



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

MÉTODOS DE OBTENCIÓN EN EL LABORATORIO DEL EDTA QUE PUEDEN SER APLICADOS EN LA INDUSTRIA.

T E S I S

Que para obtener el título de
Q U I M I C O
p r e s e n t a :

SALVADOR FRANCISCO ALLIER PUJOL

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

22



JURADO

| | | |
|---------------|-------|-------------------------------|
| PRESIDENTE | Prof. | YOLANDA CABALLERO DE BARRIOS |
| VOCAL | Prof. | FERNANDO MALANCO COVARRUBIAS |
| SECRETARIO | Prof. | ELOISA URIARTE NAVARRO |
| 1er. SUPLENTE | Prof. | RUBEN SANCHEZ OBREGON |
| 2do. SUPLENTE | Prof. | ADRIAN JAVIER MANRIQUEZ GLEZ. |

SITIO DONDE SE DASARROLLO LA TESIS: FACULTAD DE QUIMICA

U. N. A. M.

SUSTENTANTE: SALVADOR FRANCISCO ALLIER PUJOL

ASESOR DEL TEMA: Prof. ELOISA URIARTE NAVARRO

A mi esposa, mi padre,
mis hijos y hermanos.

A todas las personas que colaboraron
en el desarrollo de esta tesis, en -
especial a la Profa. Eloisa Uriarte_
Navarro, por sus valiosas indicacio-
nes.

I N D I C E

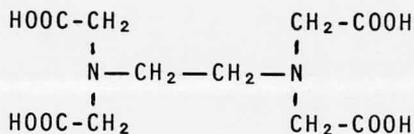
| | Pag. |
|---------------------------------|------|
| Introducción | 1 |
| Generalidades, Toxicidad y Usos | 2 |
| Parte Teórica | 20 |
| Parte Experimental | 32 |
| Conclusiones | 37 |
| Bibliografía | 38 |

INTRODUCCION

En el año de 1936 Ferdinand Munz patentó el primer método de obtención del EDTA y sus aplicaciones como reactivo - quelante, propiedad que le ha dado a la Química un avance importante a nivel industrial y de laboratorio.

Desde la aparición de la primera publicación, la literatura Química se ha visto enriquecida por un gran número de nuevas obtenciones y aplicaciones (1).

El EDTA tiene la siguiente estructura:



En la literatura científica se le conoce con los siguientes nombres:

Acido Etilendiaminotetraacético.

Acido Etilen bis- (imino diacético)

Acido Etilen dinitrilo tetraacético.

Acido N, N, N', N', Etilen dinitrilo tetrakis acético,

N, N, N', N', tetrakis (carboximetil) Etilendiamina (2)

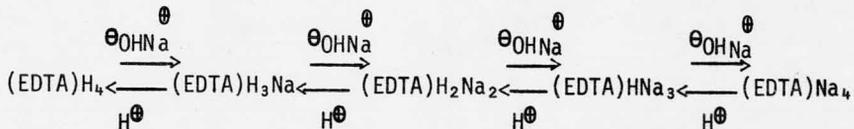
GENERALIDADES TOXICIDAD Y USOS

El EDTA es un ácido tetracarboxílico de propiedades conocidas. Se conocen también sus cuatro tipos de sales. De estos compuestos uno de los más importantes es la sal tetrasódica que se fabrica en Bélgica con el nombre de tetralón B, en Alemania con el de Trilón y en Estados Unidos con los nombres de Versene, Nulapon B, Secuestrencia A/Na₂, Perma Clair y R N-Water Softener.

Las cuatro constantes de disociación del EDTA son:

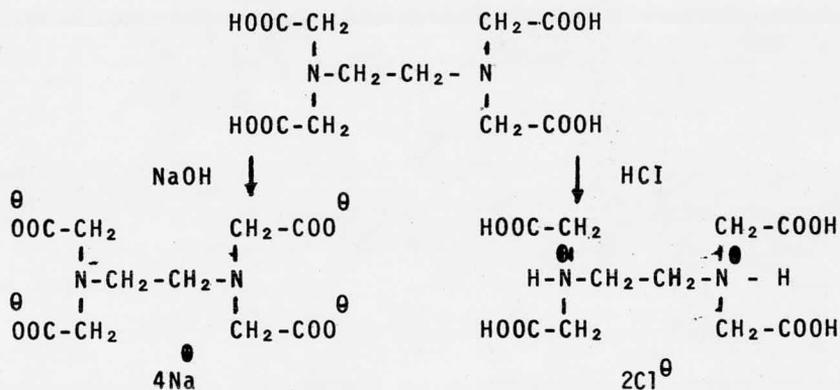
$$\begin{aligned}
 \text{pk}_1 &= 2.0 \\
 \text{pk}_2 &= 2.67 \\
 \text{pk}_3 &= 6.16 \\
 \text{pk}_4 &= 10.26
 \end{aligned}$$

Estos datos los podemos ilustrar de la siguiente manera:



El EDTA es un compuesto anfótero ya que es posible obtener sus sales alcalinas y de amonio disolviendo el ácido libre en soluciones acuosas del álcali o de la amina correspondientes, así como es posible obtener el clorhídrido o el sulfato del EDTA disolviéndolo en soluciones al 10% o - - -

más de ácidos clorhídico o sulfúrico respectivamente. Estas dos reacciones se representan como sigue:

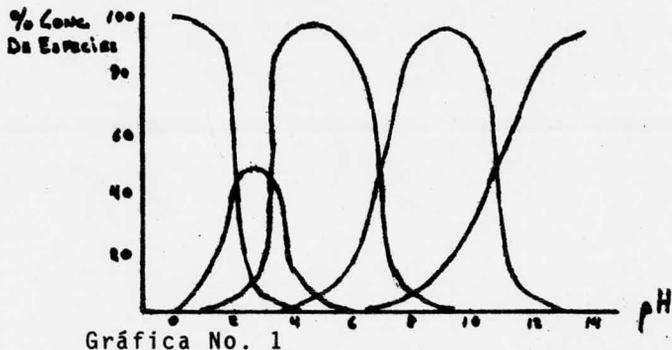


El ácido libre posee una baja solubilidad en agua - - - (0.5 g/l.), por lo que es fácil obtenerlo por acidificación de cualquiera de sus sales alcalinas llevándolo a un pH de 1.2 con lo cual precipita en forma de pequeños cristales blancos no higroscópicos, los cuales una vez filtrados, lavados y secos producen el ácido puro cuyas propiedades se indican a continuación.

