

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO MONOGRAFICO DEL ACIDO
ETILENDIAMINO TETRAACETICO

RAMIRO ARTURO GARCIA FUENTES

INGENIERO QUIMICO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

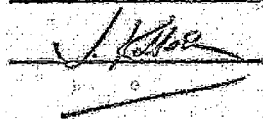
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PRESIDENTE JULIO TERAN ZAVALERA.
V O C A L JAIKE KELLER TORRES.
JURADO ASIGNADO SECRETARIO JULIO GARCIA STALL.
1er. SUPLENTE ANTONIO ROMES CHIVACERO.
2do. SUPLENTE FERNANDO ITURBE BERRIO.

LUGAR DONDE SE DESARROLLA EL TEMA: División de Estudios Superiores de la Facultad de Química, Biblioteca de la Facultad de Química, Biblioteca de Petroleros Mexicanos, Biblioteca del Instituto de Química.

NOMBRE: RAMIRO ARRIERO GARCIA FUENTES

ASESOR: ING. JAIKE KELLER TORRES



A MIS PADRES

CONTENIDO

INTRODUCCION

- I.- GENERALIDADES
- II.- APLICACIONES GENERALES
- III.- PREPARACION
- IV.- PROCESO DE CIANOMETILACION DE UN PASO (GEIGY)
- V.- MERCADO NACIONAL
- VI.- BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

Desde 1920 han tenido un amento considerable las aplicaciones y usos de agentes secuestrantes. Tales aplicaciones abarcan muchos campos como en el de la química analítica, nutrición de plantas y animales, química medicinal, separación de metales, purificación de productos naturales, detergentes, limpieza de metales, etc. etc.

Los quelatos metálicos y los agentes quelantes tienen usos en pequeña y grande escala, en laboratorios de investigación y en trabajos clínicos, también en procesos industriales y en agricultura.

El principal agente quelante es el ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) por su versatilidad de usos y aplicaciones (más de 30).

El estudio monográfico del EDTA está dirigido exclusivamente a informar sobre sus usos, aplicaciones y haciendo un enfoque especial sobre los procesos de manufactura que son posibles comercialmente.

La historia del EDTA se remonta a principios de 1930, acreditándose a Ferdinand Muntz de I.G. Farbenindustrie como el inventor del producto y con ser el primero en apreciar el valor de sus propiedades secuestrantes.

General Dye stuffs Corp., empezó a importar las sales de sodio del EDTA a los Estados Unidos en 1936 y, en 1940 empezó a hacerlo en este País. Fredrick Benworth, un pionero en la química del EDTA y en aquel entonces, un estudian

to de la Universidad de Clark, sintetizó EDTA independientemente a principios de 1931.

En México la sal diédica del EDTA se ha importado a partir de 1964 pero viendo la demanda de este producto, Geigy principió a hacerlo en 1968.

1.- GENERALIDADES

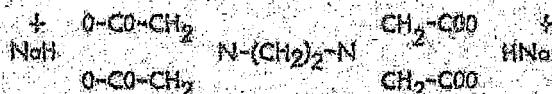
PROPIEDADES.

El ácido etilendiamino tetraacético es el componente activo de un número de productos comerciales en los cuales está usualmente presente como la sal disódica o tetrasódica. Estos productos son designados por nombres registrados, los cuales no dan información sobre la composición actual del componente. Entre los más importantes se encuentran el Calsol, Quelaton, Secuestranz, Trilon B, Versene, etc.

El ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) es un sólido blanco cristalino con peso molecular de 292.1. Es ligeramente soluble en agua e insoluble en los solventes orgánicos ordinarios. Neutralizado con los hidróxidos de metales alcalinos, forma una serie de sales solubles en agua que contiene de 1 a 4 cationes del metal alcalino. La sal disódica cristaliza en agua con 2 moléculas de hidratación y se puede utilizar como patrón analítico. El EDTA puede ser neutralizado con amoníaco, pero solo se ha aislado la sal diamónica de sus soluciones acuosas. Es un ácido tetrabásico y se encuentra representado por la fórmula H_4Y .

El equilibrio de ionización se caracteriza por los siguientes valores de las constantes de equilibrio expresado como valores de pK : (8) $pK_1 = 2.00$; $pK_2 = 2.67$; $pK_3 = 6.16$ y $pK_4 = 10.26$

Se ha investigado (4) y se ha encontrado que el espectro infra-rojo del EDTA y de sus sales di y tetraácidas, entre 650 y 3500 cm^{-1} no sportan la forma de ionización sugerida previamente (9). Para mostrar una consistencia con las características del espectro infra-rojo, se ha sugerido el siguiente modo de ionización: El primer y segundo protones se eliminan de extremos opuestos de la molécula, los cuales se aproximan a 2 ácidos diácidos. La sal disódica tiene la estructura:



El tercer protón es eliminado de la ligadura carboxil-carboxilato y pk_3 será mayor que pk_1 y pk_2 . El cuarto protón tenderá a emigrar el nitrógeno vecino de tal manera que pk_4 será mayor.

Considerando que la secuestación se define como la formación de complejos solubles de iones metálicos precipitados en soluciones acuosas y tomando en cuenta que el EDTA y sus sales se comportan de esta manera, se dica que este es un secuestrante, ya que por sí, es capaz de apoderarse de los iones metálicos haciendo que estos no exhiban sus reacciones normales en presencia de agentes de precipitación.

El término secuestación se ha ampliado con el objeto de incluir aquellos sistemas en los que se utiliza el agente secuestrante para cubrir o alterar la actividad biológica o química de un ion metálico en reacciones que no son de precipita-

ción.

La sequestración frecuentemente forma parte de un proceso general en el que conviene aumentar o inhibir una reacción influenciada por iones metálicos que se efectúa independientemente de la reacción de coordinación o para alterar la influencia de un ion metálico sobre la estabilidad de un producto o compuesto.

La sequestración pertenece al ramo de la química de coordinación y para entender como se fija un ion metálico a un agente sequestrante (formación de un quelato), es necesario considerar los principios de la formación de los complejos metálicos en una solución. El EDTA es uno de los agentes quelantes más comunes ya que coordina iones metálicos al través de átomos donadores oxígeno y nitrógeno.

PROPIEDADES DE COMPLEJOS DEL EDTA. Los complejos de los elementos di y trivalentes dan lugar a aniones complejos como MY^{2-} o MY^{3-} .

Estas sustancias pueden ser obtenidas en estado sólido en forma de sus sales de sodio o potasio y también en forma del ácido libre como por ejemplo en el H_2CoY . Los complejos de cobre, manganeso y cobalto son obtenidos comercialmente. Estos complejos en general son solubles en agua y su solubilidad es mayor que la del ácido libre.

El EDTA forma complejos incolores con cationes sin color. Con cationes coloreados, el color del complejo en general es obscuro. El complejo con níquel (II) es azul, y el de cobalto es fuertemente rosado. Los complejos trivalentes de cromo, cobalto y manganeso alcanzan una coloración de violeta o rojo rubí, y estos colores pueden ser usados para la determinación colorimétrica de estos metales.

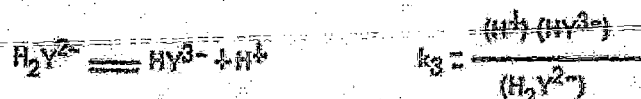
Se puede considerar como regla, la siguiente (10): los complejos con cationes divalentes son muy estables en soluciones básicas o ligeramente ácidas. Los complejos de metales trivalentes son estables en solución de pH 1-2, y los complejos con metales tetravalentes son capaces de existir en soluciones de pH menor a 1. Sin embargo hay excepciones a la regla.

La estabilidad de los complejos en general se caracteriza por la estabilidad de su constante de formación. Los valores de estas constantes son de gran utilidad porque explican el comportamiento de los complejos del EDTA.

ACCION DE LOS AGENTES SEQUESTRANTES. La unión de iones metálicos con ligandos orgánicos para formar quelatos estables, ha sido bien estudiada (5), así como el aspecto termodinámico (2).

Para la aplicación de un agente secuestrante es necesario conocer la estabilidad de sus quelatos metálicos y los factores que afectan su estabilidad.

Estabilidad de los quelatos metálicos. Teniendo el EDTA cuatro carboxilos, se le puede considerar como un ácido tetrabásico que se ioniza en cuatro etapas con cuatro constantes de ionización.





$$k_4 = \frac{(H^{+}) (Y^{4-})}{(HY^{3-})}$$

Se han medido estas constantes de ionización (3) a diferentes valores de la concentración iónica de la solución. A 20°C y una concentración iónica de 0.1, los valores expresados como pk son:

$$pk_1 = 1.99$$

$$pk_3 = 6.36$$

$$pk_2 = 2.67$$

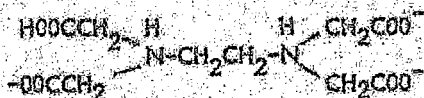
$$pk_4 = 10.28$$

en donde se tomaron en cuenta concentraciones en lugar de actividades.

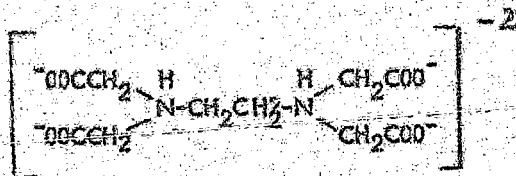
Valorando EDTA con un álcali, la curva de valoración obtenida (curva A de la figura 1) es una curva típica de ácido tetraprótico. Las 2 primeras constantes de disociación corresponde a un ácido fuerte y aparece un punto de inflexión después de la adición de dos equivalentes de álcali. Otro punto de inflexión ocurre después de la adición de un equivalente más de álcali (3 equivalentes) y como pk_4 corresponde a un ácido muy débil, no hay nuevos puntos de inflexión.

En presencia de un exceso de iones de calcio, se obtiene una curva (B de la figura 1) muy diferente al valor con álcali. Se observa que la presencia del calcio ha causado que los cuatro protones se disocian rápidamente, dando el efecto de un ácido tetrabásico fuerte. En esta se basa la acción secuestrante del EDTA y se explica por la acción formadora de complejos y de quelatos del EDTA con los iones de calcio.

El ácido etilendiamina tetracarbónico contiene (3) dos grupos polares y se supone que interactúan más fuertemente con sales neutras que con simples iones dipolares.



Una especie iónica la cual está bien definida en solución es el anión divalente,



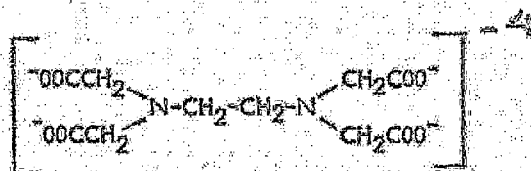
el cual tiene dos iones carboxilatos adicionados a dos iones dipolares. El anión monovalente probablemente también exista como un intermediario en solución,

El anión trivalente se ilustra con un puente de hidrógeno.



Aunque hay razones teóricas para dudar de la estabilidad de un puente de este tipo, es cierto que debe tener lugar una interacción adicional de alguna clase.

Posiblemente los iones carboxilato se encuentran también formando parte del puente de hidrógeno y el ion hidrógeno está formando un complejo de cierta dimensión de la misma manera como se encuentran los iones de metales más básicos. El anión tetranegativo es:



usualmente se usa como el ion de referencia para expresar la constante estabilidad del complejo metálico.

La estructura generalmente aceptada para el complejo de calcio, en el cual el ion calcio está hexacoordinado se muestra en la figura # 2

FIGURA # 2

El desplazamiento sucesivo de los dos protones ligados al nitrógeno y la formación de CaHY^- , CaY^{2-} y Ca_2Y puede efectuarse con arreglo a las ecuaciones:



La forma de la curva B de la figura 1 con una sola inflexión en cuatro equivalentes de álcali, muestra que el tercer o cuarto protón se valoran juntos, y esto indica que el CaHY^- intermedio tiene una existencia transitoria cuando se añade el álcali continuamente.

Se ha establecido (1) el tratamiento teórico del desplazamiento de los protones debido a la formación de complejos metálicos.

En el caso de los complejos CaHY^- y CaY^{2-} las constantes de estabilidad, K_1 y K_2 son:

$$K_1 = \frac{[\text{CaHY}^-] \gamma_{\text{CaHY}}}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HY}^{3-}] \gamma_{\text{Ca}} \gamma_{\text{HY}}}$$

$$K_2 = \frac{[\text{CaY}^{2-}] \gamma_{\text{CaY}}}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{Y}^{4-}] \gamma_{\text{Ca}} \gamma_{\text{Y}}}$$

γ Es el coeficiente de actividad.

Factores que influyen en la formación de quelatos. - La fuerza de enlace entre el ion metálico y el ligando ha sido objeto de investigaciones extensas. Las propiedades de los metales tales como su número atómico, potencial de ionización, radio iónico y orbital "d", han sido utilizadas para explicar la estabilización en la formación de quelatos metálicos. Se ha determinado experimentalmente que el orden de estabilidad de quelatos de diversos metales es aproximadamente igual para un gran número de agentes de formación de complejos y quelatos.

