por otra parte, están los efectos que se oponen a la formación de la micela, como por ejemplo la repulsión eléctrica entre los grupos hidrofílicos. Esto último es particularmente importante en el caso de los surfactantes iónicos. En resumen, aquellos factores que favorecen la micelización producen un descenso de la CMC, mientras que los que se oponen a ella, la aumentan. Si bien hasta este punto, sólo se ha tomado en cuenta la formación de micelas en medio acuoso, se puede considerar que los mismos fenómenos se producen en medios orgánicos. Aunque lo anterior es esencialmente cierto, existen algunas pequeñas diferencias, relacionadas con la afinidad del surfactante por el solvente,²⁰ lo que a su vez origina dos tipos diferentes de micela.

Por una parte, es posible obtener una *micela normal* (figura 4, izquierda) donde los grupos hidrofílicos de la molécula de surfactante, están en contacto con el solvente polar, mientras que las porciones hidrofóbicas, se localizan en el corazón de la micela lejos del ambiente polar.

En el caso contrario, se originaría una *micela inversa* (figura 4, derecha), donde el solvente es una fase oleíca y los grupos hidrofílicos de la molécula de surfactante, están sustraídos hacia dentro de la micela.²⁶

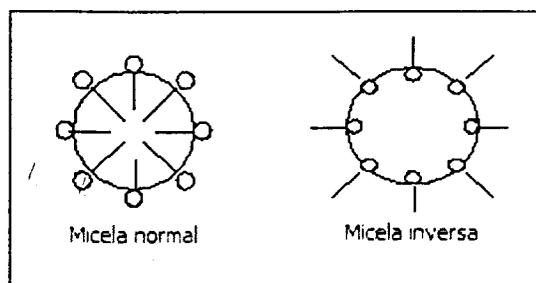


Figura 4. Tipos de micela.

La solubilización micelar

En la sección anterior se hizo referencia al “corazón de la micela”, ésta no es más que una *zona de exclusión*²⁶ donde aquellas sustancias que no son compatibles con el solvente, pueden entrar espontáneamente. Debido a esta particularidad, las micelas son responsables de una propiedad muy importante de las soluciones de surfactante, como lo es su *poder solubilizante*.^{23, 27} Por ejemplo, cuando se añade a una solución acuosa de surfactante, (de, por ejemplo, un polioxetileno de etileno) un tercer componente, como podría ser un alcohol o un hidrocarburo, los fenómenos que ocurren dependen de la presencia de micelas y de su tipo. Es decir, cuando la cantidad añadida está por debajo de la CMC (cuando no hay micelas) la solubilidad del aditivo es esencialmente la misma que en agua pura, mientras que, por encima de ésta (cuando ya se empiezan a formar las micelas), se observa un aumento de la solubilización del aditivo. De acuerdo a la naturaleza de este tercer componente, se conocen cuatro tipos de solubilización:^{20, 23} (1) En el corazón de la micela; (2) La cosolubilización; (3) En la superficie de la micela; y (4) La solubilización por cadenas de poli-óxietileno. A continuación, mediante ejemplos sencillos, se explicará cada tipo de solubilización.

La solubilización en el corazón de una micela normal, o en su interior lipofílico como se observa en la figura 5(a), ocurre en aquellos casos en los que el aditivo es un compuesto no polar, tal como un hidrocarburo o un aceite. Las micelas al solubilizar el aceite, pueden hincharse²⁶ hasta un punto en el que pueden llegar a tocarse entre sí, originando una estructura que se conoce como microemulsión.²⁸ El segundo tipo de solubilización, es decir la cosolubilización, concierne a los aditivos anfífilicos como por ejemplo, los alcoholes. En este caso se trata de una *comicelización*, es decir, de la formación de micelas mixtas conteniendo los dos anfífilos como se muestra en la figura 5(b). En este último caso se puede decir que, en cierto modo, el alcohol actúa como co-surfactante. Esta situación se presenta, de manera idéntica, cuando existen en la misma solución dos o más surfactantes diferentes. Lo anterior es muy común en el caso de los surfactantes comerciales, los que por lo general son mezclas de surfactantes.