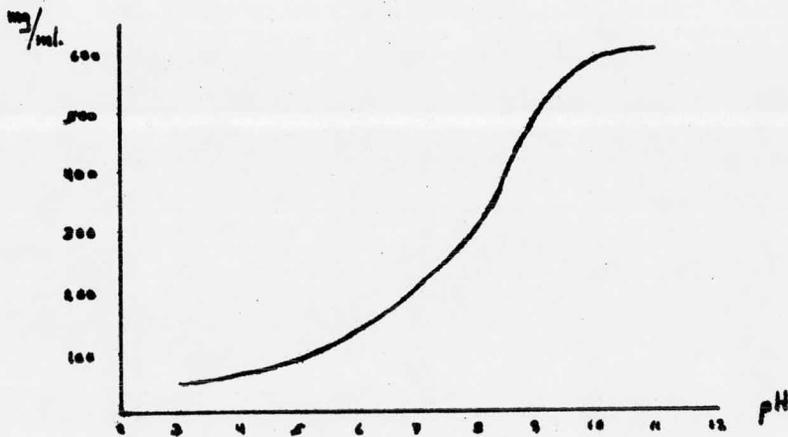
El ácido libre es menos estable que sus sales pues tiende a descarboxilarse a temperaturas del orden de 150°C.

La sal monosódica presenta problemas para aislarse ya que se encuentra libre en un intervalo pequeño de pH (ver gráfica No. 1) y la solubilidad que representa es semejante

a la del ácido libre.



Distribución relativa de especies iónicas en solución de-
EDTA como función del pH.



Relación aproximada de solubilidad - pH del EDTA.

La sal disódica es más soluble en agua que el ácido y que la sal monosódica y se puede separar de sus soluciones acuosas bajo la forma de dihidrato de PM = 372.

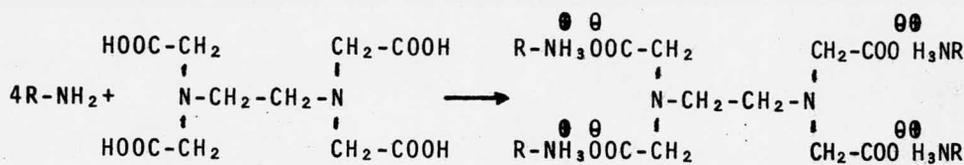
La sal trisódica es todavía más soluble en agua y se presenta bajo la forma de nohidrato con un PM = 376; una solución al 1% presenta una alcalinidad de 8.4.

La sal tetrasódica es totalmente soluble en agua, forma dihidratos de PM = 416. Los productos comerciales normalmente son soluciones acuosas de esta sal y presentan una alcalinidad de 10.4; su manejo debe ser el adecuado para soluciones de este mismo pH.

| | Solubilidad en agua | pH | PM |
|-----------------|-------------------------------|------|--------|
| Acido | 0.5 g/l | 2.7 | 292.24 |
| Sal Monosódica | Semejante a la del acido | — | 314.24 |
| Sal disódica | Poco Mayor | 5.3 | 336.21 |
| Sal trisódica | Mayor a la de la sal disódica | 9.3 | 358.20 |
| Sal Tetrasódica | 103 g./100 ml. | 11.3 | 380.20 |

Las sales de potasio poseen propiedades semejantes a las de sodio. Se pueden obtener sales del EDTA solubles en disolventes orgánicos. Una forma de lograrlo sería por

neutralización del ácido libre con aminas alifáticas de -
 PM elevado o con aminas heterocíclicas de acuerdo a la -
 siguiente reacción.



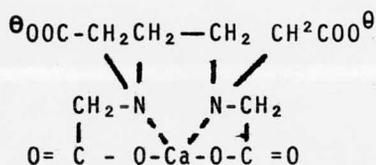
Aunque el EDTA es menos reactivo que los ácidos alifáticos, también puede transformarse en ésteres, amidas y anhídricos.

El EDTA y sus sales son muy estables y pueden almacenarse durante largos períodos de tiempo. Sus soluciones acuosas son también estables aún a la temperatura de ebullición del agua. La propiedad más importante y útil del EDTA es su facilidad para formar complejos metálicos estables, en particular con los iones alcalinoterreos. Estos complejos presentan las características siguientes; el metal secuestrado no está unido iónicamente pero constituye una parte de un anión cuya sal sódica es soluble. Así entonces este complejo, es tan estable que el metal secuestrado no responde más a los reactivos habituales.

Al complejo del calcio, por ejemplo, es posible agregar--

le un jabón, un fosfato, un carbonato o un oxalato soluble sin ver aparecer el precipitado de calcio correspondiente. Este complejo también es estable a la ebullición prolongada, al almacenamiento y en soluciones diluídas. Por un descenso progresivo y suficiente del pH, estos complejos se destruyen y el calcio liberado aparecerá en forma de oxalato; de aquí se deduce que el pH se puede hacer variar dentro de límites moderados in que se precipite el calcio.

Pfeiffer y Simons dan al complejo de calcio la fórmula siguiente (3):



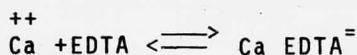
Las generalidades que describen los sistemas de reacción - en equilibrio se aplican también a la quelación del EDTA y de aquí se deriva que (4):

a) En todos los sistemas se encuentran presentes pequeñas cantidades de ion metálico y de agente quelante libres, estas cantidades son tan pequeñas que carecen de sentido práctico.

b) El incremento de la cantidad relativa de EDTA siempre sirve para bajar la concentración de iones metálicos libres en solución.

c) El sistema puede describirse por una constante de equilibrio, que se refiere a las concentraciones de reactivos y productos.

Esto se ilustra por la reacción entre el ion calcico y el EDTA.



A la cual corresponde la siguiente ecuación de equilibrio:

$$K_e = \frac{[\text{Ca EDTA}^-]}{[\text{Ca}^{++}] [\text{EDTA}^{4-}]}$$

K_e = Constante de Estabilidad.