El orden de estabilidad de los quelatos formados por el EDTA y la serie alcalino-terrosa es:



El magnesio ocupa una posición hasta cierto punto variable, puesto que con algunos agentes de formación de quelatos forma complejos más estables que los de calcio.

La estabilidad de algunos de los iones metálicos divalentes de transición con los agentes de formación de quelatos sigue el orden que se indica (6):



El orden de estabilidad tiene gran influencia sobre el uso de los agentes de secuestración en los sistemas en que hay dos o más iones metálicos.

El equilibrio que gobierna la actividad de dos o más iones metálicos para el ligando es complejo. Las constantes de estabilidad de los quelatos,

las concentraciones de los iones metálicos y del ligando, la naturaleza y la concentración de electrolitos que no compiten y que están en la solución, el pH, la solubilidad de los hidróxidos metálicos y otras variables afectan la distribución de los iones metálicos que hayan entrado a formar parte de los quelatos y de los que permanezcan libres. Hay muchas aplicaciones en que el EDTA es reactivo no específico. Controlando las condiciones experimentales, es posible restringir la acción de los agentes secuestrantes a un número limitado de iones metálicos y en algunos casos a un solo ion.

Se ha demostrado (7) que la estabilidad de los quelatos del EDTA es afectada notablemente por la presencia de otros iones metálicos divalentes. Así, la sal disódica del quelato de cobre y EDTA es estable en solución alcalina, pero la adición de iones de calcio, de zinc produce un precipitado de hidróxido de cobre.

La disminución en la estabilidad de los quelatos en presencia de sales de metales divalentes puede atribuirse al efecto de estos electrolitos sobre la concentración iónica de la solución o a formación de complejos dimetálicos mixtos con el EDTA, o a las dos causas.

La reacción de un ion metálico divalente con un ácido aminopolicarboxílico se caracteriza por el desplazamiento de iones hidrógeno del ligando. La formación de quelatos es un proceso competidor entre un ion metálico y un protón para apoderarse del anión del ligando y la afinidad del ligando hacia el ion metálico o hacia el ion hidrógeno es función de su fuerza básica siempre --

que no haya interferencia estérica que impida la formación del complejo.

Una constante de estabilidad es función de la fuerza de unión entre el metal y el ligando y de la fuerza ácida del ligando unido al protón. De ahí que la cantidad de iones metálicos combinados con el secuestrante, a cualquier pH, es función de la constante de estabilidad del quelato y de la concentración del ion hidrógeno.

La capacidad de los agentes secuestrantes para impedir la formación de un precipitado puede deducirse del producto de solubilidad del compuesto poco soluble y de la constante de estabilidad del quelato metálico solubilizado.

Una ecuación que sirve para determinar la cantidad de sal divalente poco soluble que puede solubilizarse (que deje de precipitarse) con n moles de EDTA a cualquier pH entre 4 y 10 es:

$$\frac{b^2}{1-b} = \frac{K_2 \times K_{sp} \times k_4}{([H^+]^3/k_4k_3) + [H^+] \times k_4}$$

donde b es la fracción molar de EDTA combinada con el ion metálico; K_{sp} , el producto de solubilidad de la sal poco soluble; K_2 , la constante de estabilidad del quelato formado por el metal y el EDTA; k_3 y k_4 las constantes tercera y cuarta de disociación del EDTA. Resolviendo la ecuación en términos de b a cualquier concentración total del EDTA presente en la solución, se puede calcular la concentración del ion metálico solubilizado por el secuestrante.

La formación de quelatos de los ácidos aminopolicarboxílicos en-

traba la acción de iones polivalentes de cargas opuestas. Por consiguiente, la fuerza iónica de la solución afecta directamente a la estabilidad de los quelatos. Los electrolitos polivalentes reducen aún más la estabilidad de un quelato.

La formación de complejos mixtos de los quelatos de EDTA con los iones metálicos trivalentes ha sido investigada (9).

Los quelatos de EDTA con cobalto (III) y hierro (III) son capaces de coordinar iones cianuro, nitrilo, tiocianato o hidroxilo para formar una serie de compuestos bien caracterizados como el $\text{CoY}(\text{NO}_2)$, $\text{FeY}(\text{CN})$ y $\text{FeY}(\text{NO}_2)$.

El efecto del solvente es importante ya que una disminución en la constante dieléctrica de este eleva la estabilidad de los quelatos. La estabilidad mayor de los quelatos en soluciones acuosas de disolventes orgánicos miscibles con agua se debe a la reducción de la constante dieléctrica del solvente mixto y a la naturaleza electrostática del proceso de quelación.

ANÁLISIS. - El EDTA y los compuestos afines que tienen una constante de estabilidad para el calcio de la misma magnitud que el EDTA se pueden valorar por el método de Schwarzenbach modificado.

Una solución de una cantidad conocida de cloruro de calcio, regulada a pH 10, que contenga Éricromo Negro T como indicador azul e indicios del quelato de EDTA y magnesio, se valora con la solución desconocida de EDTA. El cambio de color rojo vinoso a azul señala el fin de la titulación. El cambio de color se debe a la conversión del complejo de magnesio del indicador a su forma sencilla azul por descomposición del complejo.

El EDTA se puede determinar por un método de punto final de turbiedad utilizando oxalato de sodio como indicador. La solución que contiene EDTA en pH 10-12 se valora con una solución titulada de calcio en presencia de oxalato de sodio. La aparición de una ligera turbiedad ocasionada por la formación de oxalato de calcio indica que se ha alcanzado el punto final.

El EDTA se puede determinar en concentraciones muy bajas, por ejemplo del orden de 2 ppm en productos alimenticios, jabones y materias de origen biológico, empleando un método colorimétrico (4A).

Para muestras comerciales, existe un método polarográfico el cual se basa en la determinación de un complejo de cobre el cual ha dado muy buenos resultados para determinar el EDTA (3A).

II. - APLICACIONES GENERALES

El EDTA se emplea como agente secuestrante por ser capaz de reducir o controlar las actividades de iones metálicos en soluciones acuosas, y ha sido aplicado extensamente a muchos procesos en los cuales intervienen iones metálicos y en muchos productos en los cuales puede haber trazas de iones metálicos como impurezas. En general, es posible clasificar las aplicaciones de los agentes quelantes en tres grupos:

1.- Usos en los cuales la función de un agente secuestrante es reducir la actividad del ion metálico a un nivel suficientemente bajo para que el ion sea considerado esencialmente inactivo.

2.- Usos en los cuales un agente secuestrante actúa como un regulador de metales, de tal manera que provea al ion metálico y a una baja pero adecuada actividad para alguna función esencial.

3.- Parafines preparativas, donde el reactivo forma un quelato metálico al cual tiene propiedades especiales de sí mismo, no característica del ion metálico.

La primera aplicación es con mucho la más común, e incluye la actividad que resta a impurezas de un ion metálico en productos, la eliminación

de iones metálicos que forman precipitados indeseables y la reducción de la toxicidad de iones metálicos venenosos.

La segunda clase de aplicación, en la cual el ion metálico es regulado por el agente secuestrante, incluye usos en los cuales haya trazas de metales por ejemplo en casos de nutrición, en procesos de electroplatinado, aplicaciones analíticas, etc. etc.. En estos casos, se desea al ion metálico para un fin esencial a algún nivel de concentración. El agente secuestrante generalmente sirve para regularlo y así prevenir que la reacción se dirija en un solo sentido como en el caso de precipitación o hidrólisis, lo cual puede hacer al metal inadaptable.

La tercera aplicación del quelato metálico no es usualmente una función secuestrante sino que en lugar de eso contiene propiedades del quelato metálico como tal.

El complejo metálico puede ser soluble o insoluble, dependiendo del uso específico deseado. Tales complejos pueden actuar como catalizadores en ciertas reacciones (como en la polimerización de hidrocarburos, carbonización de alquinos etc.). Las aplicaciones pueden depender también de una propiedad del quelato metálico como un producto comercial o como un aditivo para un producto comercial.

La tabla 1, muestra la aplicación del EDTA en la cual el ion metálico es eliminado o grandemente reducido en su actividad.

TABLA I

Producto o Proceso	Iones Metálicos Asociados	Efecto Producido
Limpieza de metales	Fe, Cu, Iones metálicos del agua dura	Eliminación de Escama
Separación de metales	Iones de tierras raras	Elución en columnas de intercambio de iones
Curtido de pieles	Ca, Cr, Fe	Limpieza y eliminación de manchas
Procesos Textiles	Varios iones metálicos	Agente nivelante (Eliminación de impurezas metálicas en el tñido)
Preparaciones medicinales	Ca	Anticoagulante de la sangre
Estabilización de sustancias aceites vegetales	Metales pesados y de transición	Previene la oxidación del metal catalizado
Tinto de metales	Fe, Cu, Ni	Previene la distorsión del color por impurezas de metales
Papel y Celulosa	Metales de transición	Reduce la oxidación catalizada por metales
Jabones	Metales de transición	Previene la rancidez de oxidación
Hule	Cu, Co, Mn, Fe, W.	Reduce la oxidación catalizada por metales
Esteros de Celulosa	Metales de transición	Retarda la oxidación
PVC	Metales pesados y de transición	Estabilización del color

Producto o Proceso	Iones Metálicos Afectados	Efecto Producido
Hidrazina	Cu, V, y otros metales de transición	Previene la oxidación de metales catalizados
Germicidas y Herbicidas	Cu, Mg, Fe.	Previene la precipitación del agente activo por metales
Procesado de alimentos	Trazas de metales de Transición	Protege el estabilizador contra la oxidación
Cerveza	Cu, y otros metales de transición	Mejora la claridad
Bebidas Carbonatadas	Varios Iones metálicos	Mejora la retención de sabores
Leche	Cu	Previene la oxidación catalítica del Cu
Adornos y Aderezos	Varios Iones metálicos	Mejora la retención del color y retarda la rancidez
Pescados y Mariscos	Varios Iones metálicos	Previene la decoloración del pescado fresco o enlatado
Frutas y Vegetales	Trazas de Iones metálicos	Previene la decoloración de la superficie, mejora la retención de sabores, estabiliza el ácido ascórbico.
Productos Metálicos	Varios trazas de Iones metálicos	Estabiliza el color y sabor de la carne congelada.

La tabla 2 muestra las aplicaciones del EDTA en el cual las veji-

vidades del ion metálicos son controladas o mantenidas a un nivel deseado.

TABLA 2

Producto o Proceso	Iones Metálicos Atacados	Efecto Producido
Separación de metales	Iones de tierras raras	Elución en columnas de intercambio de iones
Emulsión, Polimerización	Fe (II), Fe (III) en un sistema	Mantiene el ciclo Redox en recipientes de hule sintéticos
Alimentos de Animales: Aves de Corral	Zn, Mn	Estimula el Crecimiento
Porcinos	Zn	Incrementa la absorción de cinc

ABLANDAMIENTO DE AGUA Y DETERGENCIA. - El uso princi-

pal de los agentes de secuestración y entre ellos el EDTA es la detergenia. El efecto perjudicial del agua dura es un problema económico muy importante. A pesar de la posición que tienen los fosfatos inorgánicos en las preparaciones de jabón, el EDTA se usa mucho en productos sanitarios y para lavandería. El EDTA es estable en soluciones alcalinas, en contraste marcado con los polisfosfatos que se hidrolizan en presencia de álcalis (reacción que es catalizada por los iones de calcio y magnesio); por ello se usa principalmente el EDTA en jabones líquidos. Los Champús líquidos que son capaces de extraer calcio de las paredes de sus envases, contienen por lo común, sales solubles de EDTA para que se conserven claros. Se recomienda una cantidad mayor de EDTA en los casos -

en que el champú va a ser utilizado donde el agua es dura. Las preparaciones de ácido hidroxycarboxílicos que contienen EDTA se recomiendan para el lavado de botellas en soluciones alcalinas (17). Las sales solubles de EDTA en combinación con un agente que moja elimina depósitos insolubles de jabones de calcio y de magnesio. La incorporación de sales de EDTA al jabón produce efecto beneficioso en la estabilización de la espuma, efecto superior a lo que podría esperarse de sus propiedades de formación de calcio y de magnesio. Se cree que el EDTA actúa como antioxidante en los jabones.

Aunque los detergentes sintéticos no son afectados adversamente por el agua dura, sí disminuye la estabilidad de su espuma. Añadiendo pequeñas cantidades de EDTA a los detergentes sintéticos se vence la acción antiespumante del agua dura. (19, 3)

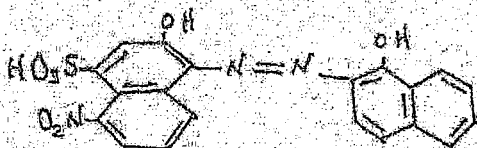
USOS ANALITICOS. - El EDTA ha encontrado gran número de aplicaciones importantes en química analítica porque al punto final del proceso de quelación se caracteriza por un cambio brusco en la concentración de las iones metálicos que puede ser medida fácilmente por medio de técnicas instrumentales y visuales establecidas (5).

