

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA
**UNIVERSIDAD
CATÓLICA**
DEL PERÚ

Propuesta y validación de un nuevo método para cuantificar bromo

Tesis para optar el Título de Licenciada en Química, que presenta la bachiller:

Hellen Heriburg Gallegos Moreno

ASESORA: Ana Pastor de Abram

Lima, mayo del 2013

RESUMEN

El bromo es un elemento muy reactivo que se encuentra distribuido en la naturaleza, principalmente como bromuros, en pequeñas cantidades. El agua de mar es una fuente virtualmente ilimitada de bromo, cuya evaporación da lugar a la formación de salmueras, sustancias complejas y de gran valor económico debido a la gran concentración de sales disueltas.

La determinación de trazas de bromuro, especialmente en muestras de composición y naturaleza compleja como el agua de mar, es un problema difícil de encarar. Los métodos convencionales para la cuantificación de bromuros por gravimetría, yodometría, entre otros, no son confiables debido a la compleja composición del agua de mar cuyos iones provenientes de las sales disueltas actúan como interferentes.

El método más utilizado hasta hace unos años fue el que corresponde a la Norma ASTM D3869-09: Métodos estándares de ensayo para iones yoduro y bromuro en aguas salobres, agua de mar y salmueras. Sin embargo, desde hace unos años este no es viable debido al uso de tetracloruro de carbono como solvente de extracción al ser un reactivo prohibido debido a su toxicidad y considerado por el Protocolo de Montreal como una de las sustancias que agotan la capa de ozono.

La investigación plantea la optimización y validación de un método cuantitativo para evaluar la concentración de bromuros en el rango de 34 a 200 mg/L, basado en el procedimiento descrito en la Norma ASTM D3869-09. Este nuevo método colorimétrico hace uso de la oxidación de iones bromuro a bromo molecular mediante la reacción de iones bromuro con óxido de cromo (VI) en solución ácida; luego el bromo molecular resultante de la reacción anterior, es extraído con disulfuro de carbono analizando su concentración por espectroscopía ultravioleta-visible a 420 nm.

Como resultado de esta investigación, se ha comprobado la validez del método propuesto para evaluar la concentración de bromuro en el rango de 34 a 200 mg/L, se han establecido las condiciones específicas para el tratamiento de las muestras y se ha validado el método siguiendo la guía de IUPAC para validaciones realizadas por un solo laboratorio. Se comprobó que el método es robusto, preciso, veraz y que las concentraciones máximas de sales que pueden estar presentes en la muestra sin interferir en la cuantificación de iones bromuro es de 224 ppm de sulfato de calcio, 292 ppm de cloruro de potasio, 657 ppm de cloruro de sodio, 1527 ppm de sulfato de magnesio y 40 542 ppm de cloruro de magnesio. Además, se obtuvo la incertidumbre expandida del método igual a ± 0.1418 ppm.

FACULTAD DE
CIENCIAS E
INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUIMICA

TÍTULO : Propuesta y validación de un nuevo método para cuantificar Bromo.

ÁREA :

ASESOR : Ana Pastor y Juan Carlos Cedrón

ALUMNA : Hellen Heriburg Gallegos Moreno

CÓDIGO : 2004.0226.812

FECHA : 15 de marzo del 2012

NUMERO 186



DESCRIPCIÓN Y OBJETIVOS:

El bromo se encuentra distribuido en la naturaleza en pequeñas cantidades, principalmente como bromuro disuelto en agua de mar y en depósitos naturales de salmueras, siendo Estados Unidos e Israel los principales productores. Este es un elemento importante por sus diversos usos en biosidas, tratamiento de aguas, desinfectantes, colorantes, retardantes de fuego, entre otros.

El presente trabajo tiene como objetivo validar un método de cuantificación de bromo, para esto, se propone una modificación del Método para iones bromuro de la Norma ASTM D3869-09.

El método ASTM D3869-09 es colorimétrico, requiere de la oxidación del bromuro a bromo por reacción con óxido de cromo (VI) en solución ácida; luego el bromo molecular se extrae con tetracloruro de carbono y se mide la absorbancia de la solución resultante a 417 nm. Se realizará la modificación de la Norma ASTM empleando como solvente de captura del bromo al disulfuro de carbono y midiendo la absorbancia de la nueva solución a 420 nm. La razón de buscar un nuevo método se debe a que en el Perú se ha prohibido el uso y comercialización de tetracloruro de carbono por ser un reactivo muy tóxico considerado por el Protocolo de Montreal como una de las sustancias que agotan la capa de ozono.

A partir del método descrito en el párrafo anterior, se construirá una curva de calibración en base a estándares, se diseñarán muestras problema para analizar la influencia de algunas sales interferentes que se encuentran presentes en mayor cantidad en los amargos provenientes del desierto de Piura, una vez definidas las condiciones del análisis se procederá a validar el método propuesto.

Máximo: 100 páginas

FIRMA DEL ASESOR:

Ana Pastor de Ocho

FIRMA DEL COORDINADOR:

[Handwritten signature]

[Handwritten mark]

INDICE GENERAL

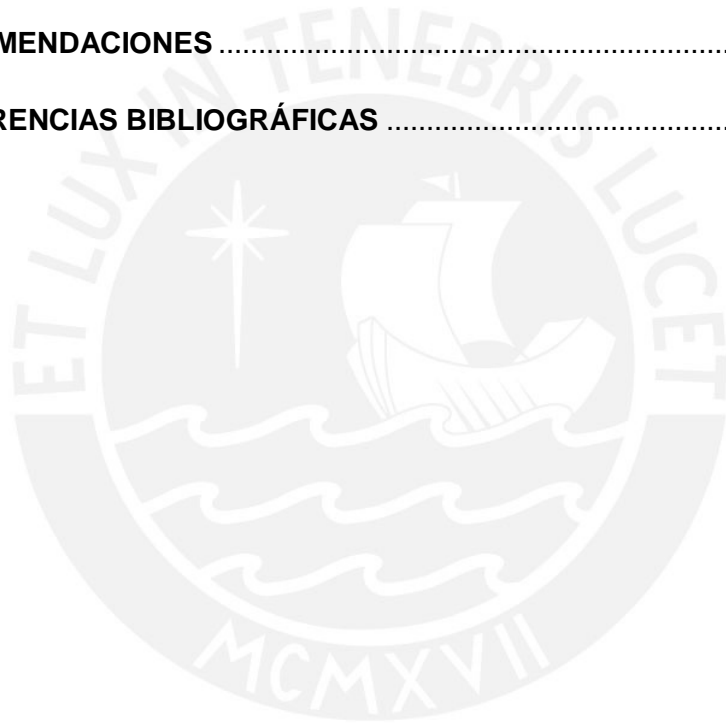
I. ASPECTO TEÓRICOS	1
1. El bromo	1
1.1 Propiedades físicas y químicas.....	1
1.2 Distribución en la tierra.....	3
1.3 Comercialización	4
1.4 Usos.....	5
1.4.1 Biocida.....	5
1.4.2 Agente desinfectante.....	6
1.4.3 Retardantes de llama	6
1.5 Obtención del amargo	8
1.6 Métodos analíticos para cuantificación de bromuros en matrices complejas.....	10
1.6.1 Análisis por activación de neutrones	10
1.6.2 Método de van der Meulen.....	11
1.6.3 Método de Willard y Heyn.....	11
1.6.4 Método de Farkas y Lewin.....	11
1.6.5 Método desarrollado en plantas de desalinización multietapas tipo flash	11
1.7 Antecedentes	12
1.7.1 El complejo CS_2-Br_2	12
1.7.2 Interferentes	13

2. Validación de métodos analíticos	13
2.1 Grado de validación.....	14
2.2 Estudios colaborativos y validación por un solo laboratorio	14
2.3 Parámetros de desempeño del método.....	14
2.3.1 Aplicabilidad	15
2.3.2 Calibración y linealidad	15
2.3.3 Prueba para efecto general de matriz	15
2.3.4 Variación de la matriz.....	16
2.3.5 Selectividad	16
2.3.6 Robustez.....	16
2.3.7 Sensibilidad	17
2.3.8 Límite de detección	17
2.3.9 Límite de cuantificación.....	17
2.3.10 Precisión	18
2.3.11 Veracidad	19
2.3.12 Incertidumbre	19
 II. PARTE EXPERIMENTAL	 21
1. Equipos y reactivos	21
2. Contenido de sales en amargos de Bayóvar.....	21
3. Selección del método de cuantificación a validar	22
4. Modificaciones al método de la norma ASTM D3869-09	24

4.1 Selección del solvente a usarse en la extracción de bromo de una solución acuosa.....	24
5. Preparación de soluciones.....	25
5.1 Soluciones estándares primarios	25
5.2 Solución muestra control.....	25
5.3 Solución $MgCl_2$	25
6. Análisis de soluciones.....	26
6.1 Soluciones muestra control y $MgCl_2$	26
6.2 Soluciones estándares primarios de KBr.....	26
7. Muestras de amargo	26
8. Ensayos preliminares.....	27
8.1 Evaluación de $\lambda_{m\acute{a}x}$ del complejo disulfuro de carbono- bromo	27
9. Condiciones del método propuesto	27
9.1 Estabilidad del complejo en el tiempo.....	28
9.2 Identificación de la concentración mínima detectable a $\lambda_{m\acute{a}x}= 420\text{ nm}$	28
10. Construcción de la curva de calibración.....	28
10.1 Preparación de los estándares de calibración	28
10.2 Curva de calibración	28
11. Validación del método propuesto: Parámetros de desempeño del método	29
11.1 Rango y linealidad.....	29
11.2 Límite de detección y límite de cuantificación	29
11.3 Efecto de matriz	29
11.4 Interferentes	29

11.5 Precisión.....	29
11.6 Veracidad	30
11.7 Incertidumbre	30
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
1. Resultado del análisis de soluciones	31
1.1 Soluciones estándares primarios de KBr.....	31
1.2 Soluciones por muestra control y MgCl ₂	31
2. Ensayos preliminares	32
2.1 Evaluación de $\lambda_{\text{máx}}$ del nuevo complejo.....	32
2.2 Estabilidad del complejo en el tiempo.....	33
2.2.1 Mediciones a tiempos cortos.....	33
2.2.2 Mediciones a tiempo largos.....	34
2.3 Identificación de la concentración mínima detectable.....	36
3. Curva de calibración	36
3.1 Análisis de los estándares de calibración	36
3.2 Curva de calibración.....	38
4. Validación del método propuesto: Parámetros de desempeño del método	39
4.1 Análisis del rango y la linealidad	39
4.2 Límite de detección.....	39
4.3 Límite de cuantificación	40
4.4 Efecto matriz.....	41
4.4.1 Contenido de sales en las muestras de amargo	41

4.4.2 Evaluación del efecto matriz	41
4.5 Análisis de interferentes	43
4.6 Precisión	44
4.7 Veracidad.....	46
4.8 Incertidumbre.....	47
IV. CONCLUSIONES.....	48
V. RECOMENDACIONES	49
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50



ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1.	Configuración molecular del TBBPA	7
Gráfico 2.	Configuración molecular del HBCD.....	8
Gráfico 3.	Composición promedio de iones disueltos en el agua de mar	8
Gráfico 4.	Esquema del proceso de obtención del bromo	9
Gráfico 5.	Representación esquemática de la geometría del complejo molecular formado entre CS ₂ y Br ₂	12
Gráfico 6.	Espectro UV-Vis del complejo CS ₂ -Br ₂	32
Gráfico 7.	Cinética de la sol. de 160 ppm del complejo CS ₂ -Br ₂	33
Gráfico 8.	Barrido de la sol. de 160 ppm del complejo CS ₂ -Br ₂	34
Gráfico 9.	Cinética de la sol. de 160 ppm del complejo CS ₂ -Br ₂ entre 0 y 30 minutos.....	34
Gráfico 10.	Cinética de la sol. de 160 ppm del complejo CS ₂ -Br ₂ después de 24 horas de terminada la extracción de bromo.....	35
Gráfico 11.	Curva de calibración utilizando la solución estándar 1 de KBr.....	38
Gráfico 12.	Curva de calibración utilizando la solución estándar 2 de KBr.....	39
Gráfico 13.	Curva obtenida en el análisis del efecto de la matriz hasta 200 ppm de bromuro.....	42
Gráfico 14.	Curva obtenida en el análisis del efecto de la matriz hasta 166.7 ppm de bromuro.....	43

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas del bromo molecular	1
Tabla 2. Solubilidad del bromo en agua a diferentes temperaturas	2
Tabla 3. Solubilidad del bromo en soluciones acuosas que contienen bromuros y cloruros	2
Tabla 4. Producción anual global de bromo entre 1976 y 2000	5
Tabla 5. Concentración de iones bromuro y sales en amargos de Bayóvar	22
Tabla 6. Solventes orgánicos de baja polaridad	24
Tabla 7. Cantidades de soluciones usadas en la preparación de muestras de amargo	26
Tabla 8. Soluciones A y B usadas en la determinación de precisión	30
Tabla 9. Concentración de bromuro en soluciones estándares primarios	31
Tabla 10. Concentración de sales en soluciones MC y $MgCl_2$	32
Tabla 11. Ensayos preliminares para determinación de concentración mínima detectable a $\lambda_{m\acute{a}x} = 420$ nm	36
Tabla 12. Absorbancias de estándares secundarios de calibración preparados a partir de la solución estándar 1	37
Tabla 13. Absorbancia de estándares de secundarios preparados a partir de la solución estándar 2	37
Tabla 14. Mediciones de absorbancia y concentración de bromuro en estándares de mínima concentración detectable a $\lambda_{m\acute{a}x} = 420$ nm	40
Tabla 15. Concentración de sales en muestras de amargo	41
Tabla 16. Mediciones de absorbancia de muestras de amargo	41
Tabla 17. Concentración de sales en muestras de amargo A y B	45

Tabla 18. Análisis de la precisión solución A	45
Tabla 19. Análisis de la precisión solución B	45
Tabla 20. Comparación de resultados obtenidos por ambos métodos	46
Tabla 21. Comparación del t_{exp} y el $t_{crítico}$	46
Tabla 22. Valores de incertidumbre.....	47



INDICE DE ABREVIATURAS

A	Absorbancia
ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno
AOAC	Association of Analytical Communities (Asociación de Comunidades Analíticas)
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales)
[Blanco] _{prom}	Concentración promedio del blanco
Eurachem	A focus for Analytical Chemistry in Europe (Enfoque de la Química Analítica en Europa)
EPA	United States Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos)
HBCD	Hexabromociclododecano
ISO	International Organization for Standardization (Organización Internacional de Normalización)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)
K _{ps}	Constante del producto de solubilidad
LC	Límite de cuantificación
LD	Límite de detección
MC	Muestra control
n	Número de réplicas
NATA	National Association of Testing Authorities, Australia (Asociación Nacional de Autoridades de Pruebas, Australia)
PBDE	Difeniléter polibromado

RL	Retardante de llama
s	Desviación estándar
TBBPA	Tetrabromobisfenol A
U	Incertidumbre expandida
URSS	Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas
λ	Longitud de onda
μ	Incertidumbre estándar
μ_c	Incertidumbre combinada



I. ASPECTOS TEÓRICOS

1. El bromo

El bromo atómico se encuentra en el grupo de los halógenos, grupo 17 (VIIA) de la Tabla Periódica. Su número atómico es el 35 y posee isótopos con números de masa entre 74 y 90, pero los más abundantes son los de 79 y 81 u.m.a con una abundancia relativa entre ellos de 50.69% y 49.31%, respectivamente.^{1,2} Los estados de valencia que presenta este elemento son +1, +3, +7,+5 y -1 siendo este último el más común.¹

1.1 Propiedades físicas y químicas

El bromo molecular es un líquido rojizo oscuro, denso y de olor sofocante; cuyo color se vuelve más tenue a medida que disminuye la temperatura.² A temperatura ambiente se forma rápidamente un vapor altamente corrosivo.¹ La tabla 1 contiene los valores de diferentes propiedades del bromo molecular.

