

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE**

**LICENCIADA EN QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE COMPLEJOS DE 3-(2-PIRIDIL)-5,6-DIFENIL-1,2,4 - TRIAZINA CON HIERRO (II) Y COBRE (I), DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA Y APLICACIÓN AL ANÁLISIS DE AGUA PRE-TRATADA DE USO INDUSTRIAL**

**PRESENTADA POR :**

**PATRICIA ROSARIO LÓPEZ PINO**

**LIMA - PERU**

**1996**

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>PRESENTACIÓN</b> .....	<b>7</b>
<b>I INTRODUCCIÓN TEÓRICA</b> .....	<b>9</b>
<b>1 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN</b> <sup>1,2,3</sup> .....	<b>9</b>
1.1 MARCO CONCEPTUAL .....	9
1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS LIGANDOS <sup>4</sup> .....	11
1.3 LIGANDOS CON ÁTOMOS DONADORES DE NITRÓGENO <sup>2</sup> .....	12
1.4 HIDRACIDINAS Y TRIAZINAS <sup>5,6,7</sup> .....	13
1.5 USOS DE LAS TRIAZINAS .....	14
<b>2 CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPLEJOS DE PDT</b> .....	<b>15</b>
2.1 CURVAS ESPECTRALES <sup>4</sup> .....	16
2.2 EXTRACCIÓN DE LOS COMPLEJOS EN SOLVENTES ORGÁNICOS <sup>9</sup> .....	17
<b>3 EVALUACIÓN DE LOS COMPLEJOS PARA USO ANALÍTICO</b> .....	<b>18</b>
3.1 ELECCIÓN DEL AGENTE REDUCTOR APROPIADO EN CADA FASE Y DEL RANGO ÓPTIMO DE pH.....	18
3.2 ÍNDICE DE SENSIBILIDAD <sup>9</sup> .....	19
3.3 APLICACIÓN ANALÍTICA DE LOS COMPLEJOS <sup>13,14</sup> .....	20
3.4 IMPORTANCIA DE LA DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE HIERRO Y COBRE .....	22
<b>4 AGUA PRE-TRATADA DE USO INDUSTRIAL</b> <sup>19,20,33</sup> .....	<b>23</b>
4.1 HIERRO Y COBRE EN AGUA <sup>19,21</sup> .....	26
<b>II PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>28</b>
<b>1..SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO</b> .....	<b>29</b>
1.1 DIAGRAMA DE LA SÍNTESIS DE LA HIDRACIDINA .....	29
1.2 DIAGRAMA DE LA SÍNTESIS DE LA TRIAZINA .....	30
1.3 CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO .....	31
1.3.1 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN DE PDT RECRISTALIZADO (MÉTODO GRÁFICO DE SHRINER Y FUSON) <sup>25</sup> .....	31
1.3.2 ESPECTRO IR - PDT .....	32
<b>2 SINTESIS DE COMPLEJOS DE HIERRO (II) Y COBRE (I)</b> .....	<b>33</b>
2.1 DIAGRAMA DE LA SINTESIS DE LOS COMPLEJOS .....	33
2.1.1 COMPLEJO DE HIERRO (II) .....	33
2.1.2 COMPLEJO DE COBRE (I) .....	34
2.2 CARACTERIZACIÓN .....	36
2.2.1 CURVA ESPECTRAL DEL COMPLEJO Fe(PDT) <sub>n</sub> <sup>2+</sup> .....	36
2.2.2 CURVA ESPECTRAL DEL COMPLEJO Cu (PDT) <sub>m</sub> <sup>+</sup> .....	38
2.2.3 CURVAS ESPECTRALES DE LOS COMPLEJOS DE Fe Y Cu CON PDT ANTES Y DESPUÉS DE AGREGAR NaCN (pH = 4,5) .....	40
2.2.4 COMPORTAMIENTO DE EXTRACCIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Fe(II) Y Cu(I) CON PDT <sup>4</sup> .....	43
2.2.5 DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA DE LOS COMPLEJOS .....	43
<b>3 DETERMINACIÓN ANALÍTICA EN ESTÁNDARES</b> .....	<b>46</b>
3.1 PROCEDIMIENTO RECOMENDADO EN LA DETERMINACIÓN DE Fe Y Cu COMO COMPLEJOS DE PDT <sup>15</sup> (ANEXO 4) .....	46

3.2 CURVAS ESTÁNDAR DE LA DETERMINACIÓN DE HIERRO Y COBRE COMO COMPLEJOS DE PDT .....	48
3.3 PRECISIÓN DE LA DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA .....	51
3.3.1 RANGO ÓPTIMO DE CONCENTRACIÓN (CURVAS DE RINGBOM) .....	52
3.4 CÁLCULO DE LAS ABSORTIVIDADES E ÍNDICES DE SENSIBILIDAD.....	56
<b>4 APLICACIÓN DEL METODO.....</b>	<b>57</b>
4.1 DETERMINACIÓN DE HIERRO Y COBRE EN AGUA PRE - TRATADA.....	57
4.2 RESULTADOS - TRATAMIENTO ESTADÍSTICO.....	58
4.3 INTERFERENTES EN LA MUESTRA DE AGUA PRE-TRATADA.....	59
<b>III DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>60</b>
<b>1 SÍNTESIS DE 3-(2-PIRIDIL)-5,6-DIFENIL-1,2,4-TRIAZINA.....</b>	<b>61</b>
1.1 MODIFICACIONES AL MÉTODO DE SÍNTESIS.....	61
1.2 ESPECTRO IR <sup>26</sup> .....	62
<b>2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS.....</b>	<b>65</b>
2.1 ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS.....	65
2.2 CURVAS ESPECTRALES.....	67
2.3 EXTRACCIÓN CON SOLVENTES ORGÁNICOS.....	69
<b>3 MÉTODO ANALÍTICO.....</b>	<b>70</b>
3.1 ELECCIÓN DEL AGENTE REDUCTOR APROPIADO Y DEL RANGO DE pH ÓPTIMO .....	70
3.2 ÍNDICE DE SENSIBILIDAD .....	72
<b>4 DETERMINACIÓN DE HIERRO Y COBRE EN AGUA PRE - TRATADA.....</b>	<b>74</b>
4.1 DISCUSIÓN DEL MÉTODO .....	74
4.2 INTERFERENTES.....	77
<b>5 VENTAJAS DEL MÉTODO DE DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE HIERRO Y COBRE ..</b>	<b>79</b>
<b>IV CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>81</b>
<b>1 CONCLUSIONES.....</b>	<b>82</b>
<b>2 RECOMENDACIONES .....</b>	<b>84</b>
<b>V ANEXOS.....</b>	<b>85</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>86</b>
<b>ANEXO 2.....</b>	<b>87</b>
<b>ANEXO 3.....</b>	<b>89</b>
<b>ANEXO 4.....</b>	<b>91</b>
<b>ANEXO 5.....</b>	<b>92</b>
<b>ANEXO 6.....</b>	<b>104</b>
<b>ANEXO 7.....</b>	<b>107</b>
<b>ANEXO 8.....</b>	<b>109</b>
<b>ANEXO 9.....</b>	<b>110</b>
<b>ANEXO 10.....</b>	<b>112</b>

<b>ANEXO 11.....</b>	<b>116</b>
<b>ANEXO 12.....</b>	<b>118</b>
<b>ANEXO 13.....</b>	<b>120</b>
<b>ANEXO 14.....</b>	<b>121</b>
<b>ANEXO 15.....</b>	<b>122</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>123</b>

## PRESENTACIÓN

### Objetivo

El presente trabajo de investigación tiene como objetivos

- Revisar la síntesis del compuesto 3-(2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazina.
- Verificar sus propiedades y su comportamiento como ligando de Fe(II) y Cu(I) así como ampliar la caracterización de los complejos formados con estos iones metálicos.
- Verificar su aplicación analítica en muestras estándar y desarrollar la determinación cuantitativa de hierro y cobre en muestras de agua pre-tratada de uso industrial, con la finalidad de presentar un método alternativo a los ya existentes para la determinación simultánea de Fe(II) y Cu(I) en diferentes muestras.
- Analizar las posibles ventajas del mismo.

## **I INTRODUCCIÓN TEÓRICA**

# I INTRODUCCIÓN TEÓRICA

## 1 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN<sup>1,2,3</sup>

### 1.1 MARCO CONCEPTUAL

A fines del S. XIX se llamaba combinaciones complejas a las sustancias químicas constituidas por la unión, en proporciones estequiométricas, de dos o más especies químicas, que poseía cada una de ellas existencia independiente. En unos casos, de una sal metálica unida a un número definido de moléculas neutras y en otros, de átomos metálicos unidos a aniones en número superior a 4 ; lo que resultaba contrario a las características de enlace de los compuestos comunes : un átomo central rodeado por 1,2,3 o 4 átomos o grupos de átomos.

Werner y Jorgensen estudiaron por separado las propiedades de los llamados “complejos” y plantearon propuestas estructurales a fin de explicar el tipo de enlace de estos compuestos.

Werner estableció el supuesto que alrededor de un ión metálico, que llamó átomo central, se sitúa un número determinado de moléculas neutras o iones negativos, que llamó Ligandos.

Sin entrar en la cuestión de la naturaleza de las fuerzas que mantienen unidos los ligandos al átomo central, Werner estableció que el conjunto formado por esta unión (metal + ligando) conserva su identidad, tanto en el cristal como en disolución.

Al número de ligandos que rodean al átomo central se le llama Número de Coordinación y constituye una propiedad del átomo central pero puede variar al cambiar la naturaleza de los ligandos.

Werner explicaba que los enlaces del ligante estaban ubicados en posiciones fijas en el espacio y que los ligantes rodean al metal en una esfera imaginaria cercana al metal, llamada Esfera de Coordinación.

Denominó como Valencia secundaria a la propiedad del átomo central de combinarse con un número determinado de especies químicas, que tienen en común el poseer pares electrónicos libres.

Estableció además que en un compuesto, las valencias secundarias deben estar totalmente utilizadas ; recién entonces la valencia primaria (relacionada con el estado de oxidación del átomo central) es utilizada mediante unión a aniones o cationes, según sea el complejo, catiónico o aniónico.

El estudio de la estructura del enlace Metal-ligando de los complejos, en base a propiedades observadas como la isomería óptica o las propiedades magnéticas, ha desarrollado diversas

teorías : Teoría del Enlace de Valencia, Teoría del Campo Cristalino y Teoría del Orbital Molecular.

En los compuestos de Coordinación pueden desempeñar el papel de ligandos, iones negativos y moléculas neutras. Son tan numerosos los ligandos, que se hace necesaria una clasificación.

## 1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS LIGANDOS

En los compuestos de coordinación, el ión metálico central actúa como ácido de Lewis, mientras que los ligandos lo hacen como bases de Lewis y pueden clasificarse :

Según el número que se coordina al ión metálico

Monodentados : Sólo donan un par electrónico a sólo un ión metálico. Halogenuros,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PR}_3$ .

Bidentados : Poseen dos átomos donadores. Producen una estructura de anillo que posee los átomos donadores y el ión metálico (se denomina anillo quelato).

Pueden ser neutros (diaminas, difosfinas, disulfuros ) o aniones (oxalato, carboxilato, nitrito, ditiocarbamato, etc.)

---

Polidentados : Tienen más de dos átomos donadores.

---

Según la naturaleza del enlace coordinado que se forma

Ligantes que no tienen electrones disponibles  $\pi$  y tampoco, orbitales vacantes, de tal forma que solo se coordinan a través del enlace  $\sigma$ . Ejm. :  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{RNH}_2$ .

Ligantes con dos o tres pares libres que pueden desdoblarse en un par de energía menor y formar un enlace  $\sigma$  y los otros se convierten en pares electrónicos de enlace  $\pi$  con una energía mayor. Ejm. :  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_2^-$ , etc.

Ligantes que tienen pares electrónicos de enlace  $\sigma$  y orbitales  $\pi$  de antienlace o de no enlace vacíos, de energía baja, los cuales pueden aceptar electrones de orbitales d, que estén orientados en forma adecuada, provenientes de los metales (retrodonación). Ejm.  $\text{CO}$ ,  $\text{R}_3\text{P}$ ,  $\text{R}_3\text{As}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{pi}$ .

Ligantes que carecen de pares libres, pero tienen electrones  $\pi$  de enlace como alquenos, alquinos, benceno, anión ciclopentadienilo.

Ligantes que pueden formar dos enlaces  $\sigma$  con dos átomos metálicos separados y actúan como puentes (ligantes puente) como  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ .

### *1.3 LIGANDOS CON ÁTOMOS DONADORES DE NITRÓGENO<sup>2</sup>*

Los ligandos también pueden clasificarse de acuerdo al átomo del ligando que está unido al metal.

En el presente trabajo es de principal interés el nitrógeno, como átomo de 3-(2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazina, que se une a los iones metálicos Fe (II) y Cu (I).

Los tipos de compuestos de nitrógeno orgánico que pueden actuar como ligandos son innumerables.

El amoníaco y sus variedades sustituidas, incluyendo la hidracina y las hidracinas sustituidas, actúan como ligantes respecto a los iones de los metales, tanto de transición como no transicionales. Asimismo dan aductos con los ácidos de Lewis.

Entre los complejos de derivados del amoníaco ocurren reacciones de condensación con las dicetonas (caso de la síntesis de 3-(2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazina).

Las poliiminas o aminas aromáticas, entre las que se encuentran el biperidilo y la fenantrolina, difieren considerablemente de las aminas alifáticas porque pueden formar complejos con átomos metálicos en un amplio intervalo de estados de oxidación.

Los complejos metálicos de baja valencia son invariablemente coloreados, siendo generalmente de un color intenso. Para los que contienen metales de transición se cree que las bandas que causan estos colores son principalmente  $d \rightarrow \pi^*$  de transferencia de carga. En otros casos pueden ser también activas las bandas de ligantes  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

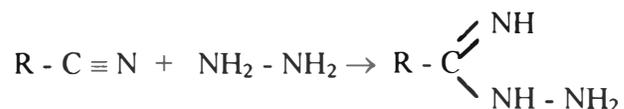
## 1.4 HIDRACIDINAS Y TRIAZINAS<sup>5,6,7</sup>

### Hidracidinas

Se denomina hidracidinas a los compuestos que contienen el grupo  $\begin{array}{c} \text{-C} \quad \text{N-NH} \\ | \quad | \\ \text{NH}_2 \end{array}$

Se obtienen por acción directa de un nitrilo sobre la hidracina, de manera similar a las amidinas

(RC( NH)NH<sub>2</sub>), que son los productos de la adición del amoniaco a los nitrilos, mediante catálisis ácida; si bien estas últimas son escasas.



### Triazinas

Los compuestos aromáticos heterocíclicos que por su estructura pueden considerarse derivados del benceno y que además tienen como heteroátomo al nitrógeno, se denominan azabencenos. Entre éstos, la piridina es el más simple y conocido.

Cuando son dos los nitrógenos que reemplazan a los átomos de carbono, los compuestos reciben el nombre de diazabencenos o más comúnmente diazinas.

Por extensión, los compuestos en que se sustituyen tres átomos de carbono por nitrógenos en el anillo bencénico se denominan triazabencenos o triazinas. Las triazinas se clasifican en : vecinales (v-), simétricas (s-) y asimétricas (as-).

La síntesis de diazinas y triazinas es semejante, consiste en la reacción de condensación de un derivado de la hidracina con un compuesto dicarbonílico .

En este caso específico, la síntesis de la triazina asimétrica 3, 5, 6- trisustituida, PDT, se lleva a cabo a través de la condensación de la hidracidina y bencilo (dibenzofenona).

## 1.5 USOS DE LAS TRIAZINAS

La literatura química informa de muchas aplicaciones de los ligandos triazinas.

Varias triazinas asimétricas 3,5,6- trisustituidas se usan como sustancias fotoconductoras<sup>8</sup> en la preparación de material para reproducción electrográfica.



R = 4-py ; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Ph

Sin embargo la aplicación más usada es como agentes cromogénicos para diferentes elementos : Fe, Cu y Co principalmente. Como ejemplos :

2,4- bis (5,6- difenil - 1,2,4- triazino-3) piridina<sup>9</sup>, forma un compuesto violeta con Fe (II) y con el valor de Absortividad molar más alto de los quelatos de ferroina y hierro ( $\epsilon \sim 32000$  en CH Cl<sub>3</sub>).

Sal monosódica de (3-(2-piridil) -5,6-bis (4-ácido fenilsulfónico)- 1,2,4- triazina), llamada Ferrozina<sup>10</sup>. Es un reactivo quelatante de Fe (II) en medio ácido.

El PDT o 3- (2-piridil) - 5,6- difenil - 1,2,4- triazina, también sirve para otras determinaciones

Determinación de hierro en ácidos minerales<sup>11</sup>, con tiocianato como par aniónico, en un procedimiento de extracción en cloroformo.

Determinación de rutenio<sup>12</sup> en una solución de agua y etanol a pH 5.

## 2 CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPLEJOS DE PDT

Los complejos de Fe (II) y Cu (I) con 3-(2-piridil)-5,6-difenil-as-triazina son compuestos coloreados

rojo - magenta       $[\text{Fe}(\text{PDT})_3^{2+}]$

marron       $[\text{Cu}(\text{PDT})_2^+]$

En el presente trabajo se hace un estudio de las principales características de los complejos ya mencionados, tales como

Extracción en solventes orgánicos

Curvas espectrales.

Elección del agente reductor apropiado en fase acuosa y fase orgánica.

Rango óptimo de pH.

Estequiometría de los complejos, determinada por el método de Job.

Absortividad molar.

Sensibilidad de Sandell, no reportada en la bibliografía consultada.

## 2.1 CURVAS ESPECTRALES

La mayor parte de los complejos de los metales de transición son coloreados y absorben energía radiante en la región visible del espectro. Las absorciones en las regiones infrarroja y ultravioleta dan información valiosa sobre la naturaleza del enlace metal-ligando, sin embargo el espectro en el rango visible es el que se ha estudiado con mayor detalle y es el más utilizado en las aplicaciones analíticas.

La mayoría de transiciones en el espectro visible involucran transiciones electrónicas de un nivel a otro, sin embargo es necesario conocer qué tipo de espectros electrónicos generan los complejos de hierro y cobre con PDT.

Hay cuatro tipos generales de espectros electrónicos

- a) Espectros d-d, cuyas transiciones se deben a la excitación del electrón desde el nivel  $t_{2g}$  a los niveles  $e_g$  (campo octaédrico) y del nivel  $e$  a  $t_2$  (campo tetraédrico) que pertenecen al mismo metal, principalmente (según TOM).

Las frecuencias más altas se encuentran eclipsadas por las transiciones de transferencia de carga, así como por las que se presentan entre los ligantes.