Los métodos analíticos que utilizan EDTA son:

1.- Método gravimétricos.- Estos métodos se basan en la formación de quelatos estables con algunos metales, mientras que otros son precipitados por la 8-hidroxiquinolina (oxina) o el amoníaco. En presencia del EDTA, a pH 5, se puede separar el Tungsteno en forma de complejo de oxina de mezclas

que contengan hierro, cobre y aluminio (9). Por adición de amoníaco se precipitan el cobre y el hierro como oxinatos.

2.- Métodos de indicador.- La valoración de Schwarzenbach (11) para la dureza del agua es la aplicación más conocida del EDTA. El colorante Negro de Ericromo T forma un complejo rojo con el magnesio y con el calcio y se usa como indicador en la valoración con EDTA. En el punto final cambia de rojo a azul. El método también ha sido aplicado a la determinación de Sr, Zn, Pb y Hg.



ERICROMO NEGRO T

La Murexida (purpurato de amonio) forma con el calcio un complejo de color rojo (11) y sirve como indicador en la determinación de este elemento con EDTA en presencia de Magnesio. El método del indicador se emplea en el análisis de productos farmacéuticos (13) suero sanguíneo, baños galvánicos y polifosfatos.

3.- Titraciones Potenciométricas.- Se ha demostrado que el Fe²⁺ (III) en presencia de indicios de Fe (II) puede valorarse potenciométricamente en el electrodo de platino usando EDTA (10). El Cr (III) se valora de modo análogo en presencia de Cr (II).

4.- Métodos Alcalimétricos (12).- Estos métodos para la determinación de iones metálicos que pueden formar quelatos con el EDTA se basan en el desalojamiento por quelación de un protón o de varios protones de una sal ácida o trisódica.

El Ácido liberado por esta reacción se valora con el álcali hasta el pH de la solución de EDTA utilizada en la valoración. Una brusca elevación del pH de la solución da el punto final.

5.- Aplicaciones polarográficas (7).- El uso más importante del EDTA en los análisis polarográficos consiste en el desplazamiento de los potenciales de onda media de varios iones metálicos de manera que no interfieran en el análisis de los iones metálicos que formen quelatos con menos intensidad. Al analizar una mezcla de iones metálicos la adición de EDTA suprime la interferencia del Sn (II), Co, Ni, Pb, Zn, Cd, metales alcalinoterráos, Mn y Al.

Por ello es posible analizar hierro, cobre, bismuto, tantalio, titanio, antimonio, cromo y vanadio en presencia de grandes cantidades de iones metálicos que no emiten ondas cuando están quelatados por el EDTA.

SEPARACION DE METALES.- La separación en gran escala de metales se puede llevar a cabo por cualquiera de las dos técnicas recientes:

1.- Intercambio de iones.- (2) Por medio de una columna de intercambio de iones y un agente secuestrante, se ha logrado separar muchos iones metálicos cuyas propiedades químicas son similares. Este método ha tenido buen éxito, especialmente en la separación de tierras raras. En este método intervie

nen la adsorción de iones metálicos en la parte superior de la columna de intercambio de aniones, seguida por la fuga con una solución de un agente secuestrante, como el EDTA. La facilidad de separación de los iones metálicos es directamente proporcional a la relación entre las constantes de estabilidad de modo que la elección del agente de secuestro y el pH del eluyente dependen del metal que se va a separar. Puesto que el procedimiento con que se va a alcanzar el equilibrio a medida que el eluyente desciende por la columna, es importante que el quelato metálico sea capaz de formarse y disociarse rápidamente. El calcio y el magnesio forman con el EDTA complejos casi inmediatamente; pero el Cr(III) , el Co(III) y el Pt forman complejos muy lentamente.

2.- Extracción de Solventes.- Agentes secuestrantes los cuales forman quelatos solubles en solventes orgánicos, tales como benceno, cloroformo y disulfuro de carbono han sido usados para la separación de iones metálicos de semejantes propiedades químicas. El método depende de la formación de un quelato no-ionizado, al cual es relativamente insoluble en agua pero soluble en agua-solventes orgánicos inmiscibles. La principal clase de compuestos, los cuales han sido usados en extracción de solventes son las β -dicetonas. La fase acuosa conteniendo el ion metálico es extraído con el solvente orgánico conteniendo el agente secuestrante.

TRATAMIENTO DE METALES. - La limpieza de las superficies metálicas es de importancia primordial en los procedimientos de tratamiento de metales.

La adición de una pequeña cantidad de EDTA a baños de polisulfatos y de meta-

silicatos mejora su propiedad limpiadora. Se ha patentado (16) un procedimiento para la eliminación del óxido mediante el uso de EDTA o hidrosulfito.

En las operaciones de enmaltado se ha recomendado el uso del EDTA en casos en que vestigios de otros metales puedan afectar el depósito máltico. La adición de cantidades pequeñas del agente de secuestración puede reducir los efectos laterales nocivos en la operación. Se han efectuado muchas investigaciones con respecto al uso del EDTA en las operaciones de galvanoplastia sobre metales y aleaciones.

Se investigó la aplicación de varios agentes de secuestración en soluciones para grabar aluminio (8). Sin usar un agente de secuestración, se forma un precipitado de hidróxido de aluminio en escamas que interfiere en la operación. La adición de un secuestrante impide la formación de esa escoria y elimina la que se haya formado.

DESCONTAMINACIÓN DE SUPERFICIES RADIOACTIVAS. - La descontaminación de superficies radioactivas resultantes de una explosión atómica ya ha sido investigada. Se estudiaron varios agentes de secuestración y entre ellos el EDTA (14).

Se estudiaron varios agentes secuestrantes como se dijo, y el método más económico de descontaminación resultó ser una mezcla de "hexametafosfato" de sodio (2 partes) y jabón o un detergente sintético (2 parte) en solución acuosa al 1%.

USOS AGRICOLAS. - La corrección eficaz de las deficiencias de

hierro en los huertos de cítricos en la Florida central por medio de tratamientos con la sal trisódica del EDTA o el quelato de hierro y EDTA, es un ejemplo de como se ha hecho el tratamiento (15).

Las tierras que han respondido más favorablemente a tal tratamiento son las tierras ácidas. Las plantaciones de cítricos deficientes de hierro en las tierras calcáreas alcalinas de California y de la costa oriental de Florida, no han respondido favorablemente al tratamiento con hierro y EDTA. Esto se ha atribuido a la eliminación de hierro de los quelatos por los componentes alcalinos de las suelos. Entre otras plantas cultivadas que han sido tratadas con buen éxito para aliviar sus deficiencias de hierro, se encuentran el maíz, los chicharos, lechugas, aguacates y plantas forrajeras.

Los quelatos de zinc, cobalto y manganeso han sido empleados para tratar deficiencias de esos metales, pero su valor aún no ha sido demostrado.

Los productos químicos que se emplean en aspersión para fines agrícolas y que son afectados por el agua dura han sido aplicados con buenos resultados utilizando soluciones acuosas de sales de EDTA. La presencia de 2 a 5% de una sal soluble de EDTA en una preparación al 40% de ácido 2, 4-diclorofenoxiacético (2, 4-D) impide la formación en agua dura de la sal cálcica de este ácido (18).

PRODUCTOS ALIMENTICIOS. - El uso del EDTA en productos alimenticios está indicado cuando vestigios de cobre u otros metales catalizan pre-

casos de degradación. Las sales solubles del EDTA han sido utilizados a concentraciones próximas a las doscientas partes por millón para impedir la alteración del color en los pescados y vegetales enlatados.

Los vinos tratados con el secuestrante a dicha concentración permanecen claros en la bodega, al paso que muestras no tratadas se enturbian o precipitan con el tiempo. El EDTA actuando como inactivador de los metales, evita la oxidación de los aceites vegetales y de las emulsiones de aceites.

USOS FARMACEUTICOS Y FISIOLÓGICOS. - El EDTA se usa como anticoagulante para la sangre humana y para sangre animal. La aplicación del agente de secuestación en los estudios de la sangre se ha convertido en práctica común. En los productos farmacéuticos expuestos a degradación catalítica por pequeñas cantidades de iones metálicos, el EDTA ejerce una influencia de estabilizador.

El secuestrante impide la coloración de lociones y pomadas que contengan agentes terapéuticos sensibles a los metales. Las pomadas que contienen sales de EDTA solubles en agua son eficaces para tratar alergias de la piel ocasionadas por sales de níquel y de cobre. Mediante lavados de las vías urinarias con soluciones diluidas de EDTA, se ha logrado disolver cálculos en los riñones. El quelato de calcio y de EDTA en forma de sal disódica, ha sido empleado con resultados prometedores en casos de envenenamiento con plomo (1). Se ha referido que el quelato de calcio protege a los animales de experimentación contra envenenamiento metálicos intensos. También se usa el quelato de

EDTA para la eliminación rápida de metales radioactivos presentes en el cuerpo. Los metales pesados forman con el EDTA quelatos más estables que el complejo calcio-EDTA, lo que ocasiona que desplacen al calcio y así se excreta el quelato metálico radioactivo en la orina.

Las pruebas de ingestión de EDTA hechas con ratas indican que el agente de quelación es poco tóxico. Los estudios de balance de materias realizados con el EDTA han demostrado que no se metaboliza y que es expulsado cuantitativamente en la orina en forma de complejo cálcico. La inyección intravenosa de 30 a 35 miligramos por kilo de peso de las ratas es de resultados mortales. La muerte se atribuye a la disminución de la concentración del ion calcio en los líquidos orgánicos a niveles inferiores. El quelato de calcio y EDTA se puede administrar por vía intravenosa sin consecuencias serias y por ello se le utiliza de este modo en casos de envenenamiento metálico intenso.

CAUCHO Y POLIMEROS. - Los quelatos de Fe (II) del EDTA -- han sido utilizados como indicadores de la copolimerización del butadieno y del estireno (6).

La incorporación del EDTA y de sus sales al caucho crudo y al látex evita el deterioro por indicios de manganeso, cobre y fierro. Lavando los polímeros precipitados con soluciones de sales de EDTA se mejoran las propiedades de maduración y estabilidad de los polímeros.

TEXTILES. - La industria textil utiliza grandes cantidades de agua de secuestración. En muchas operaciones de tinte, los iones de metales pe-

estas producen sobre un artículo determinado efectos indeseables. Puesto que muchos colorantes son agentes de quelación poderosas, se ligan los iones metálicos al colorante produciendo colores apagados, cambio de tona, y en algunos casos, rápido desvanecimiento del color. En el tinte en paquetes, las impurezas de iones metálicos aumentan el tamaño de los granos del colorante y disminuyen la impregnación de la fibra. Las sales solubilizantes de EDTA mejoran las propiedades de varios colorantes al cromo, niftales, colorantes de acetato de celulosa y colorantes directos.

Se usa en lavado y otras operaciones detergentes.

III.- PREPARACION

Los primeros trabajos sobre la preparación del ácido etilen diamino tetraacético se basaron en los productos de reacción de sales de amonio con el ácido cloroacético. El proceso fue patentado (1) y aunque se encontró que era relativamente simple, el producto no era satisfactorio ya que la solución de sal tetrasódica obtenida contenía cloruro de sodio como subproducto. El proceso, aunque se usa en Europa, nunca ha sido utilizado en Estados Unidos.

Un segundo proceso (2, 3) desarrollado por I.G. Farbenindustrie fue la cianometilación de dos pasos. Etilendiamina, formaldehído y cianuro de sodio son puestos a reaccionar en solución dando un producto insoluble en agua que es el etilendiaminotetraacetatnitrilo. Este puede ser aislado rápidamente dando un excelente producto y de alta pureza, el cual puede ser convertida a EDTA por hidrólisis ácida o de preferencia alcalina. El producto de la hidrólisis es prácticamente cuantitativo. El amoniaco que se forma en la reacción es arrastrado y la solución resultante es de alta calidad conteniendo solamente cantidades insignificantes de impurezas orgánicas e inorgánicas.

Barnsworth, desarrolló un proceso de cianometilación de un paso al cual patentó (6) hacia 1941. Sin pasar por la obtención del etilen diamino tetraaceto nitrilo, el proceso da como producto una solución de sal tetrasódica de EDTA directamente. Comparada con la reacción de dos pasos, el proceso resul

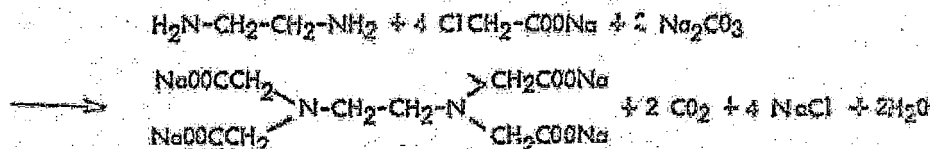
ta mucho más bajo en costo de operación y de inversión. Esta hace que sea una reacción importante hasta la fecha. Una desventaja sin embargo, es que se necesita un exceso de cianuro y de formaldehído y la purificación del producto es bastante problemática.

Hay otras dos síntesis para obtener el EDTA y aunque son comercialmente posibles, nunca han sido usadas en forma industrial. Un proceso se basa en la oxidación catalítica de la tetra hidroxietil etilendiamina (4). La otra síntesis es una reacción que tiene lugar entre el dicloroetileno y la sal sódica del ácido iminodiacético (5).