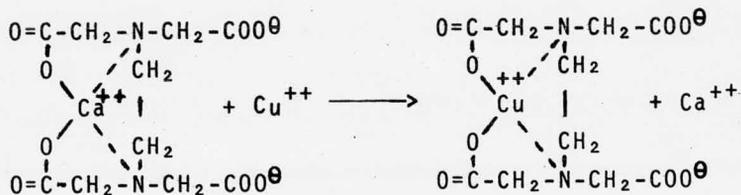
Esta constante de estabilidad es una medida de la afinidad del agente quelante hacia un metal en particular, pues, como se puede ver, un valor elevado de K_e significa que una elevada porción de ion metálico ha sido quelado.

En la tabla se presentan los valores de logaritmo de la constante de estabilidad de los metales comunes con el EDTA.

| Metal | Peso Atómico | Log. Ke |
|---------------------------|--------------|-----------|
| V (III) | 50.95 | 25.9 |
| Fe (III) | 55.85 | 25.1 |
| In (III) | 114.76 | 25.0 |
| Th (IV) | 232.12 | 23.2 |
| Sc (III) | 44.96 | 23.1 |
| Hg (II) | 200.61 | 21.8 |
| Ti (III) | 47.90 | 21.3 |
| Ga (III) | 69.72 | 20.3 |
| Cu (II) | 63.54 | 18.8 |
| VO (II) Óxido de Vanadio | (66.95) | 18.8 |
| Ni (II) | 58.69 | 18.6 |
| Pd (II) | 106.7 | 18.5 |
| TiO (II) Óxido de Titanio | (63.90) | 17.3 |
| Zn (II) | 65.38 | 16.5 |
| Cd (II) | 112.41 | 16.5 |
| Co (II) | 58.94 | 16.3 |
| Al (III) | 26.98 | 16.1 |
| Fe (II) | 55.85 | 14.3 |
| Mn (II) | 54.93 | 14.0 |
| V (II) | 50.95 | 12.7 |
| Ca (II) | 40.08 | 10.7 |
| Mg (II) | 24.32 | 8.7 |
| Sr (II) | 87.63 | 8.6 |
| Ba (II) | 137.36 | 7.8 |
| Tierras Raras | 139-175 | 15.1-20.0 |

Partiendo de esta tabla, podremos predecir el comportamiento de diferentes iones frente al EDTA (5). Por ejemplo, si en el sistema se encuentra presente cierto número de iones metálicos diferentes, el EDTA reaccionará con ellos de mayor a menor valor de K_e , esto implica que si, por ejemplo, en un sistema se encuentran presentes iones Fe III, Cu II y Ca II el EDTA formará complejo primero con el Hierro y, hasta que quede completamente secuestrado, comenzará a formar complejo con el Cobre y sólo formará complejos con el Calcio si se le agrega un exceso de EDTA en proporción a la cantidad requerida para quelar todo el hierro y todo el cobre.

Los valores de logaritmo de K_e forman una serie de desplazamiento ya que cualquier metal desplazará de su quelato a un metal que tenga un valor menor de K_e que él, de tal modo que, cuando se agregan iones cúpricos a una solución del quelato de calcio, éste será desplazado por el cobre de acuerdo a la ecuación:

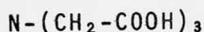


formar complejos de ahí que con EDTA y otros compuestos como la triglicina (de propiedades muy similares), se puedan separar o purificar.

Reactivos Similares.

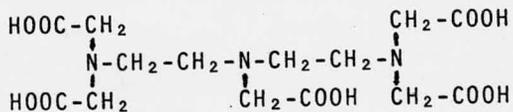
Además del EDTA se han empleado desde tiempo atrás reactivos similares.

Entre los más importantes tenemos la triglicina:



Que también es conocida como ácido nitrilotriacético, NTA, TGA y ácido triglicolámico, es un polvo blanco que funde a 220°C con descomposición. Insoluble en agua y en la mayoría de los solventes orgánicos y forma sales mono, di, y tribásicas, las cuales si son solubles en agua. También es empleado como agente quelante y en la purificación de los elementos de las tierras raras.

Otro reactivo similar al EDTA es el DTPA (Acido dietilenti-
triaminopentaacético):



Este pentaácido es un sólido blanco cristalino que funde a 230°C con descomposición, es poco soluble en agua fría y soluble en agua caliente y también se emplea como agente quelante.

TOXICIDAD

Los estudios concernientes a la toxicidad de este ácido se siguen llevando a cabo, y de acuerdo con los resultados obtenidos hasta ahora, se puede afirmar que no es tóxico en las proporciones que se usa normalmente (2).

Los jabones líquidos que contienen hasta un 3% de EDTA no irritan más la piel que los jabones que no lo contienen (6).

Los ensayos han demostrado que no ocasiona irritación de la piel, ya que generalmente se emplea en soluciones al 0.5% y a un pH cercano a la neutralidad. Incluso dentro del personal que se encarga de su fabricación y que puede estar en contacto con las soluciones concentradas de las sales de este ácido, no se ha encontrado irritación de la piel y por experiencias efectuadas en el extranjero se deduce que puede utilizarse en alimentación y farmacia.

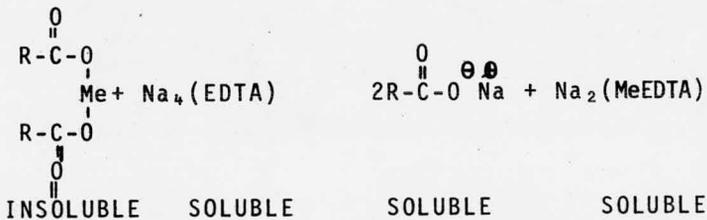
USOS

El EDTA se emplea en distintas industrias de las cuales las más importantes son:

- 1) En la Industria del Jabón.
- 2) En la Industria Textil.
- 3) En la Industria Farmaceutica.
- 4) En síntesis orgánicas.
- 5) En Química Analítica.

En todas ellas se aprovecha su propiedad de formar quelatos como se verá más adelante (3).

En la Industria del Jabón.- El EDTA sirve para evitar la formación de sales insolubles, secuestrando iones de magnesio y calcio presentes en las aguas duras, de acuerdo con la siguiente reacción:



Solubilizando estas sales con los detergentes se logran -

mantener los poderes emulsionantes y dispersantes de los -
detergentes y de las soluciones jabonosas lograndose una -
mayor actividad a la de un jabón de igual concentración no
tratado (6).

