

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

“COMPARACIÓN DEL MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE FOSFOMOLIBDOVANADATO Y EL MÉTODO DE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA ÁCIDO BASE PARA LA CUANTIFICACIÓN DE FOSFATOS EN DETERGENTES EN POLVO”.

Informe de Tesis

Presentado por:
ISABEL MATA LEMUS

Para optar al título de
Químico Farmacéutico

Guatemala, Octubre de 2003

INDICE

	Página	
I. RESUMEN		1
II. INTRODUCCIÓN		3
III. ANTECEDENTES		5
IV. JUSTIFICACIÓN	16	
V. OBJETIVOS		
	17	
VI. HIPÓTESIS		
	18	
VII. MATERIALES Y MÉTODOS	19	
VIII. RESULTADOS		27
IX. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	35	
X. CONCLUSIONES		38
XI. RECOMENDACIONES	39	
XII. REFERENCIAS		40
XIII. ANEXOS		42

I. RESUMEN

Los detergentes están clasificados como productos de higiene y del hogar, por lo que los análisis necesarios previo a su inscripción y comercialización se realizan en el Ministerio de Salud Pública y Asistencia Social, en la Sección Físicoquímico de Cosméticos del Laboratorio Nacional de Salud - LNS - . El análisis realizado por dicha sección se enfoca principalmente en la cuantificación de fosfatos de acuerdo a lo establecido por COGUANOR en la Norma Guatemalteca Obligatoria NGO 30 017:89, tomando en consideración que los fosfatos son en parte responsables de ocasionar efectos nocivos al medio ambiente al ser descargadas las aguas de lavado en ríos y lagos.

La Sección Físicoquímico de Cosméticos emplea como métodos de cuantificación de fosfatos en detergentes, el de titulación potenciométrica ácido base (método de referencia) y el de espectrofotometría visible del fosfomolibdovanadato (método alternativo). En el presente trabajo de tesis se evaluaron cada uno de los métodos con el objetivo de compararlos y demostrar las ventajas que presenta el método de espectrofotometría visible sobre el método de titulación potenciométrica con respecto a precisión, confiabilidad, reproducibilidad, ahorro de tiempo y costos.

Se analizó un total de 18 muestras, que corresponden a la totalidad de muestras ingresadas al LNS durante el período comprendido de septiembre 2002 a febrero 2003; cada muestra fue analizada por triplicado por los dos métodos en un diseño pareado a una cola, aplicando la distribución t de student y midiendo posteriormente el coeficiente de correlación de concordancia (r_c).

Las respuestas obtenidas por el método de espectrofotometría visible (media: 6.33, varianza: 33.72) no fueron significativamente mayores que las obtenidas por el método de titulación potenciométrica (media: 8.20, varianza: 41.74) por lo que ambos métodos son comparables; con respecto al porcentaje de rendimiento de las muestras se encontró que utilizando el primer método se obtienen valores más cercanos al 100% (media: 103.90), mientras que con el segundo método se obtienen valores más elevados (media: 143.20). El coeficiente de correlación de concordancia (r_c) entre ambos métodos fue de 0.9880, lo que indica que ambos métodos son equivalentes y comparables y que existe una buena concordancia entre ambos.

Al analizar el contenido de fosfatos en detergentes de acuerdo a lo establecido por COGUANOR en la Norma Guatemalteca Obligatoria NGO 30 017:85, se encontró que el 83.33% de muestras cumplió con el contenido máximo de fosfatos permitidos al ser evaluada por el método espectrofotométrico, mientras que al ser evaluadas por el método de titulación cumplió el 72.22% de muestras. Se determinó además que utilizando el método espectrofotométrico es posible no sólo analizar un 250% más de muestras que con el método de titulación sino que también se reduce el tiempo de análisis en un 50% y el costo por análisis en un 14.33%.

De todo lo anterior se concluye que para la cuantificación de fosfatos en detergentes, el método espectrofotométrico del fosfomolibdovanadato es comparable al método de titulación potenciométrica ácido base, presentando el primero las ventajas de obtener porcentajes de rendimiento más cercanos a los valores reales, una mayor cantidad de muestras analizadas por corrida, menor tiempo de análisis por muestra y menor costo por análisis; por lo que dicho método se considera como una técnica de análisis más exacta y confiable que garantiza la utilización por parte del consumidor, de productos seguros para el medio ambiente.

II. INTRODUCCIÓN

Un detergente es un producto de limpieza que combinado con agua logra remover y dispersar las partículas de suciedad adheridas a la superficie del material a ser limpiado y cuyo principio activo es un surfactante orgánico de cadena larga, de origen natural o sintético. Con frecuencia el principio activo se combina con otras sustancias orgánicas o inorgánicas con el fin de mejorar su efectividad de limpieza.

La función de los fosfatos en los detergentes formulados, en la mayoría de los casos es múltiple y básicamente se refiere a tres tipos de acción: la primera y principal es la acción de ablandamiento del agua de lavado (inactivación de la dureza); la segunda es la acción de suplir alcalinidad al medio; y la tercera acción, la actividad defloculante y dispersante (tensoactividad específica) sobre partículas sólidas de suciedad. Sin embargo, los fosfatos representan un problema en cuanto a la contaminación del medio ambiente ya que el fósforo introducido en ríos y lagos, acelera el proceso de envejecimiento natural de los cuerpos de agua (eutroficación). Los efectos de este tipo de contaminación varían desde el cambio de las características organolépticas del agua (color, olor, sabor y transparencia), es decir la degradación de la calidad de agua, hasta la desaparición de especies de significancia económica.

En Guatemala se han tomado medidas para contrarrestar los efectos nocivos al medio ambiente atribuidos al uso extendido de los detergentes formulados y detergentes en general. La restricción de los fosfatos en los detergentes en polvo tiene como límite máximo el valor de 11% p/p como

pentóxido de fósforo en el caso de los productos para uso doméstico y de 16% p/p en el caso de los productos para el lavado de vajilla y limpieza en hospitales, restaurantes y la industria de alimentos (COGUANOR: Norma Guatemalteca Obligatoria NGO 30 017:89).

La Sección Físicoquímico de Cosméticos del LNS es la encargada de analizar y evaluar productos de higiene y del hogar que incluyen detergentes en polvo. Los métodos empleados para la cuantificación de fosfatos en detergentes son el de titulación potenciométrica de ácido base y el de espectrofotometría visible con la formación del complejo de fosfomolibdovanadato.

En el presente trabajo de tesis se pretende evaluar cada uno de los métodos y demostrar las ventajas que representa la utilización del método espectrofotométrico del fosfomolibdovanadato. Este último es un método sencillo, directo y de elevada precisión que permite realizar un análisis confiable en menor tiempo que el método de titulación potenciométrica ácido base que requiere de un proceso largo y minucioso por contar con varios puntos críticos. En este caso un análisis exacto y preciso en el menor tiempo posible asegura, no sólo la comercialización de detergentes en polvo que cumplan con las regulaciones establecidas en el país, sino que además garantiza la utilización por parte del consumidor de productos seguros para el medio ambiente.

III. ANTECEDENTES

A. TRABAJOS PREVIOS:

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, el trabajo de tesis titulado “Evaluación de la calidad de los detergentes para lavandería comercializados en Guatemala en su contenido de fosfatos como contaminantes del medio ambiente” (Tesis de graduación, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia) (1) es el único que trata acerca de la cuantificación de fosfatos en detergentes. Sin embargo, en dicho trabajo de investigación el método de cuantificación utilizado es el método potenciométrico del nitrato de plata, llevándose a cabo la titulación con hidróxido de sodio.

De las tesis revisadas, solamente dos utilizan el método espectrofotométrico del fosfomolibdovanadato para la cuantificación de fosfatos: “Evaluación del fósforo y oxígeno en la interfase ceno-agua como una medida de eutroficación en el lago de Amatitlán” (Tesis de graduación, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia) (2) y “Cuantificación de fosfatos en bebidas carbonatadas por análisis espectrofotométrico” (Tesis de graduación, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia) (3). Sin embargo, en ninguno de los dos trabajos el método es aplicado a detergentes.

No se encontró ningún trabajo de investigación que utilizara el método de titulación potenciométrica ácido base para la cuantificación de fosfatos.

B. DETERGENTES:

El término detergente se utiliza para designar una sustancia capaz de limpiar, aunque también abarca las sustancias inorgánicas que se utilizan para

algún trabajo de limpieza. Con frecuencia el término detergente se refiere a una combinación de surfactantes con otras sustancias orgánicas o inorgánicas, en una formulación que incrementa la eficacia en la limpieza, específicamente, superando al tensoactivo aislado (4).