- b) Bandas de transferencia de carga del ligante al metal ( $L \rightarrow M$ ): Ocurren cuando la transición electrónica se lleva a cabo desde un OM localizado originalmente en el ligante (orbitales de enlace M-L  $\sigma$  o  $\pi$ ) a un OM no enlazante o antienlazante localizado primariamente en el átomo metálico. Representan la tendencia de los ligantes a reducir al ión metálico.

- c) Bandas de transferencia de carga del metal al ligante ( $M \rightarrow L$ ):

Involucran la transición de un electrón de un orbital de antienlace o no enlazante que está concentrado en el átomo metálico, al orbital de antienlace localizado primariamente en el ligante y es una medida de la tendencia del ión metálico para reducir al ligante.

Estas bandas generalmente se observan para los iones metálicos en estados de oxidación bajos, en la región UV, pero también en muchas ocasiones suceden en las regiones del visible como en el caso de  $Fe(PDT)_3^{2+}$  y  $Cu(PDT)_2^+$ .

- d) Transiciones electrónicas desde un orbital ligante a otro orbital ligante.

Se presentan en la región UV.

## ***2.2 EXTRACCIÓN DE LOS COMPLEJOS EN SOLVENTES ORGÁNICOS<sup>9</sup>***

Un par iónico compuesto de catión y anión grandes, tiende a ser escasamente soluble en agua.

Los iones grandes son poco solvatados, por regla general, y no se acomodan bien en la estructura del agua. Si además, uno de los iones es organofílico, el par iónico será soluble en solventes orgánicos de diferentes tipos.

El hecho que un compuesto sea soluble en solventes orgánicos inmiscibles y tenga baja solubilidad en agua, significa que la constante de partición tendrá un valor bastante grande.

En general, las asociaciones iónicas en las que la proporción de catión-anión es 1:1 son más fácilmente extraíbles que aquellas cuya proporción es 1:2 o 2:1.

Este comportamiento se explica comúnmente por la mayor hidratación de los iones de mayor carga y su tendencia resultante a permanecer en la fase acuosa.

Los factores estéricos también juegan un papel. Los quelatos metálicos cargados positivamente que funcionan como el catión del par iónico, pueden formarse por reactivos quelatantes orgánicos (ligando PDT) que coordinan a un metal sin remplazo de hidrógeno.

Los iones :  $\text{Fe}(\text{PDT})_3^{2+}$  y  $\text{Cu}(\text{PDT})_2^+$  en presencia de  $\text{ClO}_4^-$  forman una asociación iónica que es fácilmente extraída en diferentes solventes, lo que se comprueba experimentalmente.

### 3 EVALUACIÓN DE LOS COMPLEJOS PARA USO ANALÍTICO

#### 3.1 ELECCIÓN DEL AGENTE REDUCTOR APROPIADO EN CADA FASE Y DEL RANGO ÓPTIMO DE pH

El complejo de hierro (II) es bastante estable antes y después de la extracción con alcohol isoamílico, no así el de cobre (I) que luego de la extracción con el solvente inmiscible tiende a decolorarse pronto.

Se registran espectros de los complejos, variando los reductores en la fase acuosa y en la fase orgánica y simultáneamente se varía el pH en un rango entre 1 y 9.

A  $\text{pH} < 2$ , se minimiza la capacidad donadora del PDT, dadas su características de ligando con átomos de nitrógeno. Los complejos de hierro y cobre no se forman en un medio tan ácido, pues compiten por el ligando, tanto los iones hidronio como los iones metálicos.

A  $\text{pH} > 9$ , es el PDT el que compite por los iones metálicos con los oxhidrilos.

Los agentes reductores recomendados<sup>15</sup> son

Cloruro de hidroxilamonio.

Acido ascórbico.

### ***3.2 ÍNDICE DE SENSIBILIDAD<sup>9</sup>***

El índice de sensibilidad de una reacción (sensibilidad de Sandell) se define como el número de microgramos del elemento convertido en especie absorbente, en una columna de solución de 1 cm<sup>2</sup> de sección transversal y que da una absorbancia de 0,001. Este valor es tan exacto como  $\alpha$  o  $\epsilon$ , si se calcula a partir de ellos y analíticamente más real cuando se determina experimentalmente. En la práctica es más útil que  $\alpha$  o  $\epsilon$  porque es un valor efectivo debido al modo en que se expresa.

### 3.3 APLICACIÓN ANALÍTICA DE LOS COMPLEJOS<sup>13,14</sup>

#### Introducción

F. Blau reportó la preparación de 2,2-bipiridina en 1,888 y la 1,10-fenantrolina en 1,898 y descubrió sus reacciones coloreadas con Fe (II).

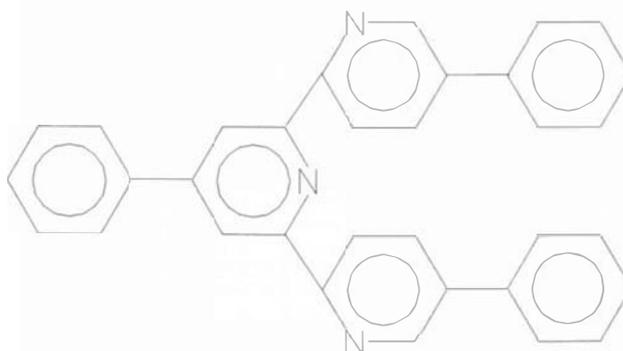
Los químicos analíticos se demoraron en utilizar estos compuestos. Recién a partir de 1930 se les dio valor como reactivos cromogénicos para hierro y como indicadores.

En la segunda mitad de la década de 1,940 se creó un programa colectivo de estudio sistemático entre las universidades de Illinois y Temple, comandado por G. Frederick Smith y Francis H. Case, respectivamente. Como consecuencia de este programa conjunto se sintetizaron los siguientes reactivos

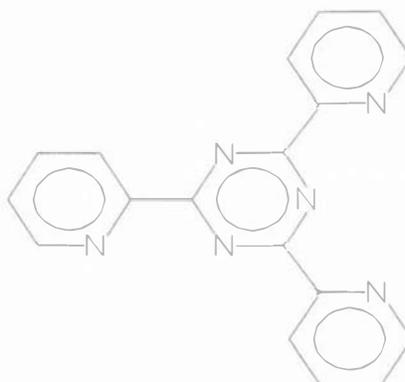
Batofenantrolina (4,7- difenil - 1,10 - fenantrolina)



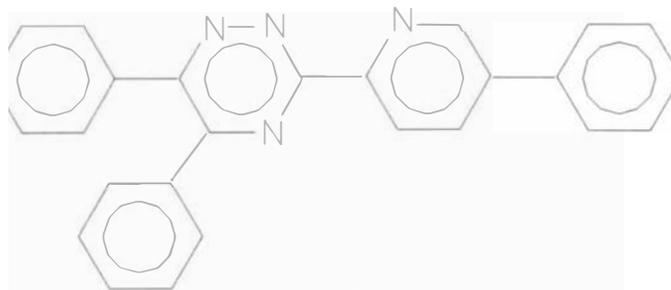
Terrosita (2,6 - bis (4 - fenil) - 2 - piridil - 4 - fenilpiridina)



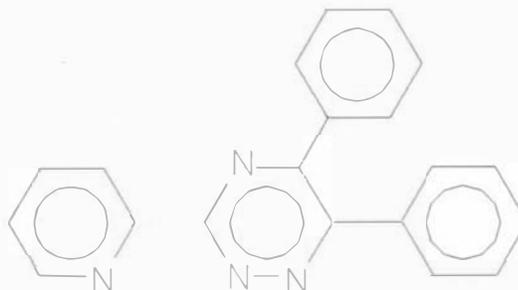
TPTZ (2,4,6 - trispiridil - S - triazina)



PPDT (3 - (4 - fenil- 2 - piridil) -5,6- difenil - as - triazina)



PDT (3 - (2- piridil) - 5,6 - difenil - as - triazina)



El PPDT y PDT fueron sintetizados por F . H. Case.

Los compuestos de esta clase se caracterizan por la presencia del grupo  $\alpha, \alpha'$  - diimina (cadena ferroina)



en un sistema aromático. Ellos forman anillos de cinco miembros con el metal (quelatos).

Los quelatos de Fe (II) y Cu (I) son especialmente notables, pues vienen a ser como la base de los métodos cromogénicos selectivos para la determinación de estos metales.

El cobalto (II) también reacciona sensiblemente con algunos de estos reactivos.

Los complejos formados son del tipo amina, el metal enlazado al nitrógeno. A diferencia de la mayoría de reactivos orgánicos, los átomos de hidrógeno no son remplazados y la extracción en un solvente inmisible requiere de la participación de un anión que forme una asociación o par iónico.

El color de los complejos de Fe (II) y Cu (I) y de otros metales es resultado de una transferencia de carga.

### ***3.4 IMPORTANCIA DE LA DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE HIERRO Y COBRE***

La presencia de cantidades pequeñas de hierro y cobre en diversas sustancias puede ser vital, objetable o quizás indicio de contaminación o descomposición. En alimentos y bebidas estos elementos pueden provocar mal sabor.

En muestras biológicas como orina, suero sanguíneo y tejidos de órganos como el hígado, la determinación de hierro y cobre puede ser de significado considerable en diagnóstico médico e investigación bioquímica.

El control de calidad de muchos productos comerciales como papel, petróleo, aleaciones y otros puede requerir el conocimiento del contenido de hierro y cobre.

Específicamente en el análisis de aguas de uso industrial, la determinación de hierro y cobre es bastante importante por el efecto corrosivo que éstos tienen sobre los materiales de los equipos utilizados en los diferentes procesos.

#### 4 AGUA PRE-TRATADA DE USO INDUSTRIAL<sup>19,20,33</sup>

La necesidad de eliminar el calor innecesario es una tarea común en procesos de fabricación industrial. El calor puede disiparse por radiación, convección o por conducción en condensadores enfriados con agua.

El medio más comúnmente empleado para eliminar el calor es el agua, por lo que se utiliza grandes cantidades de agua con propósitos de enfriamiento de uso industrial. Los sistemas de re-uso del agua de enfriamiento son los de mayor acogida. La eficiencia de la operación puede verse disminuida, con el uso de agua que provoca corrosión, depósito de materiales y crecimiento de microorganismos, a la par que incrementa los costos de mantenimiento de la planta.

La mayor parte de los problemas mencionados se puede reducir con un programa de tratamiento del agua bien diseñado y efectivo. La EPA en su reporte Criterio de Calidad del Agua, Sección Abastecimiento de Agua Industrial, describe como tratamiento interno a procesos básicamente limitados a la utilización de aditivos químicos que alteran la calidad del agua al momento de ser usada.

Asimismo, llama tratamiento externo a los procesos utilizados en alterar la calidad del agua, previos a su utilización. Estos procesos se llevan a cabo para concentrar un contaminante particular o contaminantes, por lo que se genera un producto de desecho que debe ser manipulado.

Este tratamiento externo o pre-tratamiento comprende tres tipos de procesos

- a) Clarificación, aplicado comúnmente al agua de enfriamiento para mejorar su aspecto (turbidez) como un primer paso en la preparación de agua de más alta calidad. Es la técnica más antigua de purificación. Puede realizarse por coagulación, floculación o sedimentación.
- b) Filtración, para eliminar la materia en suspensión.
- c) Intercambio iónico u otras técnicas que permitan la alteración o eliminación de sólidos disueltos por métodos que no involucran la precipitación química.

Esta última es la de mayor aplicación por sus métodos flexibles sobre todo para tratar el agua de calderas de alta presión, en las que algunas veces es necesario eliminar tanto cationes como aniones.

Ciertas sustancias insolubles poseen la capacidad de intercambiar los iones enlazados en su estructura molecular con otros iones dentro del agua. Los iones intercambiados se liberan por un proceso de regeneración de la resina de intercambio.

Dependiendo de su naturaleza pueden intercambiarse cationes o aniones. La elección de método de purificación puede depender de la economía : al elegir el método de intercambio iónico se produce residuos líquidos, mientras que la precipitación genera residuos sólidos y líquidos (lodos), cuya eliminación puede ser poco económica.

Sin embargo, la eliminación del agua de desecho en un proceso de intercambio iónico puede resultar un problema.

Durante muchos años se ha utilizado sustancias naturales y sintéticas (zeolitas) para eliminar los iones calcio y magnesio del agua

Ablandamiento : zeolita de Na +  $\text{Ca}^{2+}$   $\rightarrow$  zeolita de calcio +  $2\text{Na}^+$

Regeneración : zeolita de  $\text{Ca}^{2+}$  + Na Cl (exceso de  $\text{Na}^+$ )  $\rightarrow$  zeolita de sodio +  $\text{Ca}^{2+}$

En los primeros años de la industria se desarrollaron zeolitas a partir de arenisca verde natural. Las zeolitas naturales no eran resistentes al agua con pH alto o bajo y con frecuencia se requería el pre-tratamiento del agua cruda porque la zeolita se echaba a perder con el hierro o la materia orgánica. Más adelante, las zeolitas sintéticas en forma de gel, con mayor capacidad de intercambio pero de uso restringido, han ido disminuyendo en favor de resinas sintéticas más recientes.

En la fábrica IBEMETSA se utiliza un ablandador de zeolitas sintéticas. Las zeolitas son silicatos complejos de aluminio hidratados que poseen propiedades de intercambio de cationes. Son regenerables, es decir, capaces de recuperar su composición original mediante un tratamiento con salmuera.

Las zeolitas naturales tienen capacidad para eliminar de siete a doce kilos de dureza por metro cúbico de zeolita, mientras que las sintéticas tienen capacidades de veinte a sesenta  $\text{Kg/m}^3$ .

La capacidad de la zeolita para funcionar satisfactoriamente con agua de turbiedad moderada y conteniendo hierro y el bajo precio unitario, justifican la instalación de las grandes unidades que se requieren.

Algunas zeolitas son también muy eficaces para remover el hierro. La selección final de una zeolita depende de las características del agua, de las condiciones locales, de los costos, etc.

Bajo condiciones normales de operación, el efluente del ablandador de zeolitas tendrá una dureza de cero hasta que se llegue a su capacidad de intercambio, lo que hará necesaria su regeneración.

El agua de dureza cero es corrosiva y también es más blanda de lo que es deseable para usos normales. Es una práctica común el mezclarle suficiente agua sin ablandar para aumentar la dureza final del efluente al valor deseado, que usualmente es de 60 a 80 mg/l. En IBEMETSA se controla que la dureza no supere las 50 ppm.

Se debe conocer, para comparar, las durezas del influente y del efluente de una planta, y así saber la proporción de agua sin ablandar que debe mezclarse al efluente.

#### 4.1 HIERRO Y COBRE EN AGUA<sup>19,21</sup>

##### **Hierro**

Por lo general la presencia del hierro en el agua es objetable debido a que contribuye a crear problemas de sabor, coloración, turbidez y depósitos. Para muchos usos el agua debe carecer casi por completo de hierro, tal es el caso de alimentación de calderas de alta presión ; el agua de proceso para teñido y elaboración de papel ; para la producción de películas fotográficas ; en la elaboración de hielo y alimentos.

La presencia de hierro en el agua varía enormemente, según sea la fuente de abastecimiento. En algunos pozos profundos y de corrientes en que hay contaminación industrial puede ser muy alto el contenido de hierro, en tanto que otras fuentes están libres de él. Cuando este elemento se encuentra presente -sin formar complejos- en aguas naturales, normalmente existe en forma de sales ferrosas. Sin embargo cuando éstas entran en contacto con el aire se oxidan con facilidad, formando sales férricas que se precipitan produciendo depósitos con el color característico de la herrumbre. En muchos casos, debido a la dificultad para coagular el hidróxido férrico, el hierro (III) permanece en suspensión en el agua; sin embargo puede eliminarse mediante la floculación mecánica seguida de filtración.

La fuente principal de hierro en el agua de caldera es la corrosión de la misma y su presencia ocasiona graves problemas en los sistemas de generación de vapor a alta presión. El agua de enfriamiento que contiene hierro suspendido y disuelto puede también originar graves problemas de fallas debido al depósito de óxido de hierro ; a los productos de reacción del hierro con los constituyentes del tratamiento de inhibición de la corrosión a base de cromatos y dicromatos o de fosfatos en el tratamiento de ablandamiento por precipitación.

El hierro ferroso y férrico disuelto o suspendido también puede perjudicar a las resinas de intercambio iónico que se usan para el ablandamiento. Existen muchos agentes colorimétricos para el hierro y se han propuesto otros nuevos, algunos de ellos pueden aplicarse a problemas específicos pero, en la mayoría de casos se presentan serias interferencias.

En el método muy difundido del 2,2-bipiridilo se presentan como interferentes el cobalto, níquel y manganeso, si la relación de su concentración a la concentración de hierro supera 15, 22 u 80 respectivamente. Cuando la concentración de hierro es inferior a 0,1 mg/l, es necesario que la muestra donde va a hacerse la determinación se recolecte dentro de un

medio ácido, a fin de asegurar la recuperación total del hierro. Con frecuencia es conveniente hacer el análisis combinado de hierro y cobre en la muestra acidulada.

## **Cobre**

El cobre rara vez se encuentra en aguas naturales y cuando existe proviene, casi siempre, de desechos industriales.

En la actualidad se está incrementando el uso de sulfato de cobre y de otros compuestos de cobre estabilizados para tratar los depósitos de agua, a fin de controlar el crecimiento de algas y diatomeas, lo que contribuye a la presencia de este elemento en diversos cuerpos de agua.

En las aguas industriales es importante conocer el contenido de cobre debido principalmente a la influencia que tiene en los procesos de corrosión y sedimentación. El cobre se puede depositar en forma metálica en tuberías y calderas, debido quizás a la disolución de una cantidad equivalente de hierro. Hasta ahora, el papel que juega el cobre en la corrosión de calderas no ha sido del todo explicado; sin embargo se deposita en las calderas en forma de una masa esponjosa o en capas. Este cobre casi siempre proviene de la corrosión del sistema de precalentamiento.