El tercer tipo de solubilización, corresponde a los aditivos que son insolubles tanto en el agua como en el interior lipofílico de la micela. En este caso, los aditivos parecen adsorberse en la superficie de la micela (figura 5 (c)), creándose una especie de capa exterior. Finalmente, el último tipo de solubilización, es característico de las micelas de surfactantes no iónicos cuyo hidrófilo consiste en una o varias cadenas de polioxietileno o polioxipropileno, ver figura 5 (d). Al parecer, ciertos compuestos orgánicos pueden ser secuestrados por estas cadenas hidrofílicas y actúan por lo tanto, como *agentes pseudo-quelantes*.²⁰ Estos

agentes pseudoquelantes, pueden formar complejos con determinados tipos de iones metálicos y son ampliamente utilizados en los procesos de extracción que se realizan mediante el principio de *punto de turbidez* (este concepto será discutido en una sección posterior).

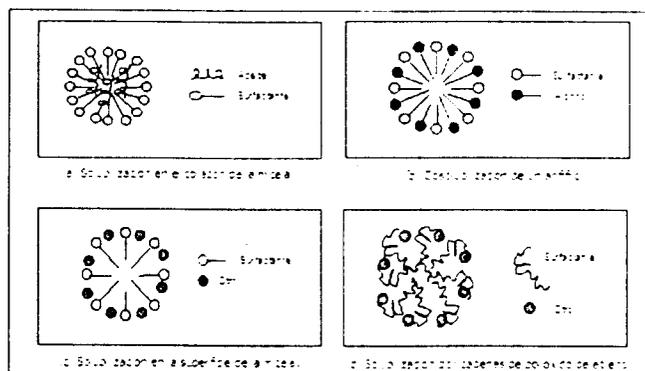


Figura 5. Diferentes tipos de solubilización.

Las Emulsiones

Una emulsión es una dispersión de dos líquidos que, bajo condiciones normales, no son miscibles entre sí. Al proceso mediante el cual se obtiene una emulsión se le denomina *emulsificación*.²⁶ Este consiste en agitar una mezcla agua-aceite-surfactante, con un dispositivo mecánico que genere turbulencia. El resultado de esta operación dependerá de la naturaleza y de las proporciones de las fases, pero también de la forma cómo se realice este proceso. Cuando se crea un sistema emulsionado se toman en cuenta una serie de aspectos, los que se pueden agrupar en tres categorías:

- 1) Las variables de formulación o ¿Con qué componentes hacer la emulsión?
- 2) Las variables de composición o ¿Qué cantidad de los componentes se debe agregar?
- 3) Los factores fluomecánicos o ¿Cómo hacer la emulsión?

Estos aspectos, junto a la temperatura y a la presión, son las variables fisicoquímicas que definen las condiciones termodinámicas de equilibrio del sistema.²⁶ En la práctica se puede observar que el proceso de emulsificación, como objetivo final, es el paso más sencillo de todos, una vez que se han respondido las preguntas anteriores, lo que ayuda a definir el sistema a emulsionar. Sin embargo, es importante resaltar que se deben tomar en cuenta cada uno de las variables ya mencionadas, para asegurar el éxito del producto final. Por ejemplo, si se agitan juntos dos líquidos inmiscibles, la facilidad con la éstos se pueden emulsionar aumenta a medida en que las

diferencias entre sus tensiones superficiales y sus densidades, disminuye. Pero, aún encontrando los casos más favorables, tales emulsiones tienen una escasa estabilidad.

Es por eso que para preparar una emulsión estable, se debe incorporar a éste un surfactante. El surfactante al reducir la tensión superficial, facilita la formación de gotas, pero no aumenta su estabilidad; por lo tanto, un agente emulsificante debe también estabilizar las gotas formadas.

Como se mencionó en secciones anteriores, cuando un aceite es emulsionado en agua, la parte lipofílica de la molécula del surfactante tiene afinidad por el aceite, mientras que la parte polar, por la fase acuosa. Entonces, las moléculas de surfactante estarán agrupadas en la superficie de las gotas de aceite dispersadas, pero orientadas de acuerdo a la afinidad del surfactante por el solvente. Consecuentemente, la gota estará recubierta por una capa protectora que entorpecerá la unión de las gotas.

En ausencia del emulsionador, éstas se unirían constantemente debido a la tendencia de disminuir la energía libre superficial, es decir, por las fuerzas de cohesión que actúan entre las superficies aceitosas a medida en que se ponen en contacto.

