

1. INTRODUCCIÓN

1.1. POSIBLES MODIFICACIONES DEL SISTEMA MECC

Aunque el capítulo anterior se ha visto que MECC puede ser utilizado para separar mezclas complejas como la utilizada en este estudio, en algunos casos es necesario la modificación del sistema básico para mejorar algunos de los parámetros experimentales.

En nuestro caso se comprobó que para conseguir una buena resolución entre los compuestos 2,4-D y 2,4,5-T era necesario trabajar con concentraciones de surfactante bastante elevadas. El problema reside en que, como la mezcla utilizada está formada por compuestos de diferentes polaridades, los más hidrófobos (Linurón y Diurón) tendrán unos tiempos de retención demasiado altos. Teniendo en cuenta estas dos variables analíticas, resolución entre los picos del 2,4-D y 2,4,5-T y tiempos de retención del Linurón y el Diurón, se buscó una solución intermedia que satisficiera las dos variables conjuntamente: $c_{\text{surf}} = 0.075\text{M}$ (figura 5).

Una alternativa posible para mejorar estos resultados experimentales puede ser la adición de determinados tipos de compuestos en la disolución tampón. Estos compuestos variarán las características físico-químicas de la fase móvil, de la micela, o incluso pueden llegar a actuar como una tercera fase en el sistema, como son el caso de las ciclodextrinas.

Estas últimas han sido utilizadas por bastantes autores [2,3,11], y consisten en oligosacáridos formados por un número determinado de unidades de D(+)-glucopiranos. Son moléculas neutras, cilíndricas y organizadas de tal forma que crean una cavidad interior apolar e hidrófoba, mientras que su superficie exterior es hidrófila y soluble en agua. Como consecuencia de esta estructura, las ciclodextrinas pueden incluir en estas cavidades otras moléculas apolares de medidas adecuadas y con las que crean interacciones no polares. Esta característica es aprovechada en MECC para mejorar la separación al entrar en juego una nueva fase hidrófoba.

Sustancias habitualmente utilizadas en MECC y que modifican la fase móvil son algunos disolventes orgánicos miscibles en agua como el Metanol, Acetonitrilo [1] o el 2-Propanol [7]. Los efectos que provocan son principalmente un aumento de la viscosidad y una disminución de la polaridad de la fase móvil. Mientras que el incremento de la viscosidad conlleva un aumento de los tiempos de retención de los solutos, la disminución de la polaridad de la fase móvil modifica el equilibrio del soluto entre las dos fases. Las repercusiones finales de estas variaciones en el análisis serán estudiadas, tanto teórica como experimentalmente, en posteriores apartados de este capítulo.

El último grupo de modificadores de MECC que queda por comentar son aquellos capaces de interactuar con las micelas y variar sus propiedades [5]: tamaño micelar, densidad de carga superficial, concentración micelar, número de agregación, etc. Bibliográficamente existen poco ejemplos sobre aplicaciones de sustancias con estas características; podemos destacar el trabajo de J. T. Smith, W. Nashabeh y Z. El Rassi [8.9] adicionando tensioactivos no iónicos en la disolución tampón con el fin de formar micelas con una menor densidad de carga superficial, o el de H Nishi, N. Tsumagari y S. Terabe [4] adicionando sales de amonio cargadas positivamente para neutralizar parcialmente las cargas negativas de la superficie micelar. En este capítulo utilizaremos también unos determinados compuestos capaces de variar las propiedades micelares, y comprobaremos sus repercusiones en MECC.

1.2. OBJETIVOS

En este capítulo se estudiará la posibilidad de aumentar la efectividad del análisis adicionando en la disolución tampón determinados disolventes orgánicos. La elección de los disolventes utilizados se realizó teniendo en cuenta la interacción de éstos con el sistema, y su capacidad para modificar las características físico-químicas tanto de la fase acuosa como de la fase micelar (apartado 1.3).

Primero se realizará una descripción teórica de un sistema micelar (apartado 2.1) y del efecto que provoca en este sistema la adición de los disolventes utilizados (apartado 2.2). En los siguientes apartados se estudiará la aplicación de estos disolventes en la separación de la mezcla de plaguicidas descrita en el capítulo anterior: su influencia en los coeficientes de distribución (apartado 3), en los tiempos de retención (apartado 4) y en la resolución (apartado 5).

1.3. ELECCIÓN DE LOS DISOLVENTES ORGÁNICOS

Los disolventes utilizados en el estudio los podemos dividir en dos grupos, dependiendo de las interacciones que crean con el sistema micelar:

1. Disolventes que se solubilizan en un porcentaje elevado en la fase micelar y que son capaces de modificar las características físico-químicas de las micelas.
2. Disolventes que permanecen solubilizados en su totalidad en la fase acuosa y que modifican principalmente las propiedades de esta fase.

Con respecto al primer grupo se utilizaron alcoholes lineales con una longitud de la cadena alifática entre 4 y 7 átomos de carbono, un tipo de disolventes cuya aplicación en MECC no había sido estudiada hasta ahora. Con respecto al segundo grupo se usaron los disolventes orgánicos más comunes en MECC: el Metanol, visto como un alcohol lineal de 1 átomo de carbono, y el Acetonitrilo, el único disolvente utilizado que no es un alcohol lineal.

La elección de estos alcoholes lineales concretos se realizó teniendo en cuenta que contra menor son sus cadenas alifáticas más tendencia tienen a permanecer en la fase acuosa y menor es la interacción con la micela [12,13], de tal forma que el Metanol y el Etanol se mantienen en su totalidad en la fase acuosa, con el Propanol la solubilidad en la fase micelar es poco significativa, y a partir del Butanol comienza a existir una solubilización considerable del alcohol en la micela (tabla 4).

Otro factor que se tuvo en cuenta al realizar la elección de estos disolventes fue que partir de una determinada concentración de n-alcohol el proceso de agregación micelar se hace inestable termodinámicamente y acaba por romperse las micelas [14]. El resultado es una disolución turbia y heterogénea. La concentración de alcohol necesaria para conseguir la ruptura micelar disminuye a medida que aumenta su cadena alifática, de tal forma que el octanol provoca la ruptura micelar añadiendo porcentajes menores al 0.4%, mientras que el Etanol con una concentración superior al 50% no produce la ruptura micelar. Experimentalmente se obtuvieron los siguientes valores:

c. ruptura mic.	
Octanol	0.4%
Heptanol	1.2%
Hexanol	2.1%
Pentanol	3.9%
Butanol	15.5%
Etanol	> 50%

Tabla 1: Porcentaje de alcohol que provoca la ruptura micelar de una disolución de SDS 0.05M.

Por encima de 7 átomos de carbono la concentración de ruptura micelar se consideró demasiado pequeña como para poder trabajar con estos alcoholes y estudiar sus efectos.

1.4. CONDICIONES EXPERIMENTALES

- Fuerza iónica: 0.02M
- Concentración de surfactante: 0.05M.
- Disolventes orgánicos:

Heptanol	conc.: 0.2% - 0.7%
Hexanol	conc.: 0.2% - 1.5%
Pentanol	conc.: 0.5% - 3.0%
Butanol	conc.: 2.0% - 10.0%
Metanol	conc.: 5.0% - 15.0%
Acetonitrilo	conc.: 5.0% - 15.0%

El resto de las condiciones experimentales son las descritas en el apartado 1.3. del capítulo 2.

2. DESCRIPCIÓN TEÓRICA DEL SISTEMA MICELAR

2.1. MODELO MICELAR

Los surfactantes o tensioactivos son moléculas anfóteras que contienen una parte hidrófoba y otra hidrófila. Dependiendo de la carga del grupo polar, la molécula de surfactante es clasificada como aniónica, catiónica o no iónica. La parte apolar está formada normalmente por cadenas alquílicas largas, excepto algunos surfactantes biológicos como las sales de Bile, las cuales difieren substancialmente en su estructura y en los mecanismos de formación de las micelas.

En una disolución, los surfactantes pueden existir en forma de agregados cuando su concentración excede su CMC. Estos agregados se denominan micelas. El valor de la CMC, el nº de monómeros de tensioactivos que forman las micelas y el tamaño y forma de las micelas son características intrínsecas de la naturaleza del tensioactivo. Algunos parámetros físico-químicos como la temperatura, la fuerza iónica o la adición de disolventes orgánicos, pueden llegar a modificar estas propiedades básicas de las micelas [14].

Valores típicos de CMC están en el rango entre 10^{-4} y 10^{-2} M.

La descripción estructural de un sistema micelar nos da una idea de su complejidad. Algunos modelos simplificados proponen una geometría esférica con las cadenas hidrofóbicas en el centro y los grupos hidrofílicos situados en la superficie de la micela. Estos modelos pueden servir para explicar la solubilización de compuestos hidrofóbicos y las interacciones electrostáticas entre micelas y solutos:

Figura 1: *esquema de una micela de SDS y de su interacción con compuestos aniónicos (?) y neutros (?).*

Sin embargo, observaciones experimentales han confirmado un significativo contacto entre el agua que rodea a la micela y sus cadenas alifáticas, proponiéndose nuevos y más complicados modelos [24]: el modelo Menger que supone que las cadenas alifáticas se extienden hasta la superficie de la micela e interaccionan directamente con el disolvente, o el modelo Dill, desarrollado recientemente, menos estructural que el anterior, y que propone también la existencia de una considerable cantidad de cadenas alifáticas en la superficie de la micela. Estos dos modelos son capaces de dar una mejor explicación de las superficies de interacción entre las micelas y los solutos solubilizados en ellas.

El modelo micelar elegido para el presente estudio es el de Gouy-Chapman-Stern [15,16,17], derivado para partículas esféricas coloidales, y bastante más sencillo que los dos anteriores. Este modelo supone que las cargas negativas de los tensioactivos están repartidas uniformemente en una capa infinitamente delgada, por encima del esférico e hidrófobo interior micelar formado por sus cadenas alifáticas. Similarmente, una parte de los contra-iones de la disolución serían adsorbidos en la pared dando lugar a otra capa uniforme e infinitamente delgada denominada capa de Stern. Las demás contracciones formarían una capa difusa, y entre las dos capas se localizarían moléculas de disolvente provenientes de la solvatación de estos iones.

Podemos visualizar gráficamente este modelo de la siguiente forma [17]:

Figura 2: modelo micelar de Gouy-Chapman-Stern.

Siendo:

- ρ_0 : la densidad de carga de la superficie micelar.
- ρ : la densidad de carga a una distancia r de la micela.
- ψ_0 : el potencial en la superficie micelar.
- ψ : el potencial a una distancia r de la micela.
- d : distancia entre la capa de Stern y la superficie micelar.

El potencial ψ está relacionado con ψ_0 según la ecuación:

$$\psi = \frac{4\pi\rho_0 d^2}{\epsilon} \left(1 - \frac{d}{r} \right) \quad (1)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica de la doble capa de Stern.

ψ está relacionada con ψ_0 según la ecuación.

$$K = \frac{\epsilon \psi_0}{4\pi\rho_0 d} \quad (2)$$

siendo K la capacitancia de la doble capa.

2.2. MODELO MICELAR ADICIONANDO DISOLVENTES ORGÁNICOS

2.2.1. Alcoholes alifáticos de cadena media.

Al adicionar alcoholes lineales de cadena media parte de éstos se solubilizan en la fase micelar. Las moléculas de alcohol se intercalan entre las moléculas de surfactante que constituyen las micelas, de forma que las cadenas alifáticas quedan en el interior hidrofóbico de la micela, mientras que el grupo polar se mantiene en la superficie [18,23].

Figura 3: influencia de la adición de alcoholes de cadena media en la estructura de una micela de SDS, y en la distribución de compuestos aniónicos (?) y neutros (?).

Las repercusiones que provocan sobre las propiedades micelares son las siguientes:

- a) Disminución de la densidad de carga superficial de la micela (?) [18,21,12,17]. La parte polar de las moléculas de alcohol aumentan la distancia entre los grupos iónicos de las moléculas de surfactante, disminuyendo ?.
- b) Aumento de la constante dieléctrica en la doble capa de Stern (?) [12]. Al reemplazarse moléculas de agua por moléculas de alcohol.
- c) Disminución del potencial de la micela [17]. Como ? y ? están relacionadas con el potencial según la ecuación (1), la reducción de ? y el incremento de ? causarán su

disminución. Estos resultados han sido confirmados experimentalmente por varios autores.

c_{ROH}	potencial
0.01M	-115
0.06M	-101
0.10M	-85
0.40M	-40

Tabla 2: valores del potencial micelar (ζV) para diferentes concentraciones de Pentanol en una disolución de SDS 0.05 M, calculados por G.V. Hartland y F. Grieser [17].