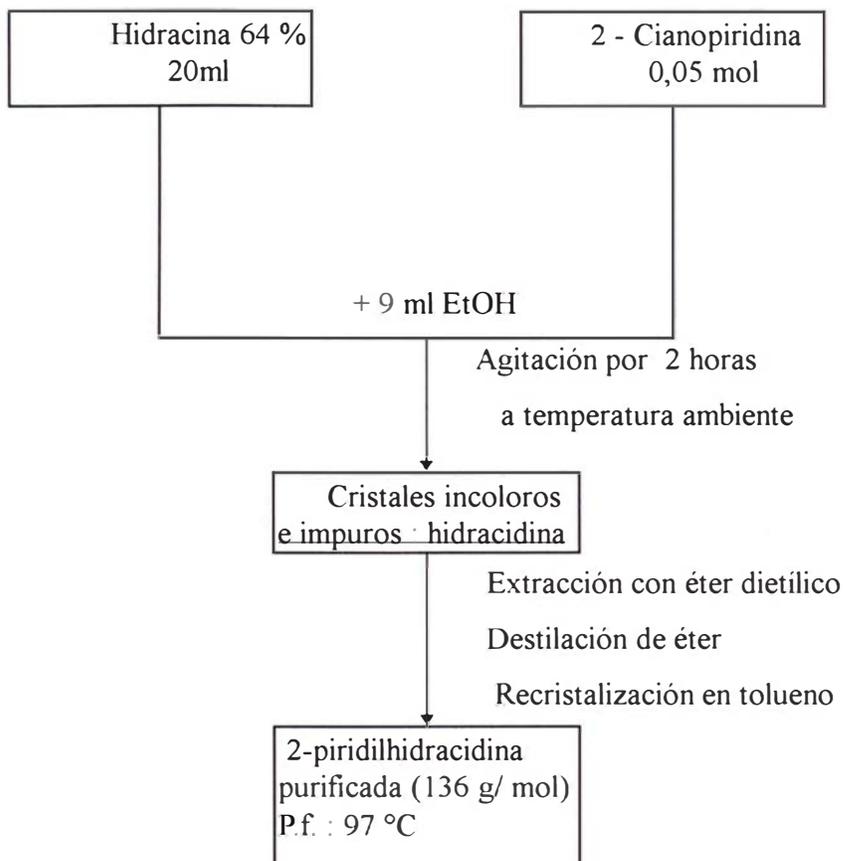
Algunos autores piensan que el cobre no es la causa primordial de la corrosión en calderas, pero una vez que ésta se inicia, la acelera. Pequeñas cantidades de cobre pueden corroer también el aluminio, sobre todo en agua dura.

El análisis del contenido de cobre en el agua también puede utilizarse para registrar la corrosión en conexiones y tubos de cobre, latón y otras aleaciones de cobre. Si en el agua hubiera amoníaco, en concentraciones superiores a 10 ppm y también oxígeno disuelto, esto podría originar una disolución importante de cobre. El dióxido de carbono y el bicarbonato de sodio también producen corrosión en el cobre y en las aleaciones de este elemento.

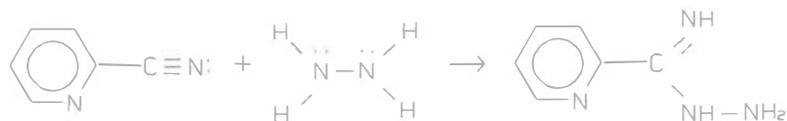
## **II PARTE EXPERIMENTAL**

# 1..SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO

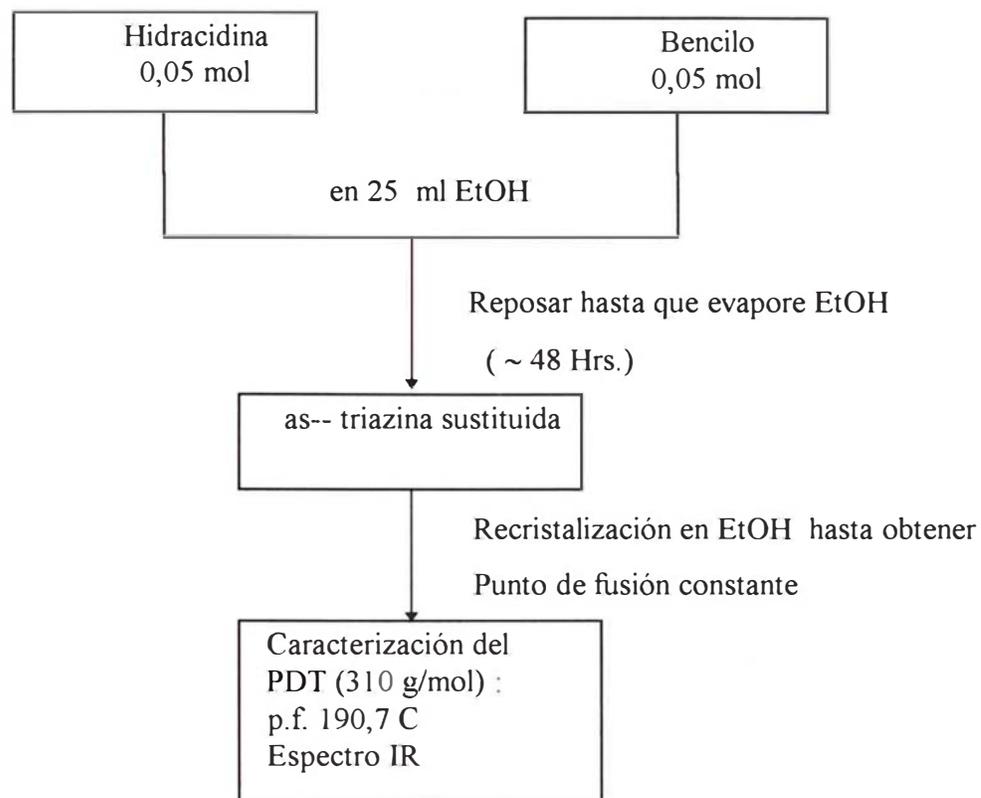
## 1.1 DIAGRAMA DE LA SÍNTESIS DE LA HIDRACIDINA ( Anexo 1 )



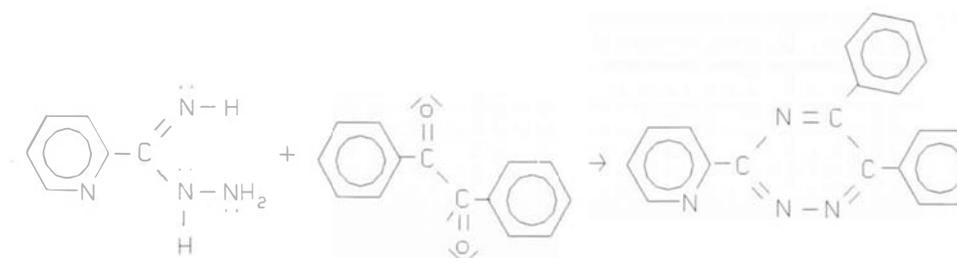
Reacción :



## 1.2 DIAGRAMA DE LA SÍNTESIS DE LA TRIAZINA



Reacción :



Los procedimientos 1.1 y 1.2 son variaciones del método original

### 1.3 CARACTERIZACION DEL LIGANDO

#### 1.3.1 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN DE PDT RECRISTALIZADO (MÉTODO GRÁFICO DE SHRINER Y FUSON)<sup>25</sup>.

Las lecturas del termómetro del equipo Fisher-Jones deben calibrarse por observación del punto de fusión de varios compuestos puros.

En el eje de ordenadas se grafica los puntos de fusión observados (Pf-Obs) contra los valores corregidos o tabulados (Eje X).

Se traza la recta OA entre el origen y los puntos trazados, en las determinaciones subsiguientes, el valor observado del compuesto en estudio se proyecta horizontalmente en la recta, luego se hace descender verticalmente hasta obtener el valor corregido.

Esta curva de calibración incluye correcciones por las inexactitudes del termómetro.

Es importante notar el intervalo del punto de fusión de un compuesto ; por lo general es de 0.5 C para un compuesto orgánico puro o funde con descomposición en 1 C. Si el intervalo es mayor debe recristalizarse el compuesto en un solvente apropiado.

Sustancia	P.f. (Tablas) Eje X	P.f. (Observado) Eje Y
Bencilo	95,20	88,75C
Urea	132,00	128,50
PDT	183,25	x

$$x = 190,7 \text{ C}$$

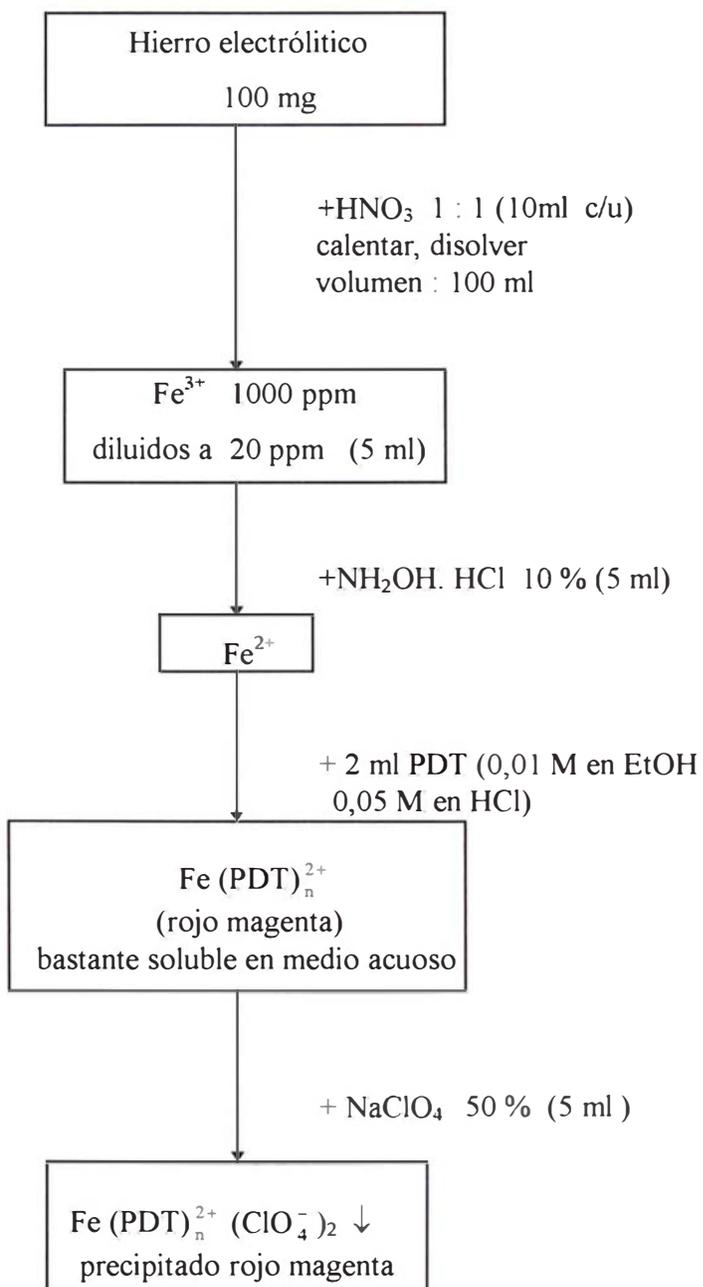
Se grafica la recta según valores indicados en ejes X e Y. (Anexo 2)

El valor hallado del punto de fusión de PDT es 190,7C.

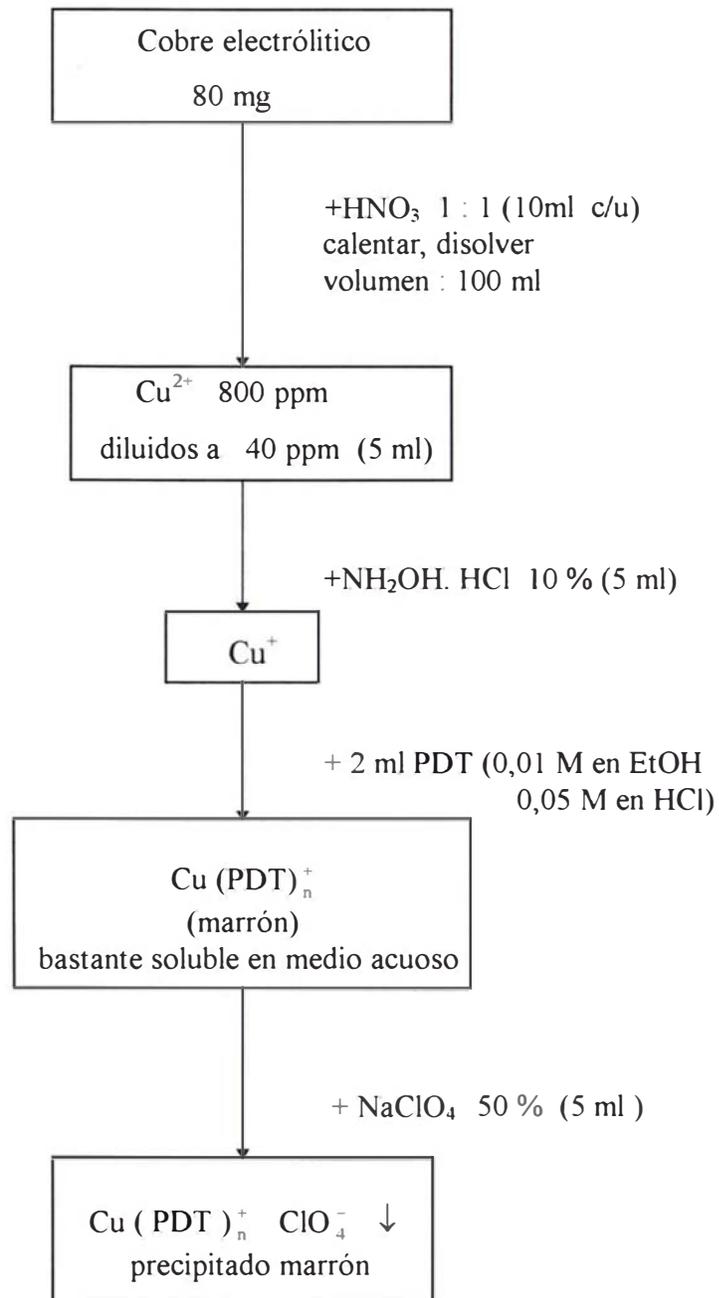
## 2 SINTESIS DE COMPLEJOS DE HIERRO (II) Y COBRE (I)

### 2.1 DIAGRAMA DE LA SINTESIS DE LOS COMPLEJOS

#### 2.1.1 COMPLEJO DE HIERRO (II)



### 2.1.2 COMPLEJO DE COBRE (I)



A pH menor de 1 los complejos no se forman.

A pH mayor o igual que 10 predomina la formación de los hidróxidos respectivos (Anexo 12).

Se comprueba experimentalmente en la síntesis de los complejos de Fe y Cu con PDT, que éstos pueden formarse en solución acuosa, sin ser necesario amortiguar el medio ; siempre y cuando este no exceda los límites de  $1 < \text{pH} < 10$ . Ambos complejos son coloreados.

Para lograr una síntesis de rendimiento máximo se fija un rango de pH entre 3.5 y 5.5, se precipitan los complejos con perclorato de sodio y se extraen con un solvente orgánico. Para asegurar la total extracción de los complejos se añade mayor cantidad del ligando y se procede a extracciones sucesivas.

Como la medida de las concentraciones se hace espectrofotométricamente, al medir las absorbancias de los extractos orgánicos posteriores a la primera extracción, se observa que sus valores son similares a la absorbancia del blanco de reactivos ; por lo que se afirma que bajo ciertas condiciones (pH, reductores, agente precipitante, solvente de extracción principalmente), la síntesis de los complejos de Fe y Cu con PDT tiene un rendimiento del 100% y esta ventaja es la base del método analítico de determinación de ambos elementos, como complejos

El instrumento utilizado en todas las mediciones espectrales (absorbancia) del presente trabajo es : Perkin Elmer Lambda 3A Serie UV/VIS

Espectrofotómetro de doble haz, pantalla digital

A : -0,300 a 3,00

% : 0 - 200%T

Exactitud fotométrica absoluta :  $0,3\%T \pm 0,005 A$

(mayores especificaciones : Anexo 14)

## 2.2 CARACTERIZACIÓN

### 2.2.1 CURVA ESPECTRAL DEL COMPLEJO $\text{Fe}(\text{PDT})_n^{2+}$

$\lambda$	A
400	0,027
420	0,088
440	0,141
460	0,177
480	0,208
500	0,265
520	0,337
540	0,417
555	0,458
560	0,456
580	0,366
600	0,202
620	0,095
640	0,026
660	0,004

Absorbancias correspondientes al complejo formado con

10,69  $\mu\text{g}$  Fe

2 ml  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  10 %

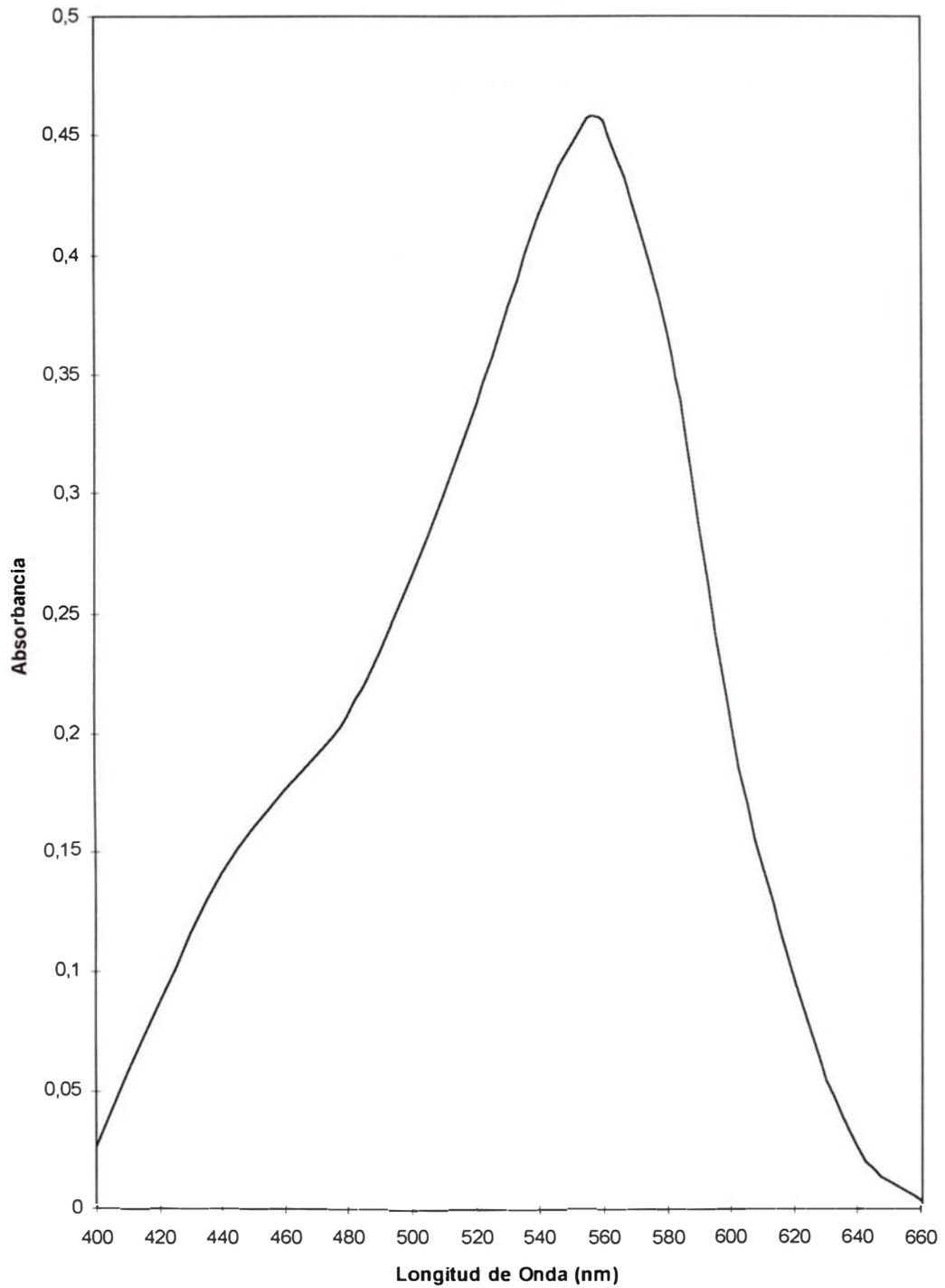
2 ml PDT 0,01 M

2 ml  $\text{NaClO}_4$  50 %

Extraído con 8 ml alcohol isoamílico

Volumen final : 10 ml, enrase con etanol.