Los detergentes sintéticos aparecieron en el mercado en 1933 (5) y durante la Segunda Guerra Mundial su uso se generalizó debido a la consecuente escasez de grasas y aceites (6) , que son las principales materias primas en la fabricación de los jabones.

Los detergentes sintéticos formulados contienen aditivos denominados fortificadores, los cuales mejoran o mantienen la efectividad detergente del ingrediente activo. De acuerdo a la American Society for Testing Materials (ASTM), la manera como los fortificadores mejoran o mantienen la efectividad detergente de los surfactantes se basa principalmente en la inactivación de la dureza del agua de lavado, en suplir alcalinidad en los niveles de limpieza efectivos y ayudando a mantener en suspensión la suciedad removida y emulsificar suciedades oleosas(7).

Los fosfatos utilizados como fortificadores en los detergentes sintéticos son el tripolifosfato de sodio (STPP), el pirofosfato tetrasódico (TSPP), el pirofosfato tetrapotásico (TKPP), el ortofosfato trisódico (TSP) el (Hexa) metafosfato de sodio (SMP) y el tetrafosfato de sodio. De éstos los dos primeros son los mayormente utilizados.

La función de los fosfatos en los detergentes formulados en la mayoría de los casos es múltiple y básicamente se refiere a tres tipos de acción. La primera y principal es la acción de ablandamiento del agua de lavado (inactivación de la dureza) mediante el secuestro químico (acción secuestrante, quelante o de acomplejamiento) de los iones de los metales pesados de principal interés como calcio, magnesio y en menor grado hierro. La reacción de secuestro químico es aquella reacción donde un compuesto (agente secuestrante, quelante o acomplejante) en solución, se combina con iones de

metales pesados para formar una combinación soluble donde tales iones quedan substancialmente inactivados (7). Esta combinación es tan fuerte que los iones pesados no precipitan en presencia de iones carbonato, ortofosfato o de detergentes aniónicos. En los detergentes formulados la función del agente secuestrante es muy importante ya que la inactivación de la dureza significa un ahorro del detergente ya que en ausencia del secuestrante, los iones de los metales pesados contenidos en el agua de lavado interactúan con el surfactante, reduciéndose de este modo la efectividad del lavado.

La segunda es la acción de suplir alcalinidad al medio para cumplir con la condición de pH alcalino o básico durante el proceso de lavado, condición muy importante para la efectividad de muchos detergentes (1, 7). La alcalinidad del medio también es útil para la neutralización de sustancias ácidas asociadas a superficies y materiales sucios (1, 6); además cuando el medio presenta alcalinidad suficientemente fuerte, se logra la saponificación de suciedad de grasas y aceites, con lo cual esta suciedad se emulsifica (1).

La tercera acción consiste en la actividad defloculante y dispersante (tensoactividad específica) sobre partículas sólidas de suciedad. Generalmente este tipo de suciedad no puede ser removida por la acción directa de los detergentes, ya que las moléculas de detergente básicamente actúan sobre grasas y aceites, muy comunes en la suciedad, removiéndolos mediante su emulsificación en un sistema micelar. Las partículas sólidas en cambio se logran remover por la adsorción del dispersante sobre la superficie de estas partículas, con lo cual se logra su suspensión. La acción defloculante se refiere a la capacidad del agente defloculante de separar partículas sólidas agregadas. Compuestos alternativos al uso de fosfatos como fortificadores en los detergentes formulados son los silicatos, carbonato de sodio, arcillas, zeolitas, ácido nitrilotriacético, citratos, álcalis y sales solubles y neutras (4).

C. CLASIFICACIÓN Y DESIGNACIÓN DE DETERGENTES

El detergente sintético en polvo se clasifica según su uso de la siguiente manera:

1. Detergente sintético en polvo para uso doméstico
2. Detergente sintético en polvo para uso doméstico, de poca producción de espuma
3. Detergente sintético en polvo para uso industrial
4. Detergente sintético en polvo para uso industrial, de poca producción de espuma
5. Detergente sintético en polvo para uso industrial especial: son los que se utilizan en aquellos casos en que la higiene es un factor esencial, tales como lavado de vajilla y limpieza en hospitales, restaurantes e industrias de alimentos (8).

D. CARACTERÍSTICAS Y ESPECIFICACIONES DE LOS DETERGENTES DOMÉSTICOS Y DE USO INDUSTRIAL

1. El detergente en polvo deberá estar en forma de polvo o de gránulos, deberá ser homogéneo, de fácil flujo, libre de impurezas visibles.
2. El producto deberá ser fácilmente soluble en agua.
3. Después de almacenar el detergente en su envase primario original en condiciones adecuadas y a temperatura ambiente durante 6 meses, éste no deberá desarrollar olores desagradables y si es perfumado no deberá variar su fragancia.
4. El ingrediente activo deberá ser biodegradable por lo menos en un 90%.
5. El detergente podrá perfumarse, y en su estado sólido, o bien cuando se disuelve en agua caliente, no deberá tener un olor objetable (8).

E. MATERIAS PRIMAS QUE PUEDEN UTILIZARSE EN LA FABRICACIÓN DE DETERGENTES

1. Ingredientes activos catiónicos, iónicos, no iónicos o anfotéricos
2. Fosfato trisódico
3. Carbonato de sodio

4. Sulfato de sodio
5. Pirofosfato tetrasódico
6. Tripolifosfato de sodio
7. Hexametáfosfato de sodio
8. Carboximetilcelulosa de sodio
9. Silicato de sodio
10. Blanqueadores fluorescentes, abrillantadores ópticos autorizados por la autoridad competente
11. Formadores de espuma autorizados por la autoridad competente
12. Hidrótopos autorizados por la autoridad competente
13. Perfume
14. Agentes conservadores autorizados por la autoridad competente
15. Agentes quelantes (agentes secuestrantes) autorizados por la autoridad competente
16. Colorantes autorizados por la autoridad competente
17. Otros materiales autorizados por la autoridad competente (8)

F. FOSFATOS Y LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

Básicamente los detergentes sintéticos se han visto involucrados en dos problemas diferentes de contaminación del medio ambiente. El primero de ellos se trata de la persistencia en el ambiente de los compuestos de las primeras generaciones de surfactantes sintéticos, es decir de su significativa resistencia a la biodegradación, lo cual es la razón de la formación de enormes cuerpos de espuma sobre ríos y lagos(2,7). Estos surfactantes eran alquilbencensulfonatos (ABS), cuyo radical alquilo representaba una cadena muy ramificada, lo cual es la causa de su lenta biodegradación. Alrededor de 1965, los detergentes

alquilbencenosulfonatos lineales o detergentes LAS surgieron como una alternativa adecuada en atención al problema causado por sus predecesores, ya que al no presentar ramificación en su radical alquilo su biodegradabilidad ha resultado aceptable al grado que en la actualidad la mayoría de los detergentes sintéticos no son considerados un peligro para el medio ambiente y son considerados como biodegradables (5 , 7 , 9 , 10).

El otro problema de contaminación ambiental relacionado con el uso de los detergentes sintéticos es de la eutroficación (proceso de envejecimiento natural de los cuerpos de agua que puede acelerarse como consecuencia de la contaminación del medio ambiente), particularmente de lagos y lagunas, siendo precisamente en este tipo de contaminación donde los fosfatos se ven involucrados. El fósforo introducido en ríos y lagos proviene de excrementos arrastrados en las aguas residuales, del lavado de los suelos, incluidos los suelos cultivados y de los detergentes formulados, al ser las aguas de lavado descargadas en las aguas residuales.

El proceso de eutroficación puede ser acelerado como consecuencia de la descarga de grandes cantidades de nutrientes contenidos en los desechos transportados por los afluentes domésticos e industriales, lo que constituye un proceso de contaminación del medio ambiente acuático conocido como eutroficación cultural. Los efectos de la contaminación varían desde el cambio de las características organolépticas del agua (color, olor, sabor y transparencia), es decir la degradación de la calidad de agua, hasta la desaparición de especies de significancia económica y el incremento en la frecuencia de microorganismos patógenos asociados a la descarga de aguas residuales que han estado en contacto con excrementos (1).