- d) Disminución de la CMC [18,12,23]. Lo cual significa un favorecimiento del proceso de agregación micelar. Esto es debido principalmente a la reducción de las interacciones electrostáticas entre las cargas negativas de los tensioactivos que forman las micelas, y al aumento de la entropía como consecuencia de la mezcla interna de las cadenas alifáticas de las moléculas de surfactante y alcohol.

	Butanol			Pentanol			Hexanol		
c_{ROH}	0.1M	0.2M	0.3M	0.02M	0.05M	0.10M	0.01M	0.02M	0.03M
CMC	6.1	5.0	3.0	5.6	4.0	3.1	4.3	3.0	1.4

Tabla 3: valores de CMC de una disolución de SDS 0.05M con diferentes concentraciones y tipos de alcohol obtenidos por A.K. Jain y R.P.B. Singhei [23]. CMC en agua = 8.2 mM.

- e) Variación de la composición y estructura de las micelas [19,20,25,29]. La solubilización de moléculas de n-alcohol en las micelas disminuye su número de agregación, N_S (nº de moléculas de surfactante que forman la micela), mientras que aumenta el número de moléculas de alcohol en el interior de la micela, N_A . En el tamaño micelar no se observa una disminución importante, posiblemente debido a que la pérdida de volumen debido a la disminución de N_S queda compensada por el aumento de N_A .

C_{ROH}	N_S	N_A	R
0	69.8	-	18.1
0.109M	63.2	21.5	18.2
0.326M	40.7	41.4	16.8
0.873M	32.5	89.6	17.8

Tabla 4: tamaño y composición de micelas de SDS en presencia Butanol resultados obtenidas por M. Alurgren y S. Swarup [19] en una disolución de SDS 0.034M. R ? radio micelar (A).

- f) Aumento de la concentración y del volumen micelar [19,22]. La disminución de la CMC significa que habrán más moléculas de tensioactivo formando micelas. Si a esto le unimos las moléculas de alcohol que también están formando parte de la fase micelar y la disminución del número de moléculas de tensioactiva por micela (tabla 4), obtenemos un claro aumento de la concentración micelar y el volumen micelar.

n-alcohol	C_{ROH}	$C_{mic.}$	$V_{mic.}$? $V_{mic.}$
		0.417M	6.232	
Heptanol	0.03M	0.541M	9.205	47.7%
	0.04M	0.667M	10.650	70.9%
Hexanol	0.06M	0.694M	10.560	69.5%
	0.08M	0.725M	11.200	79.8%
Pentanol	0.09M	0.613M	9.176	47.2%
	0.18M	0.909M	11.870	90.5%
Butanol	0.33M	0.714M	8.543	37.1%
	0.76M	0.851M	10.730	72.2%

Tabla (5): concentración micelar ($C_{mic.}$), volumen micelar ($V_{mic.}$) e incremento del volumen micelar (? $V_{mic.}$) obtenidos por M. Alurgren y S. Swarup [19] al adicionar diferentes concentraciones de n-alcoholes (C_{ROH}) a una disolución de SDS 0.034M.

2.2.2. Alcoholes alifáticos de cadena media.

n-alcoholes de cadena corta, como el etanol y el metanol, permanecen totalmente solubilizados en la fase acuosa y provocan una disminución de la polaridad de esta fase [26].

Figura (4): influencia de la adición de alcoholes de cadena corta en una disolución micelar, y en la distribución de compuestos aniónicos (?) y neutros (?).

Los monómeros de tensioactivo estarán más estabilizados en una fase acuosa menos polar y el proceso de agregación micelar se verá desfavorecido. El resultado es una disminución de la concentración y volumen micelar y un aumento de la CMC [18].

Cetanol	CMC
0	3.20
1.20M	3.43
3.60M	3.84
4.80M	4.46

Tabla (6): valores de CMC obtenidos por R. Zara, S. Yiv, C. Strazielle y P. Lianas al adicionar etanol a una disolución de TTAB 0.02M.

El comportamiento de otros disolventes orgánicos con alta solubilidad en agua como el Acetonitrilo, es de suponer que sea similar al de los n-alcoholes de cadena corta.

2.2.3. Resumen

En la siguiente tabla se resume los efectos que originan en una disolución micelar la adición de n-alcoholes.

3. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE ALCOHOLES ALIFÁTICOS EN k'

3.1. EXPLICACIÓN TEÓRICA

En la tabla 7 se han resumido los efectos que provocan sobre una disolución micelar la presencia de n-alcoholes de cadena media y corta. En este apartado se estudiará teóricamente la forma en que estas variaciones del sistema micelar pueden influir en los coeficientes de partición de solutos aniónicos y neutros.

3.1.1. Influencia de la variación de la densidad de carga superficial de la micela (?) en k' .

En el apartado 2.1.1. del capítulo 2 se definió k' como

$$k' = \frac{n_{mic}}{n_{aq}} \quad (3)$$

donde

n_{mic} : son los moles de soluto en la fase micelar.

n_{aq} : son los moles de soluto en la fase acuosa.

La adición de alcoholes alifáticos de cadena media causa una disminución de ρ , lo que equivale a una reducción de las interacciones entre los compuestos aniónicos y las micelas, un aumento de n_{mic} , y por consiguiente, un incremento de k' .

Este efecto no sucede con los compuestos neutros, ya que no existen estas interacciones electrostáticas, y tampoco ocurre en presencia de n-alcoholes de cadena corta debido a que no modifican el valor de ρ .

3.1.2. Influencia de la variación del volumen micelar (V_{mic}) en k' .

Tal y como se explicó en el apartado anterior, la adición de alcoholes alifáticos de cadena media provoca un incremento de V_{mic} . Según la tabla 5 este incremento es entre un 40% y un 90% del V_{mic} inicial.

Como k' es proporcional a V_{mic} según la ecuación definida en el apartado 2.3.1. del capítulo anterior:

$$k' \propto K \cdot \frac{V_{mc}}{V_{aq}} \quad (4)$$

El incremento de V_{mic} equivaldrá a un incremento proporcional de k' , tanto en los compuestos aniónicos como en los neutros.

El comportamiento de los n-alcoholes de cadena corta es inverso a los anteriores: su adición provoca una disminución de V_{mic} y por lo tanto también de k' .

3.1.3. Influencia de la variación de la polaridad de la fase móvil.

Cuando se analizan compuestos muy insolubles en agua, como el Diurón y el Linurón, un porcentaje muy elevado de estas sustancias permanecen en la fase micelar siendo sus k' muy altas. La adición de alcoholes alifáticos de cadena corta o disolventes orgánicos totalmente solubilizados en la fase acuosa, disminuye la polaridad de esta fase [26,27] y ocasionan una mayor afinidad de estos compuestos por la fase acuosa, una distribución más equitativa entre las dos fases y una reducción de sus k' s.

En compuestos distribuidos principalmente en la fase acuosa (aniónicos y neutros solubles en agua) la disminución de la polaridad afectará poco a sus k' s.

Con respecto a los alcoholes alifáticos de cadena media, el efecto que ocasionan en la polaridad de la fase móvil es despreciable excepto cuando se utiliza butanol o concentraciones elevadas de pentanol. En estos dos casos la concentración total del alcohol que se adiciona es alta, y un porcentaje importante del alcohol permanece solubilizado en la fase acuosa: la concentración de disolvente en esta fase será la suficientemente elevada como para variar su polaridad y disminuir el valor de k' de los compuestos más hidrófobos.

3.1.4. Conclusiones.

En la siguiente tabla se resumen los efectos que originan en k' la adición de alcoholes alifáticos en la disolución tampón:

Tabla 8: dependencia de k' con la polaridad de la fase acuosa (P), densidad de carga micelar (ρ) y volumen micelar (V_{mic}) cuando se adicionan n -alcoholes en la fase móvil. $k'(a)$: k' de los solutos aniónicos, $k'(n)$: k' de los solutos neutros.

3.2. CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE PARTICIÓN

La deducción de las ecuaciones que definen a k' en presencia de disolventes orgánicos, es similar a las realizadas en el apartado 2.1.2 para compuestos neutros y 2.2.2 para compuestos aniónicos del capítulo anterior. En el caso de los solutos neutros, la ecuación resultante coincide con la ecuación de k' de una disolución micelar sin disolventes orgánicos:

$$k' = (t_r - t_{eo}) / (t_{eo} \cdot (1 - \frac{t_r}{t_{mc}})) \quad (5)$$

Siendo t_{eo} el tiempo de retención de un compuesto neutro totalmente solubilizado en la fase acuosa (metanol).

Para los compuestos aniónicos el cálculo de k' es más problemático [30]. La ecuación general será la siguiente:

$$k' = (t_r - t_{0,ROH}) / (t_{0,ROH} \cdot (1 - \frac{t_r}{t_{mc}})) \quad (6)$$

Donde $t_{0,ROH}$ es el tiempo de retención del compuesto aniónico que se está analizando en ausencia de tensioactivo (CZE) pero con un porcentaje de alcohol correspondiente al que queda en la fase acuosa cuando se realiza el análisis con la disolución micelar (MECC).

Ya que el disolvente adicionado está distribuido entre la fase micelar y la acuosa, habremos de asumir algunas simplificaciones para poder determinar $t_{0,ROH}$:

a) *El disolvente orgánico está solubilizado exclusivamente en la fase acuosa.*

Es el caso de alcoholes de cadena corta y disolventes muy solubles en agua como el acetonitrilo. $t_{0,ROH}$ corresponde al tiempo de retención de los compuestos aniónicos en ausencia de tensioactivo (CZE) pero con un porcentaje de alcohol igual al añadido en el análisis con la disolución micelar (MECC).

b) *El disolvente orgánico está solubilizado exclusivamente en la fase micelar.*

Corresponde a los n-alcoholes de cadena media heptanol y hexanol. Al ser compuestos con baja solubilidad en agua permanecen principalmente en la fase micelar.

Producto	C_{ROH}	$C_{ROH,mic.}$	$C_{ROH,aq.}$
Heptanol	0.60%	0.50%	0.10%
Hexanol	1.00%	0.68%	0.32%

Tabla 9: porcentaje de alcohol solubilizado en la fase micelar ($C_{ROH,mic.}$) y la fase acuosa ($C_{ROH,aq.}$) hallados por M. Alurgren y S. Swarup [19] en una disolución de SDS 0.034M. C_{ROH} corresponde a la concentración total de alcohol.

Si a estos resultados le unimos los bajos porcentajes con los que se ha trabajado (Heptanol: 0.2-0.7%, Hexanol: 0.2-1.5%), podemos suponer que la cantidad de alcohol que permanece en la fase acuosa es lo suficientemente pequeña como para no afectar significativamente las propiedades de esta fase: la viscosidad, la constante dieléctrica o el potencial de la pared del capilar.

Esto equivale a decir que una disolución formada únicamente por la fase acuosa daría tiempos de retención similares a una disolución formada únicamente por el tampón, sin el alcohol ni el tensioactivo, y por lo tanto que $t_{0,ROH} = t_0$, siendo t_0 el tiempo de retención del compuesto aniónico que se está analizando en ausencia de tensioactivo y alcohol.

La ecuación fundamental que define k' coincidirá con la de k' para compuestos aniónicos en una disolución micelar sin adicionar disolventes orgánicos [30]:

$$k' = (t_r - t_0) / (t_0 \cdot (1 - \frac{t_r}{t_{mc}})) \quad (7)$$

Estas deducciones son acordes con los resultados experimentales: la adición de Heptanol o Hexanol al sistema micelar no varía t_{e0} , lo cual significa que tampoco varían las propiedades de la fase acuosa.

c) El disolvente orgánico está distribuido entre las dos fases.

Correspondería a los n-alcoholes de cadena media Pentanol y Butanol. En estos casos la suposición de que $t_{0,ROH} = t_0$ puede no ser correcta ya que se han utilizado concentraciones de alcohol más altas (Pentanol: 0.5-3.0%, Butanol: 2.0-10.0%), y son más solubles en agua que el Heptanol y el Hexanol:

Producto	c_{ROH}	$c_{ROH,mic.}$	$c_{ROH,aq.}$
Pentanol	2.00%	0.61%	1.39%
Butanol	5.00%	0.44%	4.56%

Tabla 10: porcentaje de alcohol solubilizado en la fase micelar ($c_{ROH,mic.}$) y la fase acuosa ($c_{ROH,aq.}$) hallados por M. Alurgren y S. Swarup [19] en una disolución de SDS 0.034M. c_{ROH} corresponde a la concentración total de alcohol.