### Curva Espectral del Complejo Fe (II) con PDT



10,7  $\mu\text{g}$  Fe

Equipo : Perkin Elmer Lambda 3A - UV/VIS

(b = 1 cm)

### 2.2.2 CURVA ESPECTRAL DEL COMPLEJO Cu (PDT)<sub>m</sub><sup>+</sup>

Absorbancias vs Aire

$\lambda$	Repetición de la determinación		
	A1 (t + 0) min	A2 (t + 5) min	A3 (t + 10) min
400	0,902	0,937	0,849
420	0,425	0,426	0,385
440	0,208	0,161	0,150
460	0,198	0,134	0,126
480	0,212	0,142	0,134
488	0,212	0,144	0,134
500	0,211	0,141	0,132
520	0,192	0,135	0,125
540	0,154	0,112	0,104
555	0,134	0,100	0,091
560	0,133	0,099	0,091
580	0,123	0,093	0,086
600	0,110	0,085	0,080
620	0,096	0,075	0,071
640	0,015	0,005	0,004
660	0,011	0,001	0,001

A1 Absorbancia del complejo leída al momento de extraerlo

A2 Absorbancia del complejo leída a los 5 minutos de formado

A3 Absorbancia del complejo leída a los 10 minutos de formado

Complejos formados con : 43,3  $\mu\text{g Cu}/ 10 \text{ ml}$

+ 5 ml Buffer ( pH 4,5 )

2 ml  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  10 %

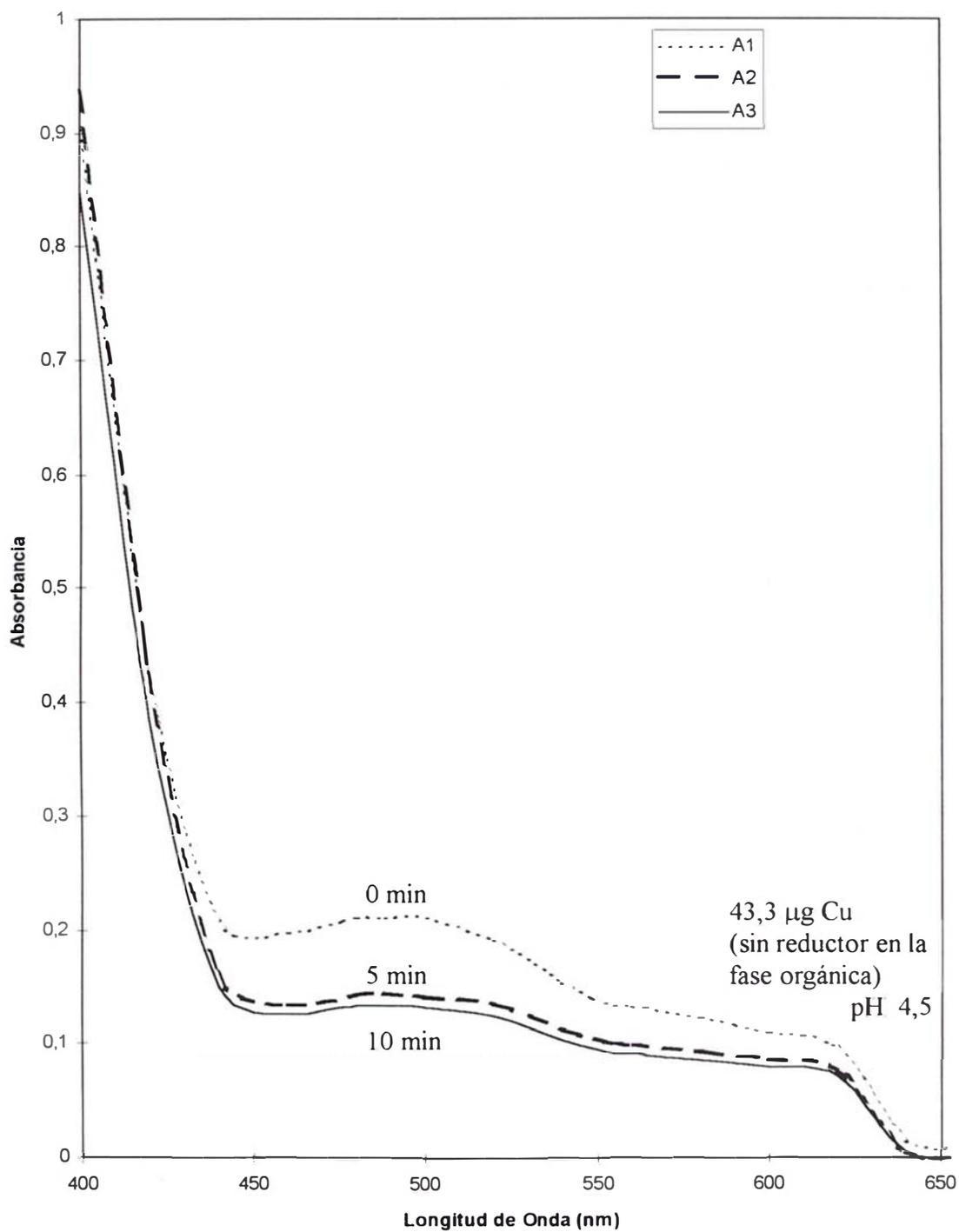
2 ml PDT 0,01 M

2 ml  $\text{NaClO}_4$  50 %

Extraído con 8 ml alcohol isoamílico. Volumen final : 10 ml con EtOH

La inestabilidad de las absorbancias obtenidas para una misma concentración de cobre, se relaciona con la pronta decoloración del extracto en alcohol isoamílico.

### Curva Espectral del Complejo Cu(I) con PDT



Equipo : Perkin Elmer Lambda 3A - UV/VIS

(b = 1cm)

**2.2.3 CURVAS ESPECTRALES DE LOS COMPLEJOS DE Fe Y Cu CON PDT  
ANTES Y DESPUÉS DE AGREGAR NaCN (pH = 4,5)**

Absorbancia vs aire

$\lambda$	A1	A1'	A2	A2'	A3	A3'	A
400	0,824	0,820	0,983	0,850	0,992		0,850
420	0,440	0,434	0,591	0,476	0,654	0,433	
440	0,241	0,238	0,407	0,101	0,578	0,241	0,092
460	0,246	0,239	0,420	0,080	0,563	0,236	
480	0,254	0,251	0,448	0,072	0,614	0,248	0,058
484	0,261	0,258	0,451	0,068	0,623		
488	0,269	0,265	0,451	0,062	0,632	0,268	
490	0,278	0,271	0,452	0,057	0,641	0,268	
500	0,301	0,296	0,446	0,058	0,657	0,290	0,059
520	0,357	0,352	0,385	0,058	0,646		0,058
540	0,420	0,418	0,303	0,059	0,625		0,058
550	0,447	0,442	0,276	0,059	0,624		
552	0,451	0,450	0,272		0,624		
554	0,451	0,450	0,269		0,623		
555	0,452	0,451	0,268		0,625	0,449	
556	0,453	0,451	0,266		0,620	0,450	
558	0,452	0,449	0,261		0,618		
560	0,452	0,450	0,258	0,060	0,612		
580	0,318	0,312	0,240	0,058	0,526	0,314	
600	0,245	0,243	0,225	0,057	0,381	0,237	0,057
620	0,158	0,156	0,206	0,054	0,280	0,148	
640	0,050	0,049	0,118	0,051	0,150	0,051	0,050

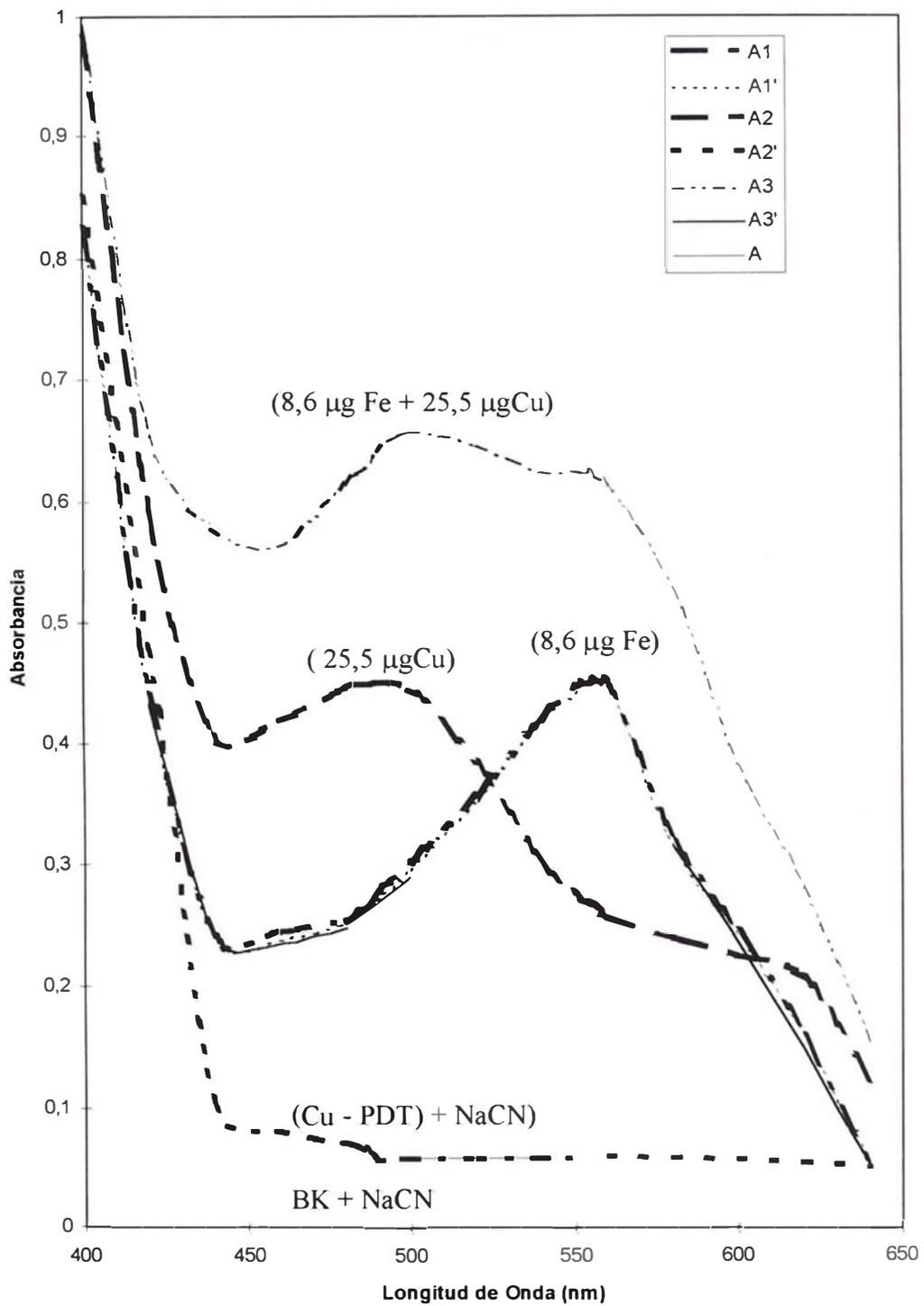
A1 : Fe (8,55  $\mu\text{g}$ ) + PDT      A1' : Fe + (PDT) + NaCN

A2 : Cu (25,2  $\mu\text{g}$ ) + PDT      A2' : Cu + (PDT) + NaCN

A3 : (8,55  $\mu\text{g}$  Fe + 25,5  $\mu\text{g}$  Cu) + PDT

A3' : (Fe + Cu) + (PDT) + NaCN      A : BK + NaCN

### Curvas Espectrales de los Complejos de Fe y Cu con PDT



Equipo : Perkin Elmer Lambda 3A - UV/VIS

(b = 1cm ; BK : aire)

#### 2.2.4 COMPORTAMIENTO DE EXTRACCIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Fe(II) Y Cu(I) CON PDT

Solvente	Como Sales ( $\text{ClO}_4^-$ )	Sin $\text{NaClO}_4$
Benceno	Extracción completa	extrae poco <sup>1</sup>
Cloroformo	Extracción completa	_____
Eter dietílico	Extrae poco <sup>2</sup>	No extrae
Tetracloruro de Carbono	No extrae	No extrae
Alcohol isoamílico	Extracción completa	Extracción completa

<sup>1</sup>Al intentar extraer el complejo, éste se aglomera en la interfase, se añade después  $\text{NaClO}_4$  50 %, se agita y la extracción se completa.

<sup>2</sup>Se intenta extraer la sal del complejo, el precipitado formado no se disuelve completamente en el solvente orgánico.

## 2.2.5 DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA DE LOS COMPLEJOS

### Método de las variaciones continuas de Job (Anexo 6)



Volumen Fe <sup>3+</sup> (10 <sup>-4</sup> M)	Volumen PDT (10 <sup>-4</sup> M)	Fracción molar PDT(x)	Absorbancia (556nm)
10,0ml	0,0ml	0,00	0,000
6,7	3,3	0,33	0,224
5,0	5,0	0,50	0,343
3,3	6,7	0,67	0,483
2,5	7,5	0,75	0,520
2,0	8,0	0,80	0,418
1,0	9,0	0,90	0,251

n = 3 (x = 0,75 máximo valor)



Volumen Cu <sup>2+</sup> (10 <sup>-4</sup> M)	Volumen PDT (10 <sup>-4</sup> M)	Fracción molar PDT(x)	Absorbancia (490nm)
10,0 ml	0,0 ml	0,00	0,000
6,7	3,3	0,33	0,044
5,0	5,0	0,50	0,083
4,0	6,0	0,60	0,124
3,3	6,7	0,67	0,146
2,5	7,5	0,75	0,129
2,0	8,0	0,80	0,118
1,0	9,0	0,90	0,093

m = 2 (x = 0.67 máximo valor)

Se observa en ambos casos que las rectas son mejores a concentraciones de PDT mayores o iguales a las necesarias para formar los complejos.

Los complejos se forman a pH = 4,5 como sales de perclorato de sodio.

**Gráfico de las variaciones continuas para determinar la Estequiometría del Complejo Fe(II) - PDT**

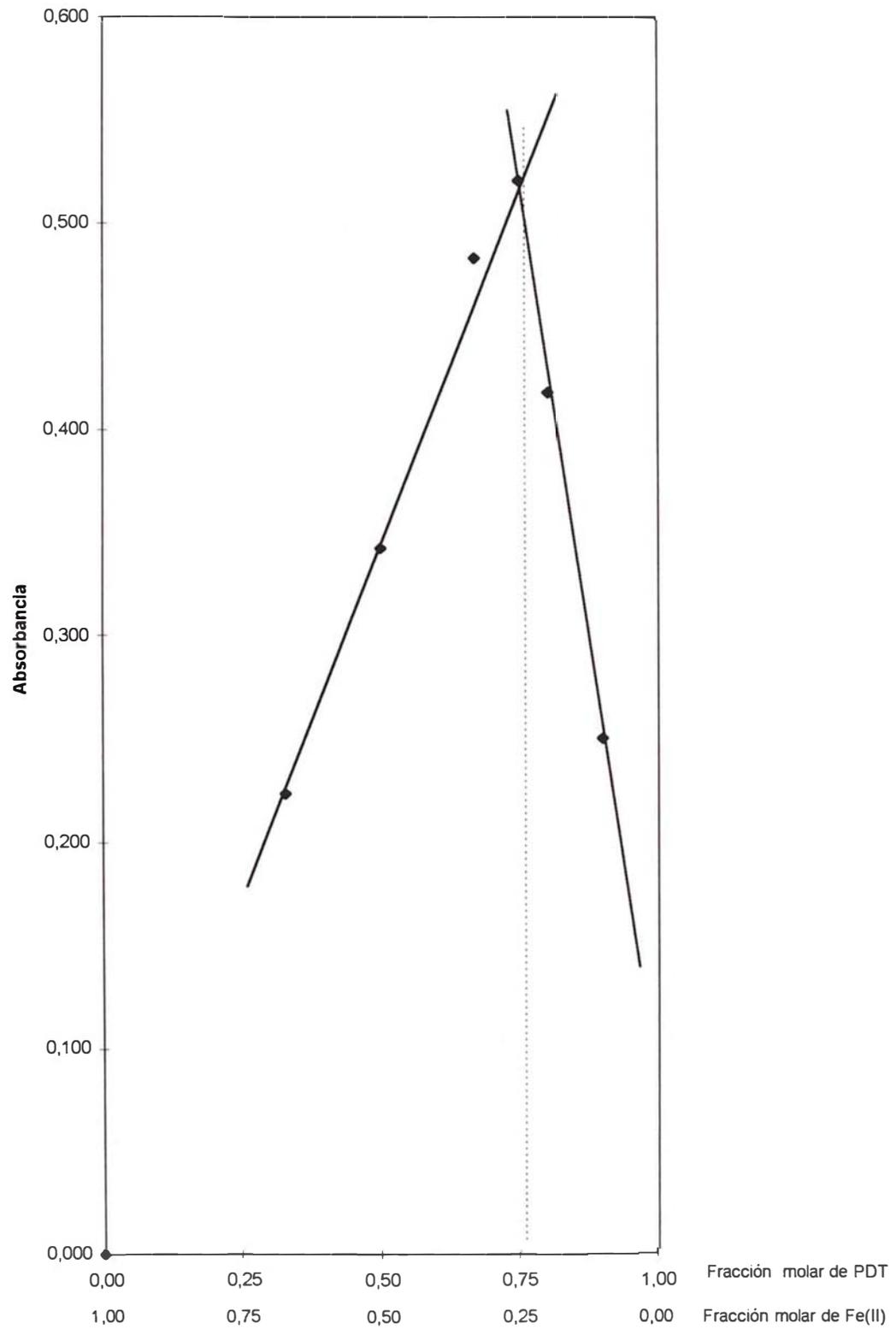
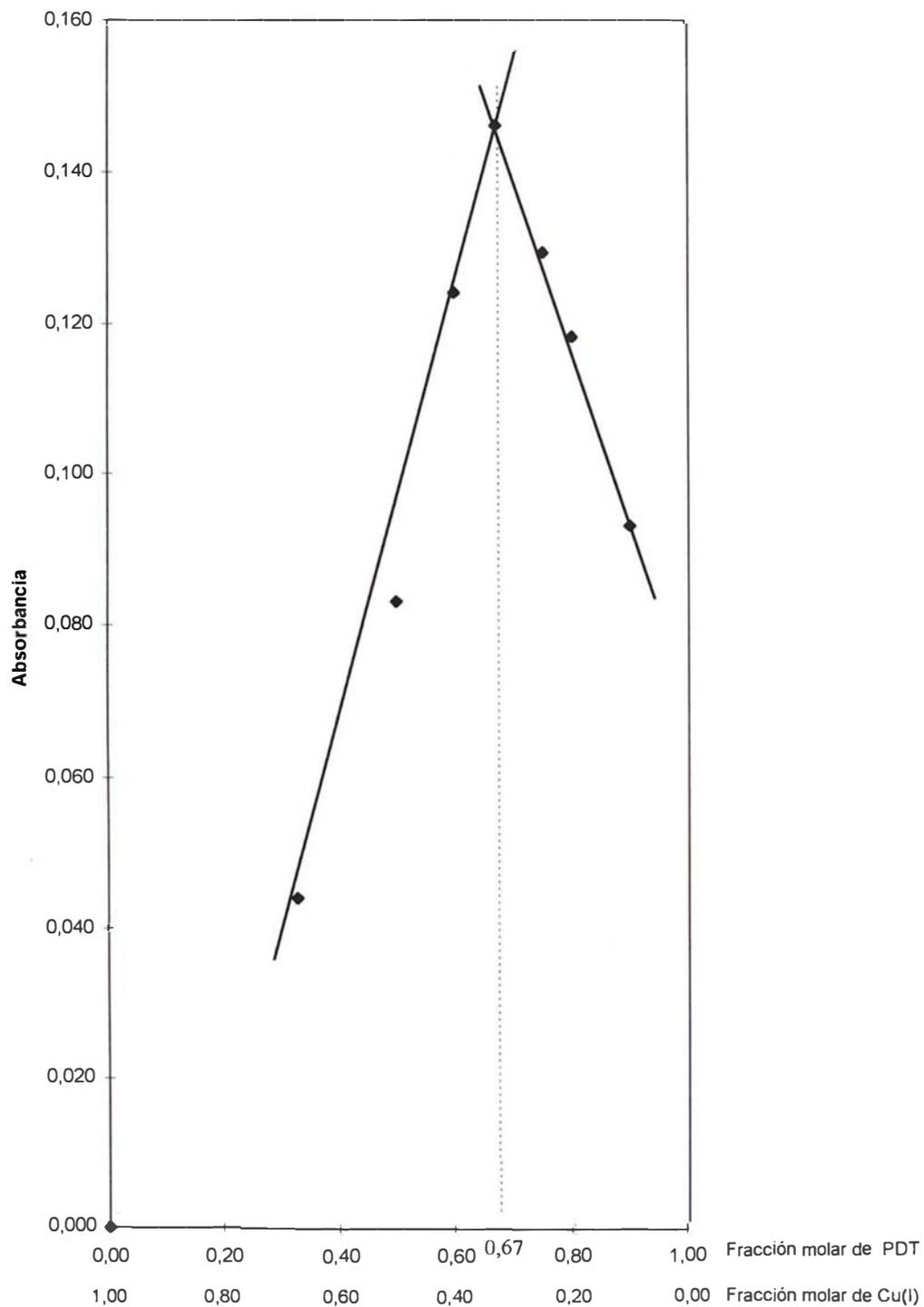