Tabla 1: Propiedades físicas del bromo molecular.¹

Propiedad		Valor
Peso molecular (u.m.a)		159.808
Pto. Congelamiento (°C)		-7.25
Pto. Ebullición (°C)		58.8
Densidad (g/mL)	15°C	3.1396
	20°C	3.1226
	25°C	3.1055
	30°C	3.0879
Energía de disociación de enlace (kJ/mol)		192
Potencial de ionización (eV)		11.8
Afinidad electrónica (eV)		3.78
Electronegatividad		3
Potencial de reducción (V)	Br _{2(ac)}	1.0873
	Br _{2(l)}	1.066

La solubilidad del bromo molecular en agua es moderada y depende de la temperatura (tabla 2)^{1,3}. Esta solución se denomina agua de bromo y se descompone por exposición directa a la luz solar, dando lugar a la formación de ácido bromhídrico y oxígeno² según la ecuación I.

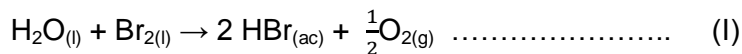
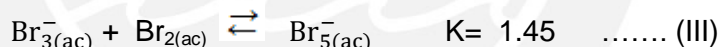
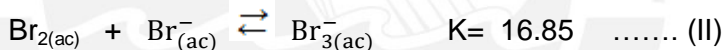


Tabla 2: Solubilidad del bromo molecular en agua a diferentes temperaturas.³

Temperatura (°C)	0	5	10	20	25	40	53.6 (p.eb)
Solubilidad (g/100g solución)	2.31	3.54	3.6	3.41	3.35	3.33	3.50

La solubilidad del bromo molecular en solución acuosa aumenta en presencia de iones bromuros o cloruros debido a la formación de iones complejos¹. En el caso de bromuros, se alcanzan los siguientes equilibrios cuyas constantes han sido reportadas a 25°C.¹

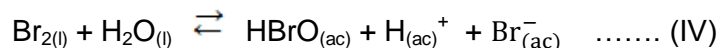


La tabla 3 reporta las concentraciones de bromo molecular frente a la concentración de los iones Br⁻ y Cl⁻ notándose una progresión ascendente en la cantidad de bromo molecular disuelto en agua ante el incremento de los iones antes mencionados debido a la fuerza iónica.

Tabla 3: Solubilidad del bromo en soluciones acuosas que contienen bromuros y cloruros.³

Soluto	Ausencia de iones	KBr				NaBr			KCl	NaCl	
		11.9	59.5	119	360.8	92.6	206	320	74.6	58.5	118
Sal (g/L)	-										
Br ₂ (g/L)	34	49.3	119	216	632	99.2	248	546	57.4	55.9	86.4

Cuando el bromo molecular se hidroliza, ocurre una desproporción parcial según la ecuación IV, cuya constante de equilibrio es 5.8×10^{-9} a 25°C y se incrementa al elevar la temperatura^{1,3}. Sin embargo, esta reacción puede evitarse añadiendo ácido, es suficiente la concentración de 0.002N .³



A temperatura ambiente, el bromo molecular es miscible totalmente con varios disolventes orgánicos y líquidos inorgánicos; entre ellos se encuentran los siguientes: tetracloruro de carbono, cloroformo, disulfuro de carbono, ácido acético, tetracloruro de titanio y el oxiclورو de fósforo.³

El bromo molecular es un agente oxidante fuerte, con un potencial normal de reducción a Br^{-} de 1.087 voltios,^{1,3} cuya característica principal es la tendencia a adquirir un electrón para formar un anión; participa en reacciones de tipos adición, sustitución y oxidación³. Entre las reacciones del primer tipo se encuentran la combinación directa con hidrógeno a elevadas temperaturas y en presencia de catalizadores; este es el principio para la producción industrial de HBr. También se reportan reacciones de adición con algunos no metales (selenio, telurio, fósforo, arsénico) y con metales (excepto niobio y tantalio). Cuando el bromo molecular reacciona con plomo, magnesio, níquel o plata se forma una superficie de recubrimiento que es resistente a ataques corrosivos; es por eso que plomo y níquel son usados como revestimiento en los contenedores de bromo molecular.¹

Las reacciones de adición y sustitución del bromo molecular con compuestos orgánicos son variadas y las condiciones específicas en cada caso dependen del compuesto en cuestión. En general el bromo molecular reacciona directamente con alquenos dando lugar a la formación de dibromuros, mientras que la sustitución se realiza cuando reemplaza a un hidrógeno en compuestos aromáticos e hidrocarburos alifáticos.³

1.2 Distribución en la Tierra

El bromo atómico es un elemento muy reactivo que se encuentra distribuido en la naturaleza en forma de sus compuestos, principalmente bromuros², cuya abundancia en roca ígnea y agua de mar es de $1.6 \times 10^{-4} \%$ y $6.5 \times 10^{-3} \%$ en peso,

respectivamente. Entre los minerales naturales, los únicos que contienen bromuros son algunos haluros de plata que incluyen bromirita AgBr , embolita $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$ e iodobromita $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$.¹ Además, se puede encontrar bromuro en algunas plantas (hasta 7ppm) y en animales acuáticos como esponjas de mar, peces y crustáceos en concentraciones de hasta 15 ppm.¹

El agua de mar es una fuente prácticamente ilimitada de bromo molecular, ya que contiene en promedio 65 mg/L de bromuro proveniente de las sales de bromo disueltas.⁴ El Mar Muerto es la fuente comercial más grande de bromo molecular debido a las altas concentraciones de bromuro que son de 5 g de Br^-/L en mar abierto y de 6.5 g de Br^-/L en la cuenca sur, cerca a Ein Bokek. En Israel, el material de partida para la producción de bromo molecular es la salmuera final obtenida en la producción de sales de potasio cuyo contenido es de aprox. 12 g de Br^-/L .¹

Otras fuentes comerciales importantes de bromo molecular son las salmueras subterráneas en Arkansas-Estados Unidos, China, Rusia y el Reino Unido; salmueras resultantes de la explotación de minas que contienen sales de potasio en Francia y Alemania; y salmueras en India, Italia, Japón y España.¹

En el Perú, en el desierto de Sechura, existen salmueras procedentes de la evaporación del agua de mar que hace muchos siglos cubría esa zona costera del país. El yacimiento de Salmueras Bayóvar - ubicado en el distrito de Sechura, Provincia de Sechura y Región Piura- abarca 82,195 hectáreas en concesiones mineras.⁵

1.3 Comercialización

Los mayores productores de bromo molecular en el mundo son la Corporación Great Lakes Chemicals y la Corporación Albermale en Estados Unidos, que explotan los pozos de salmueras en Arkansas (0.38 - 0.5% de bromuro) y la Corporación Dead Sea Bromine en Israel.⁶

En el Perú, se ha formado recientemente la primera compañía que comercializará bromo líquido, Salmueras Sudamericanas, subsidiaria de Cementos Pacasmayo. Esta empresa explotará la concesión minera Salmueras Bayóvar, cuya localización en una

zona desértica de alta temperatura y evaporación coincide con una zona industrial debido al desarrollo del Proyecto Fosfatos Bayóvar, así como la decisión de construir el futuro puerto multipropósito en la bahía de Bayóvar. Estos hechos constituyen condiciones favorables para el desarrollo industrial de esa región.⁵

Para tener una idea de la producción mundial de bromo entre 1976 y 2000 se presenta la tabla siguiente donde puede apreciarse un incremento en la producción a lo largo de ese periodo. Las cifras mostradas para la URSS corresponden al total producido en conjunto por todos los países que la conformaban.

Tabla 4: Producción anual global de bromo entre 1976 y 2000.⁶

País	1976	1980	1986	1990	1995	2000
Estados Unidos	234	189	141	177	218	229
Israel	23.1	48.7	105	135	130	210
Antigua URSS	70	74	65	60	5.1	5.1
Unión Europea	55	49	48	50	31	32
Japón	13	13	15	15	15	20
India	0.5	0.4	1.2	1.3	1.5	1.5

* Valores en 1000 toneladas métricas

1.4 Usos

El principal uso del bromo molecular es como reactivo químico. Sus compuestos son frecuentemente intermediarios en la producción de reactivos químicos orgánicos; este uso es de especial importancia en la industria farmacéutica. Una de las aplicaciones más importantes de los compuestos de bromo es la producción de retardantes de llama; otros usos son en biocidas, colorantes, extinguidores de fuego y como agente desinfectante para piscinas, aguas de refrigeración y tratamiento de aguas residuales.¹

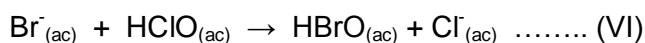
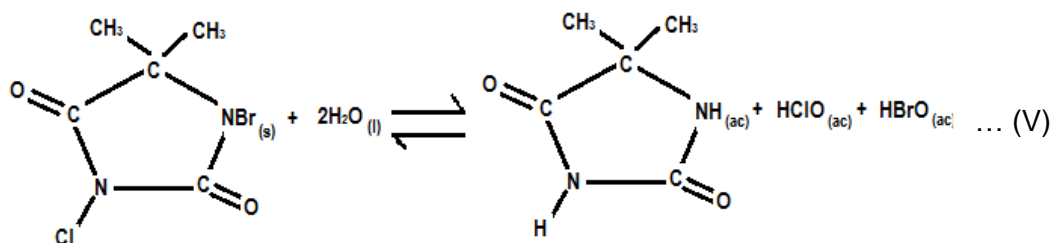
1.4.1 Biocidas

El principal compuesto de bromo usado en pesticidas es bromuro de metilo. Este fumigante de amplio espectro es usado desde 1940 para el control de hongos,

bacterias, virus, insectos, ácaros, nemátodos y roedores. Se utiliza en fumigación de suelos, en tratamientos cuarentenarios o de productos almacenados y en desinfección de locales. El abanico de cultivos y productos sobre los cuales se aplica es bastante extenso y abarca diferentes cadenas agroalimentarias y agroindustriales.^{7,8} Sin embargo, se ha restringido su uso por ser considerado como uno de los compuestos que agotan la capa de ozono por el Protocolo de Montreal, a pesar de lo cual sigue siendo usado en algunos países que han conseguido retardar su uso con excepciones y se espera su total eliminación como biocida en el 2015.⁸

1.4.2 Agente desinfectante

Se utiliza comúnmente como agente desinfectante para el tratamiento de agua de piscinas en la forma de 1,3-dibromo-5,5-dimetil-imidazolidina-2,4-diona y como 1-bromo-3-cloro-5,5-dimetil-imidazolidina-2,4-diona; ambos son compuesto sólidos blancos de disolución lenta que eliminan bacterias, algas y hongos presentes en el agua.^{9,10} Cuando el compuesto se disuelve en agua, se produce ácido hipobromoso que reacciona con la materia orgánica presente convirtiéndose en ión bromuro. Cuando el compuesto posee cloro, la disolución en agua produce también ácido hipocloroso que, al reaccionar con el ión bromuro, regenera el ácido hipobromoso.¹¹



1.4.3 Retardantes de llama

Los retardantes de llama (RL) son compuestos usados para incrementar la resistencia al fuego de productos combustibles como plásticos, maderas, textiles, entre otros. Para que un compuesto pueda ser usado como RL, debe ser estable durante el tiempo de vida del producto, compatible con el material de éste y capaz de capturar los radicales libres producidos durante la combustión, ya que estos son agentes muy oxidantes esenciales en la propagación de la llama.⁶

Los elementos del grupo halógeno pueden capturar radicales libres pero su eficiencia aumenta con el tamaño del elemento; por esto no todos son efectivos para ser usados en RL. El bromo es el halógeno más usado debido a su mayor eficiencia en la captura de radicales libres y a su menor temperatura de descomposición.⁶

Los compuestos de bromo pueden ser incorporados de tres formas en los polímeros: como monómeros bromados, para producir polímeros que luego serán mezclados con polímeros no halogenados o introducidos en la mezcla antes de la polimerización; como reactivo, si se encuentra químicamente unido al polímero; y como aditivo, cuando se mezcla físicamente con el polímero.⁶

Uno de los retardantes de llama bromados más usados es el tetrabromobisfenol A (TBBPA) que se usa como reactivo en la producción de resinas epóxicas; estas se usan principalmente en circuitos impresos y en elementos de encapsulamiento de componentes electrónicos. Algunos derivados del TBBPA se usan como aditivos en productos de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), cuyas aplicaciones incluyen equipos eléctricos y electrónicos para computadoras y autos; también como aditivos en poliestireno de alto impacto, papel, adhesivos textiles y revestimientos.¹²

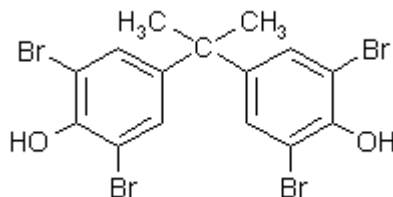
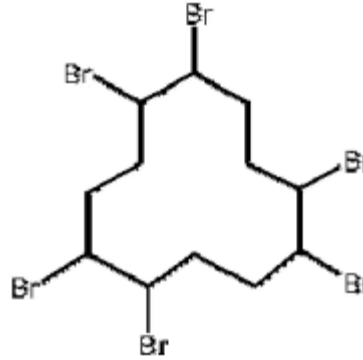