El proceso más reciente y que se investigó por medio de Geigy en 1958 se basa en la obtención de EDTA por una cianometilación con ácido cianhídrico líquido (7).

1.- PROCESO DEL ACIDO MONOCLOROACETICO (1).

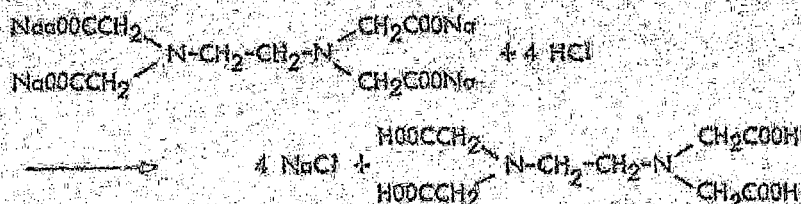
En este proceso, la producción de EDTA se ve regida por la cantidad de Etilendiamina y afectado por el Monocloroacetato de Sodio por la tendencia a formar el Cloruro de sodio. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



El Carbonato de Sodio se adiciona al reactor que contenga una so-

lución de Etilendiamina y Monocloroacetato de sodio, pues se debe mantener la reacción ligeramente alcalina para evitar la formación de ácido clorhídrico.

El ácido Etilendiamino tetracético se logra obtener con ácido clorhídrico y de acuerdo con la siguiente reacción reprecipita del agua:



Según la patente que describe este proceso se tiene:

60 partes en peso de Etilendiamina en una solución acuosa al 10% se mezcla con 466 partes de la sal de sodio del ácido Monocloroacético y 212 partes de carbonato de sodio. La mezcla se calienta a 90-95°C por un período de 8 a 10 horas.

Después de lo anterior se agregan 470 partes de ácido clorhídrico de 20°Bé. Al enfriarse se obtiene el EDTA que precipita y por ser ligeramente soluble en agua puede ser reprecipitado.

Una variación de este proceso es la forma de mantener alcalina la solución reaccionante de etilendiamina y monocloroacetato de sodio. Si se emplea una solución de hidróxido de sodio en lugar de carbonato de sodio se puede lograr también buenos resultados.

En este proceso, se presenta la reacción de competencia en la cual se forma el hidróxidoacetato de sodio por lo cual es necesario agregar un

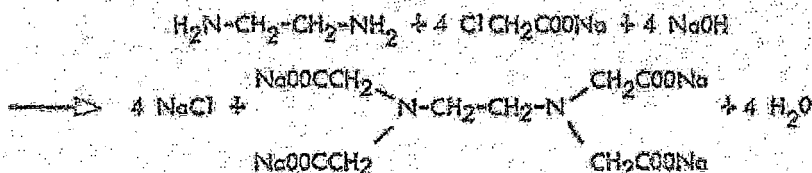
exceso de monocloraacetato de sodio.

La reacción que cumple con la de formación de la sal tetrasódica del EDTA es:



La solución de sosa, debe ser adicionada al reactor para mantener la reacción ligeramente alcalina por lo que será necesario agregarla poco a poco y así evitar la formación del ácido clorhídrico.

La reacción de obtención de la sal tetrasódica del EDTA con una solución de etilendiamina y la sal de sodio del ácido monocloraacético adicionando hidróxido de sodio es:



2.- CIANOMETILACION DE DOS PASOS (2, 3).

Se ha encontrado que ácidos amino policarboxílicos pueden ser obtenidos a partir del Nitrilo correspondiente al cual a su vez puede ser obtenido de una manera simple y ventajosa por la acción sobre sustancias conteniendo sales de amonio de compuestos los cuales tengan por lo menos un átomo de hidrógeno directamente unido al nitrógeno, por ejemplo amoníaco o mono o poliaminas ya sea primarias o secundarias con grupos carbonílicos como aldehídos o cetonas y también con ácido clorhídrico el cual es producido en el recipiente de

reacción.

La producción de ácido cianhídrico en el seno de la reacción se efectúa de una manera ventajosa usando sobre el amoníaco o la solución de una amina un exceso de ácido, y permitiendo que una solución de cianuro fluya en la mezcla dicha con aldehídos o cetonas.

El ácido cianhídrico formado en su mayor parte reacciona en forma inmediata.

La solución de la amina y los aldehídos o cetonas también pueden ser puestos en el reactor sin exceso de ácido o solamente con ligero exceso, permitiendo sin embargo que fluya la solución de cianuro y ácido al mismo tiempo. Es necesario y ventajoso que se trabaje con perfecto mezclado, el cual se logra con agitación.

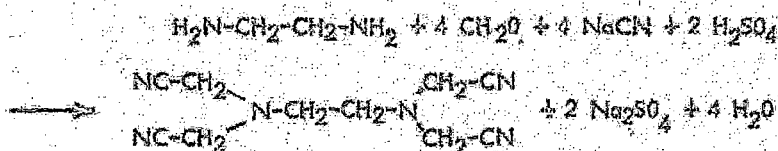
Para el caso particular de la formación del etilendiamina tetraacetato nítrico se usa como sal o sustancia que contiene un hidrógeno unido directamente al nitrógeno, la etilendiamina y como el aldehído o cetona el cual también entra en la reacción se usa el formaldehído.

El ácido cianhídrico puede ser producido en el reactor por la acción de un cianuro como se había dicho y para el caso particular de obtención de EDTA se emplea cianuro de sodio, de calcio o potasio y ácido sulfúrico.

Aunque es necesario trabajar en un medio ácido la reacción tiene lugar en forma lenta pero con buenos productos y se evita la peligrosidad del trabajo directo con ácido cianhídrico que es grandemente reducido.

La patente que muestra la obtención del etilendiamino tetraacetato nitrilo está referida de la siguiente forma:

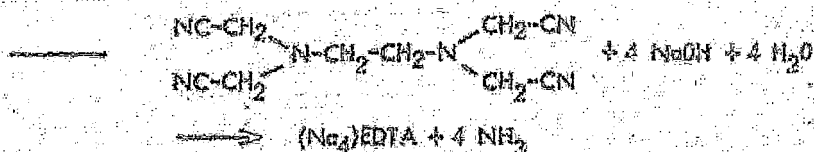
80 partes de etilendiamino del 75% son mezcladas con 400 partes de formaldehído al 30% y 700 partes de ácido sulfúrico al 50%. Mientras se agita y se enfría, se pasa una corriente que contenga 600 partes de cianuro de sodio al 34% y la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción es de -40°C la cual se mantiene durante 24 horas. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



El etilendiamino tetraacetatnitrilo formado puede ser directamente separado por filtración para llevarse a cabo la reacción de formación del EDTA.

Al efectuarse la reacción con cianuro de calcio o potasio, se agregan cantidades equivalentes en lugar de cianuro de sodio. Para la formación del ácido etilendiamina tetraacético es necesario obtener su sal tetrasódica la cual se logra saponificando el nitrilo por hidrólisis alcalina con hidróxido de sodio por ejemplo, el cual se agrega al etilendiamino tetraacetatnitrilo en forma estequiométrica.

La reacción que tiene lugar para la formación de la sal tetrasódica del EDTA a partir del etilendiamino tetraacetatnitrilo es la siguiente:



La hidrólisis puede ser ácida, pero de preferencia se hace alcalina. La obtención del EDTA se logra por adición de un ácido mineral a la sal-tetrasódica y el cual se separa por la insolubilidad que presenta frente al agua.

3.- OXIDACIÓN CATALÍTICA DE LA TETRAHIDROXIETILENEDIAMINA (4).

La conversión de alcoholes a las sales del metal alcalino del correspondiente ácido carboxílico calentando los alcoholes con metales alcalinos o con hidróxidos de metales alcalinos ha sido desarrollada.

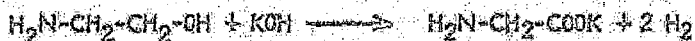
Muchas variaciones y adaptaciones especiales de la reacción han sido investigadas pero antiguamente el método no era aplicable a aquellos alcoholes que contienen grupos funcionales los cuales son fácilmente atacados por bases fuertes o los cuales son fácilmente oxidados. Los aminoalcoholes son de este tipo, ya que se sabe que los grupos amina en general son por sí mismos fuertemente reactivos y susceptibles de atacar a álcalis y a la vez de oxidarse.

Estas tendencias conocidas de compuestos amínicos aparentemente los excluyen de ser tratados en la forma descrita antiguamente.

Hay un proceso nuevo basado en la inesperada manifestación de que los amino alcoholes pueden ser sujetos a oxidación alcalina con la formación resultante del correspondiente ácido aminocarboxílico y que este puede ser

efectuado bajo muchas condiciones sin ataques serios al grupo amino.

El proceso se basa en la liberación de hidrógeno de acuerdo a la reacción en la cual la formación de una sal de potasio del ácido aminocarboxílico tiene lugar.



El método puede ser aplicado de monamino alcoholes o poliamino alcoholes y poliamino alcoholes por amino, poliamino, ácido aminocarboxílicos y -- sustancias similares. Así la oxidación de alcohol amino etílico da como resultado la formación de sales de otros ácidos aminocarboxílicos, y los amino alcoholes oxidados pueden contener grupos alquil, aril o ambos. Los hidróxidos de sodio y potasio son los álcalis más convenientemente usados para este método. El ácido aminocarboxílico libre puede ser formado de las sales de metales alcalinos inicialmente obtenidos por las reacciones de éstos con varios ácidos.

A este respecto, en este método no se da un procedimiento especial que difiera de los anteriores previamente conocidos para la conversión de las sales de ácidos carboxílicos a los ácidos libres por adición de ácidos minerales.

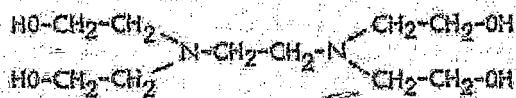
La oxidación de estos amino alcoholes por calentamiento en presencia de álcalis caústicos requiere de la observación de varias precauciones las cuales son innecesarias en el caso de simples alcoholes. La más importante de estas incluye para el caso de amino alcoholes conteniendo un átomo de nitrógeno unido a solamente uno o dos átomos de carbono la fuga de agua durante la

reacción, y, en general, la fuga de altas temperaturas.

La obtención del EDTA según la patente (4) es:

Una mezcla de 118 partes (0.5 mol.) de tetraacetato etilendiamini-

na



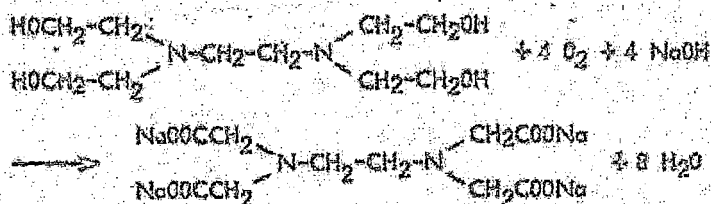
y 198 partes de hidróxido de potasio de 85% (3 moles) se ponen en un reactor de acero conectado a un medidor, al cual mide el gas effuyente. El reactor es mantenido a una temperatura dentro de un rango de 230-260°C. temperatura a la cual el gas es arrojado. La ejecución de la reacción es seguida por titulación periódica de muestras para determinar el poder de secuestro del ion calcio del producto en comparación de la sal de sodio del EDTA de pureza conocida.

Después de 14 horas de reacción, se comprueba que el gas codido esencialmente es hidrógeno. Cuando esto sucede se tiene que la mezcla de la reacción contiene 13% en peso de la sal tetrapotásica del EDTA. Después de 17 horas de reacción el contenido de etilendiamino tetraacetato de potasio es de 18% en peso. A partir de este punto, si se continúa la reacción el contenido de sal disminuye en el producto.

La solución acuosa de la sal de potasio de EDTA puede ser tratada con un exceso de ácido fuerte mineral con el fin de obtener el EDTA.

La reacción que muestra la obtención de la sal tetrapotásica del

ácido etilendiamino tetracarbónico por este método es la siguiente:



4.- PROCESO DEL ACIDO IMINODIACETICO (5).

Ya ha sido propuesta la manufactura del EDTA (ácido etilendiaminodiacético) por procesos en que se utiliza la etilendiamina la cual es condensada con la sal de sodio del ácido monocloroacético en presencia de carbonato de sodio.

También se propuso la manufactura de ácidos aminopolicarboxílicos a partir del correspondiente nitrilo al cual se obtiene por un proceso el cual -- contiene la formación del ácido cianhídrico y la acción que tiene junto con -- aldeídos y cetonas sobre poliaminas primarias o secundarias preferiblemente en -- presencia de catalizadores, usándose todos estos componentes en sus proporciones moleculares de tal forma que al menos dos radicales nitrilo sean introducidos en la molecula y si se desea saponificando el nitrilo obtenido. Por ejemplo la etilendiamina es condensada con formaldehído y ácido cianhídrico al cual se forma con el cloruro de sodio y ácido sulfúrico lo cual da el etilendiamina tetracetato nitrilo al cual puede ser hidrolizado para dar el EDTA.