Gráfico de las variaciones continuas para determinar la Estequiometría del Complejo Cu(I) - PDT

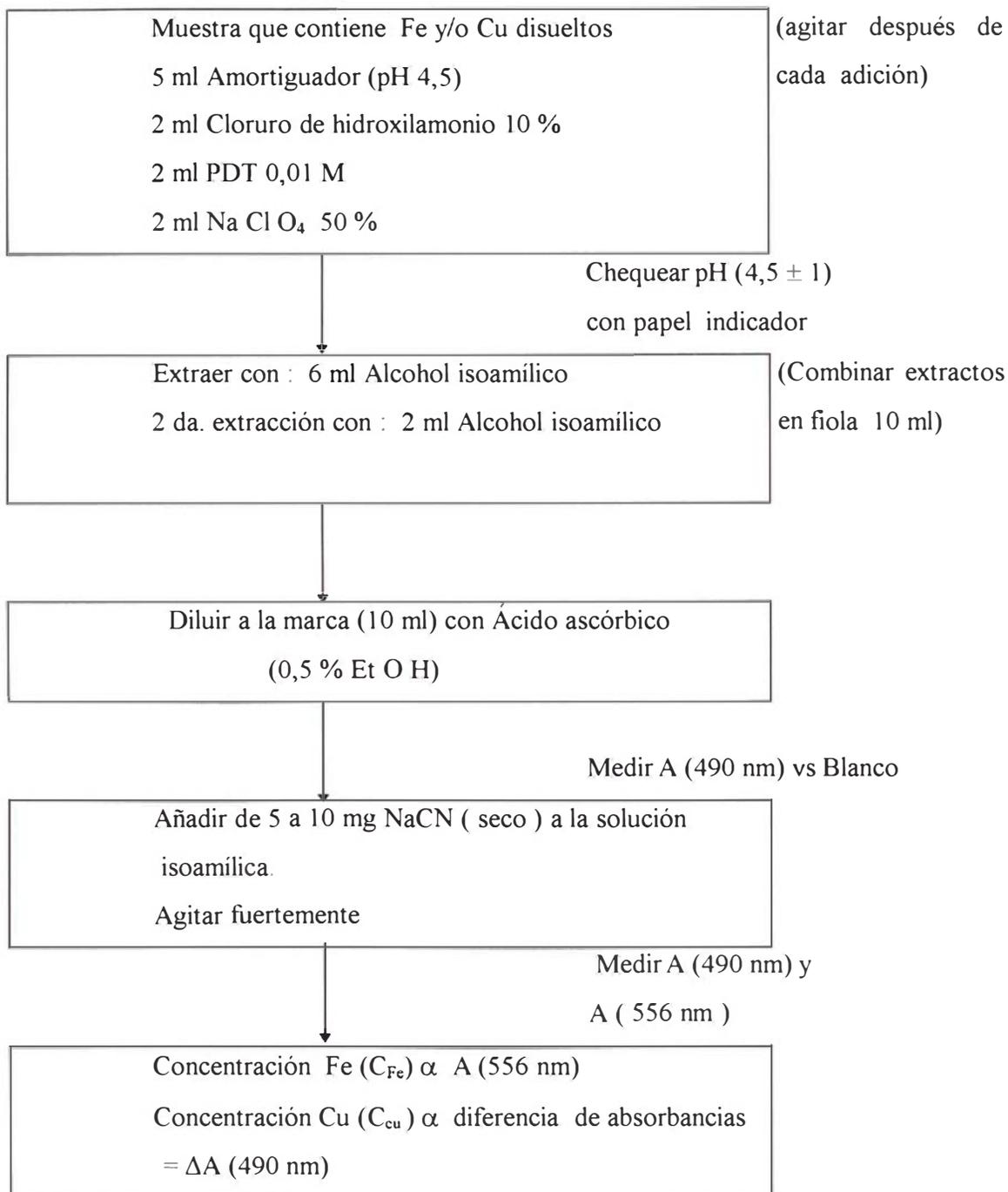


### 3 DETERMINACIÓN ANALÍTICA EN ESTÁNDARES

#### 3.1 PROCEDIMIENTO RECOMENDADO EN LA DETERMINACIÓN DE Fe Y Cu COMO COMPLEJOS DE PDT<sup>15</sup> (Anexo 4)

En Embudo de Separación (100 ml)

(Añadir en el orden indicado)



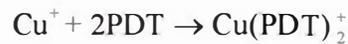
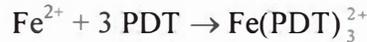
Según el procedimiento recomendado :

Para determinar Fe y Cu como complejos de PDT en muestras especialmente preparadas, de concentración conocida (estándares), se pipetea un volumen adecuado de las muestras, que contenga cantidades de ambos iones que no estén fuera del rango de concentración óptima. Se regula el medio con un amortiguador (pH 4.5).

Se reduce los iones con cloruro de hidroxilamonio :



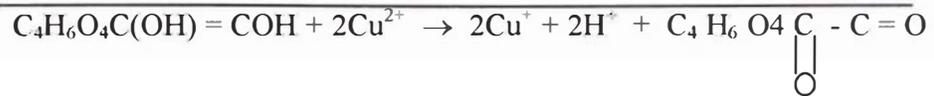
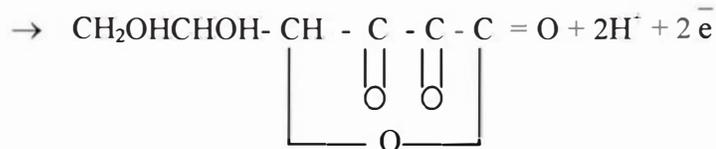
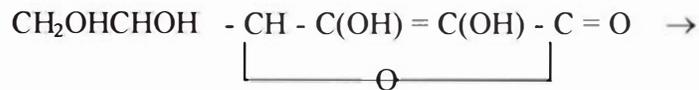
Se añade el ligando ( PDT ) para formar los complejos :



Se añade  $\text{NaClO}_4$ , suficientemente voluminoso para precipitarlos :



En la fase orgánica se añade el reductor ácido ascórbico :



### 3.2 CURVAS ESTÁNDAR DE LA DETERMINACIÓN DE HIERRO Y COBRE COMO COMPLEJOS DE PDT

Curvas Estándar

Concentración ppm		Absorbancias (490 nm)		A <sub>Cu</sub>	A <sub>Fe</sub>
Fe	Cu	A <sub>1</sub> (sin NaCN )	A <sub>2</sub> (con NaCN)	$\Delta A = A_1 - A_2$	A (556 nm)
0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
0,20	0,40	0,455	0,061	0,051	0,105
0,41	0,81	0,394	0,096	0,101	0,178
0,81	1,62	0,383	0,181	0,202	0,352
1,22	2,43	0,365	0,264	0,298	0,524
1,63	3,24	0,402	0,352	0,394	0,701

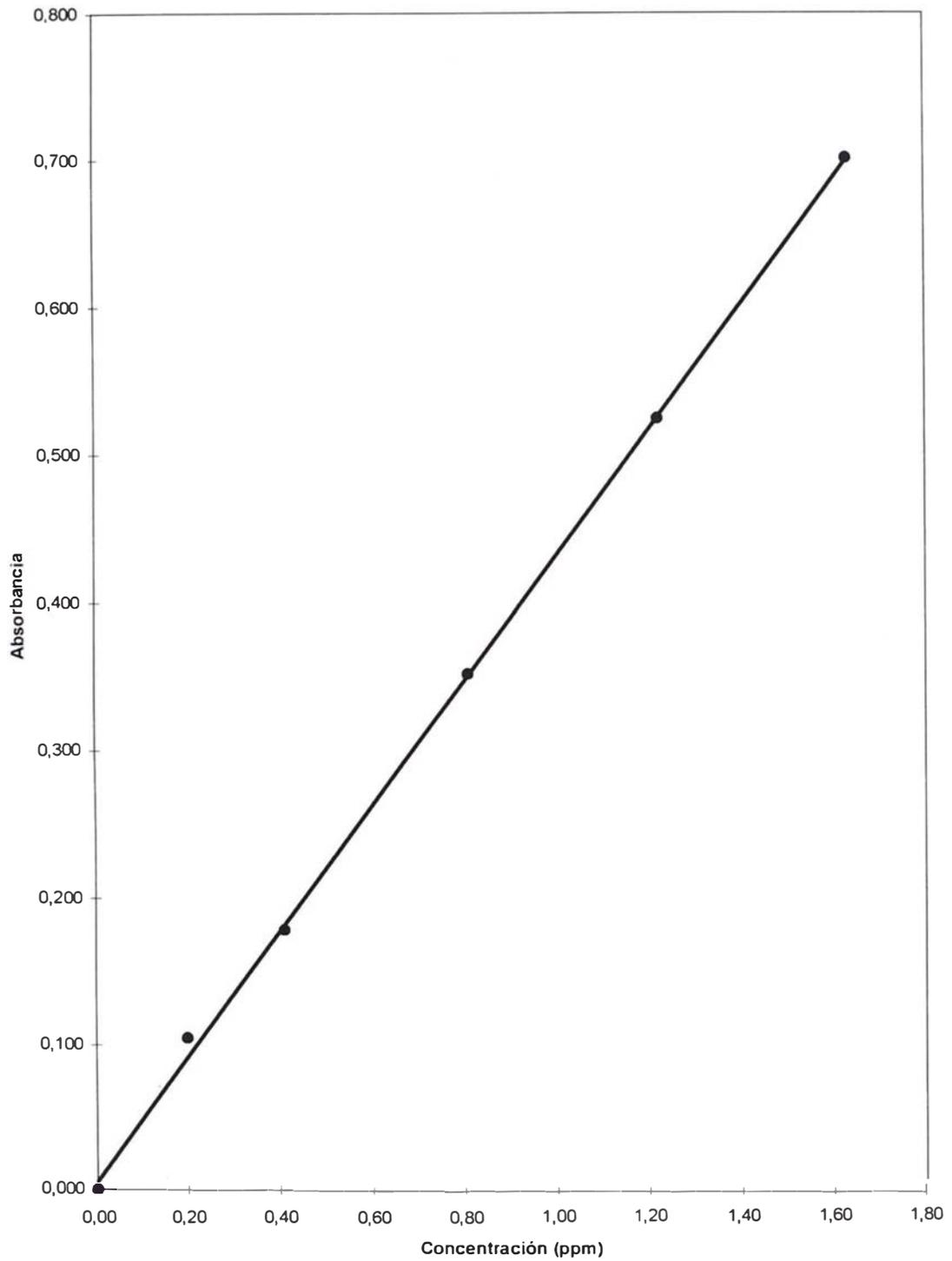
Curva obtenida según el Procedimiento 3.1

(Equipo : Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 3A (UV / VIS ))

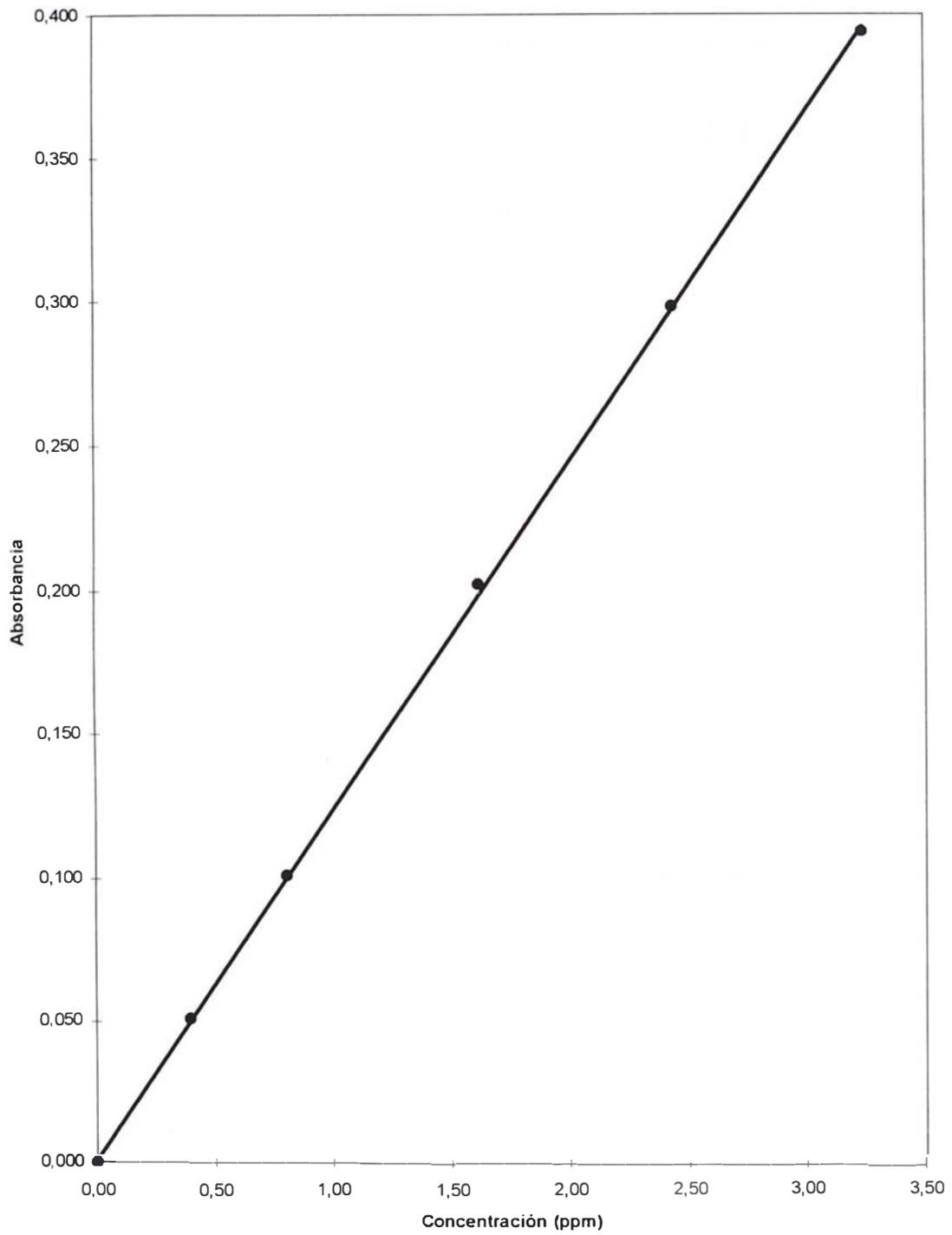
Los valores de absorbancia tienen una precisión fotométrica, en la lectura de + 0,002 unidades de absorbancia, tanto por los resultados obtenidos en diferentes curvas estándar como por las especificaciones del instrumento utilizado. La linealidad general obtenida es buena y la dispersión de los puntos es algo que siempre se espera.

La línea recta trazada se calcula por el método de los cuadrados mínimos y en ella se calculan los límites de confiabilidad del 90%, que tienen la importancia de evitar la suposición de una exactitud poco realista de los parámetros de la recta ajustada.(Anexo 9)

Curva de Calibración para la determinación de hierro con PDT



Curva de calibración para la determinación de cobre con PDT



### ***3.3 PRECISIÓN DE LA DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA***

En 1939 Ringbom representó los datos espectrofotométricos en una nueva forma

% Absortancia vs  $\log C$ ,

(Absortancia =  $1 - \text{Transmitancia}$  o % Abs =  $100 - \% T$ .)