En Guatemala se han tomado medidas para contrarrestar los problemas al medio ambiente atribuidos al uso extendido de los detergentes formulados y detergentes en general, siendo la normalización gubernamental de las formulaciones una medida básica. En el caso de la regulación de los fosfatos como aditivos formadores de los detergentes, generalmente las normas indican un valor de contenido porcentual máximo permitido en éstos. En Guatemala, la

restricción de los fosfatos en los detergentes en polvo tiene como límite máximo el valor de 11% p/p como pentóxido de fósforo en el caso de los productos para uso doméstico y de 16% p/p en el caso de los productos para el lavado de vajilla y limpieza en hospitales, restaurantes y la industria de alimentos (8).

G. MÉTODOS DE ANÁLISIS

1. Métodos volumétricos:

Los métodos volumétricos están clasificados dentro de los métodos clásicos de análisis. Son los métodos de elección cuando es necesario obtener la mayor exactitud y precisión en la determinación de los componentes en mayor proporción de una muestra. Sin embargo, no son muy utilizados debido a que son métodos tediosos y largos que a menudo requieren de un analista calificado para la determinación de un gran número de muestras (11). Los métodos volumétricos son procedimientos titrimétricos que involucran una reacción química entre un reactivo de concentración conocida (titulante) y un volumen de muestra exactamente conocido. Este tipo de reacciones incluyen ácido-base, neutralización, oxidación-reducción, precipitación y complejación. El volumen de titulante añadido en incrementos, que se requiere para alcanzar el punto de equivalencia (el punto donde la reacción alcanza su completación estequiométrica), se utiliza para calcular la concentración original del analito. Una aproximación del punto de equivalencia se determina mediante un indicador apropiado que puede ser interno o externo. Se alcanza una mayor sensibilidad y precisión al utilizar métodos potenciométricos, amperométricos o espectrofotométricos para determinar el punto final de preferencia sobre los métodos visuales (11).

- Titulación potenciométrica ácido base para la cuantificación de fosfatos:

Tiene como principio la titulación ácido base del segundo hidrógeno del ácido ortofosfórico producido por la hidrólisis ácida de los polifosfatos contenidos en la muestra. En la práctica, este método requiere el conocimiento previo sobre el contenido de fósforo que se espera la muestra contenga y sobre la presencia de los interferentes en el método. Este es más bien un método de precisión. Es aplicable a cualquier especie de fosfatos metálicos alcalinos libres de iones que interfieran. El método se utiliza para análisis de jabón y aditivos para detergentes sintéticos en polvo si la muestra es preparada apropiadamente (12).

2. Métodos espectrofotométricos:

Los métodos espectrofotométricos de análisis incluyen a las técnicas de absorción y requieren el uso de un espectrofotómetro para llevar a cabo el análisis. Este es un instrumento que permite que una región de longitud de onda sea separada del espectro y permite un incremento (emisión) o disminución (absorción) en la intensidad de la región separada para ser medida. La especificidad de la determinación está usualmente establecida por la habilidad del instrumento para diferenciar entre regiones separadas. Por lo tanto, para realizar un análisis cuantitativo exacto, se requieren de separaciones preliminares, reacciones de enmascaramiento o un cuidadoso control sobre las condiciones de análisis. La cuantificación se basa en la adherencia del sistema a la ley de Beer, que declara que cuando la radiación monocromática pasa a través de un material homogéneo el poder radiante disminuirá en proporción al número de cuerpos absorbentes en el paso de la luz (13).

El análisis espectrofotométrico es la medida de la intensidad de la luz de una longitud de onda conocida transmitida por una solución de muestra. La cantidad de energía radiante absorbida es proporcional a la concentración del material absorbente en solución. Midiendo la absorción de la luz u otra energía radiante es posible determinar cuantitativamente la cantidad de sustancia absorbente presente. Las propiedades deseadas del sistema

absorbente son las siguientes: el sistema debe ser estable, la absorbancia debe ser intensa para obtener una alta sensibilidad, la absorbancia no debe depender de condiciones como pH, exceso de reactivos o temperatura y debe adherirse a la Ley de Beer.

En la longitud de onda de máxima absorbancia, la variación de absorbancia por unidad de concentración es máxima, con lo cual se obtiene

una sensibilidad máxima. La radiación que se restringe a una región limitada de longitud de onda se emplea en técnicas cuali y cuantitativas debido a que:

- El sistema absorbente se adhiere a la Ley de Beer
- Se asegura mayor selectividad, pues hay menor interferencia por absorción de otras sustancias en otras longitudes de onda
- Se observa mayor cambio en la absorbancia por cambios de concentración (mayor sensibilidad)

La luz solar es una mezcla de radiaciones de distintas longitudes de onda, cada longitud de onda está asociada a un color. La región visible se encuentra entre 400 a 700 nanómetros. Las especies absorbentes absorben en la región visible cuando ocurren transiciones energéticas en su energía electrónica. Los puntos a considerar en la selección de cualquier procedimiento colorimétrico son:

- Especificar la reacción de color
- Tiempo de estabilidad del sistema
- Efectos del exceso de reactivos, iones, pH, temperatura y fuerza iónica
- Conformidad con la ley de Beer

Requerimientos para los sistemas químicos:

- a) Color intenso: la sensibilidad del método depende de la intensidad del color producido.

- b) Selectividad: idealmente, el reactivo o sistema productor de color debe ser completamente selectivo para el elemento o sustancia a determinar. Sin embargo, para que un sistema sea útil para la cuantificación confiable, su reacción con otros constituyentes de la muestra debe producir un mínimo de interferencia con la reacción formadora de color. Cuando hay interferencias presentes, pueden considerarse varias alternativas usualmente basadas en la remoción de la sustancia interferente. La selectividad puede aumentarse añadiendo agentes enmascarantes, que selectivamente formen un complejo con los iones interferentes volviéndolos no reactivos hacia el formador de color.
- c) Reacción instantánea: es una ventaja que la reacción formadora de color sea rápida y de esta manera alcanzar la absorbancia de una forma instantánea.
- d) Color estable: el sistema debe permanecer sin cambios y no verse afectado por factores externos o internos por un período razonable de tiempo (por lo menos lo suficiente para permitir un retraso de algunos minutos para medir la absorbancia después de que la reacción química se ha completado). Es también de utilidad que el sistema coloreado no sea susceptible a cambios de color bajo la iluminación normal del laboratorio.
- e) Reacción formadora de color reproducible: la reacción formadora de color debe ser simple, directa y fácilmente reproducible. Si la reacción es altamente dependiente de condiciones químicas u otras condiciones de la muestra, alcanzar una reproducibilidad exacta del desarrollo del color en una gran cantidad de muestras se torna difícil.
- f) Disponibilidad: se refiere a que la mayoría de reactivos formadores de color son sustancias orgánicas complejas que no siempre son fácilmente obtenibles.
- g) Solubilidad: se prefiere que tanto el reactivo como el producto formado por la reacción de color sean solubles en agua o en un solvente miscible con agua. Si este no es el caso, el producto

coloreado debe extraerse en un solvente inmisible con agua para su análisis (14).

Lo más común es que los análisis se cuantifiquen preparando de 5-10 soluciones estándar de analitos de concentración conocida en matrices de solvente similares a las de las muestras y llevando a cabo todo el procedimiento analítico al mismo tiempo que las muestras. Tradicionalmente, la absorbancia y concentración de estos estándares se

grafica, para obtener la ecuación de la recta que mejor se ajusta a los puntos medidos, con lo cual las concentraciones de las muestras se determinan a partir de sus absorbancias medidas (14).

- Cuantificación de fosfatos en detergentes como pentóxido de fósforo por espectrofotometría visible:

Este método se basa en que los pirofosfatos, polifosfatos o metafosfatos, deben ser convertidos a ortofosfatos reactivos por hidrólisis ácida previo su análisis. El pretratamiento de la muestra con ácido y calor provee las condiciones de hidrólisis de las formas inorgánicas de fosfatos condensadas. El ortofosfato reacciona con el molibdato en medio ácido para producir un complejo de fosfomolibdato, llevándose a cabo la siguiente reacción (15,16):

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- + 22 \text{H}^+ + 12\text{MoO}_4^{2-} + 3 \text{NH}_4^+ \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$$

En presencia de vanadio, se forma el complejo de fosfomolibdovanadato de color amarillo - naranja. La intensidad del color es proporcional a la concentración de fosfato presente. El complejo de fosfomolibdovanadato se forma inmediatamente después de la adición de los reactivos.