$t_{0,ROH}$ no lo podemos hallar experimentalmente, como en los dos casos anteriores, ya que no conocemos la concentración de alcohol en la fase acuosa. Sin embargo, se observó experimentalmente que para todas las concentraciones de Pentanol y hasta un 3'5% (0'38 M) de Butanol t_{co} no variaba. Esto significa que el porcentaje de alcohol en la fase acuosa no modifica las propiedades de esta fase, y por lo tanto, que $t_{0,ROH} = t_0$ como en el caso del Heptanol y Hexanol.

Para concentraciones de Butanol más altas de 3'5% $t_{0,ROH}$ no puede ser determinado.

3.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.3.1. n-alcoholes de cadena media

Se observa una ligera disminución de k' para los compuestos neutros más hidrófobos. Mientras que con el Pentanol y el Hexanol esta disminución está comprendida entre un 10 y un 20% del valor inicial (gráficas 2 y 4), con el Heptanol la variación es prácticamente inapreciable (gráfica 6), debido, probablemente, a que contra menor es la cadena del n-alcohol, más importante es la variación que causa en la polaridad de la fase móvil y menor es el valor de n_{mic} .

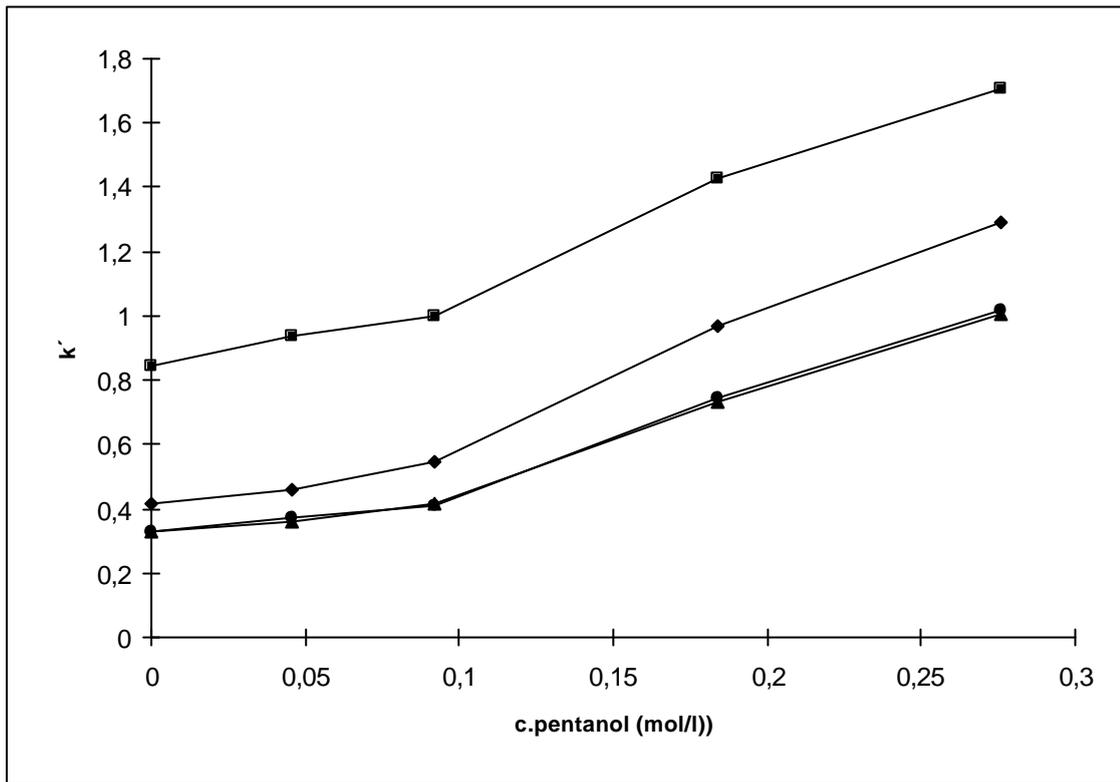
En los solutos aniónicos, la adición de n-alcoholes de cadena media origina un incremento considerable de k' , comprendido entre un 110% y un 200% del valor inicial (gráficas 1, 3 y 5). Estos resultados son acordes con las deducciones teóricas resumidas en la tabla 8, según la cual la disminución de ϕ y el aumento de V_{mic} son los causantes de este incremento de k' .

3.3.2. n-alcoholes de cadena corta

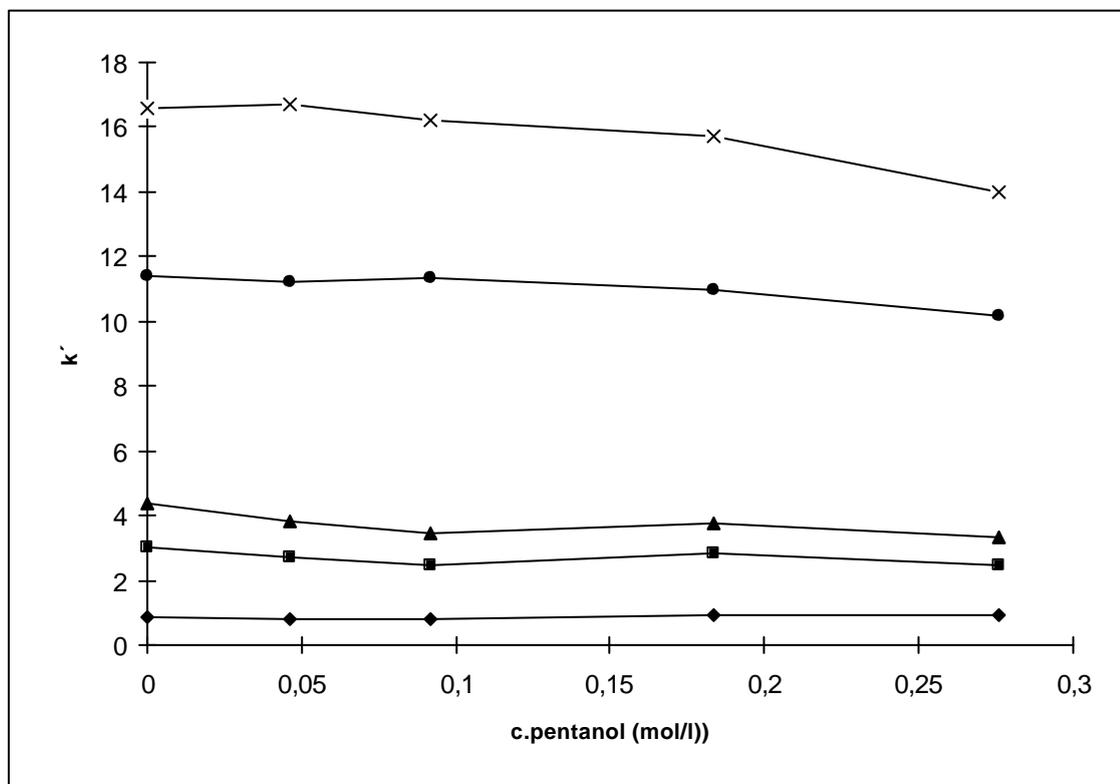
La adición de Metanol a la disolución tampón determina una reducción importante de k' en los compuestos neutros (un 60% aproximadamente del valor inicial, gráfica 8) debido, según la tabla 8, a la disminución de la polaridad de la fase móvil y del volumen micelar.

En los compuestos aniónicos no se advirtió ninguna variación importante. Quizás remarcan una ligera disminución de la k' del 2.4-DB, el más hidrófobo de los cuatro compuestos aniónicos utilizado, y por consiguiente, en el que más puede influir la disminución de la polaridad de la fase móvil (gráfica 7).

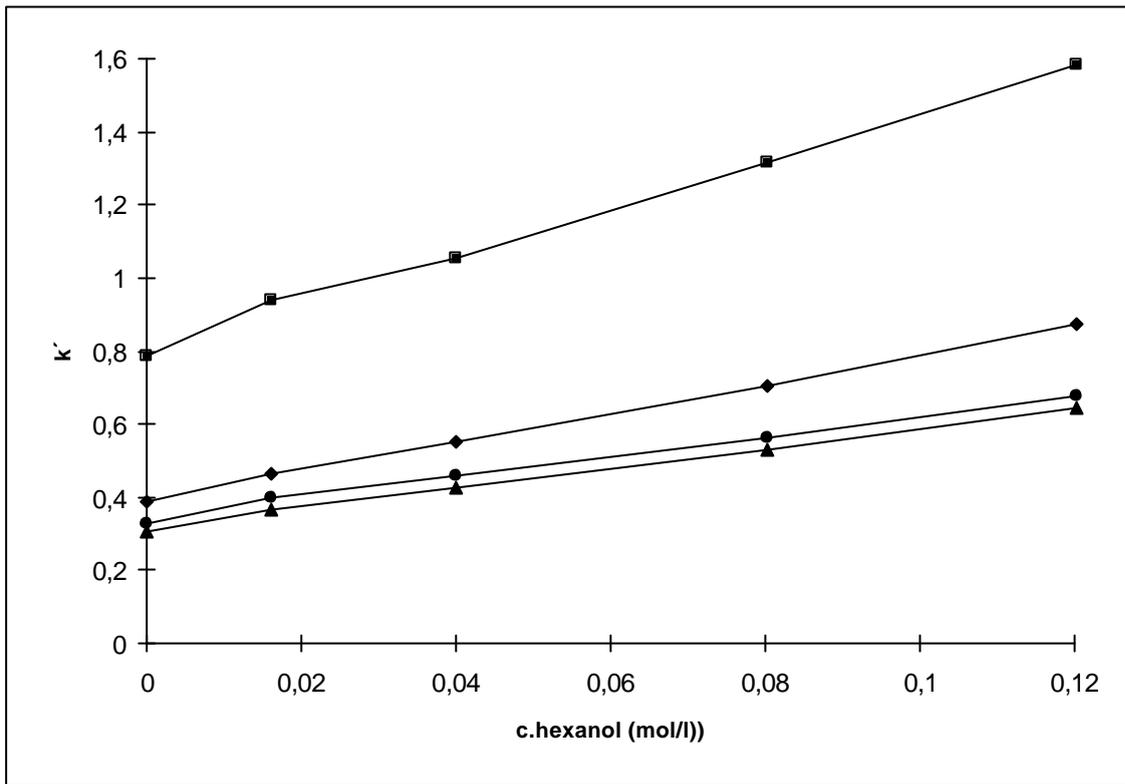
Finalmente, también se realizó el ensayo utilizando Acetonitrilo como disolvente orgánico. Los resultados fueron similares a los obtenidos con el Metanol, lo cual significa que los efectos que provoca tanto en la fase acuosa como en la micelar son también similares a los causados por el Metanol. La disminución de k' de los compuestos neutros fue menos acusada con el Acetonitrilo que con el Metanol, posiblemente debido a la menor solubilidad de los analitos en el Acetonitrilo que en el Metanol.