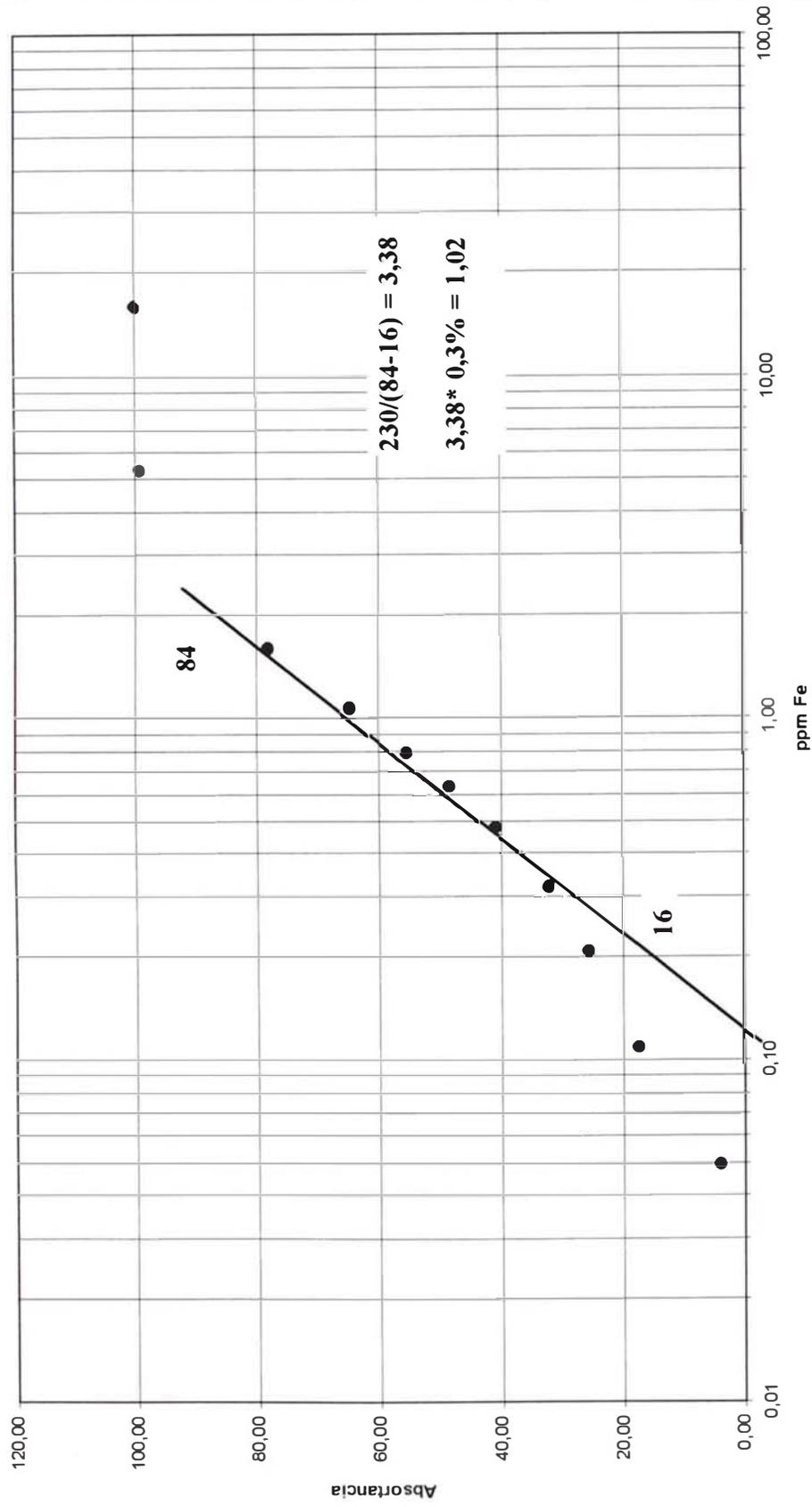
La ventaja práctica en el uso de la absortancia está en que las concentraciones bajas están asociadas a absortancias también bajas. Utilizando el rango conveniente, la curva siempre resulta en forma de S. Si el sistema sigue la ley de Beer, el punto de inflexión se presenta a 37 %T. La curva presenta una región considerable casi recta y la extensión de esta porción indica directamente el rango óptimo de concentración, es decir, el rango donde el error analítico es mínimo.

### 3.3.1 RANGO ÓPTIMO DE CONCENTRACIÓN (CURVAS DE RINGBOM)

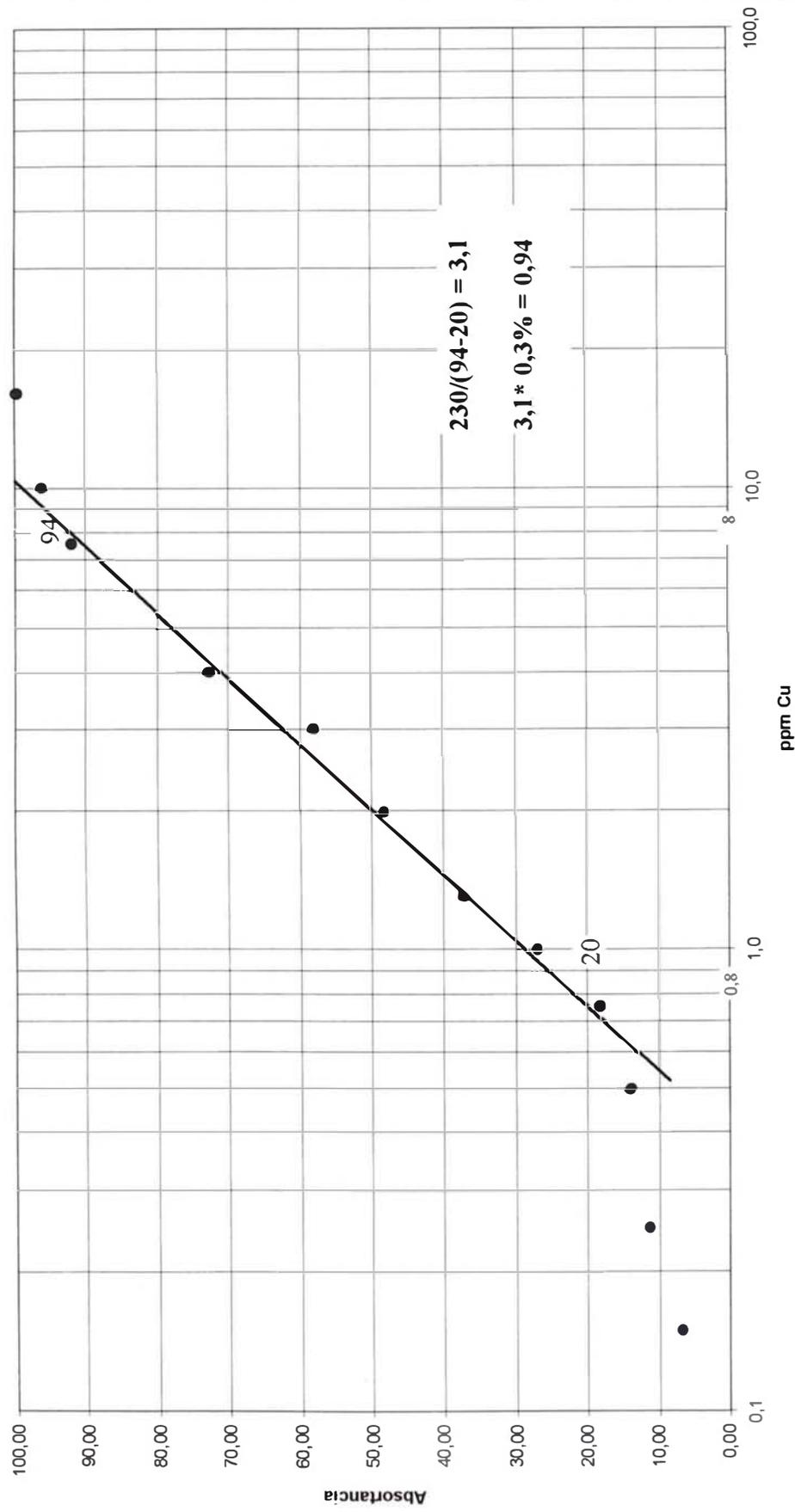
ppm Fe <sup>2+</sup>	A(556nm)	Absortancia
0,05	0,018	4,06
0,11	0,084	17,49
0,21	0,129	25,61
0,32	0,168	32,00
0,48	0,229	40,98
0,64	0,287	48,30
0,80	0,351	55,38
1,07	0,453	64,76
1,60	0,659	78,07
5,35	2,093	99,19
16,04	2,980	99,89

ppm Cu <sup>+</sup>	A(490nm)	Absortancia
0,15	0,030	6,57
0,25	0,051	11,08
0,50	0,065	13,90
0,76	0,087	18,10
1,01	0,135	26,63
1,31	0,202	37,19
2,01	0,284	48,10
3,02	0,376	57,96
4,03	0,563	72,65
7,55	1,094	91,95
10,07	1,423	96,22
16,11	2,560	99,72

### Rango Óptimo de Concentración (Fe - PDT)



### Rango Óptimo de Concentración (Cu - PDT)



## Gráficas De Ringbom

De las gráficas construidas para ambos sistemas se obtiene

1) Rango óptimo de concentración :

$\text{Fe (PDT)}_3^{2+}$  (0,35 1,6) ppm Fe

$\text{Cu (PDT)}_2^+$  (0,8 7,0) ppm Cu

En ambos sistemas se cumple la ley de Beer.

2) Porcentaje de Error Relativo de Concentración en el rango establecido

$\text{Fe (PDT)}_3^{2+}$  : 1,02 %

$\text{Cu (PDT)}_2^+$  : 0,94 %

(Considerando el error fotométrico de 0,3 % T)

### 3.4 CÁLCULO DE LAS ABSORTIVIDADES E ÍNDICES DE SENSIBILIDAD

(Anexo 8)

ppm Fe	Absorbancia $A_{(556)}$	Absortividad $a = A/bc$	Conc. Molar [ Fe <sup>3+</sup> ]	Absortividad Molar $\epsilon = A/b[\text{conc. molar}]$
0,20	0,105	0,525 <sup>(*)</sup>	3,58.10 <sup>-6</sup> M	29330 <sup>(*)</sup>
0,41	0,178	0,434	7,34.10 <sup>-6</sup> M	24251
0,81	0,352	0,435	14,51.10 <sup>-6</sup> M	24259
1,21	0,524	0,430	21,85.10 <sup>-6</sup> M	23982
1,63	0,701	0,430	29,19.10 <sup>-6</sup> M	24015

(\*) No se consideran  $\bar{a} = 0,432 \text{ l.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$   $\bar{\epsilon} = 24127 \text{ l. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

ppm Cu	$\Delta A_{(490)}$	$a$	[ Cu <sup>2+</sup> ]	$\epsilon$
3,24	0,394	0,1216	5,10.10 <sup>-5</sup> M	7726
2,43	0,298	0,1226	3,82.10 <sup>-5</sup> M	7801
1,62	0,202	0,1247	2,55.10 <sup>-5</sup> M	7922
0,81	0,101	0,1247	1,28.10 <sup>-5</sup> M	7891
0,40	0,051	0,1275*	0,63.10 <sup>-5</sup> M	8095*

$\bar{a} = 0,1234 \text{ l.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$   $\epsilon = 7835 \text{ l. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

(b = 1 cm)

Índices de Sensibilidad ( sensibilidad de Sandell :  $s$  )

$$[\text{Fe(PDT)}_3^{2+}] : s = C_{\min} \cdot b = A/\epsilon = 0,001 / a = 0,0023 \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

$$[\text{Cu(PDT)}_2^+] : s = 0,001 / 0,1234 = 0,008 \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

## 4 APLICACIÓN DEL MÉTODO

### 4.1 DETERMINACIÓN DE HIERRO Y COBRE EN AGUA PRE - TRATADA

La aplicación del método se realiza en una muestra de agua utilizada en el enfriamiento de los hornos de fundición de IBEMETSA. Esta agua, de dureza 41ppm  $\text{CaCO}_3$ , proviene de la mezcla de agua blanda, de dureza cero, con agua dura para evitar el efecto altamente corrosivo del agua de dureza cero debido a su gran poder de solvatación y disolución. Al agua colectada se añade 2ml de ácido clorhídrico concentrado por cada 50ml de agua ( Norma ASTM D3370-76 ).

El tratamiento de muestras para el análisis es el siguiente :

100ml de agua con 4ml HClc se calientan sin hervir, con 3ml  $\text{HNO}_3$ c se llevan a sequedad y enfrían.

Se diluye con 0,5ml HClc y se diluye con agua a un volumen de 10ml.

El blanco de agua bidestilada se trata de igual manera que la muestra problema.

#### 4.2 RESULTADOS - TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

ppm Fe	$ (X_i - \bar{X}) $	$(X_i - \bar{X})^2$
0,89	0,037	0,00137
0,84	0,090	0,00810
0,98	0,049	0,00240
1,01	0,079	0,00624
$\bar{X} : 0,93$	$\Sigma : 0,255$	$\Sigma : 0,01811$

Desviación estándar :  $S = (\Sigma (X_i - \bar{X})^2 / N - 1)^{1/2} = 0,078$

Límites de Confiabilidad al 90 % :  $\Delta = t S / \sqrt{N} = \pm 0,094$

El agua fue concentrada (100 en 10 ml), el resultado es entonces :

**(0,093 ± 0, 009) ppm Fe**

ppm Cu	$ (X_i - \bar{X}) $	$(X_i - \bar{X})^2$
2,48	0,013	0,00017
2,24	0,253	0,06401
2,58	0,087	0,00757
2,67	0,177	0,03133
$\bar{X} : 2,49$	$\Sigma : 0,530$	$\Sigma : 0,10308$

Desviación estándar :  $S = (\Sigma (X_i - \bar{X})^2 / N - 1)^{1/2} = 0,185$

Límites de Confiabilidad al 90 % :  $\Delta = t S / \sqrt{N} = \pm 0,22$

El agua fue concentrada (100 en 10 ml), el resultado es entonces :

**(0.249 + 0, 022) ppm Cu**

### 4.3 INTERFERENTES EN LA MUESTRA DE AGUA PRE-TRATADA

La muestra de agua analizada en su contenido de hierro y cobre fue sometida al análisis semi-cuantitativo de los principales interferentes

Interferente	Concentración hallada
$\text{Ni}^{2+}$	< 3ppm
$\text{Cr}^{3+}$	< 100ppm
$\text{NO}_2^-$	~100ppm
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	<50ppm
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<20ppm
$\text{MoO}_4^{2-}$	<25ppm

(Anexo 10)

### **III DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

# 1 SÍNTESIS DE 3-(2-PIRIDIL)-5,6-DIFENIL-1,2,4-TRIAZINA.

## 1.1 MODIFICACIONES AL MÉTODO DE SÍNTESIS

En la referencia original de la síntesis de la hidracidina se recomienda mezclar 0,05 mol de nitrilo con 9 ml de etanol y 15 ml de hidracina 95 %, agitar por 2 horas a temperatura ambiente, diluir con un volumen igual de agua y extraer con el éter. Sin embargo los reactivos indicados no se encuentran en el mercado local y a pesar de haber pedido su importación expresa, sólo se obtuvo hidracina al 64 % o hidrato de hidracina.

Por lo que, en lugar de la cantidad sugerida (15 ml ) se usó 20 ml. A pesar de esto, la gran cantidad de cristales formados, al cabo de 2 horas de agitación, disminuye en proporción considerable (comparando después de la extracción) al agregar el volumen igual de agua y ello se debe a que el reactivo usado contiene un alto porcentaje de agua (36 %) en comparación con el 5 % del reactivo recomendado en la literatura.

Se suprime, por esta razón, el paso de la dilución con el volumen igual de agua.

La recrystalización de la 2-piridil hidracidina reportada se lleva a cabo usando benceno ; se decide reemplazar el solvente indicado por tolueno ( en la última síntesis realizada ), dada su menor toxicidad.

En la segunda parte de la síntesis, la referencia original recomienda mezclar partes iguales de hidracidina y bencilo en etanol y dejarlos reposar toda la noche, separar por filtración el precipitado formado. No obstante, no se forma precipitado pasadas más de 24 horas.

Se deja entonces en reposo hasta la evaporación completa del etanol, para después recrystalizarlo.

En la literatura se reporta un rendimiento de 36 %, siendo de 12 % el rendimiento experimental obtenido. Este bajo rendimiento, probablemente se debe a :

1. La no recuperación total del producto en las aguas madres.
2. La modificación de la técnica, en la recrystalización, a fin de disminuir la toxicidad del procedimiento.
3. Al reactivo inicial (hidracina) que contiene más del 30 % del agua necesaria.
4. La síntesis realizada en el verano presenta más contratiempos que en invierno, ya que debe usarse baños de hielo para evitar o reducir la descomposición parcial de la hidracidina a altas temperatura y humedad.

## 1.2 ESPECTRO IR<sup>26</sup>

Las bandas observadas en el espectro registrado en el Equipo Perkin Elmer, modelo 882 del ligando sintetizado se pueden dividir en 4 grupos :

A : 921,0 cm <sup>-1</sup>	El intervalo de baja frecuencia comprendido entre 900 y 675 cm <sup>-1</sup> y de absorción intensa presenta picos que resultan de la flexión fuera de plano de los enlaces C-H, llamadas también de flexión anular, comunes tanto a los hidrocarburos aromáticos como a los heteroaromáticos.
869,0	
832,0	
797,0	
773,0	
759,0	
742,0	
724,0	
697,0	
681,0	
B : 1273,0 cm <sup>-1</sup>	
1248,0	
1208,0	
1180,0	
1159,0	
1138,0	
1099,0	
1076,0	
1050,0	
1024,0	
1006,0	
990,0	

C :1581,0 cm <sup>-1</sup> · 1490,0 1445,0 1388,0 1365,0	En la región comprendida entre 1600 y 1300 cm <sup>-1</sup> , la absorción implica el alargamiento y contracción de todos los enlaces C-C y C-N en el anillo y la interacción entre estas formas de alargamiento. Estas vibraciones esqueléticas corresponden tanto a los grupos bencénicos como a los heterocíclicos.
--	--

D :3051,0 cm <sup>-1</sup> 3001,0	Las bandas de alargamiento aromático (C-H) ocurren entre 3100 y 3000 cm <sup>-1</sup>
--------------------------------------	---

Es evidente que aún una molécula sumamente simple puede dar lugar a un espectro extremadamente complejo. Esta complejidad es beneficiosa cuando se puede comparar e igualar el espectro de un compuesto desconocido en contra del correspondiente a una muestra auténtica. La correlación pico a pico constituye una excelente prueba para la identificación. Sin embargo la revisión de los 4 grupos de bandas registradas en el espectro IR nos confirman la presencia de

Grupos fenilo (sustituyentes) : C - C (flexión en el plano, B)

C - C (alargamiento y contracción en el anillo, C)

C - H (flexión fuera del plano, A)

C - H (alargamiento aromático, D)

Grupo piridilo



C - N (alargamiento y contracción en el anillo, C)

C - C (alargamiento y contracción en el anillo, C)

C - H (A,D)

Triazina :

C - N (alargamiento y contracción en el anillo, C)

C - C (alargamiento y contracción en el anillo, C)

El espectro IR del ligando se hizo de una muestra sólida de PDT recristalizado, de punto de fusión constante, en una pastilla de KBr y al compararlo con el espectro correspondiente de la colección Aldrich, se observa que el espectro experimental no presenta los picos fuertes correspondientes a 2941 y 2857 cm<sup>-1</sup>, los picos a 1449 y 1370 cm<sup>-1</sup> de intensidad media y a 719 cm<sup>-1</sup> de baja intensidad.