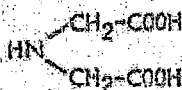
Se ha encontrado que el EDTA puede ser obtenido directamente -

de etilen dihaluros por interacción de ellos con las sales del ácido iminodiacético.

De acuerdo con esto se provee de un método para la manufactura del EDTA el cual involucra la reacción de un dihaluro de etileno y una sal soluble en agua del ácido iminodiacético.

Los dihaluros de etileno que pueden ser usados en este proceso incluyen el dicloro-etileno y el dibromo-etileno.

Sales solubles en agua del ácido iminodiacético



las cuales se prefieren usar son las sales de metales alcalinos o de amonio.

El ácido iminodiacético se puede obtener de acuerdo al método descrito por Schweiler en el cual es producido el correspondiente dinitrilo por la acción del ácido cianhídrico y hexametilentetramina o hidrolizada con barita.

La interacción del ácido iminodiacético y el etilen dihaluro puede ser llevada a cabo en presencia de un agente que entaza ácidos, aunque tal agente no es esencial. Es preferible que la interacción se realice en presencia de un solvente y para este fin, agua, dioxano, o una mezcla de dioxano y agua es adaptable.

Si se desea pueden ser usados agentes emulsificantes para facilitar la dispersión del etilen dihaluro en casos donde el solvente es tal que no disuelve esta sal. Tales agentes emulsificantes incluyen los alcohólos y grasas

de cadena larga sulfatados y ácidos grasos insaturados sulfonados como por ejemplo el ácido aléico.

La reacción es lenta a temperatura atmosférica y es conducida en forma rápida a altas temperaturas, por ejemplo a 80-100°C bajo reflujo. La reacción pueda, si se desea llevarse a cabo a presiones mayores que la atmosférica.

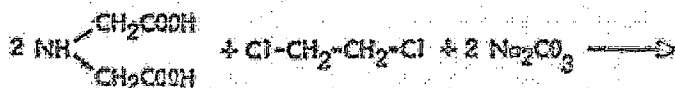
El EDTA pueda ser aislado del producto de la reacción por acidificación o, por evaporación del producto de la reacción del cual pueda ser obtenida la sal. Unos ejemplos que muestran el proceso descrito son:

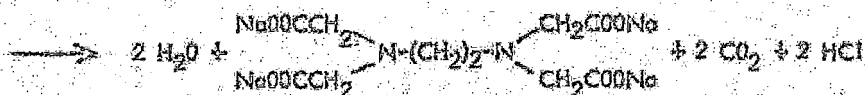
10.6 partes del ácido iminodiacético, 50 partes de agua y 8.6 partes de carbonato de sodio se agitan hasta que se obtenga una solución.

A esta solución se le agregan 4.4 partes de dicloro etileno y la mezcla es agitada y calentada a reflujo a 85-90°C durante 20 horas.

Se enfría hasta temperatura ambiente y así se tiene ya formada la sal tetrasódica del EDTA a lo cual se le agrega 11.6 partes de ácido clorhídrico concentrado y la mezcla se enfría hasta 0°C. El EDTA cristaliza y es filtrado, lavado y secado.

La reacción que tiene lugar entre el ácido iminodiacético, el carbonato de sodio y el dicloro etileno es:





Se puede utilizar hidróxido de sodio en lugar del carbonato de sodio y directamente la sal disódica del ácido iminodiacético.

Otro ejemplo en donde interviene un solvente es el siguiente:

10.6 partes de ácido iminodiacético, 200 partes de agua, 150 partes de dioxano y 12.7 partes de carbonato de sodio se agitan perfectamente hasta que se obtenga una solución. A esta solución se agregan 4 partes de dicloroetileno (el cual corresponde a 0.5 moles de dicloroetileno por mol de ácido iminodiacético) y la mezcla es agitada y bajo refujo calentada a 85-90°C durante 20 horas. La solución obtenida es concentrada por evaporación hasta cerca de la séptima parte de su volumen donde se agrega 10 partes de ácido clorhídrico concentrado y la mezcla se enfría a 0°C obteniéndose así el EDTA.

5.- CARBOXIMETILACION DE UN PASO CON CIANURO DE SODIO (6).

Por lo general, los métodos para obtener ácidos amino policarboxílicos, producen la sal de un metal alcalino del amino ácido en solución, de la cual se obtiene el ácido por precipitación con ácidos minerales fuertes.

Lo poco que se recibía del amino ácido de una solución acuosa de la sal alcalina de dicho amino ácido por acidificación de la solución con ácidos minerales se debe al hecho de que el amino ácido, que tiene poca solubilidad en el agua pura, tiene alta solubilidad con agua que tiene compuestos or-

gánicos e inorgánicos disueltos, reaccionando así para formar productos complejos los cuales son altamente solubles y no estables por agentes de precipitación ordinarios.

Después de tan considerable investigación se llega a la conclusión de que todos los aminoácidos carboxílicos y las sales solubles de ellos, en solución acuosa, y aún en agua pura existen en las formas iónica y molecular y que el equilibrio específico entre las dos formas en cualquier solución dada depende de la concentración del ácido o sus sales solubles en agua en la solución y la temperatura de la solución.

Se ha descubierto también que el amino ácido o su sal cuando se ioniza sufre un rearrreglo interno formando un complejo anfotérico el cual es altamente reactivo frente a iones ácidos o básicos en soluciones e inmediatamente forma compuestos complejos los cuales tienen una alta solubilidad en agua y por consecuencia son difíciles de descomponer o aislar de la solución.

Se ha descubierto que en cualquier solución dada de una sal de amino ácidos soluble en agua, por ejemplo sal alcalina el pH de la solución afecta marcadamente el grado de ionización del grupo carboxílico de dicha sal y que para suprimir la ionización del grupo carboxílico en la solución, el pH de la solución debe ser al menos de 9. El conocer las características químicas de los amino ácidos carboxílicos ofrecen posibilidades de adaptar en los síntesis de tales amino ácidos carboxílicos compuestos de gran utilidad para este caso.

Se ha descrito un método de formar un producto de condensación

poniendo a reaccionar un aldehído como el formaldehído con un cianuro metálico, como el cianuro de sodio en una solución acuosa.

El producto de condensación formado en esta reacción es un nitrilo que tienen la fórmula siguiente



Este nitrilo es inestable y sufre hidrólisis en solución acuosa. La velocidad de hidrólisis se incrementa con la temperatura cuando esta temperatura se encuentra arriba de 30°C y cuando disminuye la concentración. Se produce por esta hidrólisis una sal del ácido carboxílico con liberación de amoníaco.

El mecanismo exacto por el cual ocurre esta reacción no es aparente y en soluciones que tienen un pH abajo de 9 la formación de la sal carboxílica es obstruida ya que la sal del ácido carboxílico y el amoníaco liberado se vuelven a combinar con el nitrilo remanente para formar sistemas complejos y dando productos intermedios, la descomposición de los cuales no se logra por los métodos analíticos comunes.

Se ha encontrado sin embargo que a un pH arriba de 9 la conversión del nitrilo a la sal del ácido carboxílico puede ser estabilizada efectivamente y lograda completamente, pero debido a la actividad química de la sal del ácido carboxílico formado se obtienen varios productos de condensación. El sistema adecuado para productos de condensación deseados depende principalmente de la temperatura de hidrólisis y de la concentración de la solución.

Se ha encontrado que para inhibir la isomerización y la hidrólisis se

condición del producto ionizado o hidrolizado, el pH de la solución debe mantenerse al menos en un valor de 9 con hidróxido alcalino. El metal alcalino al cual se está utilizando como constituyente del nitrilo.

Si la reacción de hidrólisis procede a temperaturas entre 40 y 50°C a pH abajo de 9 el producto de hidrólisis resultante está formado de un sistema de compuestos consistentes en una mezcla de glicina y compuestos orgánicos intermedios. La glicina espontáneamente disminuye al disminuir el pH. En un pH cercano a 9 la formación de glicina es inhibida en su mayoría y se cree que es debido a que a un pH de 9 y en presencia de una base fuerte como hidróxido de sodio, la solubilidad del amoníaco liberado en la hidrólisis es muy baja y entonces es arrojado de la solución como amoníaco gaseoso o molecular.

Con medios para arrojear rápidamente el amoníaco de la solución, como agitación vigorosa, alta temperatura de hidrólisis o presión reducida la formación de productos intermedios por reacción con el amoníaco liberado durante la hidrólisis puede ser reducida.

Sin embargo, se ha encontrado que manteniendo un pH arriba de 9 en la solución la formación de productos por reacción del amoníaco es en su mayor parte inhibida y que tales productos formados pueden ser substancialmente descompuestos sufriendo la solución a un prolongado calentamiento a temperaturas cercanas al punto de ebullición de tal solución.

Estos conocimientos se aplican particularmente a la síntesis de ácidos aminocarboxílicos hidrolizando el nitrilo en presencia de una amina, como

la etilendiamina. De acuerdo con el método dicho, la solución de nitrilo se agrega lentamente a una solución de amina la cual se debe mantener en un rango de temperatura de 40-50°C. La velocidad de adición de nitrilo debe ser consistente con la velocidad de amoniaco arrojado de la solución.

De acuerdo con este método de síntesis de ácidos aminocarboxílicos, la temperatura de la solución de la amina se debe mantener constante y la concentración del nitrilo en la amina está mantenida en límites cercanos controlando la velocidad de adición de la solución de nitrilo con respecto a la velocidad de nitrilo hidrolizada el cual se ve por la evolución de amoniaco. Bajo tales controlados condiciones un alto por ciento de conversión de nitrilo en sal del ácido carboxílico y la sustitución de la sal del ácido carboxílico por un hidrógeno de la amina y por hidrólisis y sustitución de 4 moles de nitrilo en solución acuosa con una mol de etilendiamina se sintetiza el ácido carboxílico mono, di, tri y tetrasustituido.

Como una mejora de este proceso se ha encontrado que adicionando a la solución de la amina una cantidad suficiente de sosa caústica para asegurar el pH de 7 en la solución durante la hidrólisis y la reacción de sustitución, la reacción de hidrólisis es hecha más rápidamente y más completa.

La solución y la ionización del amoniaco producido en la reacción de hidrólisis es substancialmente inhibido; la expulsión de amoniaco gaseoso de la solución es asegurado y el exceso de álcali estabiliza o inhibe la ionización y descomposición del grupo carboxílico antes y después de la sustitución

del mismo en amina.

Para una mayoría de la síntesis se puede decir que para formar el nitrilo, hidrolizando el mismo y reaccionando el producto hidrolizado con una amina, como la etilendiamina, simultáneamente es una solución que tiene un pH mayor de 9, la reacción puede ser llevada a cabo a altas temperaturas mayores a 40-45°C y puede ser completada en un tiempo relativamente corto con una conversión de cerca del 100% de la amina o la sal de sodio del ácido aminocarboxílico en solución concentrada.

Como ejemplo de esta reacción se tiene:

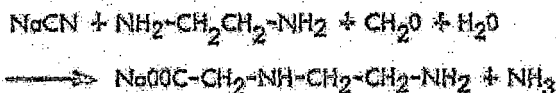
Una mol de cianuro de sodio y una mol de etilendiamina se pesan y se disuelven en 250 partes de agua y la solución se pone en un pH cercano a 9, agregando 5 partes de hidróxido de sodio. La solución se calienta a una temperatura de 60°C y una mol de formaldehído se agrega a velocidad constante mientras que la solución se sujeta a vigorosa agitación. La solución se pone a reflujo durante la adición del aldehído para reducir las pérdidas por volatilización del aldehído y preferentemente los gases que pasan a través de un condensador junto con amoníaco son recolectados en una torre de absorción de amoníaco el cual sirve para comprobar el progreso y eficiencia de la reacción.

Realizando la reacción de síntesis del ácido aminocarboxílico de esta manera, la hidrina formada por condensación de aldehído con el cianuro es instantáneamente hidrolizada a la sal del ácido carboxílico al cual reacciona con la amina la cual cede el hidrógeno necesario.

Regulando la velocidad de adición del aldehído a la solución a una relación consistente con la velocidad de sustitución de la sal del ácido carboxílico en la amina y limitando la concentración de la sal del ácido a un bajo porcentaje, el método empieza lentamente a operar.

A un pH arriba de 9 y a temperatura arriba de 50°C sin llegar a 80°C, el cianuro de sodio y el aldehído reaccionan para formar el nitrilo en forma relativamente rápida, particularmente en exceso de cianuro de sodio. Esta velocidad de reacción disminuye con la concentración de cianuro de sodio y aldehído iguales. Sin embargo como la concentración de cianuro de sodio disminuye en solución, la ionización aumenta previniendo así la reacción de condensación.