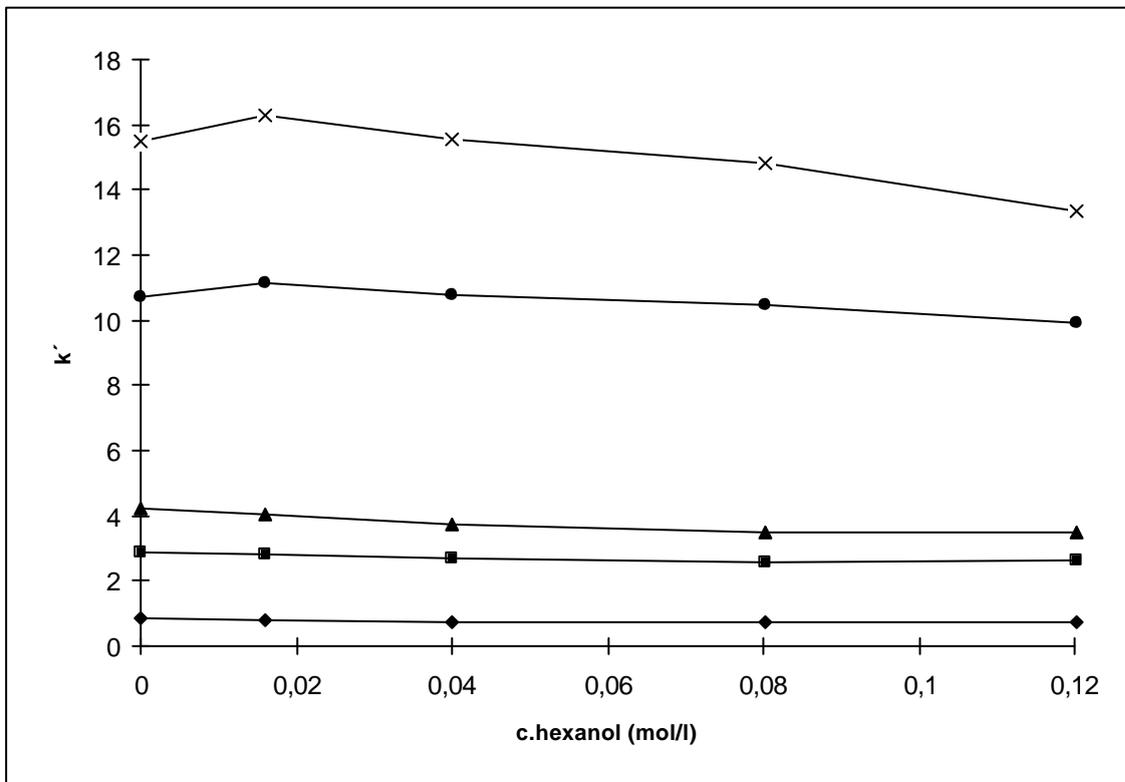
Gráfica 1: Coeficientes de distribución de los compuestos aniónicos con diferentes conc. de pentanol, $c_{surf}=0.05M$, $F.I.=0.02M$. ? 2,4-DP ? 2,4-D ? 2,4,5-T | 2,4-DB



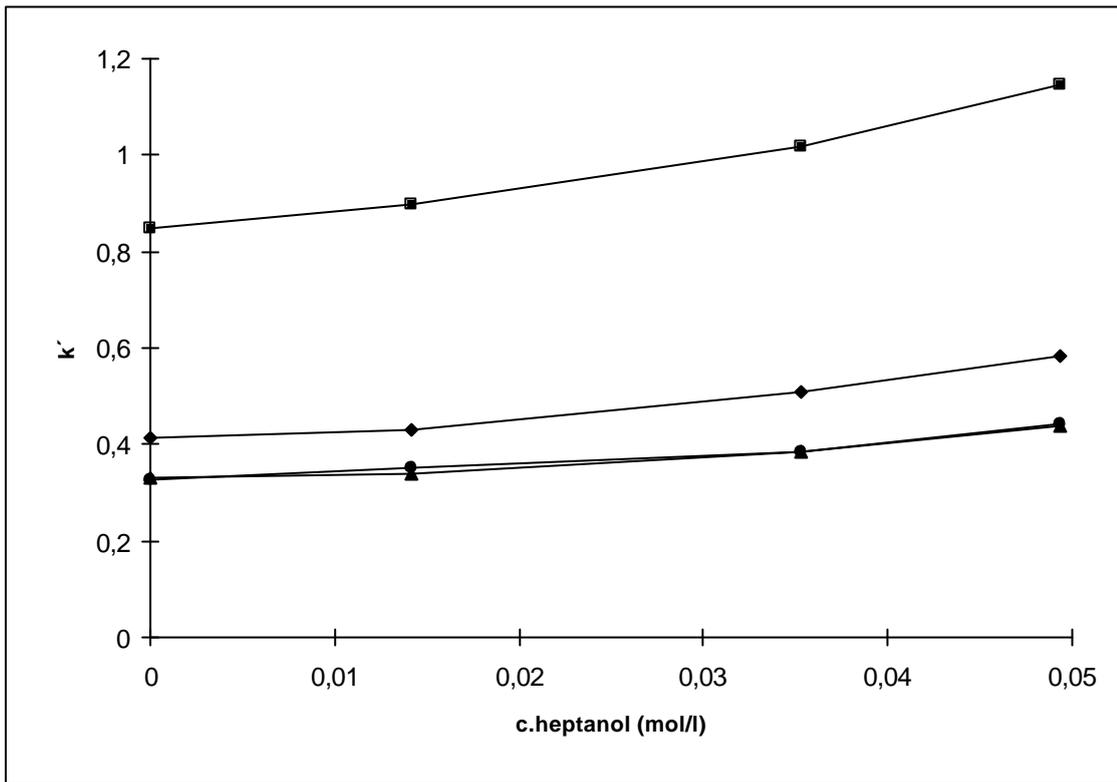
Gráfica 2: Coeficientes de distribución de los comp. neutros con diferentes conc. de pentanol, $c_{surf}=0.05M$, $F.I.=0.02M$. ? Fenurón | Monurón ? Monolinurón ? Diurón ? Linurón.



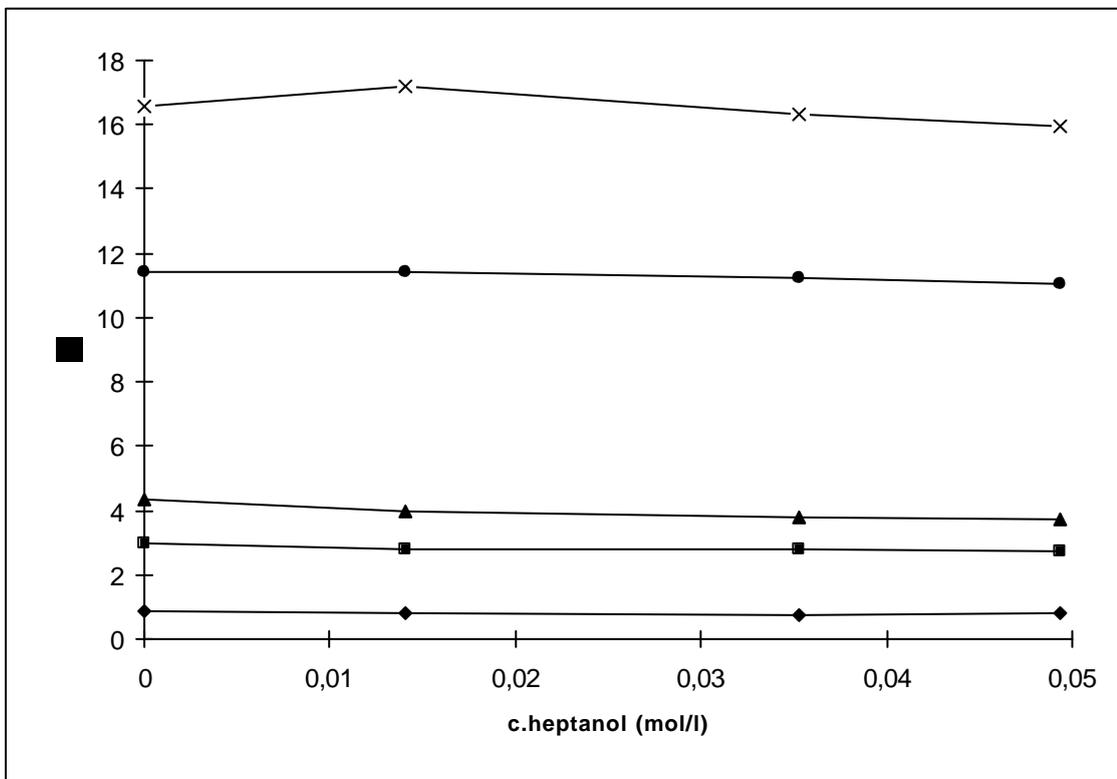
Gráfica 3: Coeficientes de distribución de los compuestos aniónicos con diferentes concentraciones de hexanol. Otras condiciones similares a la gráfica 1.



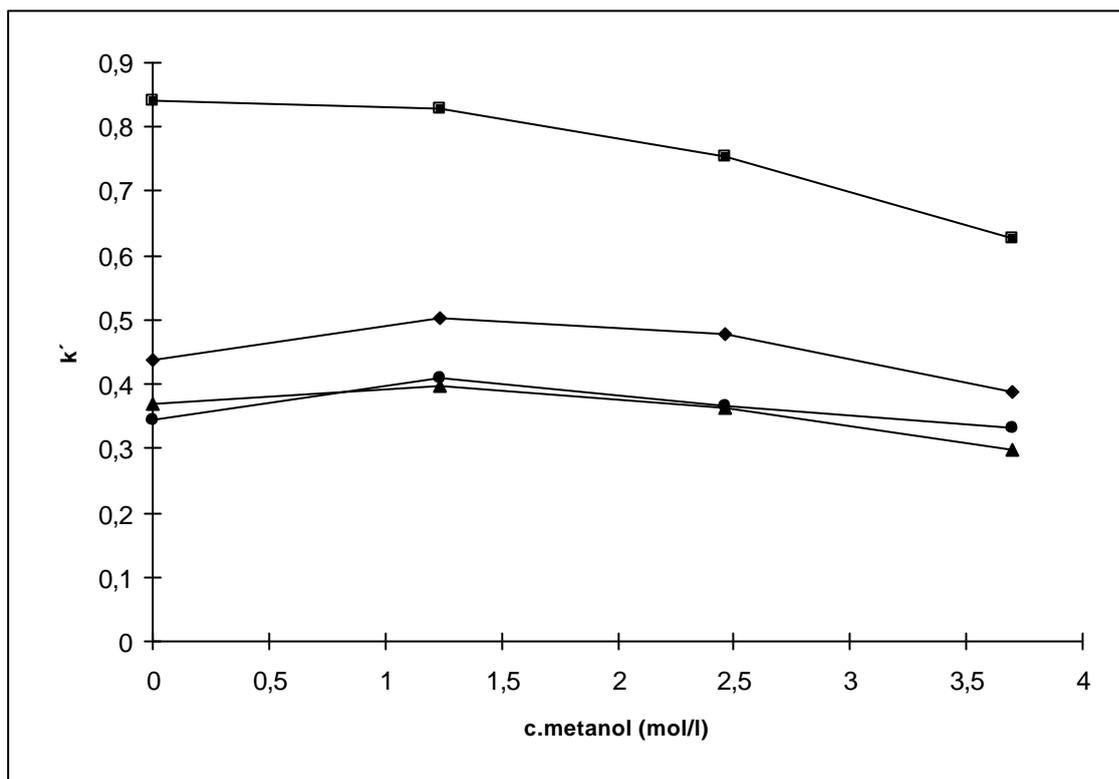
Gráfica 4: Coeficientes de distribución de los compuestos neutros con diferentes concentraciones de hexanol. Otras condiciones similares a la gráfica 2.



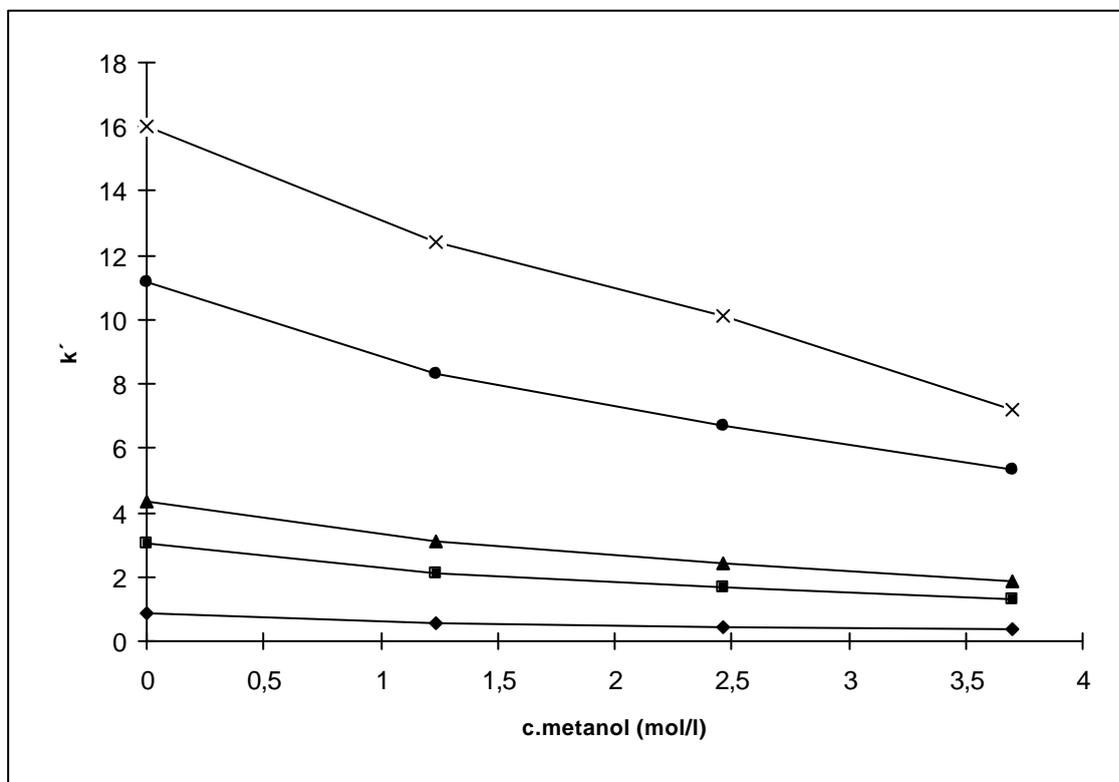
Gráfica 5: Coeficientes de distribución de los compuestos aniónicos con diferentes concentraciones de heptanol. Otras condiciones similares a la gráfica 1.