El análisis fotométrico debe llevarse a cabo entre 2 - 100 minutos. El método es aplicable a detergentes, barras sintéticas (tacos) y jabones que contengan fosfatos. El método se ve poco afectado por condiciones de la reacción como tiempo y temperatura y se considera como preciso a concentraciones mayores a 1mg/L de fosfatos. El intervalo de longitud de

onda en el cual se llevan a cabo las mediciones se encuentra entre 380 a 480 nanómetros.

El método cuenta con las siguientes interferencias:

- Metales pesados: hierro, aluminio, calcio, magnesio que pueden precipitar ya sea como fosfatos insolubles o hidróxidos (17, 18).
- La interferencia más común es con el ácido silícico, por lo que la muestra debe ser deshidratada y removidos por filtración los silicatos durante su preparación (17,19).

IV. JUSTIFICACIÓN

El Laboratorio Nacional de Salud tiene como misión la verificación de la calidad, inocuidad y seguridad de los productos ingresados para su análisis, con lo cual colabora con la protección de la salud pública, agropecuaria y del medio ambiente.

Los detergentes están clasificados dentro de los productos de higiene y del hogar por lo que previo a su comercialización y de acuerdo a lo establecido en el Código de Salud, deben contar con la inscripción obligatoria en el Ministerio de Salud Pública y Asistencia Social.

Los detergentes son productos que se encuentran involucrados en la contaminación ambiental (específicamente eutroficación cultural) debido a los fosfatos utilizados como parte de su formulación. El análisis de dichos productos, realizado por la Sección Físicoquímico de Cosméticos del LNS, se basa principalmente en la cuantificación de fosfatos, tomando en cuenta los requisitos establecidos por COGUANOR en la Norma Guatemalteca Obligatoria NGO 30 017:89.

Por lo tanto, es importante la realización de un trabajo de investigación que permita comprobar no sólo la mayor exactitud, precisión y confiabilidad de un método cuantitativo para análisis de productos de riesgo para el medio

ambiente, sino también que represente un ahorro de tiempo y costos en el análisis.

V. OBJETIVOS

A. GENERAL

1. Cuantificar el porcentaje de fosfatos contenidos en los detergentes en polvo que ingresan para análisis e inscripción al Laboratorio Nacional de Salud por el método espectrofotométrico de fosfomolibdovanadato y el método de titulación potenciométrica ácido base.

B. ESPECÍFICOS

1. Comparar el método espectrofotométrico del fosfomolibdovanadato con el método de titulación potenciométrica ácido base con respecto a la cuantificación de fosfatos en detergentes .
2. Establecer el método espectrofotométrico del fosfomolibdovanadato como método principal para la cuantificación de fosfatos en detergentes que ingresan para análisis al Laboratorio Nacional de Salud.

3. Garantizar que los detergentes en polvo cumplan con las regulaciones establecidas en Guatemala en lo concerniente al contenido de fosfatos y contribuir de esta manera al control de la contaminación ambiental, a través de la evaluación y selección del mejor método para cuantificar fosfatos.

VI. HIPÓTESIS

- El método de espectrofotometría visible del fosfomolibdovanadato es más exacto, preciso y confiable y representa un mayor ahorro de tiempo y reactivos que el método de titulación potenciométrica ácido base para la cuantificación de fosfatos en detergentes en polvo.

VII. MATERIALES Y MÉTODOS

A. UNIVERSO DE TRABAJO

El universo de trabajo lo constituyen las muestras de detergentes en polvo ingresadas al Laboratorio Nacional de Salud para análisis en el período comprendido de septiembre 2002 a febrero 2003. El número de muestras con el que se trabajará es menor a 30 debido al volumen de detergentes en polvo que ingresan al Laboratorio Nacional de Salud (promedio de 2 a 3 detergentes por mes).

B. RECURSOS

1. RECURSOS HUMANOS:

- Autora: Br. Isabel Mata Lemus
- Asesora: Licda. Rocío del Alba Enríquez Paiz de Barrutia

2. RECURSOS INSTITUCIONALES:

- Biblioteca Central de la Universidad de San Carlos de Guatemala

- Biblioteca de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia de la Universidad de San Carlos de Guatemala
- Biblioteca de la Universidad del Valle de Guatemala
- Centro Guatemalteco de Información de Medicamentos (CEGIMED)
- Comisión Guatemalteca de Normas (COGUANOR)
- Sección Físicoquímico de Cosméticos del Laboratorio Nacional de Salud
- Sección Físicoquímico de Medicamentos del Laboratorio Nacional de Salud

3. RECURSOS MATERIALES

a) Equipo

- Agitador mecánico
- Balanza analítica
- Campana de ventilación
- Espectrofotómetro UV/VIS Lambda 25 Perkin Elmer
Número de serie: 101N1082902
- Estufa
- Horno
- Mufla
- Potenciómetro Orion Modelo 410A plus

b) Reactivos

- Acido clorhídrico concentrado
- Acido nítrico concentrado
- Acido nítrico 6M

- Acido perclórico al 60 %
- Fosfato de sodio dibásico TS
- Fosfato monobásico de potasio
- Hidróxido de sodio Titrisol 1N
- Hidróxido de sodio al 50%
- Solución de molibdato de amonio TS
- Solución de vanadato de amonio TS

c) Materiales

- Balones de 100 ml
- Balones de 1000 ml
- Beaker de 250 ml
- Bureta de 25 ml

- Cápsula de porcelana
- Crisol con filtro de vidrio poroso
- Embudo de vidrio
- Goteros plásticos
- Magneto
- Papel filtro Whatman No. 1
- Pipetas volumétricas de 10 ml
- Piseta
- Probeta de 25 ml
- Probeta de 50 ml
- Termómetro
- Vidrio reloj

C. PROCEDIMIENTOS

1. Cuantificación de fosfatos en detergentes por el método de titulación potenciométrica ácido base (12,18,20):

- Pesar 10 gramos de muestra en una cápsula de porcelana.

- Quemar, removiendo constantemente la muestra, durante por lo menos 15 minutos en la estufa (temperatura alta) y dejar que enfríe.
 - Colocar la muestra en la mufla a 600°C por 8 horas. Nota: la mufla debe abrirse hasta que la temperatura esté a 200°C.
 - Sacar la muestra con pinzas.
 - Transferir a un beaker de 250 ml y agregar a la muestra 25 ml de agua destilada previamente calentada.
 - Añadir 7 ml de ácido clorhídrico concentrado y calentar en baño de maría hasta sequedad.
 - Agregar 50 ml de agua caliente y 7 ml de ácido clorhídrico concentrado.
-
- Calentar hasta ebullición con el beaker tapado con un vidrio reloj durante 30 minutos (evitar sequedad). Puede hervirse por un mínimo de 30 minutos o hasta un máximo de 60 minutos en la presencia de fosfatos de tipo lustroso.
 - Enfriar en baño de hielo y llevar a 100 ml con agua destilada.
 - Colocar la muestra en el potenciómetro con agitación constante.
 - Agregar Hidróxido de sodio al 50% gota a gota hasta obtener un pH de 3, en este momento se ajusta la temperatura a 30° C ± 2°C.
 - Iniciar la titulación con Hidróxido de sodio Titrisol 1N hasta un pH de 4.3, se toma la temperatura para mantenerla constante.
 - Continuar titulando hasta llegar a pH de 8.8 exacto, en este momento se toma la lectura en la bureta.
 - Realizar los cálculos de la siguiente manera:

$$\% \text{ de fosfatos como } P_2O_5 = \frac{V \times N \times 7.098}{W}$$

W

V = ml de NaOH Titrisol 1N gastados en la titulación

N = normalidad de NaOH Titrisol

W = gramos de muestra pesados

2. Cuantificación de fosfatos en detergentes por el método de espectrofotometría visible del fosfomolibdovanadato (19, 21, 22, 23):

a) Preparación de reactivos:

- Vanadato de amonio: Disolver 2.5g de vanadato de amonio en 500 ml de agua hirviendo, enfriar y agregar 20 ml de ácido nítrico. Mezclar, enfriar y agregar agua para hacer 1 Litro. Almacenar en recipiente plástico (21).
- Molibdato de amonio: Disolver 32.5 g de ácido molibdico finamente pulverizado en una mezcla de 70 ml de agua y 72.5 ml de hidróxido de amonio. Enfriar la solución y agregar lentamente y con agitación a una solución fría de 160 ml de ácido nítrico y 200 ml de agua. Dejar reposar por 48 horas y filtrar con crisol de vidrio poroso. Esta solución se deteriora y ya no debe usarse si al agregar 2 ml de fosfato de sodio dibásico TS a 5 ml de solución, no se forma inmediatamente un precipitado amarillo abundante o se forma después de calentar suavemente. Si se forma precipitado durante el almacenamiento, utilizar solamente el sobrenadante. Mantener en recipiente plástico, protegido de la luz (20,24).

b) Curva de calibración: No es necesario elaborarla cada vez que se corra la práctica. Se recomienda elaborarla cada vez que se cambien o preparen reactivos.