Como el pH está arriba de 9, se inhibe la ionización del producto de hidrólisis y la reacción de sustitución de la sal de sodio en la amina prosocede a velocidad regida por la temperatura y concentración. Se recomienda disminuir la adición de aldehído después de haber agregado un 75% de él. La reacción que tiene lugar hasta este momento es:

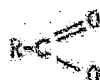


La solución resultante contiene aproximadamente una mol de $\text{NaOOCCH}_2\text{NH-CH}_2\text{NH}_2$ que es la sal de sodio de un ácido monocarboxílico de la etilendiamina con ligeras pérdidas debido a la formación de productos de descomposición y de condensación del nitrilo, la sal de sodio del compuesto carbo

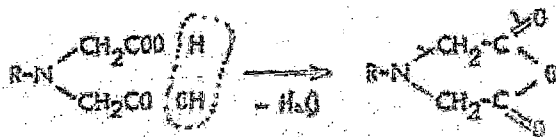
xílico y amónico.

Adicionando otra mol de cianuro de sodio a la solución que contiene la sal de sodio del ácido monocarboxílico de la etilendiamina y adicionando también otra mol de formaldehído bajo las mismas condiciones descritas anteriormente, se forma una sal disódica del ácido dicarboxílico de la etilendiamina.

De manera similar, las sales tri y tetrasustituidas pueden ser producidas. Se ha descubierto sin embargo que mientras que es fácil formar los compuestos mono y disustituidos a un pH de 9, la formación de los tri y tetrasustituidos requiere de un pH cercano a 11 para inhibir la ionización de la sal del ácido. Esto se cree en parte que sea debido al hecho de que al aumentar la sustitución la basicidad normal de la amina disminuya requiriendo así un mayor pH para suprimir así la tendencia a aumentar el grupo carboxílico al hidrolizarse la sal que tiene un grupo $-COONa$ y entonces formarse un anhídrido:



ya sea por reacción con iones hidroxila libres en la solución o por condensación entre los grupos $-COOH$ atacados en forma adyacente al mismo nitrógeno amínico de acuerdo con la siguiente reacción:



La formación de estos grupos carboxílicos tanto ácidos como anhi-

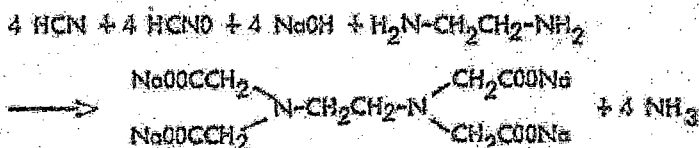
dridos por hidrólisis, obran el ácido aminocarboxílico para interactuar con iones orgánicos e inorgánicos en solución para formar compuestos complejos que son difíciles de eliminar o aislar de la solución.

Aparentemente se cree que la tendencia de las sales de ácidos amino monocarboxílicos a hidrolizarse será menor que la tendencia a hidrolizarse de los dicarboxílicos y a su vez de los tri y tetracarboxílicos. Aumentando el pH con respecto al grado de sustitución de un pH de 9 a un pH de 11, la hidrólisis de estos grupos ácidos pueda ser inhibida y la reacción de síntesis pueda ser llevada a cabo a una conclusión cuantitativa.

4.- CIANOMETILACIÓN DE UN PASO CON HCN (7).

El proceso se caracteriza por la adición, en forma de corriente de una solución acuosa estabilizada en forma ácida de ácido cianhídrico y formidolada a una solución alcalina de etilendiamina la cual pueda estar también en suspensión, a una alta temperatura (95-110°C) y de preferencia a 100-105°C y a presión atmosférica.

La reacción es como sigue:



La preparación de la sal tetrasódica del ácido Bifen diamino tetracético, como se hacía en otro tiempo, se veía impedida por el uso del cianu-

no de sodio y por la necesidad de evitar una indeseada hidrólisis al agregar el cianuro de sodio y formaldehído separadamente y en forma alterna en cantidades controladas, hasta completar la carboximetilación de la amina. La conversión de la etilendiamina a su tetrasódica del EDTA por este método, requiere cuando menos cuatro adiciones de cianuro de sodio y formaldehído al reactor a intervalos de tiempo precisos los cuales a su vez dependen de la cantidad de formaldehído agregado al reactor.

Para evitar los defectos del procedimiento anterior, se ha propuesto llevar a cabo la reacción con gliconitrilo hecho de antemano en vez de agregar en forma alterna cianuro de sodio y formaldehído. Aparte de las desventajas mencionadas para la solución del problema es inevitable tal carga, por necesidad de preparar el gliconitrilo con un primer paso del proceso total.

El principal objeto del método con ácido cianhídrico es la incorporación de un proceso al cual está libre de deficiencias del proceso anterior. Tal objeto se realiza como se indicó anteriormente, o sea empleando una mezcla equimolar estabilizada con ácido de formaldehído y ácido cianhídrico y así estos reactivos pueden ser agregados en forma simultánea, por ejemplo en forma de una corriente al reactor que contiene una solución precalentada de etilendiamina y un hidróxido alcalino o cualquier otra base.

El hidróxido alcalino preferido es por razones prácticas hidróxido de sodio, aunque el proceso también puede ser llevado a cabo con el uso de otra base.

Tal corriente de formaldehído-ácido cianhídrico, hace que el método resulte como un proceso de un paso para el derivado del EDTA usando ácido cianhídrico como materia prima. Esto evita la necesidad de adición alternada de cianuro y formaldehído y la detallada supervisión que el otro proceso requiere; también evita la necesidad de preparar gliconitrilo en un primer paso especial como requiere el segundo método de carboximetilación con cianuro de sodio.

La adición de la corriente de ácido cianhídrico-formaldehído, hace posible un mucho mejor control sobre el proceso que se va a realizar. También es posible si se desea, agregar un exceso calculado ya sea de formaldehído o de ácido cianhídrico con el fin de mejorar la calidad del producto.

El cianuro es, hasta cierto punto, preparado como ácido libre. El uso de ácido cianhídrico directamente es innecesario por la tendencia a neutralizarse por medio de un álcali produciéndose un cianuro alcalino previamente empleado. De acuerdo con este método, la carga de ácido cianhídrico es más barata que la carga de una solución acuosa de cianuro de sodio ya que la máxima concentración que se alcanza con la sal de sodio es acerca del 40%. Estas circunstancias contribuyen a que económicamente este proceso sea superior.

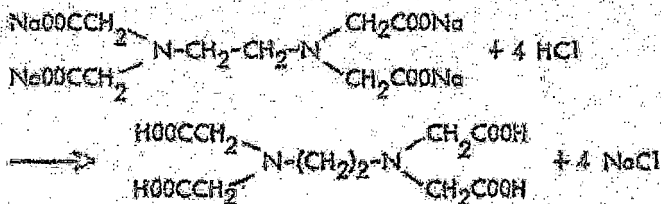
Este proceso, el cual como se indicó, hace posible preparar el producto terminada en un solo reactor, lo cual permite una mayor flexibilidad de operación y así es posible por este proceso preparar una amplia variedad de sales de ácidos aminocarboxílicos por el uso, por ejemplo de hidróxido de bario, hidróxido de calcio, hidróxido de potasio, hidróxido de trietil amonio, etc.

como bases en lugar de hidróxido de sodio. En los procesos de cianuros metálicos y así complicar problemas de almacenamiento.

Este proceso se aplica generalmente a aminas primarias y secundarias, por ejemplo aminas que tienen al menos un átomo de hidrógeno reemplazable atacando directamente a un átomo de nitrógeno de la amina. Ilustraciones de tales aminas son por ejemplo, la etilendiamina, etilamina, cloroetilamina, N-butilamina, dodecilamina, 1-2 propilendiamina, dietilendiamina, dietilnitrómina, trietilentetraamina, ciclohexilamina y muchas otras.

Los productos del proceso son útiles como detergentes, y en sí todos los usos de agentes secuestrantes, así como un producto intermedio para la preparación de tales otros.

Así por ejemplo la sal tetrasódica del EDTA puede ser convertida de acuerdo con la siguiente ecuación en EDTA:



Ultimamente se han desarrollado métodos en los cuales se muestra el efecto del ácido cianhídrico según la patente más nueva (3) de la obtención del EDTA es la siguiente:

El EDTA se hace tratando etilendiamina en solución acuosa con 4.1-4.9 moles de hidróxido de sodio, con 4.05-4.5 moles de ácido cianhídrico -

y 4.0-4.4 moles de formaldehído con lo cual al través de toda la reacción de-
berá tener un exceso de hidróxido de sodio sobre ácido cianhídrico y también un
exceso de ion CN^- sobre formaldehído de al menos 0.05 moles. Así una solu-
ción acuosa conteniendo 4.8 moles de hidróxido de sodio 1.0 moles de etilendia-
mina y 65% de agua, se agita a una temperatura abajo de 50° con 4.5 moles -
de ácido cianhídrico líquido. La presión reducida para mantener la solución en
llento hierve a $90-95^{\circ}C$; 4.4 moles de formaldehído de 37% se agregan por dos
horas mientras que amoníaco y vapor son eliminados. La solución calentada --
otros 20 minutos, a $90-95^{\circ}C$ se acidifica hasta que precipita el EDTA a 98.5%
de pureza.

IV.- PROCESO DE CIANOMETILACION DE UN PASO (GEIGY) 1, 2)

Considerando la importancia de este proceso y tomando en cuenta que es un proceso en el cual se tiene un menor costo de mantenimiento y de inversión (1) y, después de analizar paso a paso la operación y encontrar que solo presenta una etapa donde es necesario extremar precauciones y esta es el manejo del ácido cianhídrico, se hace necesario este capítulo, el cual se hace también con el fin de informar al igual que los anteriores pero de lo que él se pueda extraer es, el tener una idea de la cantidad de materia prima utilizada al obtener una tonelada de producto, así como la forma en que se expende esta materia prima.

El proceso de Geigy, como la síntesis de Barsworth es un proceso de cianometilación de un paso, para este usa cianuro de hidrógeno en lugar de cianuro de sodio. La ventaja es obvia: cuesta menos. Sin embargo, el ácido cianhídrico es mucho más difícil de manejar.

El proceso de Geigy, como se describe en su patente, es bastante simple: Una solución estabilizada de formaldehído-cianuro de hidrógeno se prepara agregando 119 partes de HCN a 340 partes de formaldehído de 37% a pH-1. Esta a su vez, se agrega a una solución de 60 partes de etilendiamina y 197 partes de hidróxido de sodio en 486 partes de agua a 100-105°C. Cuando

la reacción es completa, se tiene una solución con 280 partes de sal tetrasódica del ácido etilendiamina tetraacético. Tras estos simples pasos, se encuentra una parte del proceso "Know-How" la cual es necesario para asegurar una calidad del producto.

La mayoría de las materias primas, con excepción del ácido cianhídrico son almacenadas en tanques de acero a distancia de la unidad de procesamiento de EDTA. Entre tanques alimentan a otros intermedios los cuales están más cerca del reactor por conveniencia. El formaldehído en su tanque de almacenamiento se mantiene sobre 90°F para retardar la polimerización. El ácido cianhídrico merece un manejo especial y se encuentra en almacenamiento especial.

La etilendiamina y sosa cáustica al 50% son medidas directamente en el reactor de acero inoxidable. El agua de proceso, aunque relativamente libre de dureza y fierro, nunca pasa al través de tratamiento para entrar al reactor. El agua hace dos cosas:

1.- Asegura la completa solución de la etilendiamina y la sosa cáustica, evitando resulte un sistema de dos fases.

2.- Previene la cristalización de la sal tetrasódica del EDTA durante la reacción.

El formaldehído y el ácido cianhídrico son premezclados en un tanque cubierto de vidrio. El formaldehído se agrega primero. Cuando es enfriado a 0-5°C se agrega ácido sulfúrico hasta un pH de 1. La baja temperatura

ra previene la ebullición del ácido cianhídrico y evita así que se volatilice. El bajo pH previene que el ácido cianhídrico y formaldehído reaccionen.

Si el pH fuera de 3.5 o mayor, se sucedería una peligrosa e incontrolable reacción cuando el ácido cianhídrico fuera agregado.

Estas condiciones, de bajo pH y baja temperatura, aceleran la formación de para formaldehído, el cual es dañino al equipo. Pero la mezcla ácido cianhídrico-formaldehído está en el tanque por un tiempo tan corto que no es problema.

Cuando todos los otros materiales se encuentran en el reactor, se agrega lentamente la solución de ácido cianhídrico-formaldehído a temperatura de reacción de 100-105°C.

La solución reaccionante es calentada y agitada hasta que no sea detectado amoníaco como subproducto. En este punto la reacción es completa. Si hay trazas de cianuro en el producto, se agrega a la solución formaldehído diluido al 10% y se calienta hasta convertir el cianuro en ácido hidroxiacético. Las pruebas hechas con ácido pícrico no deben tolerar nada de cianuro en el producto. Si hay trazas de formaldehído, también se destruyen.

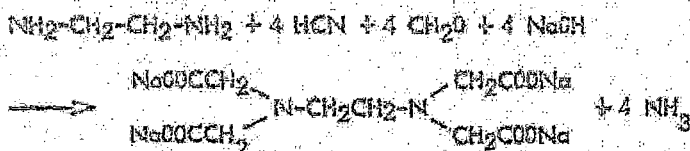
Se agrega peróxido de hidrógeno para producir una solución de provisión (Stock) si es necesario, se agrega agua hasta que la solución de EDTA se encuentre con un contenido de 32-34%. El producto es entonces enfriado y se pasa al través de filtros clarificadores y se mantiene en un tanque intermedio hasta que el informe de control de calidad sea adecuado. El control de la

planta incluye actividad específica, apariencia, color y trazas de impureza.