Gráfica 6: Coeficientes de distribución de los compuestos neutros con diferentes concentraciones de heptanol. Otra condiciones similares a la gráfica 2.



Gráfica 7: Coeficientes de distribución de los compuestos aniónicos con diferentes concentraciones de metanol. Otras condiciones similares a la gráfica 1.



Gráfica 8: Coeficientes de distribución de los compuestos neutros con diferentes concentraciones de metanol. Otras condiciones similares a la gráfica 2.

3.4. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales demuestran las deducciones teóricas realizadas en los apartados anteriores y resumidas en las tablas 7 y 8, y configuran la capacidad de los alcoholes alifáticos para modificar el equilibrio de los analitos entre la fase acuosa y la micelar.

En los siguientes apartados se estudiarán los efectos prácticos de estas variaciones: en los tiempos de retención y en la resolución de una mezcla de compuestos.

4. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE ALCOHOLES ALIFÁTICOS EN LOS TIEMPOS DE RETENCIÓN.

4.1. ALCOHOLES ALIFÁTICOS DE CADENA CORTA.

Tal y como se explicó en capítulo anterior, el rango de elución, t_{mc} / t_{eo} , es una variable que influye en la resolución [31,32] y en la ventana de elución [33] (nº de picos que pueden ser separados) del análisis; y su aumento puede optimizar considerablemente estos dos parámetros. Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo demuestran que la adición de n-alcoholes aumentan el valor de t_{mc} / t_{eo} y mejoran los resultados analíticos.

Utilizando Metanol o Acetonitrilo se aprecia un incremento tanto de t_{eo} como de t_{mc} , pero como el aumento de t_{mc} es más acusado que el de t_{eo} el resultado final es un aumento del rango de elución:

Producto	c (mol/l)	t_{eo} (min.)	t_{mc} (min.)	t_{mc} / t_{eo}
---	---	4.5	15.5	3.444
Heptanol	0.014	4.5	18.6	4.133
Hexanol	0.120	4.5	19.3	4.289
Pentanol	0.280	4.5	21.5	4.778
Butanol	0.219	4.4	18.9	4.295
Butanol	0.440	4.9	23.3	4.750
Metanol	3.699	5.9	30.6	5.194

Tabla 11: tiempos de migración de la fase acuosa (t_{eo}) y de la micela (t_{mc}) obtenidos al adicionar diferentes alcoholes en el sistema MECC.

El aumento de t_{eo} es debido, principalmente, al aumento de la viscosidad (?) causado por la adición de estos disolventes orgánicos [10,28], ya que V_{eo} está relacionado con ? según la ecuación [34,1]:

$$V_{eo} \propto \frac{? \cdot ?}{?} \cdot E \tag{8}$$

donde:

?: corresponde a la permitividad de la disolución.

?: es el potencial del capilar.

E: la fuerza del campo eléctrico.

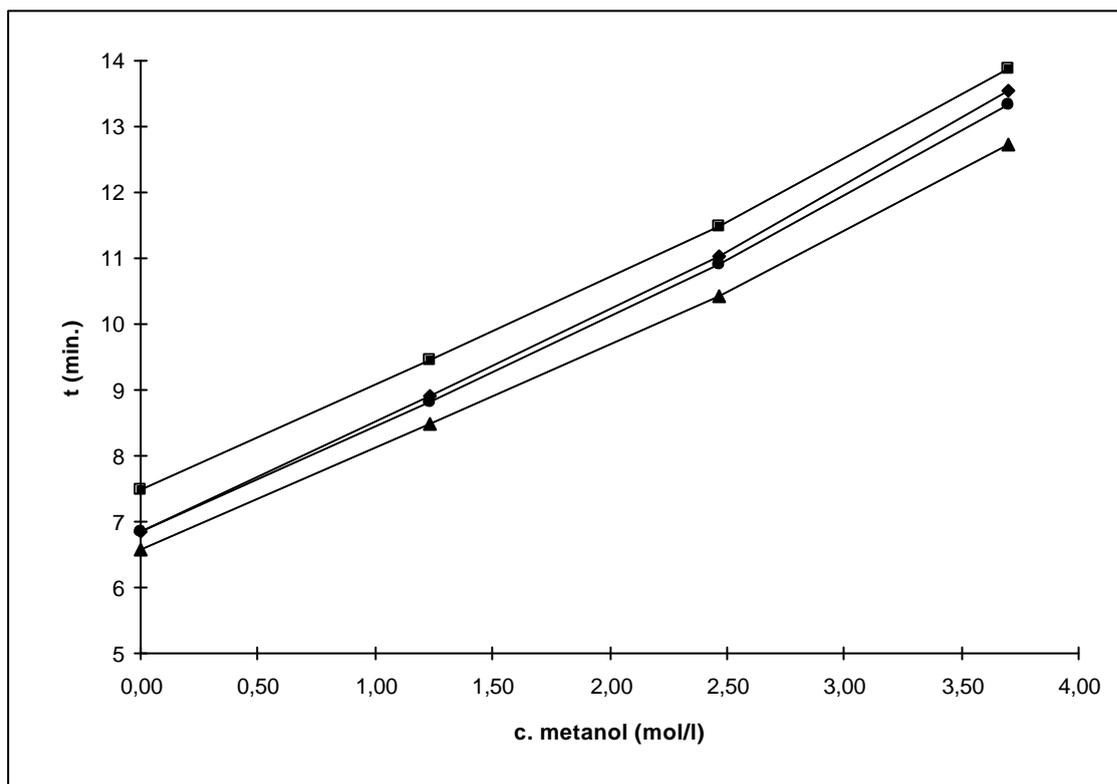
La reducción de V_{eo} ocasionará un incremento de t_{mc} ya que

$$t_{mc} \propto \frac{L}{V_{eo} - V_{ep}} \quad (9)$$

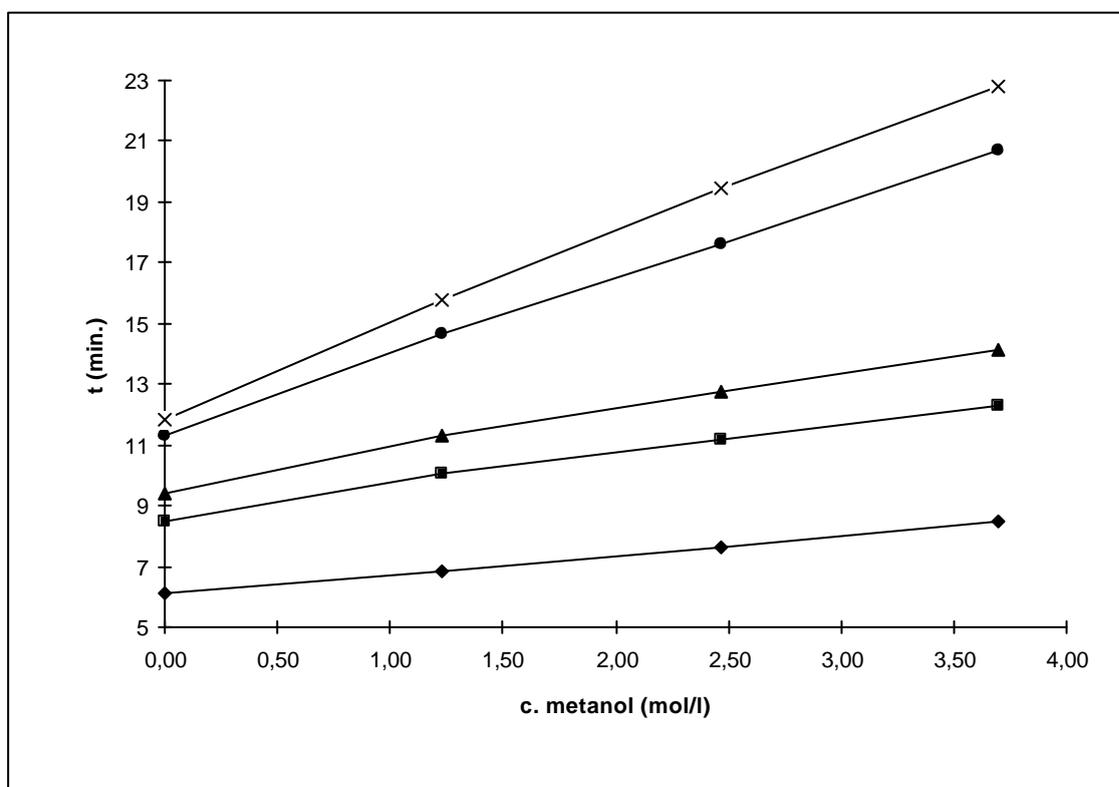
V_{eo} y V_{ep} tienen signos diferentes y $V_{eo} > V_{ep}$.

El aumento de t_{eo} y t_{mc} es menor con el Acetonitrilo que con el Metanol debido a que el incremento de viscosidad que ocasiona también es menor [6].

Con respecto a los tiempos de retención de los solutos, también se advierte un aumento importante tanto de los compuestos neutros como de los aniónicos (gráfica 9), de tal forma que el Diurón pasa de tener un tiempo de retención de 11.85 min sin adicionar ningún disolvente orgánico, a 22.81 min con una concentración de Metanol de 3.70 mol/l (15%).



Gráfica 9: tiempos de retención de los compuestos aniónicos con diferentes concentraciones de Metanol. Otras condiciones similares a la gráfica 1.



Gráfica 10: tiempos de retención de los compuestos neutros con diferentes concentraciones de Metanol. Otras condiciones similares a la gráfica 2.

4.2. ALCOHOLES ALIFÁTICOS DE CADENA MEDIA.

Los resultados experimentales obtenidos al adicionar n-alcoholes de cadena media determinan un aumento de t_{mc} mientras que t_o permanece constante, lo cual significa un incremento del rango de elución.

El aumento de t_{mc} no es fácil de justificar ya que la densidad de carga de la micela, ζ , es proporcional a su potencial, ψ , según la ecuación 1:

$$\zeta = 4. \pi. r. \psi / \epsilon \quad (1)$$

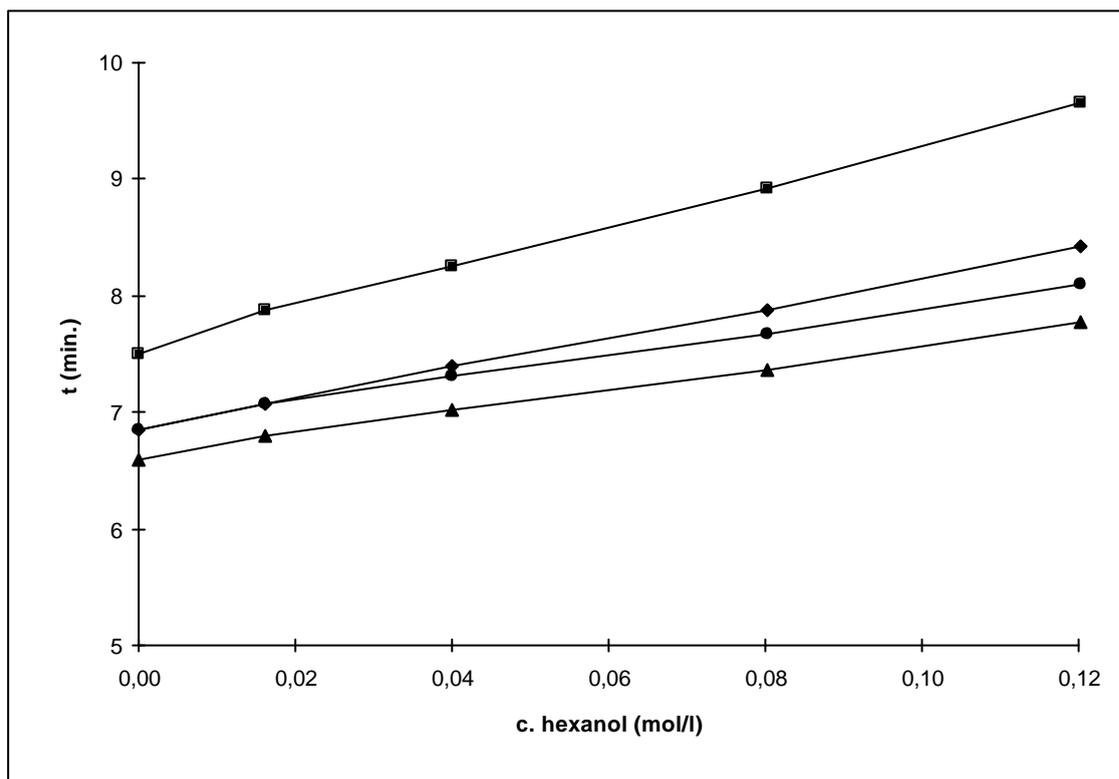
Como la velocidad electroforética de la micela, V_{ep} , está relacionada con ζ mediante la expresión [1]:

$$V_{ep} = \frac{2. \zeta. \psi_{mc}}{3. \eta} \cdot f(\kappa a) \cdot E \quad (10)$$