Para determinar la cantidad necesaria de EDTA, en la clari-
ficación de un jabón líquido, se toma un litro de jabón, -
se le agregan pequeñas cantidades de secuestrante y se agi-
ta hasta disolución completa. Cuando el jabón no muestra -
turbidez se calcula el por ciento de EDTA usado, el cual -
no debe ser mayor de 5%. Un jabón líquido así tratado pue-
de almacenarse indefinidamente en recipientes de vidrio, -
sin perder su transparencia.

Por otra parte se sabe que trazas de metales, como cobre, -
fierro, cobalto, cromo y manganeso, pueden acelerar el -
arranciamiento de los jabones (trazas de cobalto pueden -
arranciar un jabón en veinte horas), lo cual puede evitar-
se con la adición de pequeñas cantidades de EDTA.

Diferentes investigadores han obtenido detergentes solu- -
bles en agua con excelentes propiedades espumantes en agua
dura y salada, partiendo del EDTA.

En la industria Textil.- Las propiedades secuestrantes del EDTA pueden ser aprovechadas y en especial en colorantes, ya que la presencia de iones de calcio, magnesio, cobre, fierro y estaño ocasiona muchos problemas en esta industria como la formación de manchas, estrias, menor vivacidad en los tonos, menor rendimiento de los colorantes e igualación defectuosa de los colores (8).

Los colorantes ácidos son sensibles al cobre y fierro. Los colorantes de azufre son afectados por trazas de cobre y los azoicos aparecen más opacos en presencia de fierro. En ciertos colorantes a base de rayón, la presencia de cobre cambia los tonos, y en soluciones muy alcalinas utilizadas para tinturas al naftol, la presencia de magnesio cambia los tonos.

Las sales de EDTA también solubilizan ciertos colorantes y pueden ayudar a la dispersión de algunos pigmentos.

La sal tetrasódica del EDTA previene la pérdida de firmeza de los tejidos a partir de celulosa, los cuales, en presencia de álcalis, oxígeno y catalizadores como cobre y fierro, sufren este deterioro. El EDTA corrige el amarilleamiento de los tejidos de algodón el cual es producido por agua que contiene fierro.

La impregnación de tejidos por el método de vulcanización_ es mejor si el tejido se lava previamente con EDTA para - eliminar trazas de cobre, fierro y otros metales que puede afectar la emulsión o modificar la estabilidad o el color_ de la cinta vulcanizada.

En agentes antisépticos y farmaceuticos, con un bajo por--centaje de las sales de sodio del EDTA, se logra impedir - la presencia de iones de Magnesio y Calcio que se encuen--tran en las aguas duras sin reducir la actividad de cier--tos germicidas.

El EDTA también es empleado como anticoagulante de sangre_ debido a su efecto sobre el calcio (9).

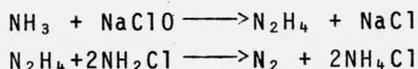
Las sales de EDTA pueden servir para la estabilización de vitaminas, de extracto de hígado, de adrenalina, de enzi--mas y de otros líquidos fisiológicos sensibles a trazas de metales. La sal tetrasódica del EDTA se ha empleado como - estabilizador de sales acuosas del ácido ascórbico retar--dando la acción catalítica del cobre sobre este ácido (7).

Las sales de EDTA se emplean también en el tratamiento de

problemas renales. Una sal al 3% de EDTA llevada a un pH - de 7.5 con NaOH disuelve cálculos urinarios, que contengan calcio, mucho mejor que una solución al 3% de citrato de sodio a un pH 4.

En síntesis química las sales de EDTA pueden emplearse con éxito en aquellas reacciones en donde la presencia de iones metálicos o alcalinoterreos afectan los rendimientos (10).

Pfeiffer y Simons nos dan el ejemplo del uso del EDTA en la síntesis de la hidrazina a partir de NH_3 y NaClO (11):



Bloqueando la acción catalítica de iones de cobre los cuales favorecen esta última reacción.

El EDTA presenta ventajas respecto al pirofosfato en la polimerización en frío de mezclas butadieno-estireno. La polimerización se lleva a cabo con mayor rapidez que con el pirofosfato. El complejo activador EDTA-Fe es una solución clara que puede prepararse en frío, mientras que la suspensión lechosa de pirofosfato de fierro debe prepararse en caliente y emplearse hasta después de que se enfría para obtener mejores resultados.

Con relación al caucho es importante señalar que, la adición del 2 al 3% de estereato tetrabutílico del EDTA a los cauchos naturales o sintéticos, tiene un efecto plastificante y retardante de la vulcanización sin que se afecten las propiedades del producto vulcanizado. También el (EDTA) Bu_4 sirve como plastificante de polímeros de cloruro de vinilo.

Estos ésteres también se han empleado para estabilizar -- emulsiones de resinas cloradas y para estabilizar los latex contra cationes di y trivalentes, como el cobre.

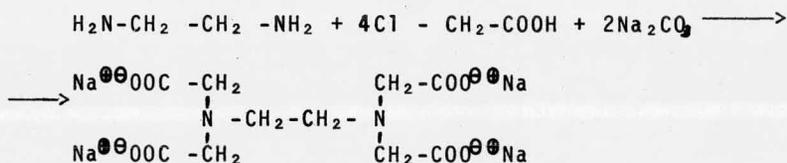
En química analítica.- El empleo de las sales del EDTA como reactivo con ciertos iones ha sido descrito por muchos autores (12). Todos los métodos de análisis emplean el EDTA en forma semejante a los siguientes: al formar complejos - el EDTA libera iones H^+ propiciando un descenso del pH el que puede controlarse colorimétricamente, potenciométricamente o por polarografía. Ciertos colorantes orgánicos dan coloración con diferentes iones y esto puede evitarse secuestrando dichos iones con EDTA. Ya que una molécula de EDTA secuestra un átomo de catión, es posible usar soluciones valoradas de EDTA para calcular la cantidad de catión presente.

PARTE TEORICA

En la literatura se describe un número importante de métodos de preparación del EDTA, los cuales podemos clasificar en seis tipos. Esta clasificación se basa en las materias primas que los investigadores han empleado para obtenerlo.

Reacción de Etilendiamina y ácido cloroacético.