Por otra parte, las gotas cuyas superficies están recubiertas con moléculas de surfactante, están cargadas eléctricamente por los grupos ionizados de éste, favoreciendo la repulsión entre ellas lo que hace que la emulsión sea estable.²⁹

Cuando se prepara una emulsión, uno de los líquidos es una fase acuosa y el otro una fase oleica u orgánica. En este artículo, para ser consistentes con la bibliografía especializada,²¹ ²³⁻²⁶ se emplearán las letras W para designar al agua o a la fase acuosa de la emulsión y O para el aceite o fase orgánica de la misma. Por ejemplo, siguiendo la figura 6, si la emulsión contiene gotas de aceite (O) dispersadas en agua (W), se le llamará emulsión O/W, si por el contrario, se trata de gotas de agua (W) dispersadas en aceite (O) entonces la emulsión será del tipo W/O. Además de estos dos tipos de emulsiones, pueden existir casos más complejos, que se escapan del ámbito de este artículo, pero que también se encuentran en la práctica.

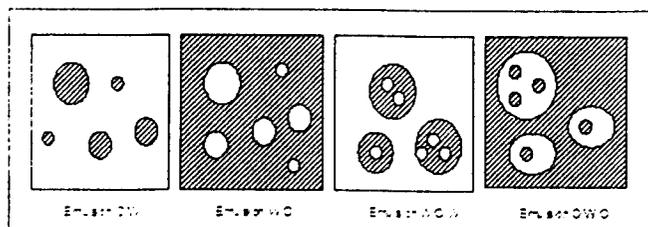


Figura 6. Tipos de emulsiones.

Por ejemplo, gotas de aceite de una emulsión conteniendo en su interior, gotas de agua (emulsión múltiple tipo W/O/W), o también, gotas de agua emulsionada contienen pequeñas gotas de aceite en su interior (emulsión múltiple O/W/O).

En ambos casos de emulsiones múltiples, las fases acuosas y las fases orgánicas pueden ser iguales o diferentes. Para definir una emulsión múltiple, en función de su composición e. g. W/O/W, se debe especificar el contenido de fases internas en los dos tipos de gotas.

Este tipo de emulsión es particularmente utilizada en la industria cosmética y farmacéutica.²⁶

II. Aplicaciones de las micelas en la espectroscopía de absorción atómica

Hasta este punto, sólo se han tocado algunos aspectos teóricos, los cuales se considera, son importantes para guiar al lector hacia la comprensión de la aplicación de las micelas en una determinada metodología analítica.

Como ya se mencionó anteriormente, el uso de las micelas, en análisis químico, no es exclusivo de la espectroscopía de absorción atómica (AAS). En la bibliografía se pueden encontrar excelentes ejemplos y revisiones de este tema,^{21, 24, 27, 30-35} que abarcan mucho más allá de las modestas pretensiones de este trabajo.

Para empezar, las micelas pueden ser explotadas, en AAS, básicamente para cambiar las propiedades físicas de la muestra a analizar,³² y de este cambio se derivan al menos, cinco beneficios:

- 1) Una notable mejora en la eficiencia de nebulización, aunque al respecto existen ciertas controversias.^{36, 37}
- 2) Se favorece la deposición, secado y atomización de las muestras sobre superficies sólidas, como es el caso de los atomizadores electrotérmicos, cambiando la mojabilidad de dichas superficies.³⁸
- 3) Se facilita la manipulación de muestras muy viscosas, las que debido a esta propiedad, era necesario diluir o digerir previo a su análisis por espectroscopía atómica. Esto, en el caso particular de muestras con matrices oleosas.^{10-15, 38}
- 4) Se obtiene una buena dispersión de las partículas en suspensiones, en términos de homogeneidad y estabilidad en el tiempo.³⁹
- 5) Se observa una mayor sensibilidad de la técnica,²⁴ al utilizar los sistemas micelares para extraer y/o concentrar

compuestos insolubles desde el seno de una solución, en los que se encuentra el analito.³⁴

A continuación se explicarán, con más detalle, cada uno de los aspectos antes mencionados.