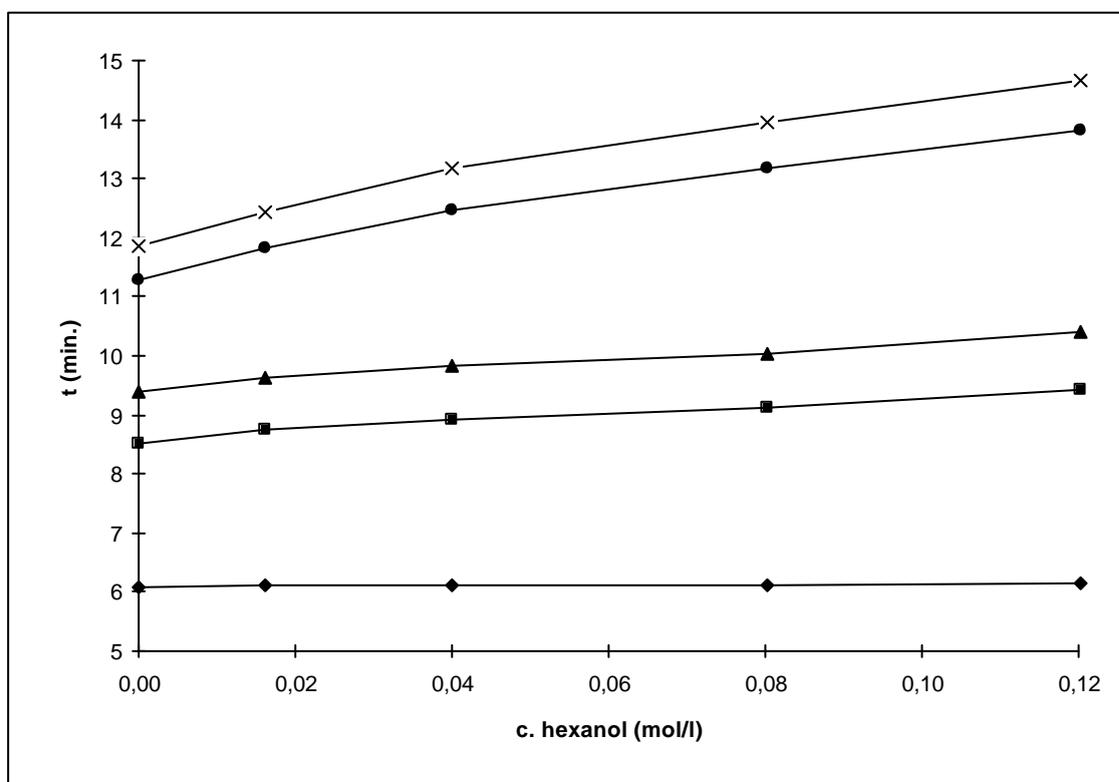
donde $f(\kappa a)$ depende de la forma de la partícula (para partículas esféricas $\kappa a = \zeta$ y $f(\kappa a) = 1,5$ siendo "a" el radio de la partícula), y ψ_{mc} es el potencial de la superficie de la micela. Y como V_{ep} está relacionada con el potencial según la ecuación 9, la reducción de ζ provocada por la adición de n-alcoholes de cadena media (apartado 2.2.1.) debería de ocasionar una disminución de t_{mc} .

Algunas posibilidades sugeridas para explicar el incremento de t_{mc} son un cambio en $f(\kappa a)$ debido al cambio de forma o tamaño micelar, un incremento de la viscosidad debido al incremento de la concentración micelar o un decrecimiento de la hidratación alrededor de la micela.

Con respecto a los tiempos de retención de los solutos, se observa un incremento considerablemente menor que el obtenido utilizando alcoholes de cadena corta, de tal forma que el Diurón pasa de tener un tiempo de retención de 13.20 min. sin adicionar ningún disolvente orgánico, a 15.22 min. con una concentración de hexanol de 0.08 mol/l (1'0%).



Gráfica 11: Tiempos de retención de los compuestos aniónicos con diferentes concentraciones de Hexanol. Otras condiciones similares a la gráfica 1.



Gráfica 12: Tiempos de retención de los compuestos neutros con diferentes concentraciones de Hexanol. Otras condiciones similares a la gráfica 2.

4.3. CONCLUSIONES.

La utilización de alcoholes de cadena corta como el metanol, o disolventes con un comportamiento similar como el acetonitrilo, provocan un incremento tanto del rango de elución como de los tiempos de retención de los solutos. Utilizando alcoholes de cadena media se obtienen aumentos similares del rango de elución, pero con la ventaja de que la variación de los tiempos de retención son bastante menores o insignificantes.

5. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE ALCOHOLES ALIFÁTICOS EN LA RESOLUCIÓN

5.1. COMPUESTOS ANIÓNICOS

Tal y como se explicó en el capítulo 2, los coeficientes de distribución de los solutos, k' , y el rango de elución del sistema, t_m/t_{eo} , son las dos variables fundamentales que determinan la resolución de una mezcla de compuestos analizados mediante MECC.

La representación gráfica de R_s en función de k' y para diferentes valores de t_m/t_{eo} (figura 3, capítulo 2), demuestra que en el análisis de compuestos con valores pequeños de k' como son los compuestos aniónicos, un incremento de k' origina un aumento de sus resoluciones; y que un aumento de t_m/t_{eo} , indiferentemente del valor de k' , también causa un aumento de R_s .

Si estos resultados los unimos a los obtenidos en los apartados anteriores de este capítulo, y según los cuales la adición de *n*-alcoholes de cadena media ocasiona un aumento de las k' de los analitos aniónicos y del valor de t_m/t_{eo} del sistema, llegamos a la conclusión de que la adición de estos alcoholes deberá causar una mejoría de las resoluciones de los compuestos aniónicos analizados mediante MECC.

La utilización de Metanol y Acetonitrilo tendrá una influencia menor en la resolución ya que prácticamente no se modifican los valores de k' de los compuestos aniónicos. Sin embargo, la disminución de k' observada experimentalmente en los compuestos aniónicos más hidrófobos como el 2,4-DB (gráfica 7) debería de causar una reducción de sus resoluciones.

Los resultados experimentales justifican estas hipótesis.

5.1.1. Influencia de la concentración del alcohol adicionado

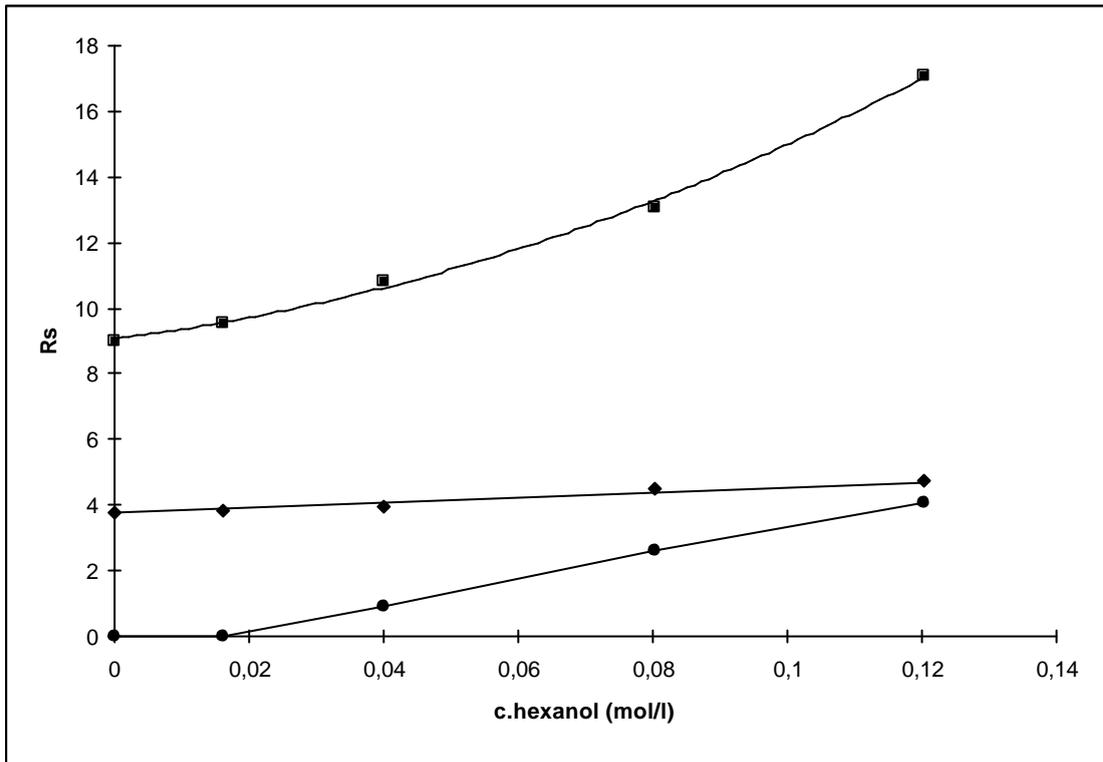
Adicionando Heptanol, Hexanol o Pentanol en las disoluciones micelares, se observó un claro aumento de las resoluciones de los compuestos aniónicos analizados: gráficas 13 y 14.

Utilizando Butanol el valor de la resolución tiene un máximo, a partir del cual se mantiene constante o disminuye al aumentar la concentración de alcohol. En la gráfica 15 se observa claramente esta disminución de la resolución entre los picos del 2,4,5-T y el 2,4-DB: con una concentración de butanol de 0'44M $R_s=15'6$ mientras que con una concentración de 1'09M la resolución disminuye a 7.89.

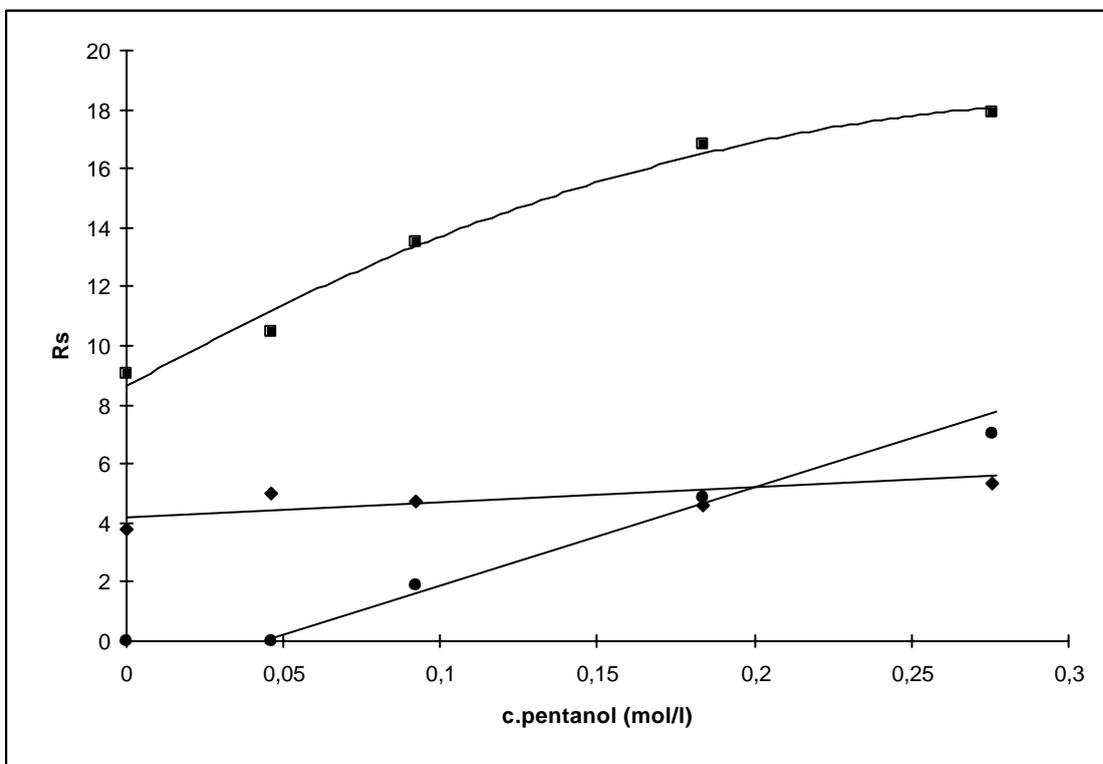
Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que cuando se utilizan concentraciones altas de este disolvente la concentración que permanece en la fase acuosa también es alta (tabla 9), lo cual origina una disminución de su polaridad. La disminución de la polaridad de la fase móvil provoca la reducción de los valores de k' de los compuestos aniónicos más hidrófobos (2,4-DB), y por lo tanto la disminución de sus resoluciones.