Gráfico 1: Configuración molecular del TBBPA.¹³

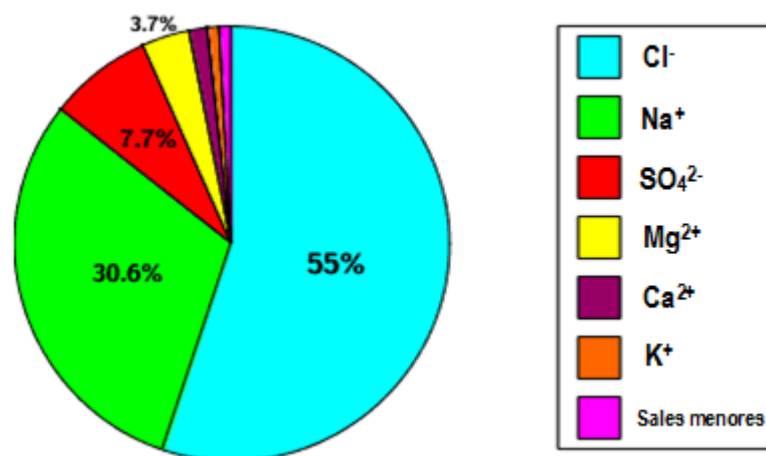
Otros retardantes de llama incluyen al difeniléter polibrominado (PBDE), que se usa como aditivo en muchos tipos de polímeros como policarbonatos, polioleofinas, policloruro de vinilo, entre otros;⁶ y el hexabromociclododecano (HBCD) usado en la espuma de poliestireno, aislante térmico en la construcción de edificios, en la industria textil y en poliestireno de alto impacto.¹³


 Gráfico 2: Configuración molecular del HBCD.¹³

Debido a su gran variedad de aplicaciones, la demanda de los retardantes de llama bromados se ha incrementado en las últimas décadas, de 145 mil toneladas en 1990 a más de 310 mil toneladas en 2000, y se espera que esta tendencia continúe en los próximos años.⁶

1.5 Obtención del amargo

El mar tiene un gran contenido de sales como: NaCl, MgCl₂, MgSO₄, CaSO₄, KCl, NaBr, etc.; es por eso que se han desarrollado procesos para la recuperación de las mismas a partir del agua de mar o de los amargos, que son “las salmueras de desecho luego de la recuperación de las sales cristalizadas por evaporación solar del agua de mar”.¹⁴ El gráfico 3 muestra el contenido porcentual de los iones presentes en el agua de mar.


 Gráfico 3: Composición promedio de iones disueltos en el agua de mar.¹⁵

El proceso de concentración del agua de mar se realiza usualmente por evaporación o saturación por calentamiento;¹⁶ las sales más abundantes precipitan y las que se encuentran en menor cantidad y en trazas permanecen disueltas hasta que se alcance su producto de solubilidad.¹⁷ Tal es el caso de la obtención de sal común, observándose que la concentración de las sales secundarias en los subproductos aumenta progresivamente.

Las salmueras naturales son sustancias muy complejas de gran valor económico dado que, en ellas se encuentran varios iones importantes como potasio, magnesio, cloruro, sodio, calcio y sulfato. Los depósitos de salmueras se encuentran bajo tierra, por lo que su explotación demanda el bombeo de ellas hacia la superficie. Luego, deben someterse a procesos de recristalización fraccionada; previamente se preparan soluciones saturadas a una determinada temperatura y por reducción de la temperatura en un cristizador se van retirando las diferentes sales cristalizadas en etapas sucesivas. Después de haberse retirado casi totalmente los componentes mayoritarios, el residuo del proceso de cristalización se denomina amargo.¹⁸ El gráfico 4 muestra esquemáticamente el proceso de obtención de bromo a partir de salmueras descrito anteriormente.



Gráfico 4: Esquema del proceso de obtención del bromo.¹⁹

En los amargos se ha logrado incrementar significativamente la concentración de los componentes minoritarios; en estas condiciones, ellos son punto de partida para la recuperación de las sales minoritarias. Las salmueras de Bayóvar, después de ser procesadas, dejarán un amargo con un contenido de bromo que las hace interesantes para su explotación industrial. Un análisis característico de dicho amargo mostró que el contenido promedio de las sales presentes es de 6 522 mg de Br⁻/L, 14 641 mg/L de sulfato de magnesio, 649 528 mg/L de cloruro de magnesio, 5 058 mg/L de cloruro de potasio, 10 914 mg/L de cloruro de sodio y un máximo de 1 331 mg/L de sulfato de calcio.¹⁸

1.6 Métodos analíticos para cuantificación de bromuros en matrices complejas

La cuantificación de bromuros en matrices de composición compleja, como el agua de mar, no puede realizarse haciendo uso de los métodos convencionales como gravimetría, iodometría, entre otros; debido al gran contenido de los iones provenientes de las sales disueltas en el agua de mar que actúan como interferentes.²⁰ Existen otros métodos que no se ven afectados por los interferentes; estos se detallan a continuación.

1.6.1 Análisis por activación de neutrones

Este método permite cuantificar bromo en el rango de partes por billón (ppb) y partes por millón (ppm). El análisis se realiza de la siguiente manera: se pesa una muestra de 1 mL; se la coloca en una cápsula especial del analizador por activación de neutrones depositándola en el reactor; se irradia con un haz de neutrones que convierte los elementos presentes en radioisótopos menos estables. En la etapa de detección, a medida que estos isótopos activados se desintegran emitirán fotones y será posible conocer la concentración de cada elemento asociado.¹⁴

1.6.2 Método de van der Meulen

Se basa en la oxidación de bromuro a bromato con hipoclorito de sodio entre 80 a 90°C en una solución con pH controlado con ácido bórico y borato. El hipoclorito en exceso se remueve con peróxido de hidrógeno. Para determinar la cantidad de bromato se agrega yoduro potásico en medio ácido; el yodo liberado se valora con solución de tiosulfato de sodio. Este método tiene algunas modificaciones que consisten principalmente en la manera de ajustar el pH de la solución para que este comprendido entre 5 - 7 durante la oxidación.^{3,21}

Así por ejemplo, D'Ans y Hofer proponen el uso de formiato de sodio para remover el exceso de hipoclorito y fosfato monosódico como buffer.²¹ Kolthoff y Yutzy utilizan el buffer anterior para ajustar el pH entre 6 y 7 y proponen el uso de molibdato de amonio como catalizador para acelerar la reacción entre yoduro de potasio y bromato, consiguiendo así cuantificar pequeñas cantidades de bromo hasta 40 ppm.²²

1.6.3 Método de Willard y Heyn

Debido a las dificultades presentadas para el ajuste del pH en el método anterior, Willard y Heyn proponen el uso de buffers de ácido acético– acetato de sodio y reportan que el pH óptimo para la oxidación es de 5.5 a 7. Este método es útil para cantidades de hasta 13 mg de bromuro con una exactitud de 0.0025; los interferentes son los yoduros y todos los reactivos que oxiden yoduro a yodo en la solución acuosa.²¹

1.6.4 Método de Farkas y Lewin

Este método propone la oxidación de bromuro a hipobromito con exceso de hipoclorito de sodio a pH 9. El bromuro se determina indirectamente al valorar la cantidad de hipoclorito en la solución acuosa por iodometría.²³

1.6.5 Método desarrollado en plantas de desalinización multietapas tipo flash

El método involucra el aislamiento selectivo de bromuro por oxidación con exceso de hipoclorito seguido de la captura del bromo molecular generado en una trampa de

álcali. La concentración se analiza por colorimetría. Se oxida el bromuro a bromo molecular con exceso de cloro en medio ácido. Luego se purga y atrapa en una trampa de álcali, allí el bromo reacciona con rojo de fenol para formar bromofenol (azul) con un producto intermediario de bromofenol (rojo). Se añade $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para evitar que el color se desvanezca por la presencia de cloro residual y se mide la absorción a 592 nm. El método es válido hasta un máximo de 100 $\mu\text{g/L}$.²⁰

1.7 Antecedentes

1.7.1 El complejo $\text{CS}_2\text{-Br}_2$

Como se describió previamente, la presente investigación se centra en la búsqueda de un método analítico para evaluar concentraciones de bromuro de baja concentración entre 33 y 200 ppm. Se plantea formar un complejo entre el bromo molecular y el disulfuro de carbono (usado como solvente de extracción), empleando un método colorimétrico que pueda correlacionar la absorbancia en el visible del complejo $\text{CS}_2\text{-Br}_2$ en función de la concentración de bromuro.

El complejo $\text{CS}_2\text{-Br}_2$ se forma por la transferencia de carga del CS_2 al Br_2 ; el par de electrones libres del azufre interacciona con el orbital σ de antienlace del bromo molecular que se ofrece vacío. La geometría del complejo $\text{CS}_2\text{-Br}_2$ se muestra en el gráfico 5. El ángulo α es de 92.7 grados, la distancia r_4 entre ambas moléculas es de 3.216 angstroms; mientras que las longitudes de enlace r_1 y r_2 son de 1.557 y 1.568 angstroms, respectivamente, ligeramente mayores a la longitud de enlace C-S en el CS_2 libre que es de 1.552 angstroms. La longitud de enlace Br-Br también se ha incrementado, es de 3.216 angstroms en el complejo mientras que en el Br_2 libre es de 2.280 angstroms.²⁴

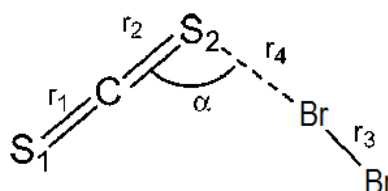
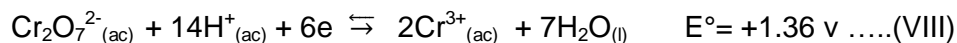


Gráfico 5: Representación esquemática de la geometría del complejo molecular formado entre CS_2 y Br_2 .²⁴

1.7.2 Interferentes

El CrO_3 reacciona con el agua y da lugar a la formación del ácido dicrómico, ecuación VII, cuyo anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ tiene un color naranja característico. En presencia de ácido, el Cr^{6+} se reduce a Cr^{3+} y esta reacción permite la oxidación del bromuro a bromo molecular, tal como se muestra en las siguientes ecuaciones:



El CrO_3 añadido se encuentra en exceso para asegurar la reacción de todo el bromuro presente y por la presencia de iones cloruro en la matriz que también podrían oxidarse, pues los demás cationes presentes (Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+}) dan lugar a reacciones de reducción que no son espontáneas con alto potencial de reducción.



2. Validación de métodos analíticos

La validación de un método analítico se realiza con la finalidad de determinar que los resultados obtenidos empleando dicho método, representan el contenido real del analito que se quiere evaluar en una muestra.²⁵ Durante el proceso de validación, se investiga la posibilidad de definir las características de un método que mantiene, bajo condiciones precisas, una respuesta constante a los valores de un ensayo. Esto se logra cuando los resultados analíticos tienen un nivel aceptable de incertidumbre, a un determinado nivel de confianza.²⁶

2.1 Grado de validación

Cuando un laboratorio va a establecer el uso de un método en el análisis de rutina, este debe ser validado a cierto grado, que dependerá de su nivel de desarrollo y de las necesidades relacionadas con su aplicación. Si se trata de un método completamente validado, se debe evaluar la precisión, el sesgo y la linealidad para determinar si se obtienen resultados acorde a las características de desempeño reportadas.²⁷ Sin embargo, si se debe modificar el método haciendo uso de un solvente de extracción distinto, entonces se debe revalidar.²⁸

2.2 Estudios colaborativos y validación por un solo laboratorio

Un estudio colaborativo es un proceso en el que se evalúa la precisión y veracidad de un método por un mínimo de 8 laboratorios para determinar la incertidumbre, parámetro que engloba todas las fuentes de error del resultado analítico. Previamente, otras características de desempeño importantes deben haber sido evaluadas; esto se logra llevando a cabo la validación por un solo laboratorio. Es por eso que la validación realizada por un solo laboratorio y la de un estudio colaborativo son etapas complementarias en el proceso de validación.²⁶

La validación por un solo laboratorio permite determinar los requerimientos para el uso de un método analítico y es muy importante cuando no es posible realizar un estudio colaborativo.^{26,27} Su importancia es destacada por organizaciones como IUPAC, AOAC International e ISO; quienes han publicado directrices específicas al respecto.²⁶

2.3 Parámetros de desempeño de un método

Los parámetros de desempeño de un método según las directrices de IUPAC para validaciones realizadas por un solo laboratorio son: aplicabilidad, calibración y linealidad, prueba para el efecto general de matriz, variación de la matriz, selectividad, robustez, sensibilidad, límites de detección y cuantificación, precisión, veracidad e incertidumbre. Estas han sido desarrolladas en conjunto con ISO y AOAC International “para reunir los principios científicos esenciales sobre el tema, proveer información que

ha sido sometida a aceptación internacional y, señalar el camino a seguir en buenas prácticas de validaciones realizadas por un solo laboratorio”.²⁷

Cuando un solo laboratorio emprende la validación de un método, evalúa sus parámetros de desempeño y también establece valores numéricos que el método debe cumplir para ser aceptado.²⁶ A continuación se detallan los parámetros mencionados anteriormente.