- Pesar exactamente 0.4393 g de fosfato monobásico de potasio, previamente secado a 105°C por 2 horas, disolverlo y transferirlo a balón de 1,000 ml (contiene 100 ppm de fósforo).

- Con bureta medir exactamente 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 y 10.0 ml de la solución y pasarlos a balón de 100 ml, diluir con agua (pueden usarse balones más grandes tomando alícuotas proporcionales). Nota: las soluciones finales presentan una concentración de 2, 4 ,6 ,8 y 10 ppm respectivamente.
 - Preparar un blanco agregando 10 ml de agua en balón de 100 ml.
 - Agregar 10 ml de ácido nítrico 6M a las soluciones y el blanco.
 - Pipetear 10 ml de solución de vanadato de amonio, tapar y mezclar.
 - Pipetear 10 ml de la solución de molibdato de amonio, tapar y mezclar.
-
- Diluir hasta volumen con agua, agitar y dejar reposar por 30 minutos.
 - Medir la absorbancia (tomar puntos a 400 nm y 460 nm)
 - Graficar la absorbancia en función de la concentración a las dos diferentes longitudes de onda.
 - Determinar la ecuación de la recta por medio de regresión lineal y el coeficiente de correlación r.

c) Procedimiento:

- Nota: los recipientes donde se analiza la muestra deben haber sido lavados con solución de HCl 1: 1 y enjuagados con agua desionizada. No deben ser lavados con detergente que contenga fosfatos.
- Pesar en un beaker la cantidad de muestra que equivalga a 25 mg de pentóxido de fósforo.
- Disolver en 30 ml de ácido nítrico y 3-5 ml de ácido clorhídrico.
- Hervir hasta que toda la materia orgánica se destruya (30 minutos para líquidos y suspensiones).
- Enfriar la muestra a temperatura ambiente.

- Agregar 5 ml de ácido nítrico 6M o ácido perclórico al 60% y evaporar cuidadosamente a sequedad. (se convierten los silicatos solubles en SiO₂ insoluble).
- Agregar 2-3 ml de ácido nítrico 6M (se disuelven los fosfatos insolubles) y unos ml de agua.
- Filtrar en embudo con papel filtro Whatman No. 1 recogiendo el filtrado en un balón de 100 ml, lavar bien el papel filtro y diluir con agua hasta el volumen.
- Medir 10 ml de la anterior solución en un balón de 100 ml.
- Agregar 10 ml de ácido nítrico 6M.

- Pipetear 10 ml de solución de vanadato de amonio, tapar y mezclar.
- Pipetear 10 ml de la solución de molibdato de amonio, tapar y mezclar y diluir a volumen con agua.
- Medir la absorbancia, escogiendo la longitud de onda de mayor absorbancia dependiendo de la curva de calibración.
- Si la absorbancia es muy baja, se toma mayor cantidad de solución filtrada (en vez de 10 ml se toman 25 ml). Si la absorbancia es muy alta se hace lo contrario.
- Calcular el contenido de fósforo expresado como P₂O₅, basándose en la ecuación obtenida al elaborar la curva de calibración y realizando los siguientes cálculos:

$$\%P_2O_5 = \frac{\text{mg/L de P (ecuación)} \times 100 \times 100 \times 2.3}{10 \times 1000 \times \text{peso muestra (mg)}} \times 100\%$$

D. DISEÑO DE INVESTIGACIÓN

- a) Muestreo: se analizarán todas las muestras de detergentes en polvo ingresadas al Laboratorio Nacional de Salud durante el período comprendido entre el 1 de septiembre de 2002 al 28 de febrero de 2003. Es un tipo de muestreo por conveniencia debido al bajo volumen de muestras de detergentes en polvo que ingresan (promedio de dos a tres por mes).
- b) Diseño: cada muestra será analizada por los dos métodos en un diseño pareado.
- c) Análisis de datos: en este caso por esperar un número de muestras menor a 30, el tipo de análisis estadístico será la prueba de t de student para un diseño pareado con un nivel de significancia del 95%. Se medirá además la concordancia entre ambos métodos con las muestras obtenidas por medio del coeficiente de correlación de concordancia (r_c).

Para el análisis de las muestras por ambos métodos, se llevará a cabo un diseño pareado a una cola, con el objetivo de probar la siguiente hipótesis:

$$H_0: \mu_1 - \mu_2 \leq 0$$

en donde,

μ_1 = método espectrofotométrico del fosfomolibdovanadato

μ_2 = método de titulación potenciométrica

VIII. RESULTADOS

Tabla 1: Cuantificación de fosfatos en detergentes como pentóxido de fósforo (P_2O_5) por el método de espectrofotometría visible del fosfomolibdovanadato.

NÚMERO	MUESTRA	% P_2O_5 ESPECTROFOTOMETRÍA	% P_2O_5 TEÓRICO
1	A	2.89	2.90
2	B	3.30	2.17
3	C	21.32	21.92
4	D	2.53	8.70
5	E	5.01	5.80
6	F	11.10	2.49
7	G	2.05	3.89
8	H	17.25	17.40
9	I	2.82	3.48
10	J	0.38	1.00

11	K	2.06	1.97
12	L	6.63	19.78
13	M	6.53	8.12
14	N	10.35	11.60
15	O	2.56	2.32
16	P	2.26	3.60
17	Q	3.26	2.90
18	R	11.68	12.18

Estadística descriptiva:

- Media: 6.33
- Desviación estándar: 5.81
- Varianza: 33.72

Tabla 2: Cuantificación de fosfatos en detergentes como pentóxido de fósforo (P_2O_5) por el método de titulación potenciométrica ácido base.

NÚMERO	MUESTRA	% P_2O_5 TITULACIÓN	% P_2O_5 TEÓRICO
1	A	4.58	2.90
2	B	6.68	2.17
3	C	23.08	21.92
4	D	3.54	8.70
5	E	5.08	5.80
6	F	13.74	2.49
7	G	1.86	3.89
8	H	18.55	17.40
9	I	4.97	3.48
10	J	0.52	1.00
11	K	2.46	1.97
12	L	17.24	19.78
13	M	7.86	8.12
14	N	11.67	11.60
15	O	4.05	2.32

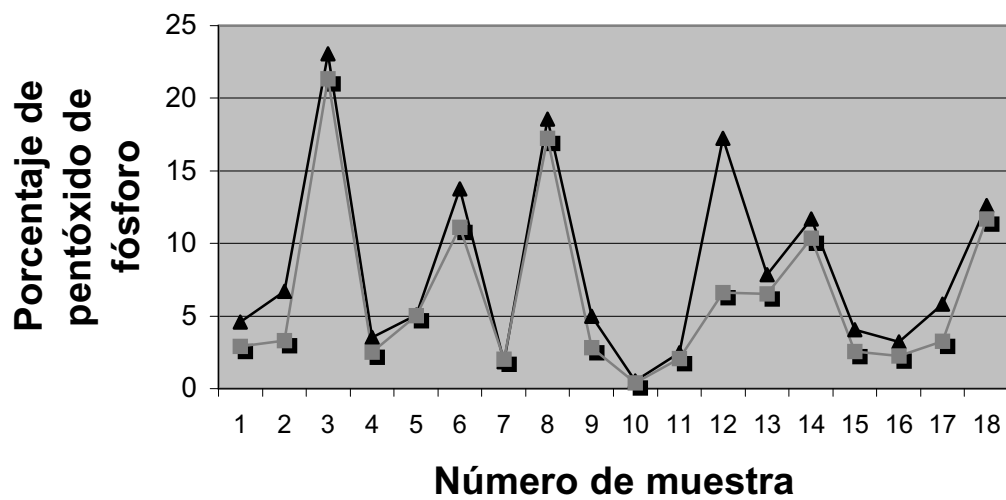
16	P	3.21	3.60
17	Q	5.82	2.90
18	R	12.60	12.18

Estadística descriptiva:

- Media: 8.20
- Desviación estándar: 6.46
- Varianza: 41.74

Gráfica 1:

CUANTIFICACIÓN DE FOSFATOS EN DETERGENTES



—▲— Titulación Potenciométrica —■— Espectrofotometría visible

Estadística descriptiva:

Prueba de t pareada a una cola para las medias de los dos métodos

- Coeficiente de correlación: 0.9304
- Grados de libertad: 17
- Estadístico t: -3.3249
- Valor crítico de t (una cola): 1.7396
- Valor p (una cola): 0.0020

Tabla 3: Porcentaje de recuperación (porcentaje de rendimiento) de fosfatos como pentóxido de fósforo (P_2O_5) por el método de espectrofotometría visible del fosfomolibdovanadato y el método de titulación potenciométrica ácido base.