El primer método de obtención que vamos a describir es el que parte de la etilendiamina, la cual se hace reaccionar con ácido monocloroacético:

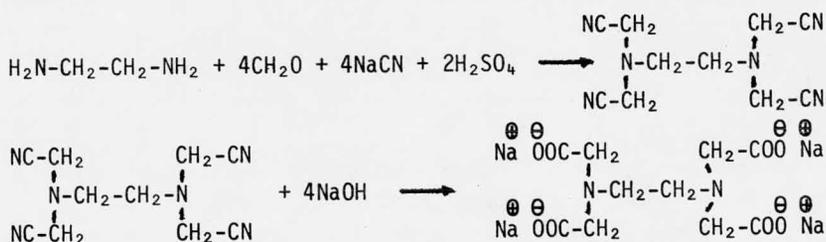


Como se ve en la reacción, las ligaduras que se forman, son las del nitrógeno de amina con el carbono alfa del ácido y lo que sucede es un ataque nucleofílico del nitrógeno de la etilendiamina al carbono clorado del ácido acético. En la obtención del EDTA se desprende ácido clorhídrico el cual, en presencia del carbonato de sodio, reacciona para dar cloruro de sodio y agua. Este ataque nucleofílico se realiza el número necesario de veces para sustituir los -

cuatro hidrógenos de la etilendiamina. La reacción se lleva a cabo calentando entre 90 y 95°C durante un tiempo que fluctúa entre ocho y diez horas (1). Esta reacción, aparentemente sencilla, presenta el inconveniente de que el producto crudo se obtiene contaminado con cloruro de sodio.

Cianometilación en dos pasos

Un segundo proceso descubierto en la I. G. Farben Industrie (13), consiste en una cianometilación la cual se lleva a cabo en dos etapas usando como reactivos etilendiamina, cianuro de sodio y formaldehído en medio acuoso. El producto que se obtiene en el primer paso, el etilendiaminotetracetonitrilo, se puede aislar rápidamente con excelentes rendimientos. Este compuesto se transforma posteriormente por medio de una hidrólisis alcalina en la sal tetrasódica del EDTA, con rendimientos cuantitativos.

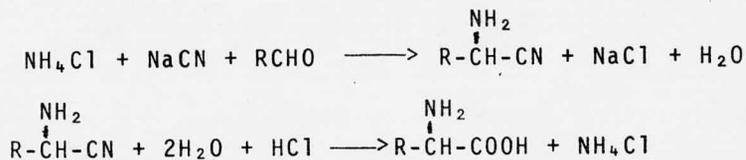


El problema principal que presenta este método es que se pro

duce ácido cianhídrico en el seno de la reacción por lo -- que en los procesos industriales esta reacción requiere de muchas precauciones.

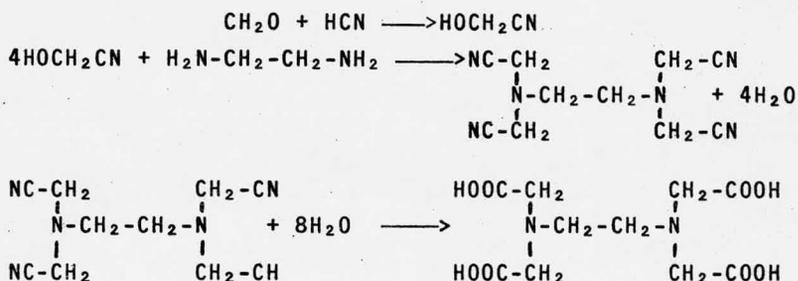
Cianometilación de un paso de Bersworth

En el año de 1936 apareció en la literatura un método de cianometilación en una etapa, el cual se basó en las reacciones de diversos cianuros y aldehidos con amoníaco o con aminas. De estas reacciones, la más conocida es la síntesis de Strecker (14), que fue empleada por primera vez en 1850 y ha sido modificada por otros autores. La reacción general para la modificación a la síntesis de Strecker es la siguiente:



Un ejemplo de esta reacción ha sido descrita por Kendall y Mckenzie (15). Una de las principales desventajas de este método es, como ya se mencionó en el método de cianometilación en dos pasos, el desprendimiento de ácido cianhídrico que tiene lugar al momento de adicionar ácido clorhídrico. Este tipo de reacción también fue aplicado por Ulrich y -

Ploetz a las aminas (16). Estos autores describen la reacción de ácido cianhídrico y formaldehído con etilendiamina y otras poliaminas.



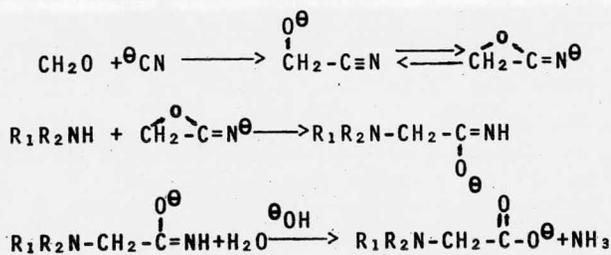
Aunque los rendimientos de los nitrilos intermediarios son bastante altos, las principales desventajas de esta síntesis para la preparación de alfaaminoácidos son: el problema de manejo de grandes cantidades de ácido cianhídrico - gas y las dificultades para hidrolizar los nitrilos que se forman en la reacción.

En 1933, F. C. Bersworth de la Universidad de Clarck, encontró un método para producir alfaaminoácidos tratando soluciones de aminas alifáticas con cianuros alcalinos y un aldehído alifático (17). Esta reacción es diferente a las reacciones del tipo de la síntesis de Strecker, tanto en las condiciones empleadas, como en los resultados obtenidos.