2.3.1 Aplicabilidad

La documentación resultante de la validación debe especificar el tipo de analito, el rango de concentración validado, la matriz evaluada con su rango de concentraciones límite, la aplicación que se pretende dar al método, la descripción del procedimiento, los equipos y reactivos usados, el detalle de cómo debe realizarse la calibración, otras especificaciones relevantes y las demás características de desempeño del método.²⁷

2.3.2 Calibración y linealidad

La curva de calibración de un método permite relacionar la señal analítica con la concentración del analito. La función matemática de la curva de calibración puede corresponder a modelos complejos, pero usualmente es lineal. Esta se obtiene analizando al menos 6 estándares de calibración, que son soluciones simples del analito sin considerar la matriz de la muestra.^{25,27} Para tener una estimación del error puro, es necesario realizar las mediciones aleatoriamente y por duplicado o triplicado.²⁷

2.3.3 Prueba para efecto general de matriz

Dado que para simplificar la calibración es usual utilizar estándares de calibración que son soluciones simples del analito, se debe evaluar el efecto de la matriz de la muestra. Para un conjunto de muestras, la pendiente de la curva de calibración se compara con la pendiente del gráfico resultante del análisis de muestras que

contengan además del analito, la matriz en la que se encontrará. Si ambas curvas son paralelas, entonces no hay efecto de matriz.^{26,27}

2.3.4 Variación de la matriz

Se debe establecer las concentraciones límite de los componentes de la matriz de la muestra. Esto se logra analizando materiales de referencia certificados y representativos de la matriz, con concentraciones del analito dentro del rango a validar, y estimando el sesgo de los resultados obtenidos.²⁷

Dada la dificultad de obtener materiales de referencia certificados para cada tipo de matriz, la estimación del sesgo se realiza comúnmente mediante el método de las adiciones estándar, que emplea materiales fortificados y estima la recuperación del analito; la desviación estándar del sesgo se usa para estimar la incertidumbre.²⁷

2.3.5 Selectividad

“Es el grado en que un método puede cuantificar exactamente el analito en presencia de interferentes”.²⁷ Dado que es poco práctico analizar todos los interferentes presentes, se recomienda evaluar el efecto de aquellos que probablemente participen en alguna de las reacciones químicas del método.²⁷ En los métodos cuantitativos, la selectividad se evalúa analizando muestras fortificadas con interferentes y calculando el porcentaje de recuperación del mismo.²⁶

2.3.6 Robustez

Se dice que un método es robusto cuando a pesar de haberse realizado cambios en las condiciones experimentales no se observan desviaciones significativas en los resultados obtenidos. Esta característica se evalúa como parte del desarrollo del método analítico.²⁷

2.3.7 Sensibilidad

Un método es sensible si diferencia entre pequeñas variaciones en la concentración del analito en la muestra; se le asigna el valor numérico de la pendiente de la curva de calibración.²⁶ Sin embargo, en los últimos años, la IUPAC decidió no considerar este parámetro.²⁷

2.3.8 Límite de detección (LD)

“Es la menor concentración del analito que puede ser distinguida confiablemente de cero en una muestra”;²⁷ en este punto no es posible cuantificar exactamente pero si identificar cualitativamente el analito. El LD se expresa matemáticamente como una concentración cuya señal se encuentra k veces la desviación estándar del blanco (s_{bl}) sobre la media de este, $[Blanco]_{prom}$, donde k es un factor numérico elegido de acuerdo al nivel de confianza, ecuación XV.²⁶

$$LD = [Blanco]_{prom} + k s_{bl} \dots (XV)$$

Mientras mayor es el valor de k , aumenta el nivel de confianza; pero IUPAC y Eurachem sugieren tomar $k=3$ (ecuación XVI), donde la relación señal-ruido es de 3 a 1.²⁶

$$LD = [Blanco]_{prom} + 3 s_{bl} \dots (XVI)$$

Para determinar el LD, se analizan un mínimo de 10 muestras de blancos. Si la respuesta del blanco es siempre negativa o cero, entonces se usan blancos fortificados y se toma el valor de la concentración obtenida como cero, por lo que la ecuación XVI tendría la siguiente forma:²⁵

$$LD = 3 s_{bl} \dots (XVII)$$

2.3.9 Límite de cuantificación (LC)

Es la concentración mínima de analito que se puede cuantificar con un nivel aceptable de precisión;^{25,27} por debajo del LC, la cuantificación es posible pero el valor obtenido no es confiable debido a la incertidumbre asociada a él.²⁵

El cálculo del LC se realiza haciendo uso de una ecuación similar a la ecuación XV, donde el mínimo valor asignado a k es de 10; en este caso la relación señal-ruido es de 10 a 1.²⁶

$$LC = [\text{Blanco}]_{\text{prom}} + 10 s_{\text{bl}} \dots \text{(XVIII)}$$

De lo anterior se sigue que el LC puede también ser expresado como múltiplo del LD; así cuando se toman valores de k igual a 3 y 10 para el LD y LC, respectivamente, en las ecuaciones XVI y XVIII se tiene que el LC es 3.33 veces el LD. Sin embargo, se pueden asignar valores de k_1 mayores que proporcionen límites de cuantificación más altos donde la incertidumbre es menor.²⁶

$$LC = k_1 LD \dots \text{(XIX)}$$

2.3.10 Precisión

“Es el grado de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidas bajo condiciones específicas”.²⁷ Las medidas de precisión dan una estimación del error aleatorio y se dividen en repetitividad, precisión intermedia y reproducibilidad. El primer término hace referencia a la precisión cuando los resultados se han obtenidos usando el mismo método, en el mismo laboratorio, por el mismo operador y con un solo equipo en pequeños intervalos de tiempo. Mientras que en la precisión intermedia, los resultados han sido obtenidos por distintos operadores, con equipos diferentes y en un periodo de tiempo mayor. Finalmente, la reproducibilidad hace referencia a los datos obtenidos en distintos laboratorios, por distintos operadores y con equipos diferentes. Todo esto es requerido en el caso de validaciones interlaboratorios.²⁶

Las distintas formas de evaluar la precisión incluyen intervalos de confianza, la comparación de valores con aquellos de métodos existentes ó con los valores teóricos relativos calculados. Comúnmente, se usan los intervalos de confianza y se establece que las mediciones realizadas se encuentran dentro del nivel de confianza de $1 - \alpha$; se establece usualmente $\alpha = 0.05$, lo que corresponde una probabilidad del 95%.²⁶

Para las validaciones realizadas por un solo laboratorio, sólo es posible estimar la precisión por la evaluación de la repetitividad; para esto es necesario asegurar que las

condiciones no varíen en cada ensayo y analizar la desviación estándar de los resultados obtenidos.²⁷

2.3.11 Veracidad

“La veracidad es el grado de concordancia entre el resultado del análisis y del valor de referencia que se está midiendo”²⁷; se calcula como el sesgo entre ambos valores, mientras menor sea el sesgo mayor será la veracidad.²⁷ El sesgo total se debe a los errores sistemáticos y siempre afecta los datos obtenidos pero su valor es relativamente pequeño. Está compuesto por el sesgo del laboratorio, del método, de la matriz y de cada ensayo realizado.^{26,27}

Para evaluar el sesgo, se prefieren los materiales de referencia certificados ya que estos son trazables a estándares internacionales pero a falta de éstos, o si existen diferencias con la matriz de la muestra problema, se recomienda usar cualquier material bien caracterizado en el laboratorio (material de referencia). En este último caso, se debe considerar que un sesgo muy pequeño no significa necesariamente la ausencia de este.²⁷

2.3.12 Incertidumbre

Este parámetro “caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser atribuidos razonablemente al mesurando”²⁹ y permite determinar la calidad de los resultados analíticos. La incertidumbre de un método se estima como la incertidumbre expandida (U), de esta forma se establece un intervalo donde probablemente se encuentra la mayor fracción de la distribución de valores del mesurando. Este parámetro tiene varios componentes que se estiman por las desviaciones estándar experimentales de las mediciones realizadas.²⁹

El cálculo de U se realiza multiplicando la incertidumbre estándar combinada (μ_c) por un factor de cobertura k , cuyo valor depende del nivel de confianza establecido para el intervalo; usualmente se toma un valor de $k = 2$ para el que se obtiene un nivel de confianza de 95%.²⁹

$$U = k \mu_c \dots (XX)$$

La incertidumbre estándar combinada (μ_c) es la raíz cuadrada positiva de la sumatoria del cuadrado de las incertidumbres estándares (μ) de los parámetros de desempeño del método que afectan la variabilidad de los resultados obtenidos, es decir precisión, veracidad y sesgo, y se expresa mediante la siguiente ecuación:²⁹

$$\mu_c = \sqrt{\mu^2_{\text{precisión}} + \mu^2_{\text{veracidad}} + \text{sesgo}^2} \dots\dots (XXI)$$

La incertidumbre estándar (μ) de cada parámetro se calcula en forma independiente a partir de las desviaciones estándares obtenidas en su evaluación según las siguientes fórmulas:

$$\mu_{\text{precisión}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \dots\dots (XXII)$$

donde: s es la desviación estándar y n el número de réplicas.

$$\mu^2_{\text{veracidad}} = \mu^2_{\text{método}_1} + \mu^2_{\text{método}_2} \dots\dots (XXIII)$$

donde: método 1, corresponde al método desarrollado.

método 2, corresponde al método de referencia.

II. PARTE EXPERIMENTAL

1. Equipos y reactivos

Para la realización de los experimentos se prepararon soluciones estándares de bromuro de potasio y se construyeron muestras de amargo de salmueras. En todos los casos se usaron reactivos de calidad pro-análisis. A continuación se muestra la lista de los instrumentos y reactivos usados en la investigación:

- Espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer UV/VIS Lambda 2
- Balanza analítica Ohaus Adventurer, capacidad máxima 210 g, sensibilidad de 0,0001 g.
- Estufa Memmert, tipo SNE 400.
- Ácido Sulfúrico 98%, grado p.a. marca Merck.
- Disulfuro de Carbono, grado p.a. marca Scharlau.
- Óxido de Cromo (VI), grado p.a. marca Merck.
- Bromuro de potasio, grado p.a. marca Merck.
- Cloruro de sodio, grado p.a. marca Merck.
- Cloruro de potasio, grado p.a. marca Merck.
- Cloruro de magnesio hexahidratado, grado p.a. marca JT Baker.
- Sulfato de magnesio heptahidratado, grado p.a. marca Sigma-Aldrich.
- Sulfato de calcio dihidratado, grado p.a. marca Merck.

La investigación planteará un método cuantitativo para evaluar la concentración de bromuro en el rango de 34 a 200 mg Br⁻/L. Estas concentraciones son del mismo orden de las que se encuentran en los amargos de Bayóvar.

2. Contenido de sales en amargos de Bayóvar

La compañía que próximamente explotará las salmueras de Bayóvar suministró información sobre el contenido de sales presentes en una muestra significativa que se muestra en la tabla siguiente:

Tabla 5: Concentración de iones bromuro y sales en amargos de Bayóvar.¹⁸

Compuesto	mg/L
Br ⁻	6 522
CaSO ₄	< 1 331
MgSO ₄	14 641
MgCl ₂	649 528
KCl	5 058
NaCl	10 914

El contenido de iones bromuro se presentan mayoritariamente en las salmueras como bromuro de potasio, bromuro de sodio y bromuro de magnesio.

3. Selección del método de cuantificación a validar

El método más utilizado hasta hace unos años fue el que corresponde a la Norma ASTM D3869-09: Métodos estándares de ensayo para iones yoduro y bromuro en aguas salobres, agua de mar y salmueras (**Anexo I**). El método D se describe a continuación:

Método D – Colorimetría para iones bromuro³⁰

Alcance: Este método es aplicable a todas las aguas salobres, agua de mar y salmueras con concentraciones de bromuro en el rango de 40 a 6500 mg/L.

Resumen del método: Los bromuros son oxidados a bromo molecular en solución ácida por trióxido de cromo. El bromo es extraído con tetracloruro de carbono y se determina la absorbancia de la solución por espectrofotometría.

Interferentes: Este método está libre de interferencias de yoduros y cloruros. No se conocen otros interferentes en aguas subterráneas.

Equipo y materiales:

- Espectrofotómetro (para ser usado a 417nm).

- Embudo de separación (250mL) de vidrio borosilicato, con llave de paso y tapón de teflón.
- Pipetas, de varios tamaños de vidrio borosilicato.
- Papel de filtro rápido.
- Probeta (25 mL) de vidrio borosilicato con tapón de vidrio.

Reactivos:

- Solución de bromuro estándar (1mL = 1 mg Br⁻): Disolver 1.4893 g de bromuro de potasio seco en agua y diluir a 1L en un frasco volumétrico. Alternativamente, pueden usarse soluciones stock certificadas de bromuro.
- Tetracloruro de carbono (CCl₄)
- Trióxido de cromo (CrO₃)
- Ácido sulfúrico (1+1): Añadir lentamente 1 volumen de H₂SO₄ (gravedad específica 1.84) a 1 volumen de agua mientras se mezcla y enfría la solución.

Calibración:

- Preparar una serie de estándares que contengan hasta 400 mg de bromuro/L.
- Seguir los pasos descritos en el procedimiento.
- Preparar una curva analítica graficando la absorbancia versus los miligramos de bromuro.

Procedimiento:

- Pipetear hasta 25 mL de la muestra y verter en una pera de separación de 250 mL equipado con una llave de paso de teflón.
- Cuidadosamente añadir 1 volumen de H₂SO₄ (1+1) a 1 volumen de la muestra para llevar la concentración de ácido de la solución a 9 N y enfriar.
- A la solución anterior añadir 15 mL de CCl₄, 2 g de CrO₃ y agitar bien.
- Recoger la fase de CCl₄ a través de papel de filtro rápido en una probeta graduada con tapa de vidrio, cuidando de que no pase la fase acuosa.
- Repetir las extracciones con porciones de 5 mL de CCl₄ hasta que la fase orgánica no presente coloración. Ajustar el volumen final a 25 mL, tapar y mezclar bien.
- Medir la absorbancia a 417 nm contra CCl₄ (las medidas deben ser hechas inmediatamente después de la extracción).

Este método colorimétrico hace uso de la oxidación de bromuro a bromo por reacción con óxido de cromo (VI) en solución ácida; luego el bromo molecular es extraído con tetracloruro de carbono y se analiza su concentración a 417 nm.³⁰ Sin embargo, desde hace unos años el método no es viable debido al uso de tetracloruro de carbono como solvente de extracción por ser un reactivo muy tóxico y considerado por el Protocolo de Montreal como una de las sustancias que agotan la capa de ozono.³¹

4. Modificaciones al Método de la Norma ASTM D3869-09

4.1 Selección del solvente a usarse en la extracción de bromo de una solución acuosa

Se seleccionó un solvente alternativo en reemplazo del tetracloruro de carbono en base a las propiedades físico-químicas de varias sustancias mostradas en la tabla 6. El requisito del nuevo solvente será baja polaridad e inmiscibilidad en agua.

Tabla 6: Solventes orgánicos de baja polaridad.³²

Solvente	Fórmula	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/mL)	Miscibilidad en H ₂ O (g/100g)	Polaridad relativa
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	80.7	0.779	0.0050	0.006
Pentano	C ₅ H ₁₂	36.1	0.626	0.0039	0.009
Hexano	C ₆ H ₁₄	69.0	0.655	0.0014	0.009
Heptano	C ₇ H ₁₆	98.0	0.684	0.0003	0.012
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	76.7	1.594	0.0800	0.052
Disulfuro de carbono	CS ₂	46.3	1.263	0.2000	0.065
<i>p</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	138.3	0.861	0.0200	0.074
Tolueno	C ₇ H ₈	110.6	0.867	0.0500	0.099

5. Preparación de soluciones

Se describirá a manera de ejemplo la preparación de diferentes soluciones.

5.1 Soluciones estándares primarios

- Soluciones estándares primarios 1 y 2 de KBr

Se secaron 5 g de bromuro de potasio en estufa a 120°C durante 3 horas. Al cabo de este tiempo se dejó enfriar en desecador y, una vez que alcanzaron temperatura ambiente, se tomaron 1.4900 y 1.4897 g de KBr para preparar las soluciones estándares 1 y 2, respectivamente. En cada caso, la sal se disolvió en agua destilada y se enrasó cada solución en una fiola de 1L.