Adicionando Metanol se observó una disminución drástica de la resolución de los picos del 2,4,5-T y el 2,4-DB (gráfica 16) desde $R_s=9.03$ sin adicionar Metanol a $R_s=2.37$ con una concentración de 3.70M. La explicación a este resultado es similar a la desarrollada con el Butanol: el Metanol provoca una disminución de las k' de los compuestos aniónicos más hidrófobos, tal y como se comprobó en la gráfica 7 del apartado 3. En contraste con estos resultados, la resolución entre los picos del 2,4-D y 2,4,5-T sí que aumentó al aumentar la concentración de este disolvente, aunque en ningún caso se llegó al valor mínimo de 2 que garantiza una separación correcta entre los dos picos.

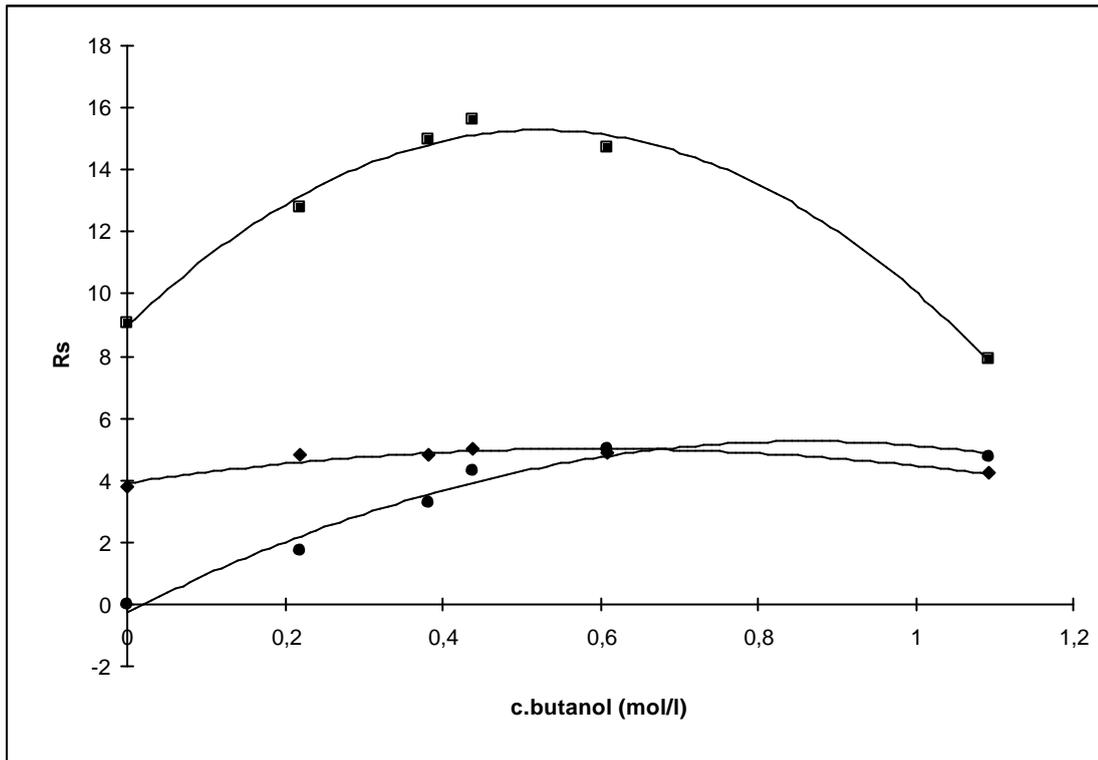
El comportamiento del Acetonitrilo fue similar al del Metanol, con la excepción de que la resolución entre el 2,4-D y 2,4,5-T fue nula para todo el rango de concentraciones estudiadas.



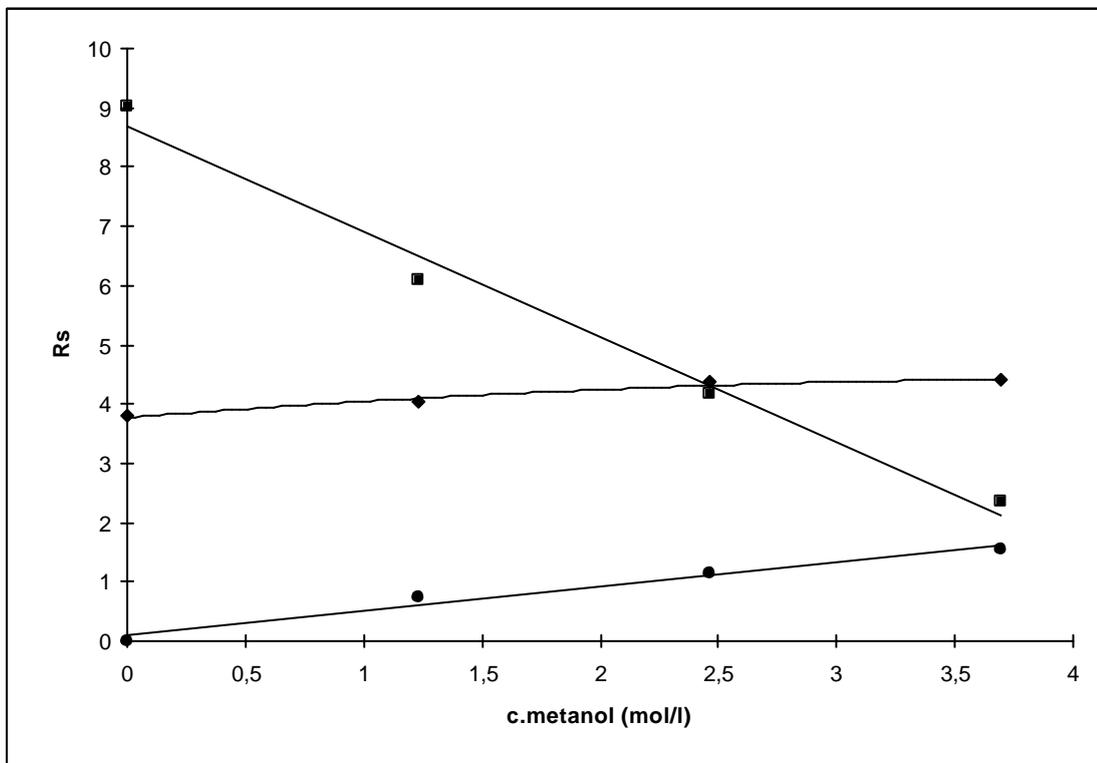
Gráfica 13: Resolución de los compuestos aniónicos con diferentes concentraciones de hexanol. ?Rs entre el 2,4-D y el 2,4,5-T ? Rs entre el 2,4-DP y el 2,4-D | Rs entre el 2,4,5-T y 2,4-DB



Gráfica 14: Resolución de los compuestos aniónicos con diferentes concentraciones de pentanol. Otras condiciones similares a la gráfica 13.



Gráfica 15: Resolución de los compuestos aniónicos con diferentes concentraciones de butanol. Otras condiciones similares a la gráfica 13.



Gráfica 16: Resolución de los compuestos aniónicos con diferentes concentraciones de metanol. Otras condiciones similares a la gráfica 13.

5.1.2. Influencia de la longitud de la cadena alifática del alcohol

Manteniendo constante la concentración de alcohol, el aumento de la longitud de la cadena alifática origina un incremento de su fracción molar en la micela, X_a , y un descenso de la densidad de carga micelar, ρ , tal y como se explicó en el apartado 2.2. La disminución de ρ determina el aumento de las k' de los analitos cargados negativamente, al disminuir las repulsiones electrostáticas con las micelas, y la mejoría de sus resoluciones. Estas deducciones son confirmadas experimentalmente en la siguiente tabla:

	Rs(1)	Rs(2)	Rs(3)
	3.79	0	9.03
Metanol	3.76	0.12	8.61
Butanol	4.12	0.33	9.93
Pentanol	4.26	0.50	11.10
Hexanol	4.33	1.32	10.97
Heptanol	5.08	2.00	13.98

Tabla (12): resolución (R_s) de los solutos aniónicos obtenidas al adicionar diferentes alcoholes alifáticos, a una concentración constante de 0'049M, en la fase móvil. $R_s(1)$: R_s entre 2,4-DP y 2,4-D. $R_s(2)$: R_s entre 2,4-D y 2,4,5-T. $R_s(3)$: R_s entre 2,4,5-T y 2,4-DB.

En relación con estos resultados, también resulta interesante comentar un estudio realizado por M. Almusgren y S. Swarup [19] con disoluciones micelares modificadas con n -alcoholes. Estos autores estudiaron la dependencia de ρ con X_a para diferentes tipos de alcoholes alifáticos. Los resultados fueron que para un determinado valor de X_a los valores de ρ eran bastante similares, independientemente de la longitud de la cadena del n -alcohol utilizado. De la representación gráfica de la densidad de carga en función de X_a , los autores de este trabajo obtuvieron una recta de ecuación $\rho = 1'84 - 1'44 X_a$.

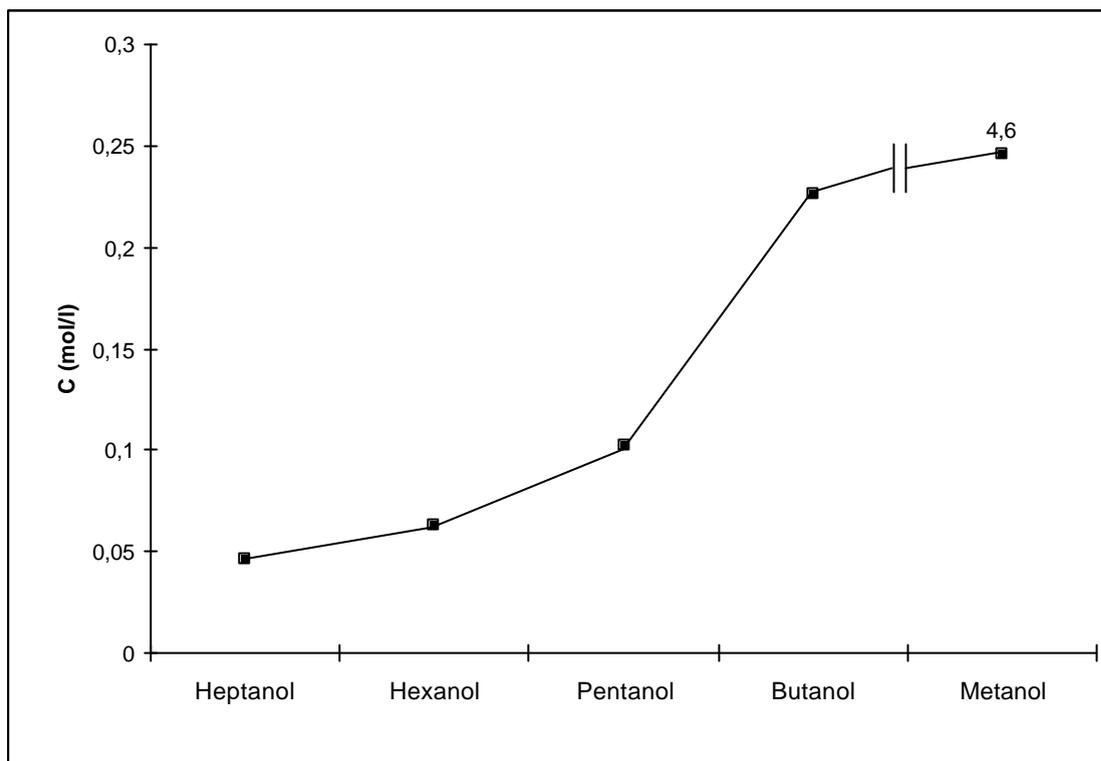
Gráfica (17): densidad de carga (ρ) como función de la fracción molar del alcohol en la micela calculado por M. Alusgren y S. Swarup. El número se refiere a un n-alcohol con el número indicado de átomos de carbono.