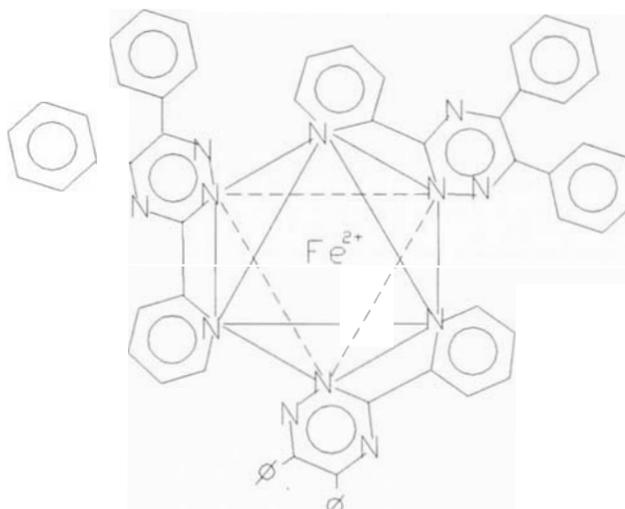
Los tres últimos no se observan, probablemente debido a que se encuentran en zonas de bandas características del complejo, pero los 2 picos cercanos a 3000 cm<sup>-1</sup> no

se observan porque el espectro de PDT de la colección Aldrich fue hecho en película de nujol; y los picos mencionados se deben sólo al nujol y no al ligando estudiado. (Anexo 2)

## 2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS

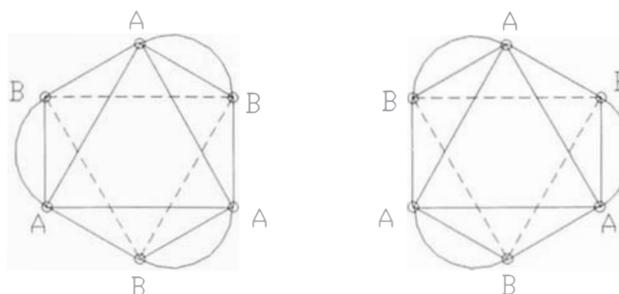
### 2.1 ESTEQUIOMETRÍA DE LOS COMPLEJOS

Por la determinación de la estequiometría del complejo de Fe (II), según el método de Job, se asigna un número de coordinación 6, el más común e importante en los complejos metálicos de la primera serie de transición, lo cual corresponde a la estructura



Dado que el ligante es bidentado y asimétrico, presenta isomería óptica y podría formar 4 isómeros D y 4L.

Desde el punto de vista teórico son posibles entonces, ocho complejos octaédricos del tipo M (AB)<sub>3</sub>



Debido a las estabilidades termodinámicas diferentes de los complejos, no todos se forman en una reacción.

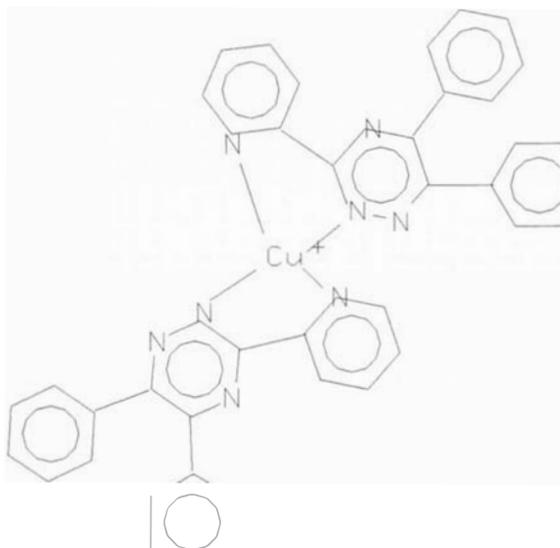
Para el complejo de Cu (I) - PDT se halla un número de coordinación 4, por el mismo método de Job, en la determinación de la estequiometría del complejo.

Existen dos posibilidades en cuanto a la estructura : cuadrada-plana o tetraédrica.

Complejos cuadrados planos sólo son energéticamente favorables para iones de configuración  $d^8$ .

Además, dadas las condiciones para la existencia de complejos cuadrado-planos : ligantes no voluminosos (salvo los ligantes macrocíclicos planos), de campo fuerte y con la capacidad para formar enlaces fuertes para compensar la energía perdida al generar cuatro enlaces en lugar de seis, la geometría del complejo será tetraédrica debido a la presencia de ligantes voluminosos y de campo intermedio ya que, según las tablas de energía de enlace (Anexo 13) la estabilización del complejo para un metal de configuración  $d^{10}$  es casi la misma para complejos Oh, Cp y Td.

Corresponde la estructura



No presenta isómeros geométricos, ni ópticos.

## 2.2 CURVAS ESPECTRALES

El espectro visible del complejo  $\text{Fe}(\text{PDT})_3^{2+}$  presenta un valor máximo de absorbancia a 556 nm. El complejo es estable en agua, sin la adición de un segundo agente reductor, lo es también después de su extracción en alcohol isoamílico, en la misma condición. Mantiene su color inalterado por largos períodos (en solución acuosa); después de algunas horas no se altera su absorbancia (extraído en alcohol isoamílico); pasadas 18 horas, empieza a variar ligeramente.

Su estabilidad es grande, inclusive después de la adición de cianuro de sodio; su espectro permanece inalterado, durante 2 o 3 horas; pasadas éstas, van variando los valores de absorbancia, lo que indica una reacción muy lenta entre  $\text{Fe}(\text{II})$ -PDT y  $\text{NaCN}$ .

El espectro visible del complejo  $\text{Cu}(\text{PDT})_2^+$  presenta un valor máximo de absorbancia a 490 nm. El complejo es estable en agua, sin la adición de un segundo agente reductor, sin embargo al ser extraído en alcohol isoamílico como sal de perclorato, a los pocos minutos empieza a decolorarse. Es ésta la razón por la que se hace necesaria la adición de un agente reductor en la fase orgánica, dada la inestabilidad del ión  $\text{Cu}(\text{I})$  en el complejo con PDT. Su inestabilidad frente al cianuro de sodio, se aprovecha en la determinación de hierro y cobre en una misma muestra, ya que el espectro que se obtiene del complejo  $\text{Cu}(\text{I})$ -PDT después de la adición de  $\text{NaCN}$  es casi igual al espectro del blanco cianurado.

La destrucción del complejo de cobre con cianuro es casi instantánea y las lecturas de absorbancia deben hacerse inmediatamente debido a que éstas sí varían rápidamente con el tiempo. Esta gran diferencia en estabilidad de los complejos puede ser explicada en términos de su configuración electrónica: el  $d^6$  es inerte, el  $d^{10}$  es lábil.

Los espectros visibles de los complejos están relacionados con las configuraciones electrónicas de los mismos y a su vez con sus estructuras.

Los dos complejos estudiados en el presente trabajo son de diferente naturaleza, aunque presentan algunas similitudes.

El  $\text{Cu}(\text{I})$  es un ácido blando y el  $\text{Fe}(\text{II})$  es un ácido intermedio, cuyas tendencias a oxidarse se explican por el tipo de espectro electrónico que generan, de transferencia de carga.

$\text{Cu}(\text{I}) : 3d^{10}$ , pertenece al grupo de elementos representativos, con la capa d completamente llena, de manera que no puede formar enlaces del tipo  $\pi$  aceptor, pero sí podría formar enlaces  $\pi$  producto de retrodonación. Si bien en este caso no ocurre, la tendencia se observa en la formación del complejo de transferencia de carga que explicaría el espectro

observado ; ya que el Cu(I) por ser un  $d^{10}$  no debería presentar espectro de absorción en la región del visible. No ocurre la retrodonación porque el ligando es de campo intermedio. La energía de los orbitales d de la capa de valencia es alta, por tanto, éstos no son adecuados para la hibridación, de modo que forman hibridación  $sp^3$  para los enlaces con los ligandos, en sus complejos tetraédricos.

Fe (II) :  $3d^6$ , pertenece al grupo de metales de la primera serie de transición  
(  $nd^x$ ,  $x = 1, \dots, 9$ ).

Presenta una hibridación  $d^2 sp^3$  del metal y recibe el nombre de complejo de orbital interno (según la antigua teoría de enlace de valencia) debido a que los ligantes PDT son donadores relativamente fuertes y dan lugar a una gran energía de enlace como para aparear los 6 electrones del orbital 3d.

La teoría del orbital molecular toma en cuenta el traslape de los orbitales de los ligantes con los orbitales del metal, lo que redundaría en el aumento efectivo del tamaño de los orbitales moleculares que alojan a los electrones d y a los de los ligandos, e incrementa la estabilidad de los complejos.

Este efecto de expansión de la nube (efecto nefelauxético) se produce con ligantes de tamaño voluminoso que tienen orbitales adecuados (d,  $\pi^*$ , etc.)

Los orbitales s, p y d que participan en el enlace  $\sigma$  con los ligandos se encuentran llenos con electrones provenientes de éstos, pero también los orbitales d no enlazantes están llenos con los electrones del metal, habiendo la posibilidad de formar, como en el caso del Cu(I) enlaces  $\pi$  por retrodonación. Lo cual no ocurre, pero la tendencia permanece y se aprecia en la formación del complejo de transferencia de carga que explicaría el espectro correspondiente, ya que las transiciones d - d del Fe(II) se encuentran en la región límite con el IR cercano.

Según la serie espectroquímica el ligando PDT estaría situado entre los ligandos de campo intermedio con tendencia a fuerte, dada su estructura, tamaño y capacidad quelante.

Por medio de los diagramas del orbital molecular para cada complejo se explica las bandas del espectro de transferencia de carga. (Anexo 3)

### 2.3 EXTRACCIÓN CON SOLVENTES ORGÁNICOS

Por la información anterior se sabe que ambos complejos de Fe (II) y Cu (I) con PDT son aparentemente estables en solución acuosa (no se ha medido la absorbancia de éstos, con el transcurrir de las semanas, pero se observa la coloración permanente aunque no son completamente solubles en agua). ¿Cuál es la finalidad, entonces, de la extracción con un solvente inmiscible ?

En primer lugar, la capacidad del ligando para determinaciones cuantitativas de hierro y cobre es en un rango de concentración de décimas hasta pocas unidades de ppm de los metales ; lo que podría conducir a un desplazamiento del equilibrio de formación de los complejos por la baja concentración de los iones metálicos



Para desplazar este equilibrio hacia la derecha y lograr una formación completa del complejo (determinación cuantitativa) es que se añade NaClO<sub>4</sub> 0,450%.

Al añadir este anión voluminoso, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, se precipita los complejos [Fe(PDT)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> y [Cu(PDT)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

Como los complejos (como pares iónicos) se encuentran en estado sólido es necesario llevarlos a un medio donde sean completamente solubles, lo que permitiría poder medir sus absorbancias y a la vez, aumentar la sensibilidad de la determinación al concentrar hasta en un pequeño volumen de solvente inmiscible con el agua, una cantidad de Fe(II) y/o Cu(I) dispersos inicialmente en un volumen mayor de agua.

Los complejos de Fe(II) y Cu(I) con PDT precipitan con NaClO<sub>4</sub> porque

- a) aumenta el peso molecular
- b) los carbonos del ligando tienen naturaleza hidrofóbica
- c) disminución (casi despreciable) de la energía de hidratación del quelato

En estos casos, los complejos metálicos son más solubles en un solvente orgánico.

El comportamiento de extracción de los complejos de Fe(II) y Cu(I) con PDT con diferentes solventes orgánicos nos llevan a la conclusión que los mejores agentes para extraer los complejos son el cloroformo y el alcohol isoamílico.

El alcohol isoamílico es menos tóxico que el cloroformo.

### 3 MÉTODO ANALÍTICO

#### 3.1 ELECCIÓN DEL AGENTE REDUCTOR APROPIADO Y DEL RANGO DE pH ÓPTIMO

Debido a que el complejo Cu(I)-PDT se decolora al ser extraído en alcohol isoamílico, es que debe usarse un segundo agente reductor. Por la naturaleza del ligando 3-(2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazina, que presenta cuatro átomos de nitrógeno en su estructura, es que debe fijarse un rango óptimo de pH para la formación de los complejos, ya que a un pH muy ácido el ligando tenderá a protonarse ( $K_A = 1,1 \times 10^{-3}$  a 25 C)<sup>9</sup>

En primer lugar, si se asume que la decoloración del complejo Cu(I)-PDT se debe a la tendencia del ión cuproso a oxidarse, se supone que puede volver a usarse el cloruro de hidroxilamonio como reductor en la fase orgánica.

Se mide entonces las absorbancias de complejos Cu(I)-PDT preparados a diferentes valores de pH y utilizando como reductor  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  al 10% en la fase acuosa y 0,2 % en EtOH en la fase orgánica. Se repite el proceso para estudiar el comportamiento de complejos de Fe(II)-PDT en condiciones similares. (Anexo 5)

##### I. Reductor : cloruro de hidroxilamonio (en ambas fases)

Complejo	Rango de pH de máxima absorbancia	$A_{\text{MAX}}$
$\text{Cu(PDT)}_2^+$	5 -7 ( a 490 nm )	0,59 - 0,71
$\text{Fe(PDT)}_3^{2+}$	1 -3 ( a 555 nm )	0,56

( 60,4 pg Cu ; 10,7 Pg Fe)

Es obvio que al no coincidir los rangos de pH en la obtención de la máxima absorbancia de ambos complejos, el reductor  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  no sea el adecuado. Se hace entonces el mismo procedimiento, variando el pH y el reductor (o reductores) para obtener la máxima absorbancia de ambos complejos, determinando sus curvas espectrales.

Los resultados se indican en los cuadros :

##### II. Reductor : ácido ascórbico (0,2 % en agua ; 0,2% en etanol)

Complejo	Rango de pH de máxima absorbancia	$A_{\text{MAX}}$
$\text{Cu(PDT)}_2^+$	1,5 - 7,5 ( a 488 nm )	0,86 - 0,88
$\text{Fe(PDT)}_3^{2+}$	1,5 - 6,5 ( a 556 nm )	0,58 - 0,60

( 60,4 pg Cu ; 10,7 Pg Fe)

### III. Reductores : hidroxilamina 10% (fase acuosa) y ácido ascórbico 0,2% EtOH

Complejo	Rango de pH de máxima absorbancia	$A_{MAX}$
$Cu(PDT)_2^+$	~ 3 - 6 (a 490 nm)	0,96 - 0,98
$Fe(PDT)_3^{2+}$	~ 1,5 - 6 (a 556 nm)	0,59

(60,4 pg Cu ; 10,7 Pg Fe)

La elección de la combinación de reductores (III) se debe a que con ellos se obtiene una mayor absorbancia que al utilizar ácido ascórbico como único reductor en las dos fases, a pesar de que en ambos casos se obtiene el mismo rango de pH.

El ácido ascórbico es más efectivo para mantener por períodos más largos, sin que el complejo de Cobre(I) se decolore.

Se justifica pues, la elección de una solución amortiguadora de pH 4,5 en el procedimiento recomendado.

### 3.2 ÍNDICE DE SENSIBILIDAD

Es más conveniente y ventajoso expresar la sensibilidad de las reacciones absorciométricas por medio de  $s$ , el índice de sensibilidad.

La absorbancia de 0,001 se lee en función a un blanco que contiene la misma cantidad de reactivo que la solución de prueba.

Todos los factores afectan a  $s$  (pH, concentración del reactivo, etc.) y deben especificarse.

$s$  se puede hallar de mejor manera, como se ha hecho en base a la curva estándar de calibración.

$s$  es entonces una cantidad experimental y tiene ventajas sobre la absorptividad molar  $\epsilon$  o la absorptividad  $a$  porque expresa la sensibilidad de las reacciones. No requiere del conocimiento de la composición de las especies absorbentes, ya sea que se forme más de una especie, ni la extensión a la que ocurre la reacción, condiciones todas necesarias para poder expresar  $\epsilon$  o  $a$ . Sin embargo, si sólo se forma una especie absorbente y el constituyente se convierte completamente en tal especie y si se conoce los valores verdaderos de  $\epsilon$  o  $a$ ,  $s$  puede calcularse,

$$s = 1/1000 a ; (a = \text{cm}^2/\mu\text{g}) ; s = \frac{\text{P. At.}/\text{mol de molécula absorbente}}{\epsilon}$$

Calcular el valor de  $s$  de la curva estándar evita el tener que tomar en cuenta la cantidad de reactivo consumido en calcular  $s$ , si el reactivo absorbe a la longitud de onda usada para medir la absorbancia de la especie formada.

Los resultados de los análisis de trazas se reportan usualmente como pesos, no como mol, por lo que los índices de sensibilidad basados en  $\epsilon$  no son convenientes en la práctica.

El rango en pesos atómicos de los elementos conduce a los valores de  $s$  muy diferentes entre sí, para un mismo valor de  $\epsilon$ .

La razón principal por la que se escoge la absorbancia de 0,001 como la base del índice de sensibilidad es una razón práctica. Una absorbancia de 0,001 es, aproximadamente, absorbancia mínima detectable con un espectrofotómetro y por tanto  $s$  es aproximadamente el peso mínimo de un elemento detectable en una columna de solución de  $1\text{cm}^2$  de área transversal. De los valores hallados de  $s$ , se puede por cálculos simples, encontrar el peso de

muestra que debe tomarse para un valor de sensibilidad fotométrica o precisión estipuladas o el error fotométrico relativo a bajas absorbancias.

En general, para reacciones más sensibles de detección de metales,  $\lambda$  está en un rango entre 0,01 y 0,001  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Son raros los valores menores a 0,001.