- Solución estándar primario 3 de KBr

Se secaron 3.5 g de bromuro de potasio en estufa a 120°C durante 3 horas. Al cabo de ese tiempo se dejó enfriar en desecador y, una vez que alcanzó la temperatura ambiente, se tomó 1.4923 g de KBr. Se disolvió en agua destilada y se enrasó en una fiola de 1L.

5.2 Solución muestra control

Se preparó la solución muestra control (MC), para esto se pesaron 2.5326 g de KCl, 5.4571 g de NaCl, 1.0102 g de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 14.9943 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, previamente secados en estufa a 120°C durante 3 horas y enfriadas en desecador hasta temperatura ambiente. Se disolvieron por separado las sales y se juntaron en una fiola la cual se enrasó a 500 mL.

5.3 Solución MgCl_2

Se pesaron 371.8 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($K_{ps} = 735.83$), previamente secados en estufa a 120°C durante 3 horas y enfriados en desecador hasta temperatura ambiente. Se disolvió la sal en agua, la solución se enrasó en una fiola de 500 mL.

6. Análisis de soluciones

6.1 Soluciones muestra control (MC) y $MgCl_2$

Se analizó el contenido de los iones presentes en las soluciones MC (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) y $MgCl_2$ (Mg^{2+}) según el Método EPA 200.7-Rev.4.4/94: Determinación de metales y trazas de elementos en agua y desechos mediante espectroscopía de emisión por plasma inductivamente acoplado.³⁴

6.2 Soluciones estándares primarios de KBr

Se analizó el contenido de bromuro en las soluciones estándar 1, 2 y 3 por el método SMEWW 21st Ed. 2005, Part 4500-Br-B: Método colorimétrico fenol rojo-bromuro.

7. Muestras de amargo

En base a los datos obtenidos por la empresa Salmueras Sudamericanas en la investigación del contenido de sales en los amargos de Bayóvar, se preparó muestras con concentraciones de sales del mismo orden, definiendo las concentraciones de bromuro en el rango de 33 a 200 mg/L, ya que estos valores corresponden a los límites de concentraciones en diferentes etapas del proceso. Las muestras de amargo se prepararon por dilución de las soluciones MC, $MgCl_2$ y de la solución estándar 1 de KBr en fioles de 25 mL, según se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 7: Cantidades de soluciones usadas en la preparación de muestra de amargo.

Solución	mL sol. KBr	mL sol. $MgCl_2$	mL sol. MC
1	1	0.3	0.2
2	4	1.1	0.7
3	6	1.6	1.0
4	8	2.2	1.3
5	10	2.7	1.6
6	12	3.2	2.0

8. Ensayos preliminares

Se eligió como solvente de extracción al disulfuro de carbono considerando que este disolvente tiene una polaridad cercana al CCl_4 , ambas moléculas disponen de pares de electrones no compartidos con capacidad para formar complejos con el bromo molecular. Se hicieron ensayos previos para confirmar la formación del complejo coloreado $\text{CS}_2\text{-Br}_2$, evaluando a continuación el $\lambda_{\text{máx}}$ de dicho complejo así como sus características de estabilidad en el tiempo.

8.1 Evaluación de $\lambda_{\text{máx}}$ del complejo bromo - disulfuro de carbono.

La muestra de la solución del complejo $\text{CS}_2\text{-Br}_2$ se evaluó espectrofotométricamente midiendo su absorbancia en el rango de 200 a 700nm; en base a esos resultados, se determinó la absorbancia máxima.

9. Condiciones del método propuesto

La metodología con la que se hicieron los ensayos es la siguiente:

Un volumen de muestra (entre 1 a 12 mL) se coloca y enrasa en una fiola de 25 mL. La solución se transfiere a una pera de extracción y se ajusta el pH a 0, adicionándole ácido sulfúrico al 50%. Se deja enfriar la solución, se añaden 15 mL de disulfuro de carbono y 2 g de óxido de cromo (VI); se agita vigorosamente. La emulsión se deja en reposo para separar las fases. Se recoge la fase orgánica en un vaso de precipitados protegido externamente con papel aluminio para evitar la acción de la luz sobre el complejo de bromo. Luego, se repite la extracción añadiendo porciones de 5 mL de disulfuro de carbono por vez hasta que la fase orgánica no presente coloración. Las fracciones unidas se vierten en una fiola de 50 mL también protegida con papel aluminio, finalmente se la enrasa. Se realiza la medición de absorbancia a la longitud de onda máxima de la solución.

9.1 Estabilidad del complejo en el tiempo

Con las muestras se realizaron mediciones de absorbancia del complejo a diferentes intervalos de tiempo, tomando como tiempo cero el final de la extracción. Se necesitó aproximadamente 5 minutos para iniciar las mediciones en el equipo y se midieron las absorbancias durante 10 minutos a intervalos de 1 minuto.

Tomando 8 mL de la solución estándar 1, se repitieron ensayos a tiempos cercanos de 5, 17 y 31 min y a un tiempo lejano de 1440 minutos, usando estos datos para analizar la estabilidad del complejo.

9.2 Identificación de la concentración mínima detectable a $\lambda_{\text{máx}} = 420 \text{ nm}$

Se tomó 0.2, 0.4, 0.5, 0.8 y 1 mL de la solución estándar 1 de KBr colocándolas en fioles de 25 mL; las soluciones se trataron según la metodología descrita anteriormente. En este caso la fase orgánica se enrasó en la etapa final con el solvente a 25 mL; luego, se evaluó la absorbancia de cada una de las soluciones en el rango de 200 – 700 nm. Se identificó la concentración mínima detectable a $\lambda_{\text{máx}}$ de 420 nm.

10. Construcción de la curva de calibración

10.1 Preparación de los estándares de calibración

Se tomó por separado 1, 4, 6, 8, 10 y 12 mL de las soluciones estándares 1 y 2 de KBr llevándolas a un volumen de 25 mL. Estas soluciones se usaron como estándares en la construcción de la curva de calibración. El análisis de cada uno de los estándares se realizó en réplicas sucesivas dado que se debe medir la absorbancia de las mismas en un intervalo corto de tiempo.

10.2 Curva de calibración

Se tomó el promedio de las medidas de absorbancia de los estándares de calibración 1 y 2, y con estos valores promedio se construyó la curva de calibración propia para cada caso.

11. Validación del método propuesto: Parámetros de desempeño del método

11.1 Los datos obtenidos en la curva de calibración se ajustaron linealmente, se evaluó el valor del coeficiente de determinación (R^2) y, de esta manera, se obtuvo el **rango y la linealidad**.

11.2 Para obtener el **límite de detección (LD)** y el **límite de cuantificación (LC)** se evaluó 10 réplicas de la concentración mínima detectable a $\lambda = 420$ nm, se estimó la media y la desviación estándar del grupo de datos y, finalmente, se aplicó las ecuaciones XVII y XIX para obtener LD y LC.

11.3 Para **evaluar el efecto de matriz** se analizó 6 estándares de las muestras de amargo construidas con concentraciones de bromuro en el rango de 33 a 200 mg/L. Se graficó la curva de absorbancia vs. concentración, se realizó el ajuste lineal a los datos y se comparó la pendiente de la recta de regresión con aquella obtenida con el ajuste lineal realizado a la curva de calibración.

11.4 La influencia de los **interferentes** se evaluó incrementando la concentración de las tres sales que podrían encontrarse en mayor cantidad en el amargo, dependiendo estas concentraciones del tratamiento de las salmueras en las etapas previas a la obtención del amargo. Las sales que se deben considerar principalmente son cloruro de sodio, cloruro de potasio y cloruro de magnesio. Se construyeron muestras de amargos con diferentes contenidos de esas sales manteniendo constante la concentración de KBr.

11.5 Se determinó la **precisión** analizando dos muestras de amargos construidas, denominadas soluciones A y B. Cada solución, contiene una cantidad determinada de la solución 3 de KBr, de la solución $MgCl_2$ y de la solución muestra control (MC), tabla 8, en cada caso la mezcla se enrasó a 1L. Las soluciones A y B se analizaron por triplicado en cinco días distintos y se calculó la desviación estándar. Las condiciones elegidas cubren concentraciones de rangos bajos y altos.

Tabla 8: Soluciones A y B usadas en la determinación de precisión.

Solución	mL sol. 3 de KBr	mL sol. MgCl ₂	mL sol. MC
A	100	26.8	17.2
B	180	48.0	28.8

11.6 La **veracidad**, estimada como el sesgo, se evaluó comparando las concentraciones promedio obtenidas con el método propuesto para las muestras de amargo construidas A y B con los resultados obtenidos por el método colorimétrico fenol rojo - bromuro para la cuantificación de bromuros en las mismas muestras. La comparación de ambos resultados se evaluó estadísticamente empleando el “test t ”^{29,33}.

11.7 La **incertidumbre** del método se estima a partir de los resultados obtenidos para la estimación de la precisión, veracidad y sesgo, haciendo uso de la ecuación XX.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Resultado del análisis de soluciones

1.1 Soluciones estándares primarios de KBr

Las muestras estándar 1, 2 y 3 se sometieron a análisis externo para evaluar su contenido de bromo. La empresa Salmueras Sudamericanas encargó a un Laboratorio Alemán la ejecución del análisis mediante el método fenol rojo-bromuro. La empresa alcanzó los resultados que se presentan en la tabla 9, manteniendo en reserva la identificación del laboratorio.

Tabla 9: Concentración de bromuro en soluciones estándares primarios

Solución estándar	mg Br ⁻ /mL
1	0.8335
2	0.8331
3	0.9949

1.2 Soluciones MC y MgCl₂

Dado que en la preparación de las soluciones MC y MgCl₂ se usaron sales hidratadas, fue necesario conocer la concentración exacta de estas en la solución final. Por ello, se analizaron mediante espectrometría de emisión por plasma acoplado inductivamente (ICP), haciendo uso del método basado en el Método EPA 200.7– Determinación de metales y trazas de elementos en agua y desechos por espectrometría de absorción atómica de plasma inductivo.

Las muestras de las soluciones analizadas fueron diluciones de las mismas según los requisitos del método que sólo acepta soluciones diluidas hasta 100 ppm del ión libre. La dilución de MC fue de 1:250 y las diluciones de MgCl₂ fueron de 1:25 seguida de 2:100. A partir de los resultados obtenidos en el análisis de los cationes presentes en las muestras de las soluciones MC y MgCl₂ se calculó la concentración de las sales en ambas soluciones, tabla 10.

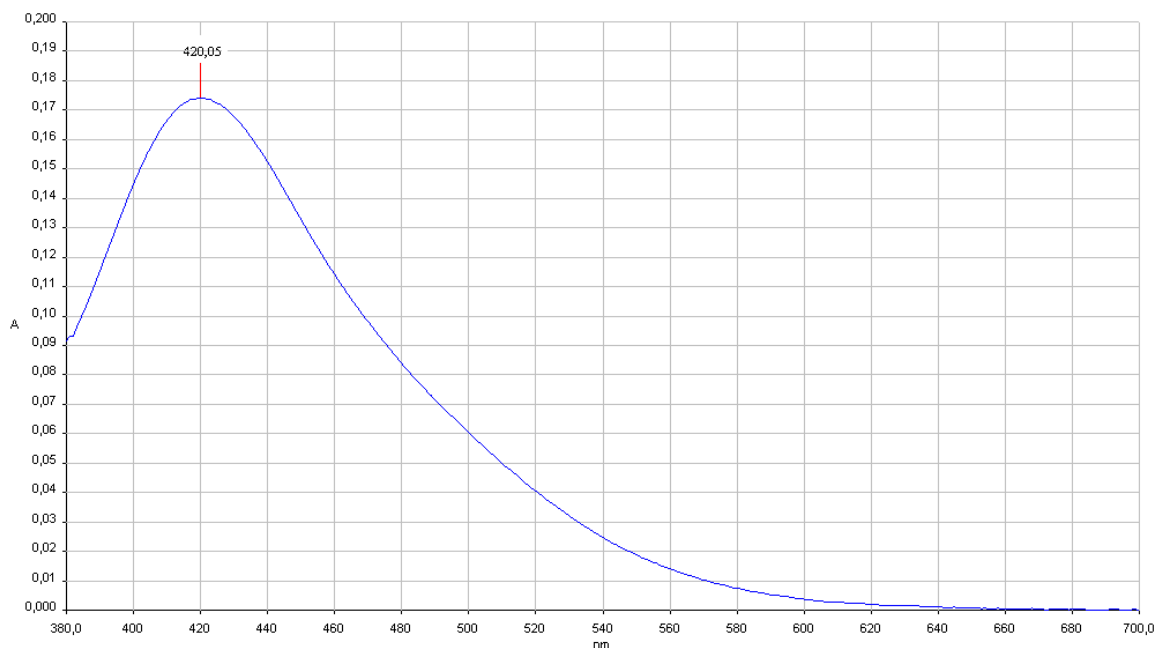
Tabla 10: Concentración de sales en soluciones MC y $MgCl_2$

Solución	Ión	mg/L (ICP)	mg/mL (X^{n+}) sol. original	Sal en sol. original	mg sal/mL sol. original
	Ca^{2+}	2.71	0.677	$CaSO_4$	3.508
	K^+	9.58	2.395	KCl	4.567
	Na^+	16.16	4.040	NaCl	10.272
	Mg^{2+}	19.29	4.822	$MgSO_4$	23.873
$MgCl_2$	Mg^{2+}	76.67	95.837	$MgCl_2$	375.391

2. Ensayos preliminares

2.1 Evaluación de $\lambda_{m\acute{a}x}$ del nuevo complejo

El complejo dentro del rango de las concentraciones mencionadas es totalmente soluble y de color naranja con tonalidad ligeramente marrón a altas concentraciones. La curva de absorción del complejo disulfuro de carbono-bromo (CS_2-Br_2) en el rango de 380 a 700 nm para determinar su absorbancia máxima, se muestra en el gráfico 6.

Gráfico 6: Espectro UV-Vis del complejo CS_2-Br_2

Se puede apreciar que el $\lambda_{\text{máx}}$ del complejo $\text{CS}_2\text{-Br}_2$ medido a los 8 minutos de finalizado el proceso de extracción corresponde a 420 nm. En la investigación que condujo a este resultado se aprecia que, a diferentes tiempos de formación del complejo se observan pequeñas variaciones en el valor del $\lambda_{\text{máx}}$. Este resultado nos indujo a evaluar esa variabilidad midiendo el $\lambda_{\text{máx}}$ a diferentes tiempos.