NÚMERO	MUESTRA	% RECUPERACION POR ESPECTROFOTOMETRÍA	% RECUPERACIÓN POR TITULACIÓN
1	A	99.66	157.93
2	B	152.07	307.83
3	C	97.26	105.29
4	D	29.08	40.69
5	E	86.37	87.59
6	F	445.78	551.81
7	G	52.70	47.81
8	H	99.00	106.61
9	I	81.03	142.82
10	J	38.00	52.00
11	K	104.57	124.87
12	L	33.52	87.16
13	M	80.42	96.80
14	N	89.22	100.60
15	O	110.34	174.57
16	P	62.78	89.16

17	Q	112.41	200.69
18	R	95.89	103.45

Estadística descriptiva:

- Media (espectrofotometría): 103.90
- Media (titulación): 143.20
- Varianza (espectrofotometría): 8251.13
- Varianza (titulación): 14371.15

Prueba de t pareada a dos colas para las medias de los dos métodos

- Coeficiente de correlación: 0.9530
- Grados de libertad: 17
- Estadístico t: -3.8585
- Valor crítico de t (dos colas): 2.1098
- Valor p (dos colas): 0.0013

Gráfica 2:

PORCENTAJE DE RENDIMIENTO

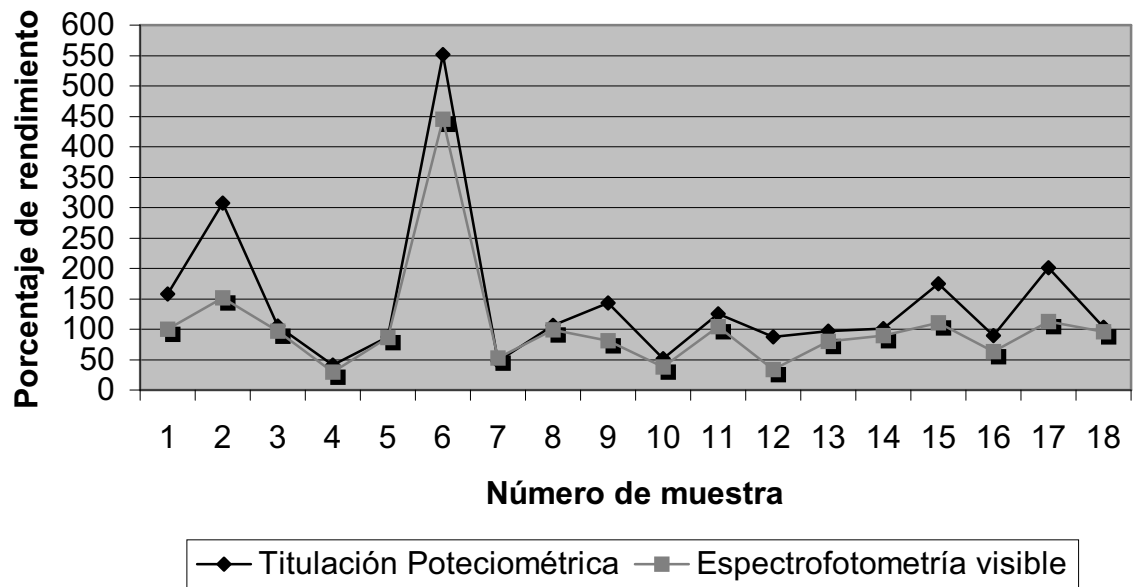


Tabla 4: Cumplimiento de la Norma Guatemalteca Obligatoria NGO 30 017:89 de las muestras de detergentes en polvo evaluadas por el método de espectrofotometría visible del fosfomolibdovanadato.

NÚMERO	MUESTRA	NORMA COGUANOR
1	A	Cumple
2	B	Cumple
3	C	No cumple
4	D	Cumple
5	E	Cumple
6	F	Cumple
7	G	Cumple
8	H	No cumple
9	I	Cumple
10	J	Cumple
11	K	Cumple
12	L	Cumple
13	M	Cumple
14	N	Cumple
15	O	Cumple
16	P	Cumple
17	Q	Cumple
18	R	No cumple

Gráfica 3:

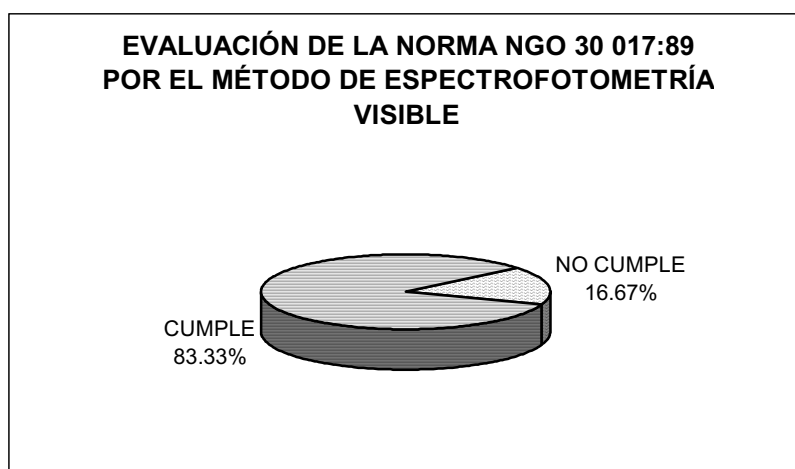


Tabla 5: Cumplimiento de la Norma Guatemalteca Obligatoria NGO 30 017:89 de las muestras de detergentes en polvo evaluadas por el método de titulación potenciométrica ácido base.

NÚMERO	MUESTRA	NORMA COGUANOR
1	A	Cumple
2	B	Cumple
3	C	No cumple
4	D	Cumple
5	E	Cumple
6	F	No cumple
7	G	Cumple
8	H	No cumple
9	I	Cumple
10	J	Cumple
11	K	Cumple
12	L	No cumple
13	M	Cumple
14	N	Cumple
15	O	Cumple
16	P	Cumple
17	Q	Cumple
18	R	No cumple

Gráfica 4:

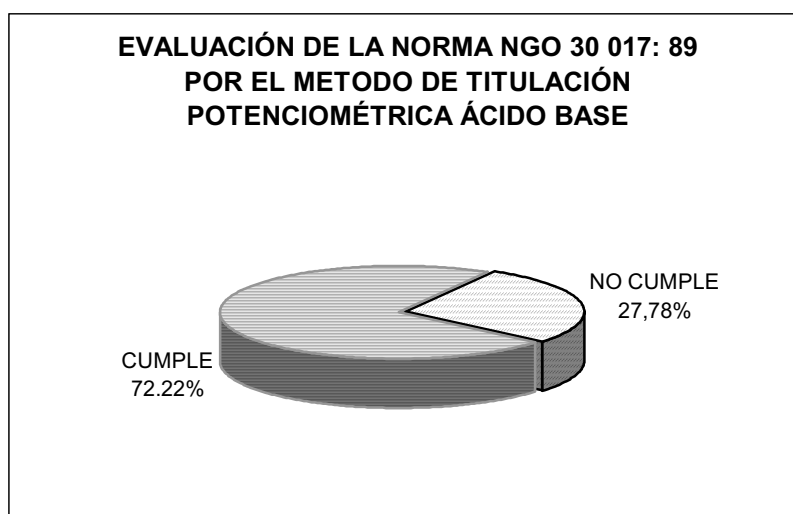


Tabla 6: Comparación del número de análisis y tiempo de análisis en la cuantificación de fosfatos en detergentes en polvo por el método de espectrofotometría visible del fosfomolibdovanadato y el método de titulación potenciométrica ácido base.