Optimizando la eficiencia de nebulización

El método comúnmente utilizado para la introducción de una muestra, en espectroscopía de absorción atómica con atomización en llama (FAAS), es a través de su aspiración directa mediante nebulización neumática.^{36, 40} En la etapa de nebulización, se genera un aerosol primario de cuyas características dependerán, tanto la intensidad de la señal, como la magnitud de las interferencias que podrían tener lugar. Obviamente, con miras a obtener una alta eficiencia de transporte y una disminución en la magnitud de las interferencias, es importante que el aerosol primario sea lo más fino posible.³⁶ De las propiedades físicas de una solución, la tensión superficial es, probablemente, la que más influye en las características de este aerosol. Tomando en cuenta el alto valor de la tensión superficial del agua (72 dinas/cm), se ha sugerido la adición de surfactantes a las soluciones acuosas, para que al disminuirlo, se favorezca la formación de gotas pequeñas y mejorar la eficiencia del transporte y/o la eficiencia de atomización. Aunque en algunos casos, si se evidencian mejoras notables en estos dos aspectos,^{37, 41-43} en otros no.^{36, 44} Sólo para ilustrar lo mencionado, algunas investigaciones,^{36, 37} han sido enfocadas hacia el estudio de la eficiencia de nebulización, en FAAS, tomando en cuenta la influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante, es decir del tamaño de la sección lipofílica del mismo. En uno de los estudios³⁶ concluyen, que la presencia de una larga cadena hidrocarbonada en la estructura del surfactante, si disminuye el valor de la tensión superficial de la solución, pero esto no modifica las características del aerosol generado. Sin embargo, cuando se analizó la influencia de diferentes tipos de surfactantes con distintas longitudes en la cadena hidrocarbonada,³⁷ sobre la sensibilidad en los análisis por FAAS, los resultados mostraron que la presencia del surfactante sí mejoraba la sensibilidad, como consecuencia de la disminución del tamaño de gota del aerosol. Además, se demostró que, para un surfactante dado, la disminución del tamaño de gota era causada por la disminución de la tensión superficial y que a medida en que aumentaba la concentración de surfactante, menor era el tamaño de gota del aerosol. También se determinó que, a medida en que era más corta (C_5-C_9) esta cadena hidrocarbonada, mayor era la tendencia a disminuir el tamaño de gota y mejor era la sensibilidad. Mientras que, al igual que en otros trabajos realizados,³⁶ para los surfactantes de cadena larga (C_{12}) a pesar de que tenían la mayor capacidad para disminuir la tensión superficial, éstos no cambiaban las características del aerosol y por lo tanto no

mejoraban la sensibilidad.³⁷ En conclusión, estos ejemplos citados demuestran que la mejora en la eficiencia de nebulización, y por ende sobre la sensibilidad, por la presencia de surfactantes, no es válido para todos los tipos de surfactantes y que además, están presente otros factores que también influyen.

Favoreciendo la mojabilidad de superficies sólidas

Las superficies de grafito son ampliamente utilizadas en la espectroscopía de absorción atómica, bien sea como atomizadores/vaporizadores (hornos de grafito), como superficies de deposición (plataformas de L'vov), etc.⁴⁰ El ángulo de contacto entre el agua (tensión superficial $7.2 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$) y el grafito es de 85.7° , mientras que el ángulo de contacto entre un solvente orgánico tal como el cloroformo (tensión superficial $2.72 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$) está entre 0° y 10° .^{32, 45} Esto significa que un sistema solvente orgánico-grafito es más compatible que uno agua-grafito, y esto se debe a una incompatibilidad interfacial.⁴⁵ En efecto, colocar una alícuota acuosa sobre una superficie de este material no es una tarea fácil. Una posible solución para mejorar la compatibilidad interfacial es agregar un surfactante. El surfactante disminuye la tensión superficial con lo que se disminuye el ángulo de contacto con el grafito y se favorece la deposición de la gota de muestra líquida en la superficie de contacto.⁴⁵ Con ello, se evita que la muestra acuosa depositada sobre el grafito se derrame. También se evita la adhesión de muestra en las superficies de los sistemas de inyección/introducción de muestra (puntas de micro-pipetas, capilares de auto-muestreadores, etc.),³⁸ lo que de ocurrir afectaría principalmente, a la precisión de la técnica. Además, al mejorar el contacto muestra-superficie de deposición, se favorece el secado de ésta, lo cual, a su vez, se traduce en una mejor atomización del analito.³⁸