2.2 Estabilidad del complejo en el tiempo

2.2.1 Mediciones a tiempos cortos

Se hicieron mediciones de absorbancia máxima a $\lambda = 420$ nm de una solución de 160 ppm de bromo complejoado con disulfuro de carbono, gráfico 7, tratando de evaluar su perfil cinético observando un leve decaimiento durante los primeros 4 minutos, en los 6 minutos siguientes se mantiene casi constante con una pequeña variación de la cuarta cifra decimal. A los 30 minutos, se midió nuevamente la absorbancia de la solución y se observó que el decaimiento es de 0.39% y a los 40 minutos es de 0.50% respecto al tiempo inicial.

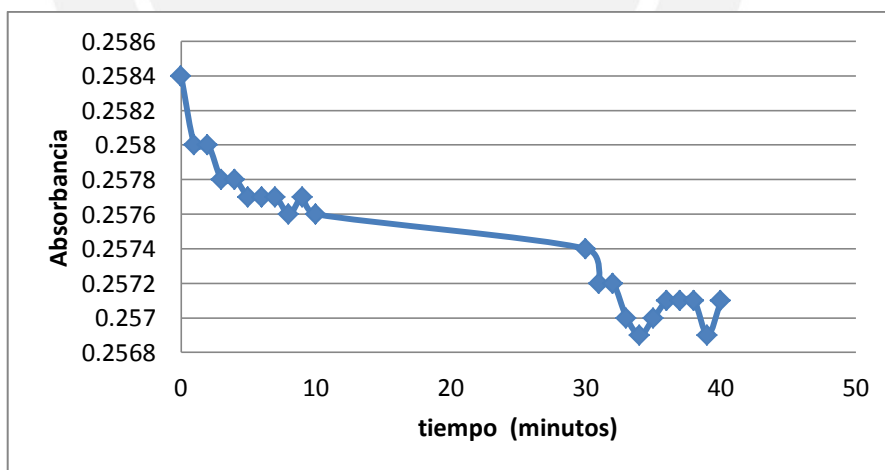


Gráfico 7: Cinética de la sol. de 160 ppm del complejo $\text{CS}_2\text{-Br}_2$

Adicionalmente, se evaluó la posición del $\lambda_{\text{máx}}$ a diferentes concentraciones del complejo observando que a mayor concentración se observa un ligero desplazamiento batocrómico. Por ejemplo, a concentraciones menores a 120 ppm el $\lambda_{\text{máx}}$ es de 420.05, gráfico 6, y a concentraciones de 160 ppm es de 420.68, gráfico 8.

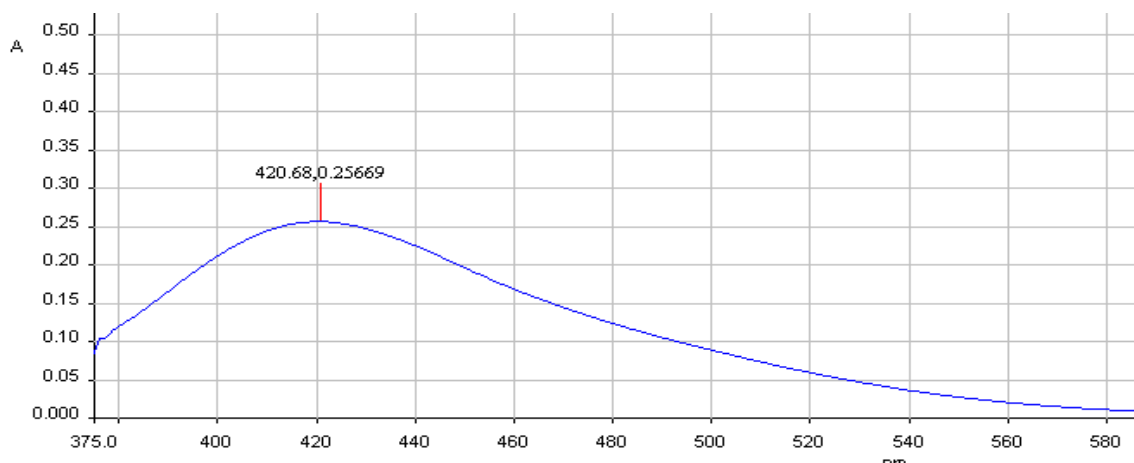


Gráfico 8: Barrido de la sol. de 160 ppm del complejo $\text{CS}_2\text{-Br}_2$

2.2.2 Mediciones a tiempo largos

Fijando el $\lambda_{\text{máx}}$ en 420.68 nm se evaluó una solución de 160 ppm del complejo $\text{CS}_2\text{-Br}_2$. Se hizo mediciones durante 30 minutos, gráfico 9. En este rango se observa que la absorbancia decae desde 0.2586 hasta 0.2536, la cual es ligeramente mayor en comparación al leve decaimiento en los primeros 10 minutos.

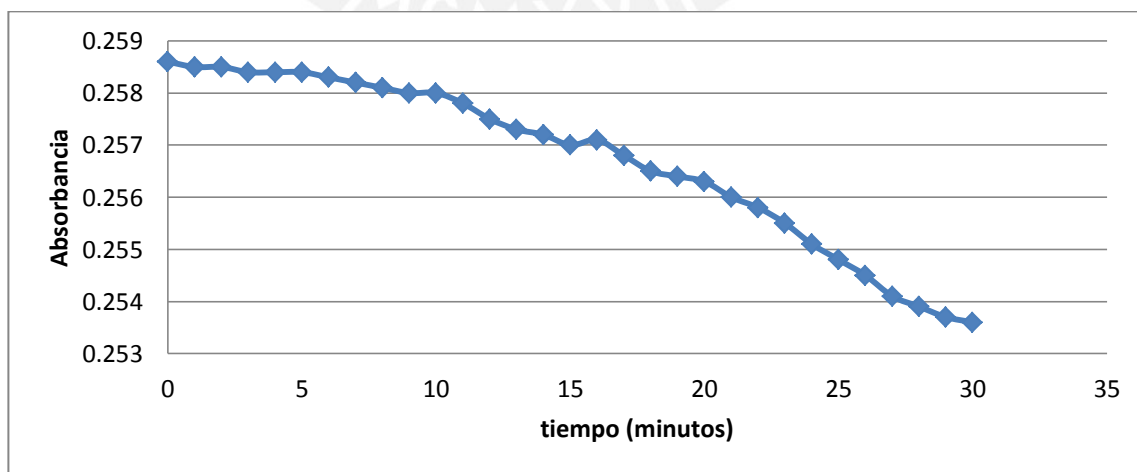


Gráfico 9: Cinética de la sol. de 160 ppm del complejo $\text{CS}_2\text{-Br}_2$ entre 0 y 30 minutos

La misma solución se reservó en oscuridad hasta el día siguiente y se procedió a obtener los valores de absorbancia en un intervalo de 10 minutos adicionales a las 24 horas (1440 minutos) de la toma de dicha muestra, gráfico 10. El decaimiento observado a los 1440 minutos es de 2.86% y de 3.48% a los 1450 minutos, ambos respecto al tiempo inicial.

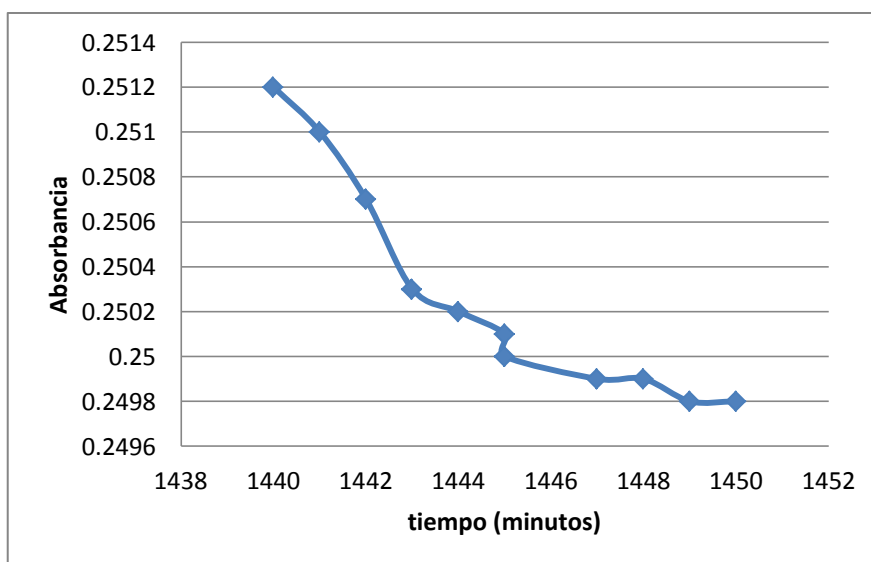


Gráfico 10: Cinética de la sol. de 160 ppm del complejo $\text{CS}_2\text{-Br}_2$ después de 24 horas de terminada la extracción de bromo.

El análisis de los valores de absorbancia entre 200 – 700 nm de la solución en estudio demostró que hay una pequeña variabilidad en el $\lambda_{\text{máx}}$ del complejo. Este hecho permite proponer que la formación del complejo es susceptible a mantener un equilibrio con las sustancias que lo forman. Este equilibrio se representa en la siguiente ecuación:



En vista de los resultados alcanzados hasta ese momento, se decidió realizar las mediciones de absorbancia a los 8 minutos de finalizado el proceso de extracción, el cual se realiza en 30 minutos para reducir así las desviaciones generadas por el factor de tiempo en que se efectúan las mediciones.

2.3 Identificación de la concentración mínima detectable

Se comprobó que tanto el blanco (agua destilada) como el solvente (CS_2) no presentan $\lambda_{\text{máx}}$ en el rango de 200 a 700 nm ni señal alguna por encima de 380 nm, dejando sobre ese valor la zona libre en la cual se registra la absorbancia del complejo.

Se realizaron ensayos preliminares para determinar la concentración mínima a la cual el método es útil dentro de las condiciones establecidas. Se tomó soluciones con contenidos de bromo entre 6 y 33 ppm, observándose que para valores entre 6 y 13 ppm no era posible detectar el $\lambda_{\text{máx}}$ a pesar de tener lecturas de absorbancia que provenían de una curva asintótica. En el presente caso, a las concentración de 26.77 ppm de bromo se reconoce un $\lambda_{\text{máx}}$ de 419.89 nm. Los resultados, resumidos en la tabla 11, muestran que 33.34 ppm es la mínima concentración para la cual se obtiene un valor confiable de $\lambda_{\text{máx}}$ medido a 420.05 nm.

Tabla 11: Ensayos preliminares para determinación de concentración mínima detectable a $\lambda_{\text{máx}} = 420 \text{ nm}$

Solución estándar primario 1 (mL)	[Br ⁻] ppm	Absorbancia	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
0.2	6.67	0.0078	n.d*
0.4	13.34	0.0138	n.d*
0.8	26.67	0.0497	418.99
1	33.34	0.0678	420.05

*n.d. no detectable

3. Curva de calibración

3.1 Análisis de los estándares de calibración

Se evaluó soluciones que contenían únicamente el ión bromuro disuelto en agua (estándares secundarios), preparadas a partir de las soluciones estándares primarios 1 y 2. Según el método propuesto, se obtuvo soluciones que contenían el complejo $\text{CS}_2\text{-Br}_2$ completamente disuelto en el solvente, denominados estándares de calibración; los valores de absorbancia de estos se midieron a 420.05 nm.

Usando el estándar primario 1 se obtuvo estándares de calibración de concentración de bromuro de: 0, 33.34, 66.68, 100.02, 133.36, 166.70 y 200.04 ppm, tabla 12. En el caso de los preparados a partir del estándar primario 2, se obtuvieron las siguientes concentraciones: 0, 33.32, 66.65, 99.97, 133.29, 166.62, 199.94 ppm, tabla 13. En cada caso se efectuó el análisis por triplicado. Los resultados se muestran en las tablas 12 y 13 que incluyen para cada concentración el valor promedio y la desviación estándar.

Tabla 12: Absorbancias de estándares secundarios de calibración preparados a partir de la solución estándar 1

Absorbancias	[Br ⁻] ppm						
	0	33.34	66.68	100.02	133.36	166.7	200.04
1	0	0.066	0.129	0.188	0.258	0.321	0.398
2	0	0.062	0.130	0.188	0.251	0.326	0.394
3	0	0.060	0.129	0.189	0.258	0.328	0.393
promedio	0	0.065	0.129	0.188	0.256	0.325	0.395
desv. estándar ($\times 10^{-2}$)	0	0.283	0.076	0.075	0.419	0.361	0.272

Tabla 13: Absorbancia de estándares de secundarios preparados a partir de la solución estándar 2

Absorbancias	[Br ⁻] ppm						
	0	33.32	66.65	99.97	133.29	166.66	199.94
1	0	0.065	0.129	0.189	0.257	0.328	0.394
2	0	0.064	0.129	0.187	0.258	0.323	0.393
3	0	0.060	0.131	0.189	0.259	0.327	0.398
promedio	0	0.063	0.129	0.188	0.258	0.326	0.395
desv. estandar ($\times 10^{-2}$)	0	0.295	0.130	0.076	0.086	0.272	0.274

3.2 Curva de calibración

Se tomó los valores de absorbancia promedio de cada concentración de bromuros (tablas 12 y 13) y se procedió a construir las curvas de calibración de absorbancia vs. concentración para las soluciones estándares primarias 1 y 2 que se muestran en los gráficos 11 y 12. En las curvas de calibración se ha considerado el punto (0;0) porque en el análisis de la muestra blanco se obtiene una absorbancia de cero y en el análisis de muestras con concentraciones menores a 33 ppm fue posible la detección del analito.