## 4 DETERMINACIÓN DE HIERRO Y COBRE EN AGUA PRE - TRATADA

### 4.1 DISCUSIÓN DEL MÉTODO

Los resultados obtenidos en el agua pre-tratada son ( 0,093 + 0,009 ) ppm de Fe y ( 0,249 + 0,022 ) ppm de Cu ; pero también pueden expresarse como ( 0,09 + 0,01 ) ppm de Fe y ( 0,25 ± 0,02 ) ppm de Cu puesto que raras veces se justifica la indicación de más de una cifra significativa en las indeterminaciones.

En la tabla de resultados (ppm Fe) se observa dos clases de resultados, los más cercanos a 0,8 ppm se obtuvieron en las muestras de agua concentrada directamente. Los valores cercanos a 1 ppm se obtuvieron por el método de las adiciones estándar ; y éstas se hicieron en la muestra tratada con ácido y concentrada.

Aplicando el criterio de la prueba Q para el rechazo de valores dudosos (caso de 0,84 ppm Fe) se obtiene  $Q = 0,313$ . El valor de Q mínimo para una confianza de 90 % en el rechazo (si  $N = 4$ ) es 0,76 y 0,313 es menor a 0,76. Por lo que el valor dudoso permanece en el conjunto de resultados, aceptados estadísticamente.

La exactitud requerida en el análisis químico es variable y está determinada por el uso que se va a dar al resultado. La tabla siguiente, propuesta por Kolthoff, muestra en orden de exactitud decreciente, el error permisible según la cantidad relativa de componente en la muestra. Los límites no deben considerarse rígidos.

Porcentaje de Componente	Error permisible ( % )
~100	0,1 - 0,3
~50	0,3
~10	1
~1	2 - 5
~ 0,1	5 - 10
~ 0,01- 0,001	~10

La tabla indicada nos da información sobre errores permisibles y estos están relacionados con el valor verdadero. La precisión en los resultados de vestigios ( < 0,001 % del componente en una muestra ) se calcula en función de probabilidades.

La desviación de una sola determinación [ $\Delta = 100 (x - \mu) / \mu$ ] tiene una probabilidad menor de 10% de ser superada o, lo que es lo mismo, se puede tener por ejemplo un 90% de confianza que la desviación de una determinación no superará el valor calculado. Kolthoff reporta resultados de análisis de vestigios de Cu, Mn, Cr y Hg por 4 métodos realizados en nueve laboratorios internacionales

- (A) Espectrografía de emisión,
- (B) Espectrofotometría de absorción,
- (C) Polarografía y
- (D) Activación con neutrones

Método	Nº determinaciones	Desviación con una probabilidad $\leq 0,05$
A	124	37,8
B	172	9,8
C	116	26,1
D	139	20,4

Se lleva a cabo la determinación de hierro y cobre por el método de espectrofotometría de absorción atómica, en la misma muestra de agua ( acidificada y concentrada ), obteniéndose los siguientes resultados :

ppm Fe	ppm Cu	Análisis realizado
0,080	0,260	A los 2 días de recolección
0,100 0,107	0,302 0,315	A la semana de recolección, el mismo día
0.096	0,292	Promedios en ppm

En la práctica común de análisis rutinarios, podría reportarse como 0,1 ppm Fe y 0,3 ppm Cu, lo que coincidiría con el reporte de los resultados obtenidos según el método en estudio, si se informara en el rango de una décima de partes por millón :

$$0,09 \approx 0,1 \text{ ppm Fe.}$$

$$0,25 \approx 0,3 \text{ ppm Cu.}$$

Las soluciones de sustancias puras no ofrecen dificultades y se puede obtener mucha exactitud y precisión, lo que ocurre con el método aplicado (caso de estándares de Fe y Cu en agua bidestilada).

Las probables causas de la desviación en los resultados del agua pre-tratada

- a) Los estándares no fueron tratados de igual manera que la muestra de agua acidificada y llevada a sequedad.
- b) Los óxidos de hierro llevados a sequedad tienden a volverse poco solubles.
- c) El trabajo realizado en recipientes de vidrio usados, los que a pesar del lavado previo en ácido nítrico concentrado caliente, pueden haber adsorbido los iones en las irregularidades de la superficie del vidrio, sobre todo en la etapa del ataque ácido de las muestras.

## 4.2 INTERFERENTES

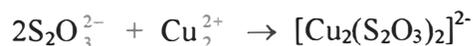
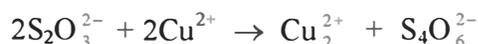
El análisis semicuantitativo de los iones que presentan mayor interferencia, realizado en la muestra de agua pre - tratada, nos indica que ninguno de ellos sobrepasa los límites de tolerancia.

Salvo el Co(II), para el cual no se realizó el análisis, a causa de su escasez en las aguas locales, razón por la que ni en Sedapal se incluye su determinación en los análisis de rutina.

El cobalto es el que presenta la interferencia más severa con respecto al cobre, ya que se decolora después de la adición de NaCN. El níquel interfiere más seriamente en la determinación de hierro porque no se decolora con la adición de NaCN.

A continuación se explica las causas de la interferencia de los iones

- Co(II) y Ni(II) son ácidos intermedios, al igual que  $\text{Fe}^{2+}$ .
- Cr(III), ácido duro es sin embargo de tamaño similar a  $\text{Fe}^{2+}$ .
- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  es una base blanda,



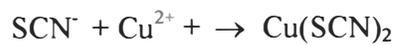
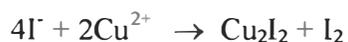
- $\text{NO}_2^-$  base intermedia, oxidante de  $\text{Fe}^{2+}$ :



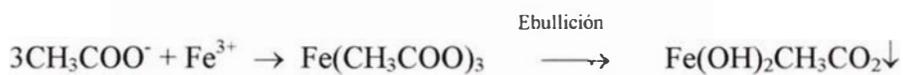
- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  agente quelante de  $\text{Fe}^{3+}$
- $\text{MoO}_4^{2-}$  debe formar un compuesto de adición con PDT, de manera similar a como lo hace con la fenilhidracina  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ , la que se oxida a sal de diazonio en medio acético.
- Los ácidos duros :  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , y  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$
- Los ácidos intermedios :  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$
- Los ácidos blandos :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$

Todos pueden interactuar con el ligando PDT y ocupar el lugar de Fe(II) o Cu(I), dada la concentración alta a la que presentan problemas.

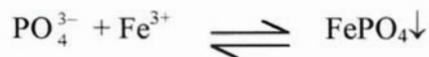
Las bases blandas



- Las bases intermedias :  $\text{Br}^-$  y  $\text{SO}_3^{2-}$  (agente oxidante) que pueden interactuar con ácidos de su misma especie como Fe(II).
- Las bases duras :



$\text{SO}_4^{2-}$  tiende a formar sales de Fe(III) hidratadas.



$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ , agentes oxidantes que pueden interactuar con los iones metálicos.

## 5 VENTAJAS DEL MÉTODO DE DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE HIERRO Y COBRE

Los métodos más usados para la determinación de hierro y cobre son colorimétricos y de emisión o absorción atómica. Se prefiere los colorimétricos por dos razones : instrumentos menos caros y mayor sensibilidad, siempre y cuando se empleen los agentes cromogénicos apropiados. Para la determinación individual de estos elementos existen muchos agentes cromogénicos, sin embargo, pocos de éstos son prácticos para la determinación simultánea de ambos elementos. Existen varios métodos de determinación de hierro y cobre en una sola alícuota<sup>15</sup> :

- A) 2,2'-bipiridilo (Técnica : medir absorbancia a 2 longitudes de ondas apropiadas (una sola fase))
- B) 1,10-fenantrolina y neocuproina (Técnica : similar al anterior salvo que existe un cromógeno para cada elemento)
- C) 1,10-fenantrolina (Técnica : medir las absorbancias después de la distribución cuantitativa de los complejos en 2 fases inmiscibles)
- D) 2,2'-bipiridilo y dietilditiocarbamato (Técnica : similar a la anterior, sólo que es un cromóforo para cada elemento)

Los 4 métodos tienen en común ( según la literatura citada ) la propensión a mezclar errores, un bajo resultado para un elemento, por lo general va acompañado de un alto resultado para el otro elemento. En cambio el método aquí sugerido como una alternativa presenta una muy buena repetibilidad de resultados y resultados coherentes en el estudio como estándares. Es decir tiene una buena exactitud y precisión.

(I) Es obvio que una determinación simultánea ahorra tiempo de ejecución del análisis, como se comprueba experimentalmente. El tiempo empleado en determinar individualmente hierro con 2,2'-bipiridilo y cobre con dietilditiocarbamato de sodio es prácticamente el doble.

(No se realiza la determinación simultánea (D), por no contar con la referencia bibliográfica sugerida)

(II) Con respecto a la sensibilidad del método espectrofotométrico, se ha hallado valores que según Sandell, se pueden considerar de alta sensibilidad (caso del hierro 0,002) y de mediana sensibilidad (caso del cobre 0,008)

Comparando con los valores de sensibilidad en la determinación de hierro con 2,2'bipiridilo (0,006) y en la determinación de cobre con dietilditiocarbamato (0,005), el método aquí

revisado y sugerido es más sensible para el hierro (67% más con respecto al bipyridilo) pero menos sensible para el cobre (38% menos con respecto al dietilditiocarbamato).

(III) Con referencia a los costos de cada método, referidos fundamentalmente a los reactivos utilizados, se escoge los reactivos ya mencionados al comentar el factor tiempo (I), por ser estos los reactivos usados más frecuentemente en el Laboratorio de Instrumentación de la Facultad de Ciencias para la determinación individual de hierro y cobre.

Se obtiene un costo aproximado de 0,30 U.S. Dollar por determinación simultánea de hierro y cobre ( de una sola muestra ) en comparación con 0,20 U.S. Dollar por determinación de ambos elementos en una sola muestra, usando los dos métodos individuales. (Anexo 11)

Considerando el hecho de realizar la destilación del alcohol isoamílico ( reactivo más caro del método simultáneo ), se podría abaratar más el costo calculado.

(IV) Por ser el alcohol isoamílico un solvente casi inofensivo comparado con el tetracloruro de carbono ( necesario en la determinación de cobre con DTC ) sería preferible el uso de aquel, a pesar de su mayor precio, en aras de un trabajo menos riesgoso para la salud del analista (Anexo 12).

#### **IV CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## 1 CONCLUSIONES

1. La síntesis puede ser ligeramente modificada, partiendo de reactivos de menor pureza y toxicidad, reportando el producto con las mismas características del desarrollado en la síntesis original, aunque con aparente menor rendimiento.
2. Las curvas espectrales confirman la hipótesis teórica del tipo de complejos formados, de transferencia de carga  $M \rightarrow L$ , ya que no corresponden a las longitudes de onda de las transiciones electrónicas entre orbitales d de los metales.
3. Según los estudios estequiométricos y considerando la configuración electrónica de los metales, así como la estructura del ligando y los espectros de los complejos se concluye  
El complejo de Fe-PDT corresponde a la fórmula  $Fe(PDT)_3^{2+}$ , octaédrico, perteneciente al grupo puntual de Simetría  $D_3$ , complejo de bajo spin.  
El complejo de Cu-PDT corresponde a la fórmula  $Cu(PDT)_2^+$ , tetraédrico, perteneciente al grupo puntual de Simetría  $C_2$ .
4. Se confirma el uso de alcohol isoamílico (3- metil - 1 - butanol ) como agente de extracción ; sin embargo también podría usarse  $CHCl_3$ , lo que no se hace por ser éste de mayor toxicidad.
5. El uso de dos reductores, cloruro de hidroxilamonio en la fase acuosa y ácido ascórbico en la fase orgánica, se justifica por la mayor absorbancia y estabilidad de ambos complejos durante el procedimiento .  
No es recomendable el uso de  $NH_2OH.HCl$  como reductor en ambas fases porque los rangos de pH óptimos para ambos complejos no coinciden. Tampoco es recomendable el uso de ácido ascórbico como reductor de ambas fases porque la absorbancia máxima para el complejo de cobre no es la óptima.
6. La sensibilidad de Sandell del método es de 0,002 para el hierro y de 0,008 para el cobre.
7. La desviación en los resultados obtenidos en la aplicación analítica del método espectrofotométrico, en base a los complejos formados de Fe y Cu con PDT, permite afirmar que el método tiene una respuesta bastante aceptable (desviación menor de 10%).
8. El método analítico de determinación simultánea de Fe y Cu con PDT resulta más ventajoso que otros métodos individuales por lo siguiente

- Menor tiempo de ejecución
- Mayor sensibilidad en la determinación de hierro
- Menor contaminación debida a los reactivos y solventes utilizados. (Anexo 10)
- Uso de instrumentos más sencillos y de menor costo (en comparación con el método de Absorción Atómica) (Anexo 13)

Para la determinación individual de hierro o cobre, no presenta las mismas ventajas.

## 2 RECOMENDACIONES

1. En la síntesis del ligando
  - Controlar la cantidad de agua presente en los reactivos en la preparación de la hidracidina.
  - Hacer la prueba de trabajar en atmósfera inerte (evitar la descomposición de la hidracidina.)
  - Utilizar recipientes nuevos de vidrio.
  - Trabajar a presión reducida al destilar el éter, para recuperar la mayor cantidad de hidracidina.
2. En cuanto al método analítico de determinación de Fe y Cu con el ligando sintetizado
  - Revisar o determinar las absorbancias de los complejos en otros solventes como el cloroformo.
  - Estudiar los complejos de PDT formados con los principales interferentes : Co ( II ) y Ni ( II ).
3. Para mejorar la precisión en la determinación de Fe y Cu en aguas industriales pre-tratadas, trabajar con los estándares de la misma manera que con la muestra a analizar.
4. Para un estudio más completo de los espectros de los complejos ampliar los rangos a UV e IR cercanos.
5. Revisar la disposición final de residuos y aplicarla. (Anexo 10).

## BIBLIOGRAFIA

1. E. Gutiérrez Ríos, Química inorgánica, 1<sup>ra</sup> edic. Edit. Reverté S.A. Barcelona, 1978 ; Pp.545-590
2. A.Cotton, G.Wilkinson, Química inorgánica avanzada, 2da edic. Edit.Limusa S.A. México, 1992 ; Pp. 85-113 ; 153-173
3. G. Chiarella, Introducción a la Química de Coordinación, Separata Curso Química Inorgánica I, 1990, Facultad de Ciencias UNI
4. G.S. Manku, Principios de Química Inorgánica, 1<sup>ra</sup> edic. español, Mc Graw-Hill/Interamericana de México S .A. 1988, Pp.435-439 ; 541-543
5. Hackh's Chemical Dictionary, 3<sup>rd</sup> edition, The Blakiston Co. England, 1946 ; Pp 122, 123, 470, 472
6. L.Paquette, Fundamentos de Química heterocíclica, 2da reimpresión de la 1<sup>ra</sup> edic. Edit. Limusa, México 1992 ; Pp. 307-331
7. A. Streitwieser, C. Heathcock, Química orgánica, 1<sup>ra</sup> edic. español, Edit. Interamericana, California 1979 ; Pp. 1065, 1095, 1109-1117
8. H. Schlessinger, Chemical Abstracts (CA) 1963-2, 11382h
9. E .B. Sandell, H. Onishi, Photometric determination of traces of metals, 4<sup>th</sup> edition of Part I of Colorimetric determination of traces of metals (Chemical analysis : A serie of monographs on Analytical Chemistry and its applications, Volume 3, Part 1 and 2) , Wiley Interscience Publication-UMI out of print Books on demand ; Michigan 1989 ; Pp.369-370 ;820- 823 ;6 ;190
10. L. Stookey, Analytical Chemistry, Vol.42, No.7, June 1970 ; Pp. 779-781
11. C.D. Chriswell, A. Schilt, Analytical Chemistry, Vol. 46, No.8, July 1974 ; Pp.992-996
12. L. Kamra, G. Ayres, Analytical Chemistry, Acta, 1975, 78(2), 423-9 CA 1984 :11971C
13. A. Schilt, W. Hoyle, Analytical Chemistry, Vol. 39, No.1, Jan 1967, 114-117
14. P. Collins, H. Diehl, G.F. Smith, Analytical Chemistry, Vol. 31, No.11, Nov 1959 ;1862-1867
15. A. Schilt, P. Taylor, Analytical Chemistry, Vol. 42, No.2, Feb 1970 ; 220-224
16. I. Kolthoff, E. Sandell, A.Mechan, A.Bruckenstein, Análisis químico cuantitativo, 5ta edic. Edit. Nigar, Buenos Aires 1979, Capítulo 54
17. C. Meloen, R. Kiser, Problemas y experimentos en análisis instrumental, 1<sup>a</sup> Edic. español, Edit. Reverté S.A. México 1973 ; Pp. 20-25
18. ASTM, Anual book of ASTM Standards 1991, Section 3 : Metal Test Methods and

- Analytical procedures, Philadelphia ; Pp. 200-202
19. ASTM, Manual de aguas para usos industriales, 3era. edición, Edit. Limusa, México 1976 ; Pp. 31-39 ; 57-76 ; 243-248
  20. Departamento de Salud de New York, Manual de tratamiento de aguas, 6ta. Reimpresión, Edit. Limusa S.A. México 1979 ; Pp. 79-103 ; 105-108 ; 177
  21. ASTM, Standard Test Methods for iron in water (D 1068-77), copper in water (D1688-77)
  22. F.H. Case, J. Org. Chem. 30, 931 (1965)
  23. A. Vogel, Elementary practical Organic Chemistry, Part I, 2<sup>nd</sup>. edition, 3erd. impression Longman Group Ltd. London 1970 ; Pp. 119-132
  24. The Aldrich Library of Infra Red Spectra, Third edition
  25. R. Shriner, R. Fuson, D. Curtin, Identificación sistemática de compuestos orgánicos, 2da. edición, Edit. Limusa S.A. México 1979 ; Pp. 20-23
  26. R. Silverstein, G. Clayton Bassler, T.C. Morrill, Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos, 1<sup>ra</sup>. edición español, Edit. Diana, México 1980 ; Pp.
  27. R. Ramette, Equilibrio y análisis químico, 1<sup>ra</sup>. edic, español. Edit. Fondo Educativo Interamericano S.A. México 1983 ; Pp. 49-84
  28. G. Charlot, Analyse qualitative rapide des cations et des anions, 4eme. edition. Edit. Dunot Paris 1980 ; Pp. 13-94
  29. A. Vogel, Química Analítica Cuantitativa, Vol. II 2da. Edic. Kapelusz S.A. Buenos Aires 1969 ; Pp. 913-915
  30. Aldrich, Catalog Handbook of fine chemical, 1991 - 1992
  31. Perkin Elmer Corp. Lambda, 3 series UV/Visible Spectrophotometers, Specifications
  32. R.J. Angelici, Técnica y síntesis en Química Inorgánica, versión español de la 2da. Edic. Inglesa, Editorial Reverté S.A. España 1979 ; Pp. 125-131
  33. Drew, Principles of Industrial Water Treatment, Fourth Edition, Drew Chemical Corporation, New Jersey, 1981, Pp 15-25