MÉTODO	NÚMERO DE MUESTRAS ANALIZADAS	TIEMPO DE ANÁLISIS
Espectrofotometría visible del fosfomolibdovanadato	5 (por duplicado)	1 días
Titulación potenciométrica ácido base	2 (por duplicado)	2 día

- Reducción del tiempo de análisis del método de espectrofotometría : 50%
- Aumento del número de muestras analizadas por el método de espectrofotometría: 250%

Tabla 7: Comparación de costos por análisis en la cuantificación de fosfatos en detergentes en polvo por el método de espectrofotometría visible del fosfomolibdovanadato y el método de titulación potenciométrica ácido base.

CONCEPTO	MÉTODO DE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA	MÉTODO DE ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE
Reactivos (por análisis)	Q. 20.30	Q. 17.40
Materiales (por análisis)	Q. 9.75	Q. 8.35
Equipo (por análisis)	Q. 21.11	Q. 18.09
Mano de obra directa (por análisis)	Q. 42.43	Q. 36.36
Administrativos	Q. 13.20	Q. 11.31
Útiles de oficina	Q. 25.00	Q. 25.00
TOTAL	Q. 131.79	Q. 116.51
Reducción de costos en un 11.30 % por el método espectrofotométrico		

IX. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente trabajo de tesis se cuantificaron los fosfatos contenidos en 18 muestras de detergentes en polvo, que corresponden al número de muestras ingresadas al LNS durante el período comprendido del 1 de septiembre de 2002 al 28 de febrero de 2003, por los métodos de espectrofotometría visible del fosfomolibdovanadato y titulación potenciométrica ácido base.

Al comparar la cuantificación de fosfatos como pentóxido de fósforo (P_2O_5) en ambos métodos por medio de la prueba de t de student para un diseño pareado a una cola, se obtuvo un valor de p de 0.0020 y un valor de t de -3.3249, que al ser menor que el valor crítico de t que es de 1.7396 da como resultado que no se rechace la hipótesis nula ($H_0: \mu_1 - \mu_2 \leq 0$, donde μ_1 es el método espectrofotométrico y μ_2 es el método de titulación potenciométrica). Lo anterior significa que con el método espectrofotométrico (media: 6.33, varianza: 33.72) no se obtienen respuestas significativamente mayores que con el método de titulación potenciométrica (media: 8.20, varianza: 41.74), por lo que ambos métodos son comparables y sustituibles (Tabla 1, 2; Gráfica 1).

Con respecto a la evaluación de los porcentajes de recuperación (porcentajes de rendimiento) por ambos métodos, se utilizó la prueba de t de student para un diseño pareado a dos colas, donde se obtuvo un valor de p de 0.0013 y un valor t de -3.8585, el cual al compararlo con el valor crítico de t que es de 2.1098 permite rechazar la hipótesis nula ($H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$, donde μ_1 es el método espectrofotométrico y μ_2 es el método de titulación potenciométrica). Por lo tanto se concluye que existe diferencia en el porcentaje de recuperación de ambos métodos, siendo el método espectrofotométrico (media: 103.90, varianza: 8251.13) más exacto que el método de titulación potenciométrica (media: 143.20, varianza: 14371.15), ya que se obtienen por el primer método valores más cercanos al 100% (Tabla 3, Gráfica 2).

Se midió el coeficiente de correlación de concordancia (r_c) obteniéndose un valor de 0.9880 (Anexo C), lo cual indica que ambos métodos son equivalentes y comparables. El coeficiente de correlación de concordancia se utiliza para comparaciones, ya que evalúa la reproducibilidad de las medidas, es decir la intensidad de la relación entre dos variables (27).

Se evaluó el cumplimiento de los detergentes en polvo con respecto a la Norma Guatemalteca Obligatoria NGO 30 017:89, que establece que el límite máximo de fosfatos en detergentes para uso doméstico y uso industrial es de 11% p/p y el límite máximo de fosfatos en detergentes para uso industrial especial es de 16% p/p. Se establece diferencia entre el límite máximo de fosfatos permitidos en detergentes para uso doméstico e industrial con el límite máximo permitido en detergentes para uso industrial especial, ya que estos últimos son aquellos que se utilizan para el lavado de vajilla y limpieza en hospitales, restaurantes y la industria de alimentos, lo cual justifica una cantidad mayor de fosfatos. Se encontró que el 83.33% de muestras cumplió con la norma al ser evaluadas por el método espectrofotométrico y el 72.22% de muestras cumplió al ser evaluada por el método de titulación potenciométrica (Tabla 4, 5; Gráfica 3, 4). El menor porcentaje obtenido al evaluar las muestras por el método de titulación se debe a que por este método se obtienen valores más altos, como se evidenció al comparar los porcentajes de recuperación de las muestras por ambos métodos. Por lo tanto, utilizando el método de titulación potenciométrica se rechazan muestras que en realidad sí cumplen con la norma, ya que al comparar los resultados obtenidos, no sólo con el límite máximo permitido sino también con el valor teórico reportado en el expediente del detergente, se encuentra una diferencia significativamente mayor. Además, es importante mencionar que los límites de fosfatos en detergentes se encuentran regulados, debido a que un aumento excesivo en la concentración de fósforo en ríos y lagos ocasiona un envejecimiento prematuro (eutroficación) en los cuerpos de agua al ser descargadas las aguas de lavado en ríos y lagos.

Con respecto al número de análisis y tiempo de análisis por cada método, se determinó que al utilizar el método espectrofotométrico es posible analizar un 250% más de muestras por día que con el método de titulación, a la vez que se reduce el tiempo de análisis en un 50% (Tabla 6). Esta diferencia es debida a que el método de titulación presenta una mayor cantidad de puntos críticos, entre los cuales es importante mencionar la utilización de la mufla (1 día de trabajo) y la posterior evaporación a sequedad de la muestra en baño de maría, así como la titulación potenciométrica que dependiendo de la cantidad de excipientes que contiene la muestra puede variar desde 15 minutos hasta más de 1 hora. Todos los anteriores problemas no se presentan con el método espectrofotométrico, ya que la remoción de silicatos (principales interferentes del método) no se lleva a cabo calcinando la muestra en la mufla, sino evaporando a sequedad la muestra diluida en ácido, procedimiento que a lo sumo tarda 1 hora. Además, la lectura de la absorbancia de la muestra por este último método se realiza en segundos y la reacción productora de color es simple, directa y reproducible, lo cual garantiza la precisión y exactitud de dicho método.

La comparación de costos al utilizar ambos métodos se encuentra en la Tabla 7, donde se observa que la utilización del método espectrofotométrico reduce el costo por análisis en un 11.30%, esto a pesar de que la inversión inicial del equipo para el método espectrofotométrico es mucho mayor, pero a largo plazo se demuestra que dicho método es más rentable para la cuantificación de fosfatos en detergentes en polvo.

Por lo tanto, el método espectrofotométrico del fosfomolibdovanadato es comparable al método de titulación potenciométrica ácido base, presentando el primero mayor ventaja como el ser un método sencillo, directo, de sensibilidad media y de elevada precisión y selectividad, además de ser un método más exacto que representa un ahorro de tiempo y costos, por lo que se considera un método más confiable y efectivo en la cuantificación de fosfatos en detergentes en polvo.

X. CONCLUSIONES

1. El método de espectrofotometría visible del fosfomolibdovanadato es una técnica comparable al método de titulación potenciométrica ácido base en la cuantificación de fosfatos en detergentes en polvo.
2. El método espectrofotométrico del fosfomolibdovanadato es un método sencillo, directo, de sensibilidad media y de elevada precisión y selectividad para la cuantificación de fosfatos en detergentes.
3. El método de titulación potenciométrica ácido base es una técnica lenta y tediosa, debido a los puntos críticos que se encuentran a lo largo del proceso.
4. El método de espectrofotometría visible del fosfomolibdovanadato presenta porcentajes de recuperación más cercanos al 100%, por lo que se considera una técnica más exacta que el método de titulación potenciométrica ácido base.
5. El 83.33% de muestras cumplió con la Norma Guatemalteca Obligatoria NGO 30 017:89 al ser evaluadas en lo concerniente a la cantidad de fosfatos expresados como porcentaje peso en peso de P_2O_5 por el método espectrofotométrico del fosfomolibdovanadato y el 72.22% de muestras cumplió al ser evaluada por el método de titulación potenciométrica,
6. El método espectrofotométrico del fosfomolibdovanadato permite el análisis de un 250% de más muestras con un ahorro de tiempo del 50% y una disminución en el costo de un 11.30%, al compararlo con el método de titulación potenciométrica ácido base en la cuantificación de fosfatos en detergentes.