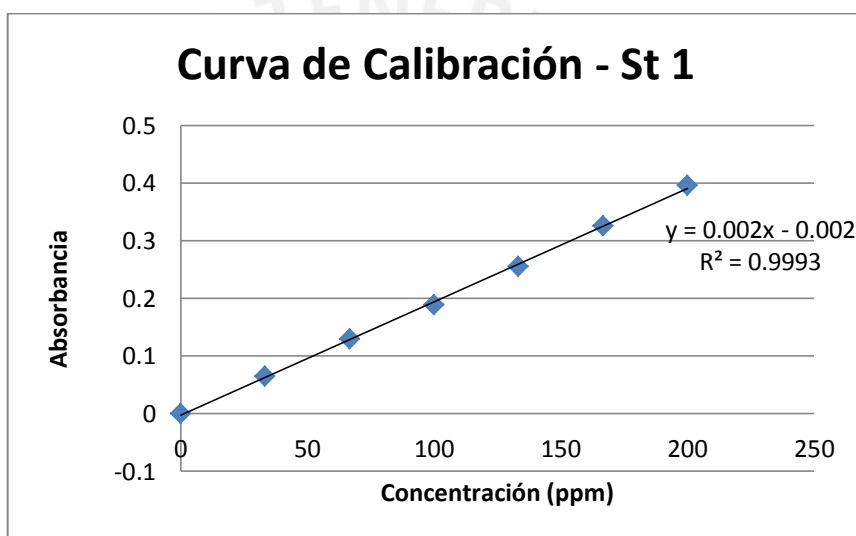


Gráfico 11: Curva de calibración utilizando la solución estándar 1 de KBr

En el gráfico 11 se observa una correlación lineal en el rango de 33 a 200 ppm de la curva del estándar primario 1 que tiene coeficiente de correlación de 0.9993. Para corroborar la relación entre la absorbancia y la concentración de bromuros se construyó otra curva de calibración, esta vez a partir de la solución estándar primaria 2 en la que se observó una relación lineal con un alto coeficiente de correlación de 0.9995; ambas curvas presentan la misma pendiente igual a 0.002.

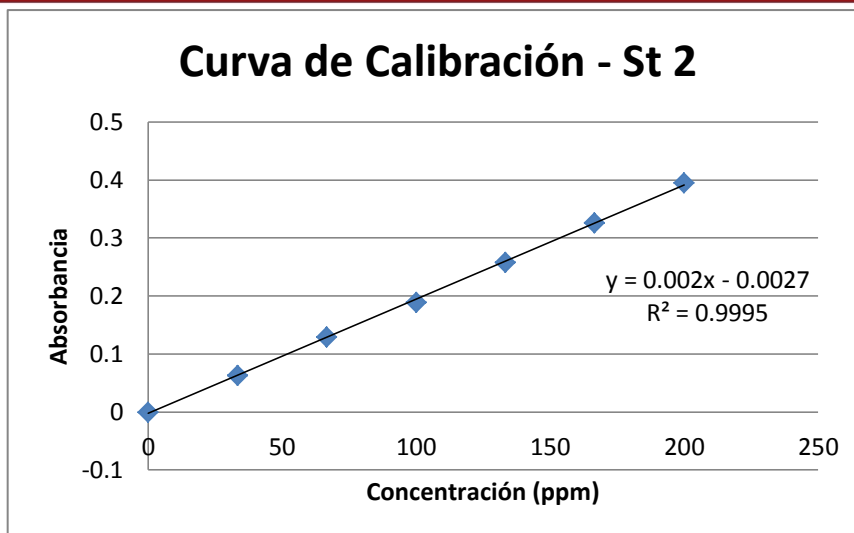


Gráfico 12: Curva de calibración utilizando la solución estándar 2 de KBr

4. Validación del método propuesto: Parámetros de desempeño del método

4.1 Análisis del rango y la linealidad

En las curvas de calibración 1 y 2 se obtuvo coeficientes de determinación (R^2) de 0.9993 y 0.9995, respectivamente. Estos valores indican que existe un alto grado de correlación lineal en todo el rango analizado, por lo que se concluye que existe un rango lineal para el método entre 33 y 200 ppm.

4.2 Límite de detección (LD)

Dado que el blanco de los estándares de calibración producía una absorbancia igual a cero, se debió usar un blanco fortificado cuya concentración se estableció en base a la mínima concentración detectable en la que se observaba una absorbancia máxima de 420 nm, es decir a 33.34 ppm. Como se usaron blancos fortificados se tomó la ecuación XVII para el cálculo del límite de detección, al que corresponde un valor de 4.29 mg/L. La tabla 14 muestra los valores de absorbancias obtenidos al analizar 10 réplicas de blancos fortificados preparados a partir de las soluciones estándares primarias 1 y 2, con sus respectivos promedios y desviaciones estándares.

Tabla 14: Mediciones de absorbancia y concentración de bromuro en estándares de mínima concentración detectable a $\lambda_{\text{máx}} = 420 \text{ nm}$

Sol. Estándar 1		Sol. Estándar 2		
A	[Br ⁻] ppm	A	[Br ⁻] ppm	
0.067	34.40	0.061	31.60	
0.068	34.90	0.064	33.25	
0.066	34.00	0.067	34.60	
0.063	32.35	0.062	32.45	
0.063	32.70	0.067	34.60	
0.065	33.50	0.064	33.40	
0.061	31.45	0.066	34.30	
0.060	31.05	0.065	33.95	
0.060	31.15	0.067	34.90	
0.061	31.45	0.064	33.40	
Promedio	0.065	32.70	0.065	33.65
desviación estándar	0.219×10^{-2}	1.431	0.208×10^{-2}	1.044

4.3 Límite de cuantificación (LC)

El límite de cuantificación debe establecerse por lo menos 3.33 veces sobre el límite de detección. Sin embargo, es posible aumentar este factor ya que al hacerlo se establece mayor distancia entre el LD y el LC y, por tanto, se logra mayor confianza en los valores obtenidos al realizar las mediciones.²⁶ En este caso, dado que se evaluó la respuesta del método para determinar la concentración mínima detectable cuyo $\lambda_{\text{máx}}$ fuese igual a 420 nm, al hacer uso de la ecuación XIX para el cálculo del LC, el factor k igual a 3.33 es insuficiente estableciendo en este caso un valor de k igual a 8, correspondiendo al LC el valor de 34.34 mg/L, cercano al valor experimental.

4.4 Efecto matriz

4.4.1 Contenido de sales en las muestras de amargo

Las muestras de amargo se prepararon con las soluciones MC, $MgCl_2$ y la solución estándar primaria 1. El contenido de sales en estas es proporcional a las de los amargos de Bayóvar para cada nivel de concentración de iones bromuro. En la tabla 15 se muestra el contenido de sales en las muestras de amargo construidas.

Tabla 15: Concentración de sales en muestras de amargo

		[ppm] en 25 mL					
Br ⁻		33.34	133.36	200.04	266.72	333.40	400.08
S a l	CaSO ₄	28.06	98.23	140.34	182.44	224.54	280.68
	MgSO ₄	190.99	668.46	954.95	1 241.43	1 527.92	1 899.10
	MgCl ₂	4 504.70	16 517.23	24 025.06	33 034.46	40 542.30	48 050.13
	KCl	36.53	127.87	182.68	237.48	292.29	365.36
	NaCl	82.17	287.61	410.88	534.14	657.41	821.76

4.4.2 Evaluación del efecto matriz

Se analizaron por triplicado con el método propuesto soluciones de amargo construidas, según las concentraciones indicadas en la tabla 15. Se midió la absorbancia de las muestras de amargo para cada nivel de concentración de bromuro, se calculó el promedio y la desviación estándar, tabla 16.

Tabla 16: Mediciones de absorbancia de muestras de amargo construidas.

		[Br ⁻] ppm					
Absorbancias	0	33.34	66.68	100.02	133.36	166.7	200.04
1	0	0.065	0.126	0.188	0.257	0.329	0.386
2	0	0.064	0.123	0.19	0.258	0.327	0.376
3	0	0.065	0.123	0.185	0.257	0.328	0.379
promedio	0	0.065	0.124	0.188	0.257	0.328	0.38
desv. estandar x 10 ⁻²	0	0.075	0.156	0.210	0.096	0.121	0.527

Tomando los valores de absorbancia promedio de cada concentración se graficó la curva absorbancia vs. concentración hasta 200 ppm, gráfico 13; esta tiene una pendiente de 0.0019, que difiere ligeramente de la obtenida en la curva de calibración cuya pendiente fue de 0.002. Frente a este resultado se decidió buscar el rango en el cual no se observe efecto de matriz.

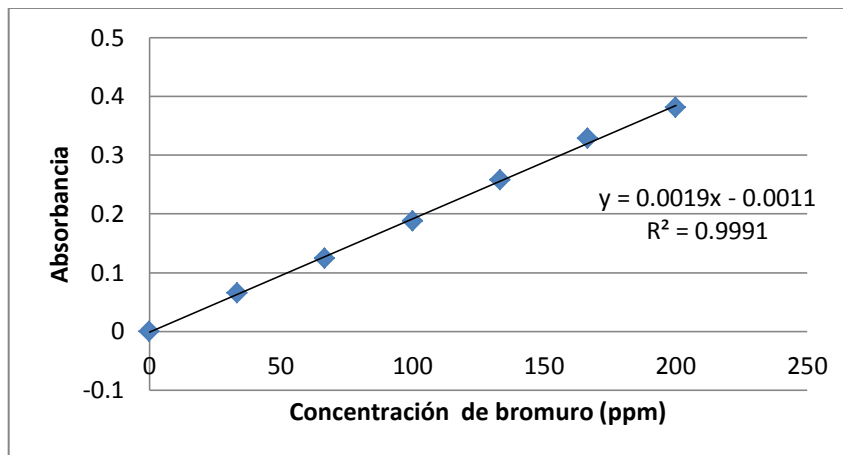


Gráfico 13: Curva obtenida en el análisis del efecto de la matriz hasta 200 ppm de bromuro

Se realiza un segundo gráfico de absorbancia vs. concentración hasta 166.70 ppm de bromuro, gráfico 14, y se obtuvo una pendiente de 0.002, igual a la obtenida en la curva de calibración. Esto indica que la concentración máxima de las sales que pueden estar presentes en la muestra sin interferir en la cuantificación es de 224 ppm de sulfato de calcio, 292 ppm de cloruro de potasio, 657 ppm de cloruro de sodio, 1527 ppm de sulfato de magnesio y 40 542 ppm de cloruro de magnesio. Por lo que se concluye que a las condiciones definidas no hay efecto matriz debido a las sales consideradas como interferentes.

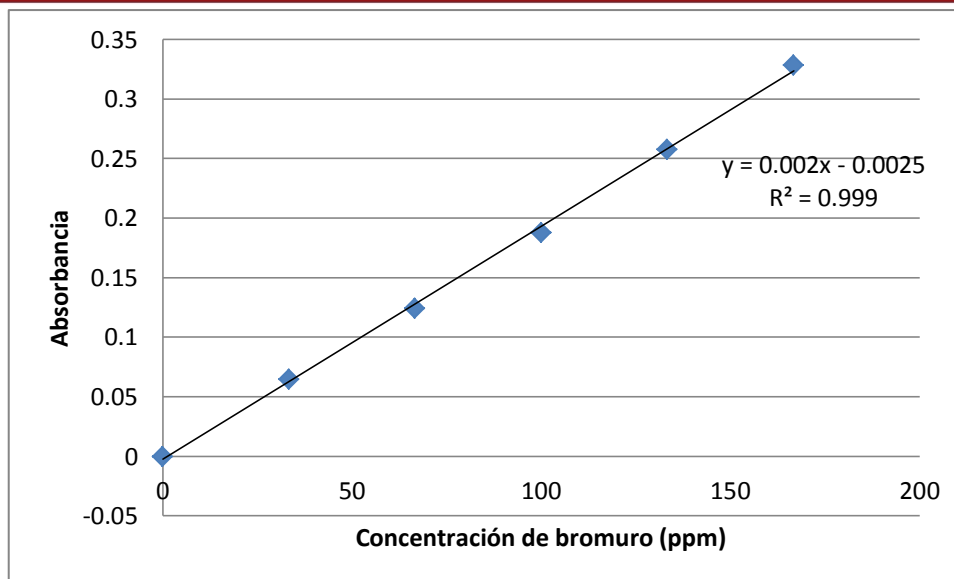


Gráfico 14: Curva obtenida en el análisis del efecto de la matriz hasta 166.7 ppm de bromuro

4.5 Análisis de Interferentes

Para evaluar el efecto de los interferentes se prepararon soluciones que mantenían constante la concentración de bromuro de potasio, sulfato de calcio y de magnesio a 48, 238 y 538 ppm, respectivamente. A diferencia de las concentraciones de cloruro de magnesio (55 000, 60 000 y 100 000 ppm), cloruro de potasio (500 y 600 ppm) y cloruro de sodio (900, 1000 y 1600 ppm). Todas estas concentraciones superan las evaluadas en el efecto de matriz. El método aplicado mantiene constantes las concentraciones de 5 sales y varía sistemáticamente una de ellas. Los valores fijos para las sales de cloruro de magnesio, cloruro de potasio y cloruro de sodio son: 23 902, 186 y 401 ppm, respectivamente.

Durante la evaluación del interferente cloruro de sodio a concentraciones de 900 y 1000 mg/L, se obtuvieron valores de absorbancias menores a los esperados de acuerdo a la curva de calibración. Esta variación indica la interferencia de esta sal en la cuantificación del bromuro, pues un menor valor de absorbancia indicaría una menor concentración del complejo CS_2-Br_2 . Esto se debe a que parte del bromuro presente no se redujo a bromo molecular por el exceso de iones cloruro que compiten en el proceso

de reducción. Por esto, cuando la concentración de cloruro de sodio es 1600 ppm ya no es posible observar coloración en el extracto orgánico.

Al evaluar el cloruro de potasio como interferente, se prepararon soluciones que contenían 500 y 600 ppm de la sal. En ambos casos, se obtuvieron valores de absorbancias más bajos de los esperados de acuerdo a la curva de calibración. Por lo que se concluye que el cloruro de potasio en las concentraciones evaluadas interfiere en la cuantificación del ion bromuro.

El análisis de soluciones con un alto contenido de cloruro de magnesio, 55 y 60 mil ppm, dio lugar a valores de absorbancias más bajos de los esperados para soluciones con similar contenido de bromuros. Al aumentar la concentración hasta 100 mil ppm, la solución acuosa se vuelve más densa que la del disulfuro de carbono por lo que no es posible realizar la extracción.

En todos los casos se observó una disminución en el valor de la absorbancia, por lo que se concluye que las cantidades máximas de sales que pueden estar presentes en la muestra problema sin interferir en la cuantificación de bromuros en el rango de 33 a 200 mg/L es la siguiente: de 224 ppm de sulfato de calcio, 292 ppm de cloruro de potasio, 657 ppm de cloruro de sodio, 1527 ppm de sulfato de magnesio y 40 542g ppm de cloruro de magnesio.

4.6 Precisión

Se analizó la precisión del método evaluando la repetitividad de los resultados obtenidos al analizar muestras de amargo, soluciones A y B, con el método propuesto. La repetitividad es un componente de la precisión que se evalúa bajo condiciones donde los resultados de ensayos independientes se han obtenido con el mismo método, en el mismo laboratorio, por el mismo operador y usando el mismo equipo dentro de pequeños intervalos de tiempo.²⁶ Por tanto, dada las condiciones, es el único componente de la precisión del método que se pudo analizar en el presente trabajo, lo que es común en las validaciones realizadas por un solo laboratorio. El contenido de sales de las muestras de amargo analizadas se muestra en la tabla 17.