Mejorando la compatibilidad entre fases acuosas y orgánicas

Otra de las aplicaciones importantes de los surfactantes, en AAS, es su uso como agente emulsificante. Como se mencionó anteriormente, existe una diversidad de muestras que requieren ser sometidas a dilución y/o digestión, previo a su análisis por esta técnica. Esto debido a su alta viscosidad y a lo complejo de sus matrices. La dilución de las muestras pudiera ser una alternativa de fácil aplicación. Sin embargo, en el caso de muestras de crudos pesados y extrapesados, hasta el momento se desconoce el tipo y la cantidad de diluyente necesario para que al mezclarlos, se disminuya su viscosidad.⁴⁶ Aunque la selección de este diluyente se realiza en base a su viscosidad, este criterio no es suficiente para predecir, exactamente la capacidad de éste para disminuir la viscosidad de determinado tipo de crudo.⁴⁶ Además, el uso de solventes orgánicos favorece

la formación de depósitos de carburos, en el caso específico de los atomizadores de grafito empleados en espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica (ET-AAS), los que al final, disminuyen el desempeño de dicha técnica.²² Por otra parte, los procesos de digestión, que involucran el uso extra de reactivos y deben realizarse cuidadosamente, son propensos a causar la contaminación de las muestras, ocasionar pérdidas del analito y además incrementar el tiempo de análisis.¹¹

Motivado a todos estos inconvenientes, se ha propuesto el uso de emulsiones¹⁰⁻¹⁴ y microemulsiones,¹⁵ como una alternativa para la introducción directa de muestras y estándares en los atomizadores.^{2, 10, 11, 15}

Para que una emulsión pueda ser utilizada, en el acondicionamiento de muestras para su análisis por AAS, debe cumplir unos requisitos básicos: Primero, debe ser estable, al menos durante un intervalo de tiempo que sea suficiente para completar el proceso de análisis y segundo, la muestra debe estar en unas condiciones físicas adecuadas para su introducción en el sistema de atomización. Se hace entonces necesario, una adecuada selección del surfactante que va a ser empleado como emulsificante y para ello se deben considerar una serie de factores, entre los que se pueden nombrar: La naturaleza de la muestra a emulsionar, el tipo de emulsión a preparar (O/W ó W/O), la estructura del grupo hidrofílico del anfifilo (el que pudiera reaccionar con el analito), la estructura de la parte no polar del emulsificante (la que debe ser similar a la del solvente emulsionado), etc.^{27, 32} Cabe resaltar que debido a su menor viscosidad y a su mejor comportamiento de transporte, las emulsiones tipo O/W son más utilizadas en espectroscopía de absorción atómica que las del tipo W/O.³² En efecto, el análisis de metales presentes en muestras liposolubles, e. g., aceites lubricantes,^{11, 13} combustibles,^{10, 12, 15} ha sido realizado exitosamente empleando emulsiones de fase externa polar. La emulsificación entonces viene a ser una alternativa, de fácil aplicación, que además de disminuir notablemente la viscosidad de las muestras, no agrega a éstas componentes que pudiesen adicionar más interferencias,³⁸ y además, permite el uso de patrones acuosos para la cuantificación.^{10, 11, 13, 38}

Como agente dispersante en suspensiones

Con el uso de técnicas sofisticadas de análisis, el tiempo de preparación de las muestras puede llegar a superar el tiempo de análisis en un factor de 20.³² Es por ello que todo mecanismo que permita disminuir este tiempo de pretratamiento, también conllevará a una disminución de las posibilidades de contaminación de las muestras y a las pérdidas sucesivas producto de cada etapa involucrada en la preparación de las mismas. Para el análisis de muestras sólidas, las que además

de ser difíciles de homogeneizar, en muchas ocasiones también son difíciles de digerir, se podría pensar que es preferible la inserción directa de esta muestra. En este caso, la espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica, es una técnica que permite realizar el análisis directo de sólidos. Las ventajas que ofrece el análisis directo de sólidos contra la digestión, se pueden sumarizar de la siguiente manera:

- 1) Reducción del tiempo de pretratamiento de las muestras y por ende, del tiempo total de análisis.
- 2) Disminución de los riesgos de contaminación, lo que es muy importante cuando se trata de determinar elementos trazas.
- 3) Minimización de las pérdidas de analito, como consecuencia del proceso de pretratamiento o por la retención de éste en partículas que quedan insolubles.
- 4) Reducción del empleo de reactivos químicos altamente corrosivos y/o peligrosos.^{39, 47}