Los trabajos realizados por Kohn sugieren como se puede llevar a cabo esta reacción (18), pues fué él quien estudió por primera vez la reacción entre el cianuro de potasio y el formaldehído postulando la formación de una sal de gliconitrilo de acuerdo a la siguiente reacción:



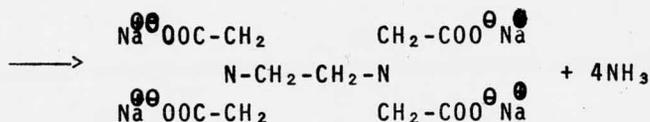
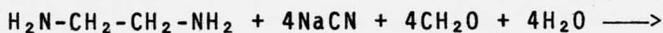
Bersworth encontró que este nitrilo se descompone rápidamente a temperaturas superiores a 30°C y que la reacción de una solución alcalina del gliconitrilo con una amina, da un buen rendimiento del aminoácido. El mecanismo general propuesto para la reacción de carboximetilación es el siguiente:



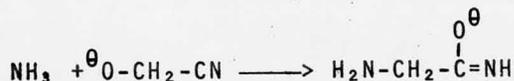
En donde R₁ y R₂ representan un hidrógeno o grupos alquilo. El desprendimiento de amoníaco se inicia inmediatamente y continúa durante el curso de la reacción. Es probable que la reacción no implique la formación del intermediario

alfaaminonitrilo sustituido, como es el caso de la reacción descrita por Ulrich y Ploetz que tiene lugar en medio ácido o neutro (16). La posibilidad de que la reacción alcalina tenga lugar por medio de la hidrólisis del gliconitrilo para formar una sal del ácido glicólico, fué sugerida por Smith, quién demostró que las soluciones alcalinas del ácido glicólico no reaccionan con etilendiamina (20). En efecto todo parece indicar que la reacción de carboximetilación es radicalmente diferente a las del tipo de la síntesis de Strecker. Una de las características más sorprendente de esta reacción es el hecho de que se requiere de condiciones fuertemente alcalinas. Esta alcalinidad parece tener dos efectos y ambos favorecen la reacción: primero el amoníaco se desprende rápidamente y de esta manera se previenen reacciones secundarias y, segundo, la presencia de una base fuerte tiene un efecto catalítico en la reacción (esto se debe, probablemente, a que se favorece la formación del ion alcoholato del gliconitrilo, lo cual se muestra en el mecanismo anterior).

La reacción completa de obtención del EDTA puede representarse por la siguiente ecuación:



Probablemente una de las dificultades que presenta esta -- reacción es la formación de mono, di triglicina a partir - de amoníaco, cianuro de sodio y formaldehído. Esto es debi do a la carboximetilación del amoníaco formado por la hidró lisis del nitrilo intermediario de acuerdo con la siguiente reacción:



La repetición de este paso, produce, junto con la hidrólisis, la formación de las sales de sodio de la glicina, di glicina y triglicina.

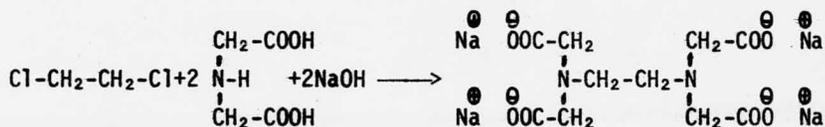
Lo anterior sugiere que el amoníaco debe eliminarse rápida mente y trabajar a una temperatura relativamente baja para impedir la hidrólisis del nitrilo intermediario. Si se - agregan lentamente los reactivos, se mantendrá baja la con centración del nitrilo; de este modo se logran rendimien- tos bastante buenos. Si esta reacción se lleva a cabo a - presión reducida y se controla el pH por medio de la adi- ción de hidróxido de sodio, también se logra incrementar -

el rendimiento de este producto.

Para evitar la formación de hexametilentetramina, que es - de los subproductos, se agrega un exceso de cianuro de sodio y formaldehído. Tomando en cuenta todas estas precauciones el autor de este método informa rendimientos hasta del 96%.

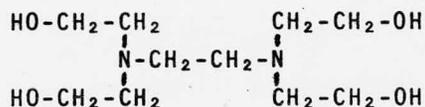
Reacción de dicloretileno e iminodiacetato de sodio

El siguiente método que analizaremos, es la formación directa de EDTA a partir de dihaluros de etileno y una sal del ácido iminodiacético soluble en agua (21). Se pueden utilizar como dihaluros de etileno derivados clorados o bromados. Las sales solubles del ácido iminodiacético deben ser preferentemente sales de metal alcalino o de amonio. Esta reacción se puede llevar a cabo en presencia de disolventes tales como agua, dioxano o una mezcla de ambos, bajo reflujo y a una temperatura entre 85 y 90°C durante 20 horas y se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente ecuación:



Oxidación Catalítica de Tetrahidroxi-etilendiamina

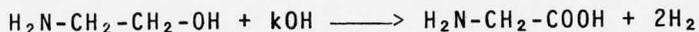
Ya que el EDTA es un tetraácido, se puede pensar que es posible obtenerlo por una oxidación de su tetralcohol correspondiente:



Esta reacción es difícil de llevar a cabo pues en la misma molécula se encuentran presentes grupos amino, los que por sí solos son altamente reactivos. Esto hizo que las investigaciones fueran enfocadas a otro tipo de reacciones de oxidación.

A G. Curme se debe el haber descubierto que los alcoholes pueden sujetarse a una oxidación alcalina para dar las sales alcalinas de los ácidos amino carbóxicos correspondientes. Esta reacción se puede llevar a cabo en diferentes condiciones sin que los grupos sean atacados. Este pro

ceso se lleva a cabo con el desprendimiento de hidrógeno y sólo puede emplearse en alcoholes primarios:



Este mismo investigador sugiere el empleo de un catalizador de cadmio (óxido de cadmio) con el cual se obtiene un notable aumento en el rendimiento (22). La naturaleza de la acción de este catalizador no ha sido establecida en forma definitiva.

Se han empleado también catalizadores de Cobre, Niquel, Raney, Plata, Plomo y Zinc para llevar a cabo esta reacción y se han logrado obtener mejores rendimientos que cuando se efectúa sin catalizador, pero sin lograr alcanzar los resultados obtenidos con el óxido de cadmio.

La cantidad de catalizador empleado es muy variable e incluso, huellas de éste, tienen un efecto considerable sobre la reacción. Para propósitos prácticos la cantidad de catalizador que puede emplearse es aproximadamente de una mol por cada diez a mil grupos hidróxilos; sin embargo, la concentración óptima es una mol de catalizador por cada veinte a doscientos grupos hidróxilos.