Extrapolando estos resultados a nuestro sistema de trabajo, y teniendo en cuenta que ρ es un factor fundamental en los valores de k' de los compuestos aniónicos (apartado 3.2), y que k' es a la vez un factor fundamental en los valores de la R_s , llegamos a la conclusión de que para un determinado valor de X_a los valores de R_s serán bastante similares e independientes de la cadena alifática del alcohol adicionado o de su concentración:

$$X_a \rightarrow \rho(X_a) \rightarrow k'(\rho) \rightarrow R_s(k') \rightarrow R_s(X_a)$$

Esta conclusión es de gran importancia a la hora de optimizar la resolución de una mezcla de compuestos aniónicos mediante la adición de n-alcoholes, ya que demuestra que para obtener el valor X_a que optimiza R_s podemos o modificar la concentración del alcohol, o aumentar la longitud de su cadena alifática.

En la gráfica 18 se observa cómo la concentración de alcohol necesaria para alcanzar un valor de X_a óptimo en la resolución de los compuestos 2,4-D y 2,4,5-T aumenta al disminuir la longitud de la cadena alifática del alcohol. De tal forma que para obtener $R_s=2$ entre estos dos analitos es necesario una concentración 0.05M de Heptanol, mientras que si se utiliza Metanol la concentración es de 4.6M, causando, tal y como se aprecia en las gráficas 9 y 10, un aumento importante de los tiempos de retención.



Gráfica (18): concentración de alcohol necesaria para obtener $R_s=2$ entre los compuestos 2,4-D 2,4,5-T

5.2. COMPUESTOS NEUTROS

Observando de nuevo la figura 3 del capítulo 2 en la que se describe el comportamiento de la resolución en función de k' , vemos que en el análisis de sustancias con valores altos de k' , como son los compuestos neutros hidrófobos, una disminución de k' origina un aumento de R_s ; y que un incremento de t_{m}/t_{eo} , indiferentemente del valor de k' , también causa un aumento de R_s .

A partir de esta información, y teniendo en cuenta la influencia de la adición de n alcoholes en los valores de k' de los compuestos neutros analizados, podemos determinar el comportamiento de sus resoluciones en presencia de estos disolventes orgánicos:

- a) La adición de alcoholes alifáticos de cadena media, al no variar los valores de k' de estos analitos tampoco modificarán significativamente sus resoluciones. Puede existir una ligera mejoría debido al incremento del valor de t_{m}/t_{eo} .
- b) La adición de alcoholes alifáticos de cadena corta o disolventes orgánicos totalmente solubilizados en la fase móvil, como disminuyen la polaridad de esta fase, disminuyen también las k' de los compuestos neutros hidrófobos y aumentan el valor de sus resoluciones.

Estas hipótesis teóricas son difíciles de comprobar experimentalmente con la mezcla de analitos utilizada, ya que las resoluciones que se obtienen sin adicionar ningún disolvente orgánico son ya muy altas. Las variaciones que provoquen la adición de estos disolventes serán poco significativas y difíciles de observar.

Sin embargo, al estudiar la resolución entre los dos analitos más hidrófobos, Diurón y Linurón, se aprecia un aumento al adicionar metanol y acetonitrilo, mientras que utilizando n alcoholes de cadena media los resultados permanecieron invariables.

5.3. CONCLUSIONES

La adición de n-alcoholes a un sistema MECC afecta a la separación de los compuestos que se están analizando de diferentes formas, según el analito y el alcohol utilizado: la utilización de alcoholes alifáticos de cadena corta o disolventes totalmente solubilizados en la fase móvil como el Acetonitrilo, es aconsejable en la separación de compuestos neutros hidrófobos ya que, al disminuir la polaridad de fase móvil, equilibran la concentración de los analitos entre las dos fases y mejoran su resolución.

En cambio, la adición de alcoholes alifáticos de cadena media determina un incremento considerable de la resolución entre los compuestos aniónicos, debido principalmente a que, al disminuir la densidad de carga micelar equilibran la concentración de los analitos entre las dos fases y optimizan la separación. Su efecto sobre compuestos neutros no se ha podido establecer con precisión.

Los resultados experimentales obtenidos confirman las deducciones teóricas realizadas con respecto al efecto de estos disolventes orgánicos en el sistema micelar y en los parámetros básicos que definen el análisis mediante MECC.

A continuación se exponen algunos de los electroferogramas obtenidos en este estudio. En la figura 5 se muestra el electroferograma correspondiente al análisis de la mezcla de plaguicidas sin adicionar ningún disolvente orgánico. En las figuras 6, 7, 8 y 9 se exponen cuatro electroferogramas en los que se adicionaron diferentes concentraciones de butanol, observándose claramente un aumento de la resolución de los compuestos aniónicos a medida que se incrementa la concentración del alcohol. También es interesante remarcar que al incrementarse la concentración de butanol el aumento de los tiempos de retención de los compuestos aniónicos es bastante más acusado que el de los compuestos neutros. Este hecho tiene la ventaja de poder separar fácilmente compuestos aniónicos y neutros simplemente variando la concentración del alcohol. En los electroferogramas correspondientes a las figuras 10 y 11 se utilizaron pentanol y hexanol como disolventes orgánicos, obteniéndose resultados similares a los originados con el butanol. Finalmente, en la figura 12, se muestra un electroferograma en el que se ha utilizado un 15% de metanol.

Figura 5: electroferograma correspondiente a una disolución de 50ppm de Fenurón (1), 2,4-DP (2), 2,4-D (3), 2,4,5-T, (4), 2,4-DB (5), Monurón (6), Monolinurón (7), Diurón (8) y Linurón (9) utilizando una concentración de surfactante (SDS) de 0.05M, una fuerza iónica de 0.02M y sin adicionar ningún disolvente orgánico.

Figura 6: electroferograma correspondiente a una disolución de 50ppm de Fenurón (1), 2,4-DP (2), 2,4-D (3), 2,4,5-T, (4), 2,4-DB (5), Monurón (6), Monolinurón (7), Diurón (8) y Linurón (9) utilizando una concentración de surfactante (SDS) de 0.05M, una fuerza iónica de 0.02M y una concentración de Butanol de 0.219M (2.0%).

Figura 7: electroferograma correspondiente a una disolución de 50ppm de Fenurón (1), 2,4-DP (2), 2,4-D (3), 2,4,5-T, (4), 2,4-DB (5), Monurón (6), Monolinurón (7), Diurón (8) y Linurón (9) utilizando una concentración de surfactante (SDS) de 0.05M, una fuerza iónica de 0.02M y una concentración de Butanol de 0.382M (3.5%).

Figura 8: electroferograma correspondiente a una disolución de 50ppm de Fenurón (1), 2,4-DP (2), 2,4-D (3), 2,4,5-T, (4), 2,4-DB (5), Monurón (6), Monolinurón (7), Diurón (8) y Linurón (9) utilizando una concentración de surfactante (SDS) de 0.05M, una fuerza iónica de 0.02M y una concentración de Butanol de 0.546M (5.0%).

Figura 9: electroferograma correspondiente a una disolución de 50ppm de Fenurón (1), 2,4-DP (2), 2,4-D (3), 2,4,5-T, (4), 2,4-DB (5), Monurón (6), Monolinurón (7), Diurón (8) y Linurón (9) utilizando una concentración de surfactante (SDS) de 0.05M, una fuerza iónica de 0.02M y una concentración de Butanol de 1.093M (10.0%).

Figura 10: electroferograma correspondiente a una disolución de 50ppm de Fenurón (1), 2,4-DP (2), 2,4-D (3), 2,4,5-T, (4), 2,4-DB (5), Monurón (6), Monolinurón (7), Diurón (8) y Linurón (9) utilizando una concentración de surfactante (SDS) de 0.05M, una fuerza iónica de 0.02M y una concentración de Pentanol de 0.184M (2.0%).

Figura 11: electroferograma correspondiente a una disolución de 50ppm de Fenurón (1), 2,4-DP (2), 2,4-D (3), 2,4,5-T, (4), 2,4-DB (5), Monurón (6), Monolinurón (7), Diurón (8) y Linurón (9) utilizando una concentración de surfactante (SDS) de 0.05M, una fuerza iónica de 0.02M y una concentración de Hexanol de 0.080M (1.0%).

Figura 12: electroferograma correspondiente a una disolución de 50ppm de Fenurón (1), 2,4-DP (2), 2,4-D (3), 2,4,5-T, (4), 2,4-DB (5), Monurón (6), Monolinurón (7), Diurón (8) y Linurón (9) utilizando una concentración de surfactante (SDS) de 0.05M, una fuerza iónica de 0.02M y una concentración de Metanol de 3.699M (15.0%).

6. BIBLIOGRAFÍA.

1. Gorse J., Balchunas A.T., Swaile D.F., Sepaniak M.J., *J. High Resol. Chromatogr.* 11 (1988), 554.
2. Nishi H., Fukuyama T., Terabe S., *J. Chromatogr.* 553 (1991), 503.
3. Terabe S., Miyashita Y., Shibata O., *J. Chromatogr.* 516 (1990), 23.
4. Nishi H., Tsumagari T., Terabe S., *Anal. Chem.* 61 (1989), 2434.
5. Muitselaar P.G., Otsuka K., Terabe S., *J. Chromatogr.* 780 (1997), 41.
6. Idei M., Mezó I., Vadasz Zs., *J. Liquid Chromat.*, 15 (1992), 3181.
7. Chen N., Terabe S., Nakagawa T., *Electrophoresis* 16 (1995), 1457.
8. Smith J., Nashaben W., El Rassi Z., *Anal. Chem.* 66 (1994), 1119.
9. Smith J., El Rassi Z., *J. Chromatogr.* 685 (1994), 131.
10. Schwer C., Kenndler E., *Anal. Chem.* 63 (1991), 1801.
11. Nishi H., Matsuo M., *J. Liq. Chromatogr.* 14 (1991), 973.
12. Rao I.V., Ruckenstein E., *J. Colloid Interface Sci.* 113 (1986), 375.
13. Hayase k., Hayano S., *Bull. Chem. Soc. Japan* 50 (1997), 83.
14. Stilbs P., *J. Colloid Interface Sci.* 89 (1982), 547.
15. Wiese G.R., James R.O., Yates D.E., Healy T.W., *Electrochemistry (MTP Int. Rev. Sci.)*, Butterworths, Lodres, 1976.
16. Ohshima H., Healy T.W., White L.R., *J. Colloid Interface Sci.* 90 (1982), 17.
17. Hartland G.V., Grieser F., White L.R., *J. Colloid Interface Sci.* 83 (1987), 591.
18. Zana R., Yiv S., Strazielle C., Lianos P., *J. Colloid Interface Sci.* 80 (1981), 208.
19. Almgren M., Swarup S., *J. Colloid Interface Sci.* 91 (1983), 256.
20. Marangoni G., Rodenhiser A.P., Thomas J.M., Kwak J.C.T., *Mixed Surfactants Systems*, cap. 11, American Chemical Society, ACS n° 501, Washington, 1992.
21. Vikingstad E. *J. Colloid Interface Sci.* 73 (1980), 260.
22. Boström G., Backlund S., Blokhuis A.M., Hoiland H., *J. Colloid Interface Sci.* 128 (1989), 169.
23. Jain A.K., Singh R.P.B., *J. Colloid Interface Sci.* 81 (1981), 536
24. Almgren M., Swarup S., Mittal K.L., Lindman B., *Surfactants in Solution*, Plenum Press, New York, 1984, pag. 613.
25. (21-bis) Backlund S., Rundt K., Birdi K.S., Dalsager S., *J. Colloid Interface Sci.* 79 (1981), 578.
26. Miyagishi S., *Bull. Chem. Soc. Japan* 47 (1974), 2972.
27. Hayase K., Hayano S., *J. Colloid Interface Sci.* 63 (1978), 446.
28. Sheu E.Y., Shields M.B., Storn D.A., *Structure and Flow in Surfactant Solutions*, cap.11, American Chemical Society, ACS N°578, Chicago, 1993.

29. McGreevy R.J., Schechter R.S., *J. Colloid Interface Sci.* 127 (1989), 209.
30. Khaledi M.G., *Anal. Chem.* 63 (1991), 1820.
31. Terabe S., Otsuka K., Ando T., *Anal. Chem.* 57 (1985), 834.
32. Foley J.P., *Anal. Chem.* 62 (1990) 1302.
33. Kaneta T., Tanaka S., Taga M., Yoshida H., *Anal. Chem.* 64 (1992), 798.
34. Terabe S., Utsumi H., Otsuka K., *J. High Resol. Chromatogr.* 9 (1986), 666.