Sin embargo, aún obteniéndose todos los beneficios enumerados, la inserción directa de sólidos no es una tarea fácil. Esta requiere de mucho cuidado y destreza por parte del analista, o de equipos complejos con sistemas de inserción de sólidos. Sólo para nombrar algunos inconvenientes derivados del análisis directo, se tiene que, por ejemplo, durante la pesada y/o transferencia de la muestra desde la balanza al atomizador se puede perder una porción de la misma.^{6, 39} Debido a que se está trabajando con cantidades muy pequeñas de muestras, esta pérdida, aunque aparentemente mínima, puede ser muy importante. Por otra parte, para cada medida o réplica, se requiere de una pesada diferente. Esto puede hacer que el proceso analítico sea tedioso y particularmente inaceptable para ensayos rutinarios. Sumado a lo anterior, existen también problemas asociados a las interferencias debidas a la matriz, por la desproporción que hay entre la cantidad de ésta y la concentración de analito presente.³⁹

Una forma de introducir directamente las muestras sólidas, es mediante su suspensión en un medio líquido.^{39, 47} Para esto, se requiere el uso de surfactantes como dispersantes y como agentes estabilizadores de la suspensión.⁴⁵ El surfactante actúa recubriendo la partícula sólida creándose una capa eléctrica o estérica que repele las partículas vecinas y con ello evitar la tendencia natural, de éstas a aglomerarse⁴⁵ o a flotar en la superficie, en aquellos casos en los que las partículas son muy livianas.³²

Con el uso del surfactante se garantiza la homogeneidad de la muestra,⁴⁷ se disminuye el tiempo total de análisis, al reducir el tiempo de manipulación de éstas, y además, se evita la adherencia de la muestra a las superficies, internas y externas,

de los implementos utilizados para la inyección y/o deposición de las mismas; lo que al ocurrir, disminuye considerablemente la precisión del análisis.^{48, 49}

Las micelas en los procesos de extracción

Las micelas tienen la habilidad de solubilizar compuestos que normalmente no son solubles en agua.²⁰ Esta solubilización *in situ*, ofrece muchas ventajas sobre la disolución convencional con solventes. Estas incluyen menor costo, excelente preconcentración selectiva de analitos metálicos (en factores de 10 a 100) con alta eficiencia de extracción,³⁴ facilidades para el descarte de desechos y en algunos casos, mejores señales espectroscópicas.²⁴

La utilidad analítica de las micelas se ve incrementada cuando estos sistemas se utilizan, además, para extraer aquellos compuestos insolubles desde el seno de una solución, en una fase de un volumen mucho menor, la que consiste principalmente en surfactante.³⁴ Sin embargo, estas separaciones dependen de una propiedad física que es particular del tipo de surfactante. Por ejemplo, en los surfactantes no iónicos ésta es la temperatura, la que al superar cierto punto crítico, llamado *punto de turbidez*,²⁶ es utilizada para este fin.

Los pasos involucrados en la utilización del surfactante (o el punto de turbidez) para realizar este proceso de extracción-separación, son los siguientes: primero se agrega el surfactante (o una solución concentrada de surfactante) a la solución que contiene el componente a ser extraído y/o preconcentrado. La cantidad de surfactante agregado debe ser tal que se asegure la formación de micelas, es decir, que supere la CMC del mismo. Seguidamente, mediante el aumento o disminución de la temperatura, o agregando alguna sustancia, como podría ser, una sal, se altera la solución para propiciar la separación de las dos fases. Una de estas fases es rica en surfactante y la otra, no.

Finalmente, se puede emplear la centrifugación para agilizar esta separación. La fase rica en surfactante, contendrá el compuesto extraído, el cual podrá someterse al proceso de cuantificación deseado.³⁴ La separación mediante punto de turbidez, ha sido empleada exitosamente en diferentes aplicaciones analíticas.^{41, 50, 51} Por ejemplo, para realizar la especiación de cromo, mediante espectroscopía de absorción atómica con atomización a la llama, luego de propiciar la formación de un complejo hidrofóbico.⁴¹

Con este trabajo se demostró, que la escogencia de un agente complejante adecuado, es el factor que determina la selectividad del método ya que además puede ser empleado para realizar la especiación de metales.