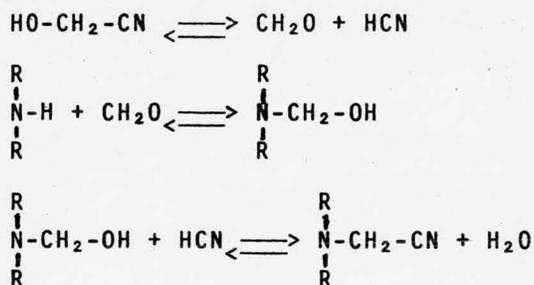
La temperatura requerida para la reacción dependerá de la naturaleza del alcohol por oxidar. En general el intervalo de temperaturas se encuentra entre 140 y 300°C. Estas temperaturas son menores a las requeridas para efectuar esta oxidación en ausencia del catalizador.

Cianometilación de un paso de Geigy

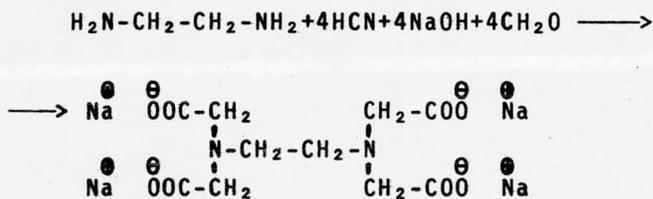
El proceso de Geigy, como la síntesis de Bersworth, es una cianometilación en un paso, pero emplea ácido cianhídrico en lugar de cianuro de sodio (23); el costo es menor, pero el manejo del ácido cianhídrico implica tener muchas precauciones.

Este proceso, como lo describe su autor, se lleva a cabo preparando una solución que contenga ciento diecinueve partes de ácido cianhídrico y trescientas cuarenta partes de formaldehído al 37% a pH de 1. Esta solución se agrega a otra que contenga sesenta partes de etilendiamina y ciento diecisiete partes de hidróxido de sodio en cuatrocientas noventa y siete partes de agua a una temperatura de 100 a 105°C. Cuando la reacción termina, la solución contiene trescientas ochenta partes de etilendiamintetracetato de sodio.

Esta reacción ha sido estudiada también por Steward y Li, quienes postulan el siguiente mecanismo (24):



La reacción total para este método se puede representar como sigue:



PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de EDTA a partir de Etilendiamina y monoclоро_ acetato de sodio (Proceso I. G. Farben Industrie) (1).

6 g. de etilendiamina se disolvieron en 54 g. de agua y se adicionaron 49.6 g. de carbonato de sodio monohidratado - 37.8 g. de ácido monoclоро acético.

Esta solución se calentó durante 8 hrs. a 90°-95°C, se dejó enfriar y se añadieron 47 g. de ácido clorhídrico al - 36%. Se obtuvo un precipitado blanco que correspondió al - EDTA, el cual se filtró, lavó con agua y se secó en estufa a 110°C durante 2 hrs. P. f. 219°-221°C; rendimiento - - 36.01%; valor de quelación determinado con Ca²⁺ 336.8215.

Este producto presenta las siguientes bandas en el infra- rojo (25):

| | | | | |
|---|-------------|---|-----------------------|---|
| 1 | Banda Ancha | a | 3400 cm ⁻¹ | Banda de OH- |
| 1 | Banda | a | 2980 cm ⁻¹ | Banda de -CH ₂ - |
| 1 | Banda | a | 1700 cm ⁻¹ | Banda de C=O de ácido, Vibra-- ciones de Stre tching. |
| 1 | Banda | a | 1390 cm ⁻¹ | Banda de -CH ₂ - |

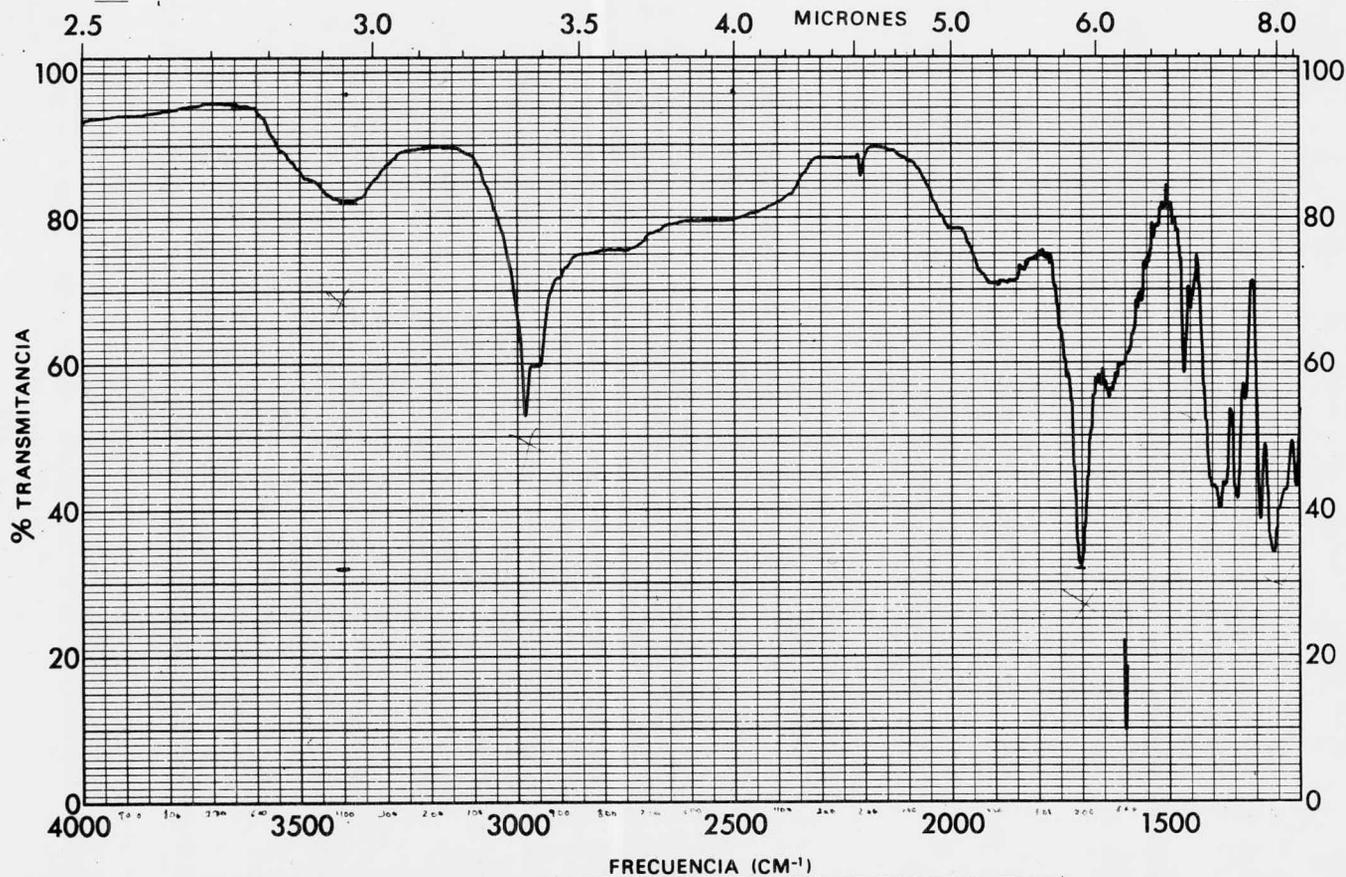
| | | | |
|-------------|----|----------------------------|---|
| Bandas Peq. | al | 1300,1200 cm^{-1} | Bandas de $-\text{CH}_2-$ Vibraciones de Wagging y Twisting |
| 1 Banda | a | 1090 cm^{-1} | Banda de amina_ Terciaria Vibra ciones de Stret ching |
| 1 Banda | a | 710 cm^{-1} | Banda de $-\text{CH}_2-$ |