XI. RECOMENDACIONES

1. Establecer en el Laboratorio Nacional de Salud al método espectrofotométrico del fosfomolibdovanadato como método de referencia para la cuantificación de fosfatos en detergentes por las ventajas que presenta sobre el método de titulación potenciométrica ácido base. El método espectrofotométrico no sólo es un método rápido, sencillo y directo, sino que además es más exacto, preciso, sensible, selectivo y representa un mayor ahorro de tiempo, reactivos y costos, lo que lo hace un método más confiable que garantiza la utilización de productos seguros para el medio ambiente.
2. Que el Laboratorio Nacional de Salud fomente en los estudiantes que laboran en dicha institución, la realización de un mayor número de trabajos de tesis orientados a la implementación, validación, evaluación y determinación de métodos de análisis que permitan obtener resultados confiables en el menor tiempo posible y garanticen al consumidor la utilización de productos de calidad que cumplan con las regulaciones vigentes en el país.

XII. REFERENCIAS

1. Perez , L. "Evaluación de la calidad de los detergentes para lavandería comercializados en Guatemala en su contenido de fosfatos como contaminantes del medio ambiente". Guatemala, Universidad de San Carlos de Guatemala (tesis de graduación, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia),1994. pp. 2-26.
2. Madriz, R. "Evaluación del fósforo y oxígeno en la interfase agua-agua como una medida de eutroficación en el lago de Amatitlán". Guatemala, Universidad de San Carlos de Guatemala (tesis de graduación, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia), 1984.46 pp.
3. Lieb, L. "Cuantificación de fosfatos en bebidas carbonatadas por análisis espectrofotométrico". Guatemala, Universidad de San Carlos de Guatemala (tesis de graduación, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia), 2001.
4. Kirk-Othmer. "Enciclopedia de Tecnología Química". Editorial Limusa S.A. de C.V. México, 1998. pp. 1360-1365.
5. Streitweiser, A. "Química Orgánica". Editorial Interamericana. México, 1979.
6. Waggaman, W. "Phosphoric acid, phosphates and phosphatic fertilizers". 2nd ed. Hafner Publishing Company. USA, 1969.
7. "Standard Terminology Relating to soaps and other detergents". American Society for Testing Materials, ASTM. USA, Doc. Tec. D 459-92.
8. Detergente sintético en polvo. Guatemala: COGUANOR, Doc. Tec. NGO 30 017:89
9. Higgins, I. "The Chemistry of Pollution". Academic Press,. London,1975.
10. Dickson, T. "Química: enfoque ecológico". Editorial Limusa. México, 1980.
11. "Water analysis". Inorganic species, part 1. Volume I. Academic Press Inc. USA, 1982. pp. 239-243.
12. Jabones y detergentes; determinación de fosfatos. Guatemala. COGUANOR Doc. Tec. NGO 30 022 h5, 1993.
13. Farmacopea Internacional. 3a. Edición. Organización Mundial de la Salud. España, 1980. pp. 36-43.
14. "Water analysis". Inorganic species, part 2. Volume II. Academic Press Inc. USA, 1984. pp. 43, 47-51, 56-7.

15. Araneo, A. "Química Analítica Cualitativa". Editorial Mc Graw Hill. México, 1982. pp.436
16. Brumblay, R. "Análisis Cualitativo". 7ª Ed. Compañía Editorial Continental S.A. México, 1976. pp. 169-70.
17. Ayres, G. "Análisis Químico Cuantitativo". 2da Ed. Editorial Harla S.A. de C.V. México, 1970. pp. 53-4, 60-62, 257.
18. Phosphates. AOCS, Doc. Tec. Official Method Da 20b-57. USA ,1989.
19. Walton, H et al. "Análisis Químico e Instrumental Moderno". Editorial Reverté S. A. España, 1978. pp.186-87, 198-200.
20. Phosphates. AOCS, Doc. Tec. Official Method Da 20a-48. USA, 1989.
21. "Official Methods of Analysis". Association of Official Analytical Chemists (AOAC). 14th edition. USA,1984. pp. 11.
22. "Investigación de suelos". Editorial Trillas S.A. de C. V. México, 1973. Pp. 73-4.
23. Chapman, H. "Métodos de análisis para suelos, plantas y aguas". Editorial Trillas. México, 1973. Pp. 112-13.
24. USP XXIV. NF 19. National Publishing. USA ,2000. pp. 2149-5, 2233.
25. Daniel, W. "Bioestadística. Base para el análisis de las ciencias de la salud". Tercera edición. Editorial Limusa. México, 1990. pp. 189-96, 221-239.
26. Miller, I. "Probability and Statistics for Engineers". 9th Edition. Prentice-Hall Inc. USA, 1965. Pp. 165-170.
27. Nickerson, K. "A note on a concordance correlation coefficient to evaluate reproducibility". Biometrics, 1997. Pp. 1503-1507.

XII. ANEXOS

A. GLOSARIO:

- Aditivos coadyuvantes: es todo material añadido a una formulación de jabón o de detergente sintético en polvo que mejora o mantiene la eficiencia de limpieza del surfactante, principalmente mediante la inactivación de la dureza por secuestro, precipitación o intercambio de iones; desempeñan también otras funciones, dependiendo de la capacidad del aditivo empleado, tales como aumento de la alcalinidad a niveles efectivos de limpieza, ayuda al mantenimiento en suspensión de la suciedad removida y a la emulsificación de la suciedad grasosa.
- Agente dispersante: es el material que aumenta la estabilidad de una suspensión de partículas en un medio líquido.
- Agente emulsionante: es el material que aumenta la estabilidad de una dispersión de un líquido en otro.
- Agente humectante: es el material que aumenta la dispersión de un medio líquido en una superficie.
- Agente penetrante: es el material que aumenta la penetración de un medio líquido en un material poroso.
- Agente productor de espuma: es el material que aumenta la estabilidad de una suspensión de burbujas de gas en un medio líquido.
- Agente surfactante: es el material que cuando se agrega a un medio líquido, modifica las propiedades del mismo en la superficie o en la interfase entre dos líquidos.

- Detergente: combinación de surfactantes con otras sustancias orgánicas o inorgánicas en una formulación para incrementar la eficacia en la limpieza.
- Detergente sintético en polvo para lavandería: producto en polvo que consiste en una mezcla de materiales tales como: agentes surfactantes o tensoactivos, reguladores e inhibidores de espuma, materiales de relleno y otros aditivos permitidos, los cuales le imparten características especiales en relación a su acción de lavado.
- Detergente catiónico: es el detergente cuyo ingrediente activo produce iones coloidales con carga positiva en solución. Ejemplo: aminas, imidazolinias y sales de amonio cuaternarias.
- Detergente aniónico: es el detergente cuyo ingrediente activo produce iones coloidales con carga negativa en solución. Ejemplo: carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato.
- Detergente no iónico: es un detergente cuyo ingrediente activo produce partículas coloidales eléctricamente neutras en solución. Ejemplo: polioxietilenos, ésteres de ácidos carboxílicos y amidas carboxílicas
- Detergente anfotérico: es el detergente cuyo ingrediente activo produce iones coloidales, unos con carga positiva, otros con carga negativa, de tal manera que la carga de la molécula completa varía con el pH del medio. Ejemplo: derivados de imidazolinio.
- Fortificador: sustancia que aumenta el efecto detergente de un surfactante, ya que elimina los iones responsables de la dureza del agua y previene su interacción con el surfactante.

C. OBTENCIÓN DEL COEFICIENTE DE CORRELACIÓN DE CONCORDANCIA (r_c)

$$r_c = \frac{(S_1)^2 + (S_2)^2 - (S_{1-2})^2}{(S_1)^2 + (S_2)^2 + (\hat{y}_1 - \hat{y}_2)^2}$$

en donde,

$(S_1)^2$ = varianza del método 1 (espectrofotométrico)

$(S_2)^2$ = varianza del método 2 (titulación)

$(S_{1-2})^2$ = varianza de la diferencia de resultados del método 1 y método 2

\hat{y}_1 = media del método 1 (espectrofotométrico)

\hat{y}_2 = media del método 2 (titulación)

$$r_c = \frac{(33.72)^2 + (41.74)^2 - (5.57)^2}{(33.72)^2 + (41.74)^2 + (1.87)^2} = 0.9880$$