El omentano como subproducto se recoge y puede ser usado como materia prima en otros usos químicos agrícolas por ejemplo.

La solución de etilendiamina tetraacetato de sodio tiene un contenido final de 30-32% de EDTA y sirve como base para muchos procesos.

La reacción que hasta aquí tiene lugar es:



El ácido se hace poniendo a reaccionar sal tetrasódica del EDTA con ácido clorhídrico.

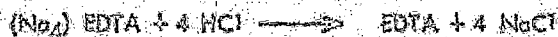
La solución "Stock" se bombea por una línea cubierta de hule a un recipiente de precipitación donde se agrega ácido clorhídrico lentamente hasta un pH de 1.8 a 2 y que precipita el ácido libre insoluble.

La solución reaccionante fluye por gravedad a un filtro cubierto de hule y de tal manera adaptado que resista ácidos fuertes. El filtro está hecho de camas de piedra porosa y en la parte superior tienen lavadores los cuales lavan la masa filtrada hasta que el effluente esté libre de cloruros. Debe tenerse cuidado en el paso de precipitación para obtenerse un buen tamaño de cristal, al cual sea fácil de lavarse en los filtros.

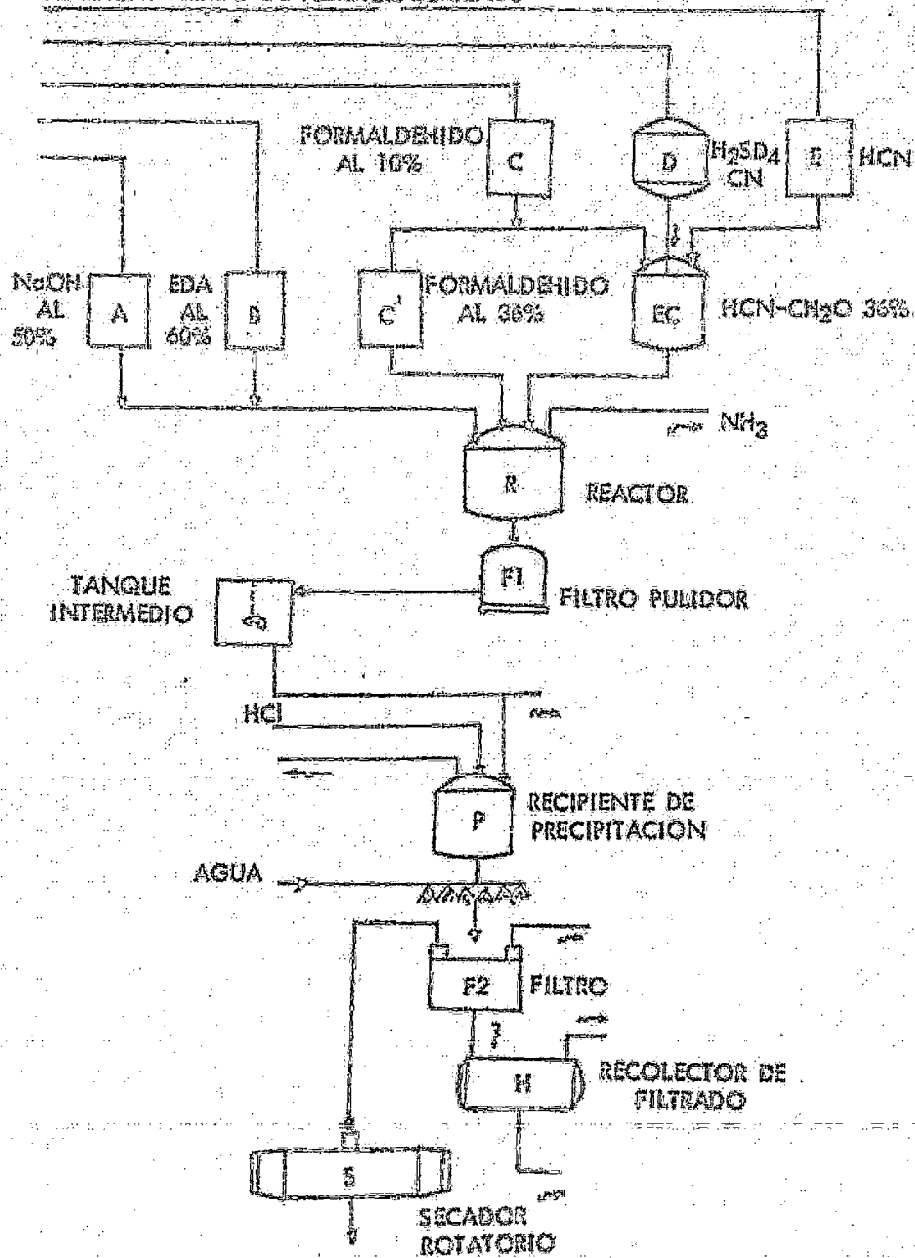
Después el EDTA húmedo es succionado por aire tan seco como sea posible y va por un transportador oscilatorio a un secador rotatorio y de-

pués sales.

La reacción que tiene lugar para la formación del ácido etilendiamino tetraacético es:



MATERIAS PRIMAS DE ALMACENAMIENTO



PROCESO DE GEIGY

De acuerdo con la patente (2)

Pesos Moleculares.-

CH ₂ O	—	30	(Na ₂)EDTA 380
HCN	—	27	EDTA 292
EDA	—	60	
NaOH	—	40	
H ₂ O	—	18	

Balance de Materiales.-

En el tanque de mezclado de HCN-CH₂O (EC)

Acido Cianhídrico:

$$119/27 = 4.4 \text{ moles}$$

Formaldehido:

$$(0.37) 340/30 = 4.2 \text{ moles}$$

Acido Sulfúrico:

$$\frac{[H]^2 \cdot [H]}{[H_2SO_4]} = K$$

para un pH de 1 $[H] = 0.1$

$$K = 1.2 (10)^{-2} \quad (6)$$

$$[H_2SO_4] = \frac{0.05 \cdot 10^{-2}}{1.2 \cdot 10^{-2}} = 0.0417$$

$$\frac{\text{Moles}}{\text{litro}} \text{ H}_2\text{SO}_4 = 0.0417 + 0.05 = 0.0917$$

en moles:

$$(0.0916) (98) = 8.96 \text{ g de sulfúrico/l}$$

En el Tanque de Etilendiamina (B)

Etilendiamina:

$$60/60 = 1 \text{ mol}$$

En el tanque de Sosa (A)

Hidróxido de Sodio:

$$197/40 = 4.92 \text{ moles}$$

Agua Adicional:

$$447/18 = 27.5 \text{ moles}$$

Como se ve, sigue aproximadamente la estequiometría de la reacción y en donde el exceso de agua es para evitar la precipitación de la sal del EDTA.

El producto es (también según la patente)

Etilendiamino Tetraacetato de Sodio:

$$384/380 = 1.01 \text{ moles}$$

de 98.5% de pureza.

ENTRADA AL REACTOR.-

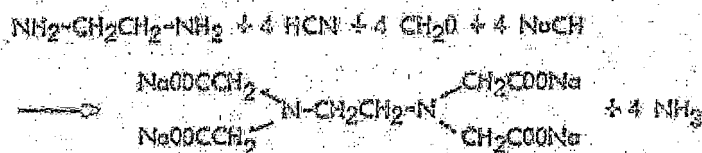
Solución de Etilendiamina al 60%

EDA	1.0 mol
H ₂ O	2.2 moles
Solución de Sosa al 50% en peso	
NaOH	4.92 moles
H ₂ O	10.95 moles
Agua adicional al reactor	
H ₂ O	14.35 moles
Solución de Acido Cianhídrico-Fon Solubida	
HCN	4.4 moles
H ₂ O	11.9 moles
CH ₂ O	4.2 moles
H ₂ SO ₄	0.0917 moles/litro

EN EL REACTOR

	ENTRA	REACCION I	PRODUCTO I
EDA	1.0	- 1	0
NaOH	4.92	- 4	0.92
CH ₂ O	4.2	- 4	0.2
HCN	4.4	- 4	0.4
H ₂ O	39.4	-	39.4
NH ₃	-	+ 4	4
(Na ₄)EDTA	-	+ 1	1
Sub-Prod.	-	-	-

La Reacción 1 es:



	CH ₂ O al 10%	TOTAL	REACCION 2	SALIDA
EDA				"
NaOH		0.92		0.92
HCN		0.4	- 0.4	-
CH ₂ O	0.2	0.4	- 0.4	-
H ₂ O	3.0	42.4	- 0.8	41.6
NH ₃ *		4	+ 0.4	4.4
(Na ₄)EDTA		1		1.0
Sub-Prod.			+ 0.4	0.4

La reacción 2 es:



En donde el ácido hidroxí-acético es el sub-producto (Sub Prod.)

de las dos tablas anteriores.

Para obtener una Tonelada de Ácido Etilandiamino Tetraacético y de acuerdo con el balance en moles anterior en el cual se obtienen 296 Kg de EDTA de 98.5% de pureza se tiene:

* El amoníaco se elimina en forma de gas.

ENTRADA AL REACTOR

Solución de Sosa al 50%:

NaOH: 1000 (197/292) = 675 Kg

H₂O: 675 Kg

Solución de Etilendiamina al 60%:

EDA: 1000 (60/292) = 207 Kg

H₂O: 1000 (40/292) = 137 Kg

Solución de Ácido Cianhídrico-Formaldehído:

CH₂O: 1000 (126/292) = 432 Kg.

H₂O: 1000 (214/292) = 735 "

HCN: 1000 (119/292) = 408 "

H₂SO₄: 8.98 g/l

por lo que se hace necesario calcular el volumen que se va a acidificar.

Densidades (5) de las materias primas:

Formaldehído 0.815

Agua 1

Cianhídrico 0.697

Volúmenes:

Formaldehído 432/0.815 = 530

Agua = 735

Cianhídrico 408/0.697 = 585

Volumen Total 1850 litros

El sulfúrico que se usa para acidificar es 6N o sea con 294 gms por litro.

La solución final debe tener 8.98 g/l.

El volumen de sulfúrico que se va a adicionar es V_a :

$$(V_i) (0) + (V_a) (294) = (V_a + V_i) 8.98$$

$$V_a (294 - 8.98) = (V_i) (8.98)$$

$$V_a = \frac{(V_i) (8.98)}{285}$$

Donde V_i es el volumen de la solución a acidificar e igual a 1850 lit.

$$V_a = \frac{(1850) (8.98)}{285} = 58.3 \text{ litros}$$

El cual corresponde a:

$$8.98 \text{ g/l} \times 1850 \text{ l} = 16,600 \text{ g}$$

Agua Adicional al reactor:

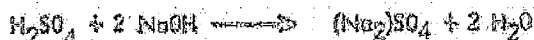
$$H_2O: 1000 (259/292) = 885 \text{ Kg}$$

SALIENDO DEL REACTOR

NaOH	1000 (36.8/292) = 126 Kg.
H ₂ O	1000 (750/292) = 2570 "
(Na ₄)EDTA	1000 (380/292) = 1300 "
Hidroxiantrónico	1000 (39.2/292) = 135 "
<u>Sulfúrico</u>	16.6 "

NEUTRALIZACIÓN

Para ver como se neutraliza el ácido sulfúrico es necesario analizar la siguiente reacción:



El sulfúrico se neutraliza con:

$$16.6 \frac{80}{98} = 13.6 \text{ Kg. de NaOH.}$$

La sosa restante es: $126 - 14 = 112 \text{ Kg}$

El ácido clorhídrico necesario para neutralizar tal cantidad de --

sosa es:

$$112 \frac{36.5}{40} = 102 \text{ Kg de HCl}$$

En el Recipiente de Precipitación (P)

De acuerdo con la reacción:



El ácido necesario para neutralizar es:

$$1300 \frac{146}{380} = 500 \text{ Kg}$$

Agregando un 10% para tenerlo francamente ácido

550 Kg.

Acido Clorhídrico Total: $102 + 550 = 652 \text{ Kg}$

El cual se puede agregar en solución concentrada.

EN EL SECADOR ROTATORIO

1000 Kg de EDTA y 5% de humedad.

LISTA DE MATERIAS PRIMAS:

Acido Clorhídrico: Líquido de 98% de pureza, se vende en carro-tanque o tanques. Su costo es de \$ 0.115 Dollar la libra puesta en la frontera (3). Lo distribuye en México, Matela-Química Mexicana, S.A. (7).

Acido Clorofórico: Líquido de 30-32% de concentración; se transporta en carro tanque y su precio es de \$ 0.60 por litro. (8). En México lo venden entre otros, Almax, S.A., Dr. José Polak, S.A., Guano y Fertilizantes de México, S.A., Halocarburos, S.A., Sosa de México, S.A. (7).