Finalmente, este fenómeno único de separación de fases,

permite diseñar esquemas sencillos para la extracción, la preconcentración y la purificación⁵¹ y es totalmente compatible con técnicas de detección como, por ejemplo, la absorción atómica.³²

Conclusiones

Las ideas sumariadas en el texto, indican que las propiedades de las micelas pueden aprovecharse favorablemente en el análisis por espectroscopía de absorción atómica. Estas, han resultado muy beneficiosas en aspectos como evitar la excesiva manipulación de las muestras, mejorar las características analíticas como la sensibilidad y favorecer la deposición sobre la superficie de atomización, entre otros. Además, con el uso de emulsiones de fase externa acuosa, la cuantificación del analito puede hacerse mediante una curva de calibración sencilla, realizada con patrones acuosos. Siendo la finalidad de este trabajo, ilustrar algunas de las posibles aplicaciones de las micelas, queda de parte del analista, tomar la iniciativa de diseñar su sistema y evaluar la posibilidad de uso de estas estructuras, en una aplicación particular.

Agradecimientos

Uno de los autores (RMAG) agradece al MSc. Edwin A. Hernández C. del Instituto Andino Venezolano para la Investigación de la Química (IVAIQUIM) Facultad de Ciencias-Universidad de Los Andes, por los comentarios emitidos durante la redacción del presente artículo. Todas las figuras que aparecen en este trabajo, son gracias al Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP) Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química-Universidad de Los Andes.

Referencias

1. H. M. Al-Swaidan, *At. Spectrosc.*, **14**, 170, 1993.
2. J. T. Olejko, *J. Amer. Oil Chemist Soc.*, **53**, 480, 1976.
3. A.P. Udoh, S.A. Thomas and E.J. Ekanem, *Talanta*, **39**, 1591, 1992.
4. M. Turunen, S. Peraniemi, M. Ahlgren and H. Westerholm, *Anal. Chim. Acta*, **311**, 85, 1995.
5. E. J. Ekanem, J. A. Lori and S. A. Thomas, *Talanta*, **44**, 2103, 1997.
6. M. A. Belarra, M. Resano and J. R. Castillo, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13**, 489, 1998.
7. C.S. Mayer, C.M. Tinoco and I.P. Arraes, *At. Spectrosc.*, **6**, 121, 1985.
8. H. D. Narres, C. Mohl and M. Stoepler, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **18**, 267, 1984.