Tabla 17: Concentración de sales en muestras de amargo A y B

Sal	[ppm] en 25 mL	
	A	B
CaSO ₄	126.30	210.51
MgSO ₄	859.45	1432.42
MgCl ₂	21 021.93	36 037.60
KCl	164.41	274.02
NaCl	369.79	616.32

Las tablas 18 y 19 muestran el resultado del análisis de la concentración en ppm de las soluciones A y B, respectivamente, realizadas por triplicado y en cinco días distintos. Además, se incluye el promedio, la desviación estándar y la desviación estándar relativa en porcentaje (RDS).

Tabla 18: Análisis de la precisión sol. A

Día	Solución A, [ppm]			promedio	desv. est	RDS (%)
	M1	M2	M3			
1	88.92	88.95	88.99	88.95	0.035	0.040
2	88.93	88.98	89.03	88.98	0.050	0.056
3	88.94	89.00	88.93	88.96	0.038	0.043
4	88.95	88.97	89.04	88.99	0.047	0.053
5	88.91	88.89	89.01	88.94	0.064	0.072

Tabla 19: Análisis de la precisión sol. B

Día	Solución B [ppm]			promedio	desv. est	RDS (%)
	M1	M2	M3			
1	156.52	156.42	156.39	156.44	0.068	0.044
2	156.45	156.37	156.35	156.39	0.053	0.034
3	156.38	156.48	156.42	156.42	0.050	0.032
4	156.39	156.41	156.29	156.36	0.064	0.041
5	156.40	156.49	156.33	156.41	0.080	0.051

Al evaluar la repetitividad del método, se observó que existe una baja dispersión en los resultados obtenidos para las soluciones A y B, dado que se obtuvieron bajos valores de la desviación relativa en porcentaje (RDS %) en ambos casos. Por lo que se puede concluir que el método propuesto es preciso.

4.7 Veracidad

La veracidad, se evaluó comparando las concentraciones promedio obtenidas con el método propuesto para las muestras de amargo A y B, con los resultados obtenidos por el método colorimétrico fenol rojo - bromuro para cuantificación de bromuros, tabla 20.

Tabla 20: Comparación de resultados obtenidos por ambos métodos

	Método 1	Método 2
Solución A	88.96 ± 0.0498 ppm	88.99 ± 0.0452 ppm
Solución B	156.41 ± 0.0671 ppm	156.46 ± 0.0635 ppm

Para comparar si ambos resultados eran estadísticamente iguales se realizó el “test t” a un nivel de significancia del 5%. Dado que el valor del t_{exp} es menor al valor del $t_{crítico}$, tabla 21, se concluye que los resultados obtenidos mediante el método investigado son veraces; es decir la diferencia entre la concentración del analito en la muestra y la concentración obtenida mediante el método investigado se debe sólo a errores aleatorios.

Tabla 21: Comparación del t_{exp} y el $t_{crítico}$

Valor de t	Sol. A	Sol. B
$t_{crítico}$	2.45	2.45
t_{exp}	1.66	1.99

4.8 Incertidumbre

Los datos obtenidos de los ensayos realizados para la evaluación de la precisión y la veracidad se utilizaron para calcular la incertidumbre estándar del método según las ecuaciones XX al XIII, tabla 22. Finalmente, se concluye que la incertidumbre expandida del método es de ± 0.1418 ppm; por lo que las concentraciones medias de iones bromuro determinadas mediante este método tendrán un intervalo de ± 0.1418 ppm.

Tabla 22: Valores de incertidumbre en ppm

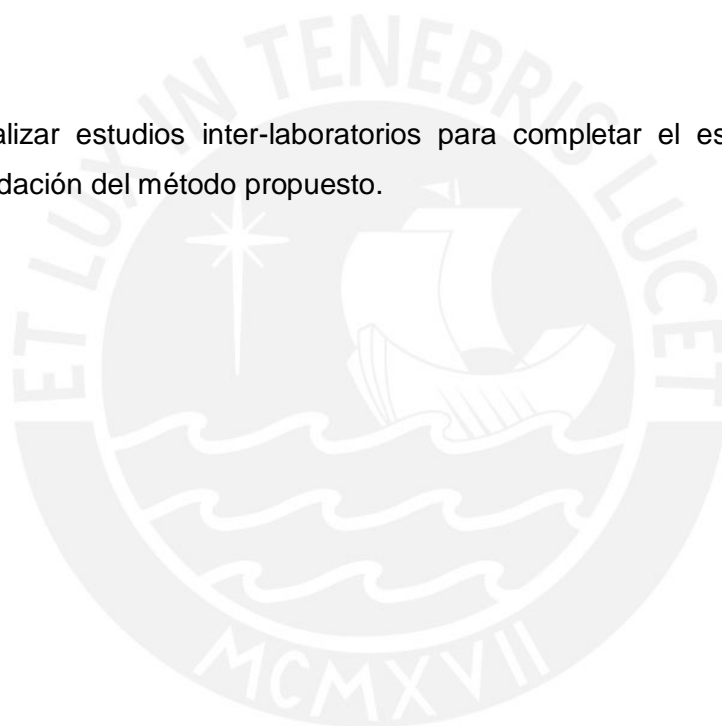
$\mu_{\text{precisión}}$	0.0223
$\mu_{\text{veracidad}}$	0.0673
μ_c	0.0709

IV. CONCLUSIONES

- Se ha validado un nuevo método para la cuantificación de bromo usando como solvente de extracción al disulfuro de carbono.
- La extracción del bromo molecular con disulfuro de carbono da lugar a la formación del complejo coloreado $\text{CS}_2\text{-Br}_2$ totalmente soluble en el rango de estudio.
- La absorbancia máxima del complejo $\text{CS}_2\text{-Br}_2$ se observa a 420 nm.
- La absorbancia del complejo $\text{CS}_2\text{-Br}_2$ es aproximadamente constante durante los 10 primeros minutos.
- La mínima concentración del complejo $\text{CS}_2\text{-Br}_2$ para la cual se obtiene $\lambda_{\text{máx}}$ detectable a 420 nm es de 33 ppm de bromuro.
- La curva de calibración tiene una correlación lineal de 0.9993 para concentraciones de bromuro en el rango de 33 a 200 ppm.
- El límite de detección es de 4.29 ppm.
- El límite de cuantificación es de 34.34 ppm
- La concentración máxima de las sales que pueden estar presentes en la muestra sin interferir en la cuantificación de bromuros es de de 224 ppm de sulfato de calcio, 292 ppm de cloruro de potasio, 657 ppm de cloruro de sodio, 1527 ppm de sulfato de magnesio y 40 542 ppm de cloruro de magnesio.
- El ión que interfiere directamente en la cuantificación de iones bromuro es el cloruro.
- El método es preciso y veraz
- La incertidumbre expandida del método es de ± 0.1418 ppm.

V. RECOMENDACIONES

- Comprobar la validez del método para concentraciones mayores a 200 ppm de bromuro que puedan ser usadas en otros tipos de muestras, buscando una mayor aplicación del método propuesto.
- Investigar la composición de otros amargos para comprobar la validez del método en muestras diferentes a las de Bayóvar.
- Realizar estudios inter-laboratorios para completar el estudio estadístico de validación del método propuesto.



VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GRINBAUM, Baruch y Mira FREIBERG
2001 Bromine. En KIRK, Raymond. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, pp. 1-28. Consulta: 20 de junio de 2011.
<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.0218151310010311.a01.pub2/otherversions>>
2. HOLLEMAN, Arnold y Egon WIBERG.
2001 Inorganic Chemistry. Trigésimo cuarta edición. San Diego. Academic Press.
3. STENGER, V.A.
1961 *Bromo*. En KIRK, Raymond. *Kirk-Othmer Enciclopedia de Tecnología Química*. Vol. 3; México: Uteha, pp. 309-324.
4. EL-HAMOUZ, Amer y R. MANN
2007 “Chemical Reaction Engineering Analysis of the Blowout Process for Bromine Manufacture from Seawater”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, volumen 46, número 10, pp. 3008-3015.
5. AGENCIA DE PROMOCIÓN DE LA INVERSIÓN PRIVADA EN EL PERÚ (ProInversión). Consulta: 15 de febrero de 2012.
<<http://www.proinversion.gob.pe/0/0/modulos/JER/PlantillaFichaHijo.aspx?ARE=0&PFL=0&JER=3395>>
6. ALAEE, Mehran y otros
2003 “An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release”. *Environ. Int.*, número 29, pp. 683-689.

7. REVOL, Inés

Estudio del bromuro de metilo en el cultivo de tabaco. *Universidad Nacional de Salta, Facultad de Ciencias Exactas*. Salta. Consulta: 10 de marzo de 2012.

<<http://www.ingenieroambiental.com/new3informes/tabaco.htm>>

8. RED DE ACCIÓN EN PLAGICIDAS Y SUS ALTERNATIVAS PARA AMÉRICA LATINA

Bromuro de metilo agrotóxico destructor de la capa de ozono. Consulta: 10 de marzo de 2012.

<<http://www.rap-al.org/index.php?seccion=8&f=bromuro.php>>

9. POOLQUIMIA

Productos para tratamiento de agua de piscinas. Consulta: 12 de marzo de 2012.

<<http://www.poolquimia.com>>

10. ASTRALPOOL

Productos para tratamiento de agua de piscinas. Consulta: 12 de marzo de 2012.

<<http://www.astralpool.com>>

11. ASTRALPOOL

Hoja técnica de producto. Consulta: 12 de marzo de 2012.

<http://pbdocs.astralpool.com/fichasTecnicas/FTE12_16550_v01.pdf>

12. MOROSE, Gregory.

2006 An Overview of Alternatives to Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and Hexabromocyclododecane (HBCD). *Lowell Center for Sustainable Production (LCSP) of the University of Massachusetts Lowell*. Lowell. Consulta: 15 de marzo de 2012.

<<http://www.chemicalspolicy.org/downloads/AternativestoTBBPAandHBCD.pdf>>

13. SINOHARVEST

Productor de agroquímicos, biocidas y retardantes de llama. Hoja técnica de producto. Consulta: 15 de marzo de 2012.

<<http://www.sinoharvest.com/products/tetrabromobisphenol.shtml>>

14. LARTEY, R. B.

1997 Recovery of useful chemicals from local salt bitterns. *Journal of Applied Science and Technology*, volumen 2, números 1 y 2, pp. 77-84.

15. PIDWIRNY, Michael

2006 *Fundamentals of Physical Geography*. Segunda edición.

Consulta: 15 de Julio de 2011.

<<http://www.physicalgeography.net/fundamentals/8p.html>>

16. COHEN-ADAD, Roger y otros

2002 Sea water solubility phase diagram: Application to an extractive process. *Pure Appl. Chem.*, volumen 74, número 10, pp. 1811-1821.

17. COHEN-ADAD, Roger y otros

2000 Crystallization sequence of brines: geometrical principles for a computer assisted calculation. *Monatshefte für Chemie*, volumen 131, pp. 25-37.

18. CEMENTOS PACASMAYO

2011 *Process Design for Manufacture of Bromine from Brine. Reporte Técnico*. Sondershausen.

19. SOCIEDAD QUÍMICA Y MINERA DE CHILE S.A (SQM)

Consulta: 7 de abril de 2012.

<<http://www.sqm.com/es-es/acercadesqm/recursosnaturales/procesodeproduccion.aspx>>

20. KUTTY MAYAN, P.C. y otros

- 1991 Evolution of bromine in sea water MSF desalination plants. *Saline water conversion corporation, Research and Development Center, SWCC (RDC)*. Technical Report, número 10. Consulta: 9 de noviembre de 2012.
<<http://www.swcc.gov.sa/files/assets/Research/Technical%20Papers/Chemistry/EVALUATION%20OF%20BROMINE%20IN%20SEA%20WATER%20MSFDESALINATION%20PLANTS....pdf> >

21. WILLARD, Hobart y Arno HEYN

- 1943 Volumetric determination of bromide in brines. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, volume 15, número 5, pp. 321-322.

22. KOLTHOFF, I. M y H. YUTZY

- 1937 Volumetric determination of bromide: after oxidation to bromated in the presence of much chloride; *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, volumen 9, número 2, pp. 75-76.

23. FARKAS, L. y M. LEWIN

- 1947 Estimation of bromide in presence of chloride. *Anal. Chem.*, volumen 19, número 9, pp. 665-666.

24. ROMANO, R.M. y otros

- 2006 Matrix - Isolated van der Waals complexes formed between CS₂ and dihalogens molecules. *J. Phys. Chem. A*, volumen 110, número 44, pp. 12129-12135.

25. GONZÁLEZ, A. G. y M. A. HERRADOR

- 2007 A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. *Trends in Analytical Chemistry*, volumen 26, número 3, pp. 227-238.

26. TAVENIERS, Isabel y otros
2004 Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *Trends in Analytical Chemistry*, volumen 23, número 8, pp. 535-552.
27. THOMPSON, Michael y otros
2002 Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure Appl. Chem.*, volumen 74, número 5, pp. 835-855.
28. NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES (NATA)
2012 *Technical Note 17* - Guidelines for the validation and verification of chemical methods. Consulta: 25 de Junio de 2011.
<http://www.nata.asn.au/phocadownload/publications/Technical_publications/Technotes_Infopapers/technical_note_17.pdf >
29. JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY (JCGM)
2008 *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Consulta: 15 de Agosto de 2011.
<http://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf>
30. ASTM INTERNATIONAL
2009 *ASTM D3869-09: Standard test methods for iodide and bromide ions in brackish water, seawater and brines*.
31. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
2006 *Manual del Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono*. Nairobi. Consulta: 20 de Julio de 2011.
< <http://ozone.unep.org/spanish/Publications/MP-Handbook-07-es.pdf>>
32. MUROV, Steve
2012 Properties of Organic Solvents. Consulta: 22 de Julio de 2011.
<<http://murov.info/orgsolvents.htm>>

33. MILLER, J.C. y J.N. MILLER
1993 *Estadística para química analítica*. Segunda edición. Wilmington.
Addison Wesley.
34. HARRIS, Daniel
2001 *Análisis químico cuantitativo*. Segunda Edición. Barcelona. Reverté.
35. SKOOG, Douglas y otros
2001 *Principios de análisis instrumental*. Quinta Edición. Madrid. McGraw-
Hill.
36. COLLINS, A. Gene
1975 *Geochemistry of oilfield waters*. Amsterdam. Elsevier. Consulta: 20 de
noviembre de 2012.
<[http://books.google.com.pe/books?id=R_aJUhn2ms8C&printsec=front
cover&hl=es&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.pe/books?id=R_aJUhn2ms8C&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false) >