Acido Sulfúrico: Líquido con una concentración de 98%. Se vende en carro-tanque y su precio es de \$ 0.20 por litro (8). En México lo venden, Almax, S.A., Asarco Mexicana, S.A., Guano y Fertilizantes de México, S.A., Industrias Químicas de México, S.A., Monsanto Mexicana, S.A., Sales Industriales, S.A. (7).

Étilen Diamina: La EDA que se expando es un producto comercial de 91-93% de pureza y su costo es de \$ 0.36 Dollar puesta en Laredo Texas; se vende en tambores de 100 lbs. (8). En México lo distribuye Dr. José Polak, S.A., Dow Química Mexicana, S.A., de C.V., Drogas y Productos Químicos, S.A., General Mills de México, S.A.

Formaldehído: Comercialmente se expando en forma de Formal.

o sea una solución al 37% el cual se consigue con la pureza deseada. El formaldehído cuesta \$ 0.032-0.037 Dollar por libra (3). En México lo venden entre otros, Alquimia Mexicana, S. de R.L., Casa Holck, S.A., Celulosa y Derivados, S.A., Guanos y Fertilizantes de México, S.A., I.C.I. de México, S.A., Materias Primas, S.A., Equipar, S.A., Resistol, S.A.

Sosa Cáustica: Para el proceso de Geigy se usa una solución de 50% ya que económicamente es recomendable para esta gran cantidad (4). Se puede conseguir por Camión-tanque o medios similares. Su costo es de aproximadamente \$ 0.98 por Kg (5). En México lo expende entre otros distribuidores, Alquimia Mexicana, S. de R.L., Casa Holck, S.A., Celulosa y Derivados, S.A., Guanos y Fertilizantes de México, S.A., Sosa Texcoco, S.A. (7).

V.- MERCADO NACIONAL

Aunque el ácido sulfúrico no se importa como tal, son sus sales de sodio las que se han estado adquiriendo desde 1964.

La sal disódica se ha importado de la siguiente manera: (1)

1964

E.U.A.	16768	
		Total 16768

1965

*E.U.A.	383	
*Rep. Fed. Alemana	59	
*Suiza	13	
E.U.A.	1397	
Rep. Fed. Alemana	80	
Suiza	4	
		Total 1886

1966

*E.U.A.	32	
*Rep. Fed. Alemana	47	
*Suiza	30	
E.U.A.	320	
Rep. Fed. Alemana	136	
		Total 565

1967

E.U.A.	246	
Rep. Fed. Alemana	187	
Suiza	51	
Japón	19500	
*E.U.A.	274	
		Total 20253

1966

*E.U.A.	316	
*Rep. Fed. Alemana	76	
*Suiza	30	
E.U.A.	697	
Países Bajos	100	
		Total 1239

Los Valores de importaciones corresponden a Kg. legal, y las asteriscos (*) indican que el producto importado es químicamente puro y para usos analíticos o similares.

La sal trisódica del EDTAsa empezó a importarse desde 1967 y de la siguiente manera:

1967

E.U.A.	10	
Reino Unido	2	
		Total 12

1968

Países Bajos	50	
		Total 50

La sal tetrasódica es la que ha tenido una mayor importancia para México desde el punto de vista industrial. Su importación es como sigue:

1965

E.U.A.	155599	
Rep. Fed. Alemana	12935	
Reino Unido	6	
Suiza	0	
		Total 169540

1966

Canada	907
E.U.A.	99298
Argentina	5
Rep. Fed. Alemana	7453
Suiza	0

Total 107655

1967

E.U.A.	140070
Rep. Fed. Alemana	5166
Suiza	39000

Total 195236

1968

E.U.A.	162973
Rep. Fed. Alemana	1
Suiza	19980

Total 182954

De acuerdo con lo anterior, la importación anual de EDTA sería:

1964

E.U.A.	14600
--------	-------

Total 14600

1965

E.U.A.	122000
Rep. Fed. Alemana	10020
Reino Unido	5
Suiza	16

Total 132041

1966

Argentina	4
Canada	695
E.U.A.	74605
Rep. Fed. Alemana	5859
Suiza	26

Total 83169

1967

E.U.A.	103450	
Reino Unido	2	
Rep. Fed. Alemana	4112	
Japón	16900	
Suiza	39444	
		Total 168918

1968

E.U.A.	125980	
Países Bajos	123	
Rep. Fed. Alemana	66	
Suiza	15342	
		Total 141411

El mercado del EDTA presenta un aspecto difícil de marcados -- contrastes, de tal manera que no es posible predecir su desarrollo. El principal mercado del EDTA es el de los Procesados Textiles, donde se usa para formar -- complejos de iones metálicos extraños en prendas de algodón o en baños de Teñido. La industria textil siendo la que consume el EDTA en mayor proporción -- alcanza el 30-45% de la producción total (3).

La clarificación de jabones líquidos fue otro de los primeros usos, y aunque al principio se usó bastante EDTA, el mercado actual muestra que va disminuyendo.

Grandes cantidades de EDTA fueron usadas con 2, 4-D para prevenir su precipitación con agua dura, como se especificó en el capítulo II, pero al encontrar que el ácido cítrico era igual de efectivo y aún más barato, lo reemplazó.

Al mismo tiempo, el EDTA ha encontrado aplicaciones en fosforita, polimerización en frío de hule, lechones de hule y muchas otras uses como se especificó en la tabla I y II del segundo capítulo.

Se están encontrando nuevas aplicaciones para el EDTA en diferentes campos como los siguientes:

Agricultura: Aunque el EDTA se limita actualmente a los campos ácidos de Florida, en México, Fertilizantes Foliares está estudiando sus aplicaciones en terrenos Mexicanos:

Electroplatación: Restricciones de depósitos de cianuro, están haciendo que se trabaje en este campo sin EDTA, pero para su uso comercial aunque en pequeña escala aún se aplica.

Separación de Minerales: El EDTA se usa en la purificación de Berilio y en separación de tierras raras. Usos benéficos en grande escala se esperan para el futuro.

Mundialmente, los principales productores de EDTA son en la actualidad, Geigy, Dow (quien compró la química de Bannworth en 1934), Productos Refinados, General Aniline y Glyco.

En México se distribuye el EDTA así como sus sales, ya sea en forma industrial o químicamente puros, siendo los principales distribuidores: (2)

EDTA (Ácido) *

Alborta Granello, S.A.

Dr. José Polak, S.A.

Dow Química Mexicana, S.A. de C.V.

Drugs y Productos Químicos, S.A.

Hexaquimia, S.A.

Polequimia, S.A.

Química Hoechst de México, S.A.

EDTA (Sal Disódica)

Complex Química, S.A.

Dr. José Polak, S.A.

Drugs y Productos Químicos, S.A.

J.T. Baker, S.A., de C.V.

Productos Químicos de Monterrey, S.A.

EDTA (Sal Tetrasódica)

Complex Química, S.A.

* Se empezó a importar en 1989.

VI.- BIBLIOGRAFIA

CAPITULO I

- (1) Bjerrum J. Metal Alumina Formation in Aqueous Solution
P. Hgase & Sons
Copenhagen 1941.
- (2) Bjerrum J. Chem. Revs. 46, 381 (1959)
- (3) Cerini F. y Martell A. J. Am. Chem. Soc.
74, 5745 (1952)
- (3A) Crawshaw P., Furness W., Davies W.C.
Analyst 74, 629 (1949).
- (4) Chapman D. J. Chem. Soc. 1955, 1765-69.
- (4A) Darvey A. Anal. Chem. 24, 373 (1952).
- (5) Martell A. y Calvin M.
Chemistry of the Metal Chelate Compounds
Prentice Hall N.Y. 1952
- (6) Mellor D.P. y Malay L. Nature 157, 370 (1947).
161, 436 (1949).
- (7) Pfeiffer P. y Schmitz E.Z.
Anorg. Chem. 258, 247 (1949).
- (8) Schwarzenbach G. y Ackermann H.
Helv. Chim. Acta 30, 1798-1804 (1947).
- (9) Schwarzenbach G. Agnew. Chem. 63, 218 (1950)
- (10) Welcher F.J. The Analytical Uses of Ethylenediamine
Tetraacetic Ac id.
D. Van Nostrand Co. Inc.
Princeton, N.J. 1953.

CAPITULO II

- (1) Bassman S.P., Reid H. y Rubin.
Med. Ann Dist. Columbia (Jun. 1952).
- (2) Kirk y Othmer
Enciclopedia of Chemical Technology 1a. Ed. Tomo 8
- (3) Kirk y Othmer
Enciclopedia of Chemical Technology 1a. Ed. Tomo 12
- (4) Kirk y Othmer.
Encyclopedia of Chemical Technology 2a. Ed. Tomo 6
- (5) Martell y Calvin
The Analytic uses of the ethylenediaminetetraacetic acid
- (6) Mitchell J. Spolsky R. y Williams L.
Ind. Eng. Chem. 41, 1952 (1949).
- (7) Persak R.L.
J. Chem. Educ. 29, 597 (1957).
- (8) Prescott F. G. Shaw J. K. y Liker J.
Metal Finishing 65 (Oct., 1953).
- (9) Privil R., Sedlák U.
Chem. Listy 44, 200 (1950).
- (10) Privil R. Koudala Z., Matzkab.
Collection Czechoslov. Chem. Commun 16, 69 (1951).
- (11) Schwarzenbach G. Biederman W. y Dangertier B.
Helv. Chim. Acta, 29, 811 (1948).
- (12) Schwarzenbach G. Biederman W.
Helv. Chim. Acta 31, 459 (1948).
- (13) Sequestrene (Technical Bulletin)
Alrose Chemical Co. Providence R. I. 1952.
- (14) Snell F. D., Segura G, Stigman S.
Soap Sanit. Chemicals, 29 No. 10, 42 (1953).

- (15) Stewart I y Leonard C.
Citrus Mag. 14 No. 10, 22 (1952).
- (16) U. S. PAT 2,249,602. (Julio 15, 1941).
L. Orthner y W. Ender (Para General Aniline and Film Corp).
- (17) U. S. PAT 2,584,017 (Enero 29, 1952).
V. Dvorkovitz y G. Hawley Jr. (Para Diversoy Corp).
- (18) Zussman H. W.
Agr. Chemicals., 4, No. 4 27 (1956).
- (19) Zussman H. W.
Soap Sanit. Chemicals 24, 37 (1943).

CAPITULO III

- (1) U. S. Pat. 2,130,505 (Sept. 30, 1939).
Monz F. (A General Aniline Works, Inc.)
- (2) U. S. Pat. 2,164,781 (Julio 4, 1939).
Platz Carl, Rosenbach Johann (A General Aniline Works Inc.)
- (3) U. S. Pat. 2,205,995 (Junio 25, 1940).
Ulrich Heindrich, Platz Ernst (A. I. G. Farbenindustrie).
- (4) U. S. Pat. 2,384,818 (Sept. 18, 1945).
Curme George Jr., Clark Jared W.
(A Carbide y Carbon Chemical).
- (5) U. S. Pat. 2,419,157 (Abril 15, 1947).
Perry Edryd G. (A Imperial Chemical Industries, Ltd.)
- (6) U. S. Pat. 2,387,735 (Oct. 30, 1945).
Bersworth Frederick C. (A Martin Dennis Co).
- (7) U. S. Pat. 2,845,457 (Julio 29, 1958).
Kroll Harry, Dexter Martin (A Geigy Chemical Corp.)
- (8) Can. Pat. 1,033,829 (Junio 23, 1960)
Navin Charles S. (A American Cyanamid Co.)

- (9) Earl V. Anderson. Ed. en colaboración con John A. Gaunt
Modern Chemical Processes
Vol. VII (Publicación de I. E. C.)
Reinhold Publishing Co. N. Y. 1963.

CAPITULO IV

- (1) Anderson Earl Editor en colaboración de Gaunt John.
Modern Chemical Processes
Vol. VI; (Publicación de I. E. C.)
Reinhold Publishing Co.
N. Y. 1963.
- (2) U. S. Pat. 2,845,457 (Julio 29, 1958).
Kroll Harry, Dexter Martin (A Geigy Chemical Corp).
- (3) Oil Paint & Drugs Reporter
Nov. 12 de 1969
- (4) Zapata M. Roberto
Anteproyecto para la instalación de una planta de Sosa
sólida a partir de una solución comercial.
Testis I.P.N. 1958.
- (5) Perry John H.
Chemical Engineer's Handbook
4a. Ed.
Mc Graw Hill.
- (6) Robert C. Weast PH. D. Editor
Handbook of Chemistry and Physics
49 Ed. p D91
The Chemical Rubber Co.
1968.
- (7) Guía de la Industria Química y de Manufacturas
12a. Ed. 196
Editorial Cosmos 1969.
- (8) Información directa de los distribuidores.

CAPITULO V

- (1) Anuario Estadístico de Comercio Exterior.
- (2) Guía de la Industria Química y de Manufacturas
12a. Ed.
Editorial Cosmos, 1969.
- (3) Anderson Earl Editor.
Modern Chemical Processes
Vol. VII (Publicación de I.E.C.)
Reinhold Publishing Co.
N. Y. 1963.