9. O. Osibanjo, S. E. Kakulu and S. O. Ajayi, *Analyst*, **109**, 127, 1984.
10. M. de la Guardia and M. J. Sánchez, *At. Spectrosc.*, **3**, 36, 1982.
11. M. De La Guardia, A. Salvador and V. Berenguer, *Anales de Química*, **78**, 321, 1982.
12. I. A. Silva, R. C. Campos, A. J. Curtius and S. M. Sella, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **8**, 749, 1993.
13. J. L. Burguera, R. Antón de Salager, M. Burguera, J. L. Salager, C. Rondón, P. Carrero, M. Gallignani, M. R. Brunetto and Marisol Briceño, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **15**, 549, 2000.
14. J. L. Burguera, I. A. Quintana, J. L. Salager, M. Burguera, C. Rondón, P. Carrero, R. Antón de Salager and Y. Petit de Peña, *Analyst*, **124**, 593, 1999.
15. B. Du, Q. Wei, S. Wang and W. Yu, *Talanta*, **44**, 1803, 1997.
16. I. B. Brenner, A. Zanders, S. Kim and J. Shkolnik, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11**, 91, 1996.
17. M. Murillo and José Chirinos, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **9**, 237, 1994.
18. Charles J. Lord III, *Anal. Chem.*, **63**, 1594, 1991.
19. J. Borszeki, G. Knapp, P. Halmos and L. Bartha, *Mikrochim. Acta*, **108**, 157, 1992.
20. J. L. Salager, *Surfactantes en Solución Acuosa*, Cuaderno FIRP 201, U. L. A. Mérida, 1993.
21. R. Antón de Salager y J. L. Salager, *Surfactantes*, Cuaderno FIRP 300, U. L. A. Mérida, 1990.
22. J. L. Salager y R. Antón de Salager, *El Mundo de los Surfactantes*, Cuaderno FIRP 311, U. L. A. Mérida, 1992.
23. E. Pelizzetti and E. Pramauro, *Anal. Chim. Acta*, **169**, 11, 1985.
24. G. L. McIntire, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **21**, 257, 1990.
25. F. Ysambertt, F. Vejar, J. Paredes and J. L. Salager, *Colloid Surface A*, **137**, 189, 1998.
26. J. L. Salager, *Formulation Concepts for the Emulsion Maker*, in *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*. Françoise Nielloud and Gilberte Marti-Mestres (Eds) Part 2. Marcel Dekker, Inc., New York 2000.
27. E. Pramauro and E. Pelizzetti, *Surfactants in Analytical Chemistry. Applications of Organized Amphiphilic Media*, in *Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry*. Vol. XXXI. S.G. Weber (Ed) Elsevier, Netherlands 1996. Capítulos 2, 3 y 4.
28. J. L. Salager, *Microemulsions*, in *Handbook of Detergents*. Part A: Properties, Guy Broze (Ed). Chap. 8, Marcel Dekker, Inc., New York 1999.
29. B. Jigersons and M. E. Straumanis, *Compendio de Química Coloidal*, 1º ed. Español. Continental, S. A. México, 1965.
30. M. R. Fernández de la Campa, E. Segovia-García, M. C. Valdes-Hevia y Temprano, B. Aizpún Fernández, J. M. Marchante Gayon and A. Sanz Medel, *Spectrochim. Acta Part B*, **50**, 377, 1995.
31. L.J. Cline Love, J. G. Habarta and J. G. Dorsey, *Anal. Chem.*, **56**, 1132A, 1984.
32. A. Sanz-Medel, M. R. Fernández de La Campa, E. Blanco González and M. L. Fernández-Sánchez, *Spectrochim. Acta Part B*, **54**, 251, 1999.
33. N. Márquez S. *Rev. Soc. Venezolana de Quím.*, **22**, 14, 1999.
34. W. L. Hinze and E. Pramauro, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **24**, 133, 1993.
35. N. Maniasso, *Quim. Nova*, **24**, 87, 2001.
36. J. Mora, A. Canals and V. Hernandis, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **6**, 139, 1991.
37. A. I. Ruiz, A. Canals and V. Hernandis, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **8**, 109, 1993.
38. R. M. Ávila Gómez, *Emulsificación de Crudos Venezolanos para la Determinación de Cromo por Espectroscopia de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica y Corrección de Fondo por Efecto Zeeman*, Tesis de Maestría en Química Analítica. Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida 2002.
39. C. Bendicho and M. T. C. de Loos-Vollebregt, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **6**, 353, 1991.
40. B. Welz and M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., Wiley VCH, Weinheim, 1999.
41. E. K. Paleologos, C. D. Stalikas, S. M. Tzouwara-Karayannis, G. A. Pilidis and M. I. Karayannis, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **15**, 287, 2000.
42. M. Kodoma and S. Miyagawa, *Anal. Chem.*, **52**, 2358, 1980.
43. H. Konarehrens, K. D. Cook and D. W. Armstrong, *Anal. Chem.*, **54**, 1325, 1982.
44. J. Farino and R. F. Browner, *Anal. Chem.*, **56**, 2709, 1984.
45. J. L. Salager, *Adsorción y Mojabilidad*, Cuaderno FIRP 160, U. L. A. Mérida, 1993.
46. I. Layrisse, J. Grosso, A. García y W. Noguera, *Rev. Tec. INTEVEP*, **4**, 71, 1984.
47. N. J. Miller-Ihli, *Anal. Chem.*, **64**, 964A, 1992.
48. M. M. Silva, M. Goreti, R. Vale and E. B. Caramao, *Talanta*, **50**, 1035, 1999.
49. É. C. Lima, F. J. Krug, A. T. Ferreira and F. Barbosa, Jr., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **14**, 269, 1999.
50. M. C. C. Oliveros, O. J. de Blas, J. L. Pérez Pavon and B. Moreno Cordero, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13**, 547, 1998.
51. C. García Pinto, J. L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero, E. Romero Beato and S. García Sánchez, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11**, 37, 1996.

**Rita M Ávila-Gómez*, José Luis Burguera*,
Jean-Louis Salager** y Carlos Luis Bracho****

*IVAIQUIN (Instituto Andino para la Investigación
de la Química, Facultad de Ciencias,
Universidad de Los Andes,
P.O. Box 542, Mérida 5101-A, Venezuela.

**Laboratorio de Formulación, Interfases,
Reología y Procesos. FIRP.
Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química,
Universidad de Los Andes, Mérida 5101-A, Venezuela.