Obtención de EDTA a partir del método de cianometilación -
en un paso de Bersworth:

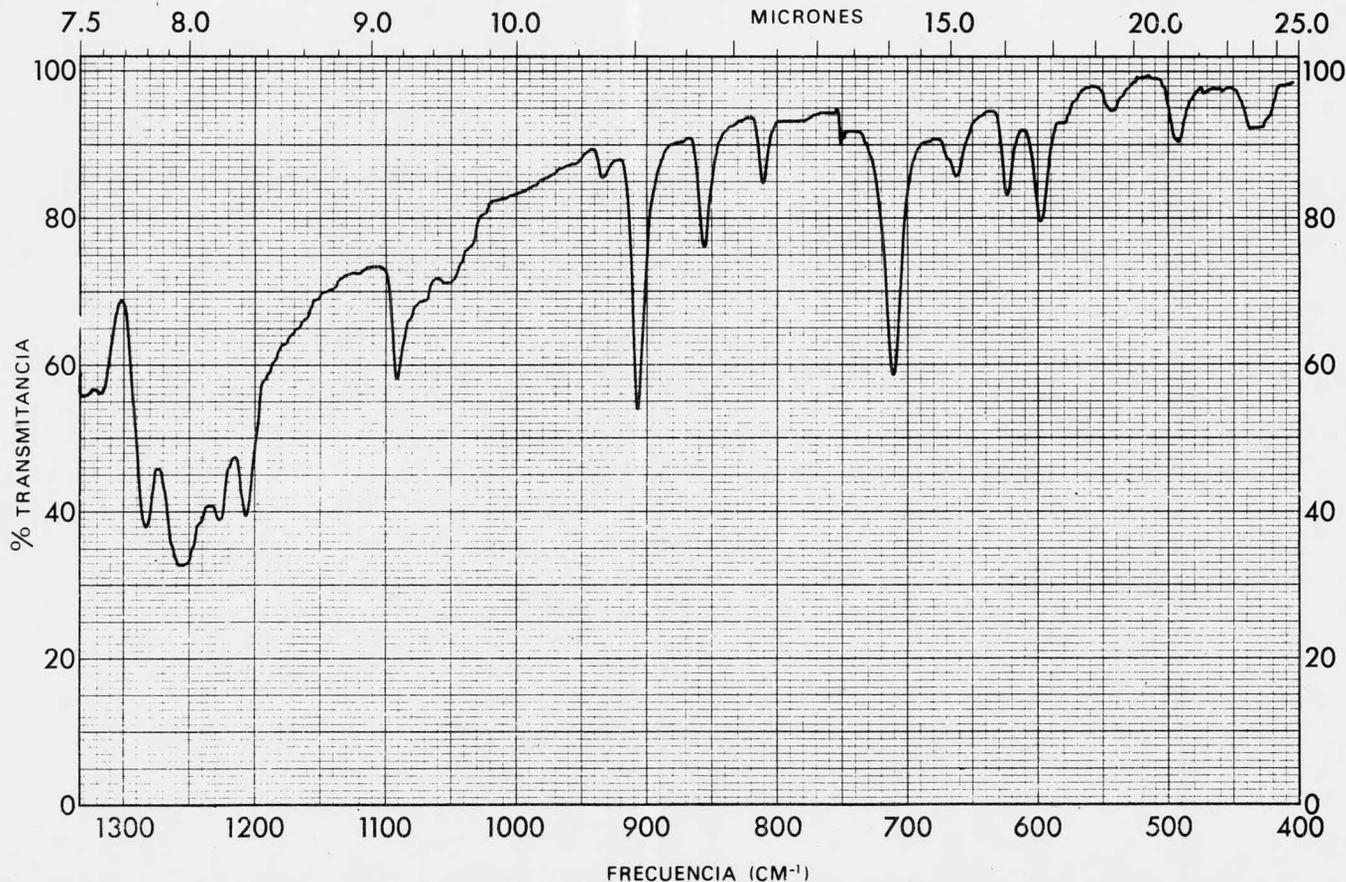
A 33.3 g. de una solución de etilendiamina al 60% se añaa-
dieron 20.37 g. de cianuro de sodio y 5 g. de hidróxido de
sodio y se afora a 400 ml. con agua. La solución se calen-
tó a 60°C y se le aplicó un vacío de 25mm. de mercurio; -
luego se gotearon lentamente 136.75 g. de solución al 37%_
de formaldehido, durante un lapso de 8 hrs. a las 2 hrs. -
de iniciada la reacción, se añadieron 20.37 g. de cianuro_
de sodio y se repitió esta operación a las 4 y 6 hrs. de -
transcurrida la misma. Se dejó enfriar la solución y se -
llevó a un volumen total de 1 litro, se adicionó ácido sul
fúrico al 50% hasta pH 1.2 y se obtuvo un precipitado blan
co de EDTA que se filtró, lavó con agua y se secó a 110°C -

durante dos horas; p. f. 221°-222°C; rendimiento 89.56%; -
 valor de quelación 340.3289; este producto presenta las -
 siguientes bandas en el infrarrojo:

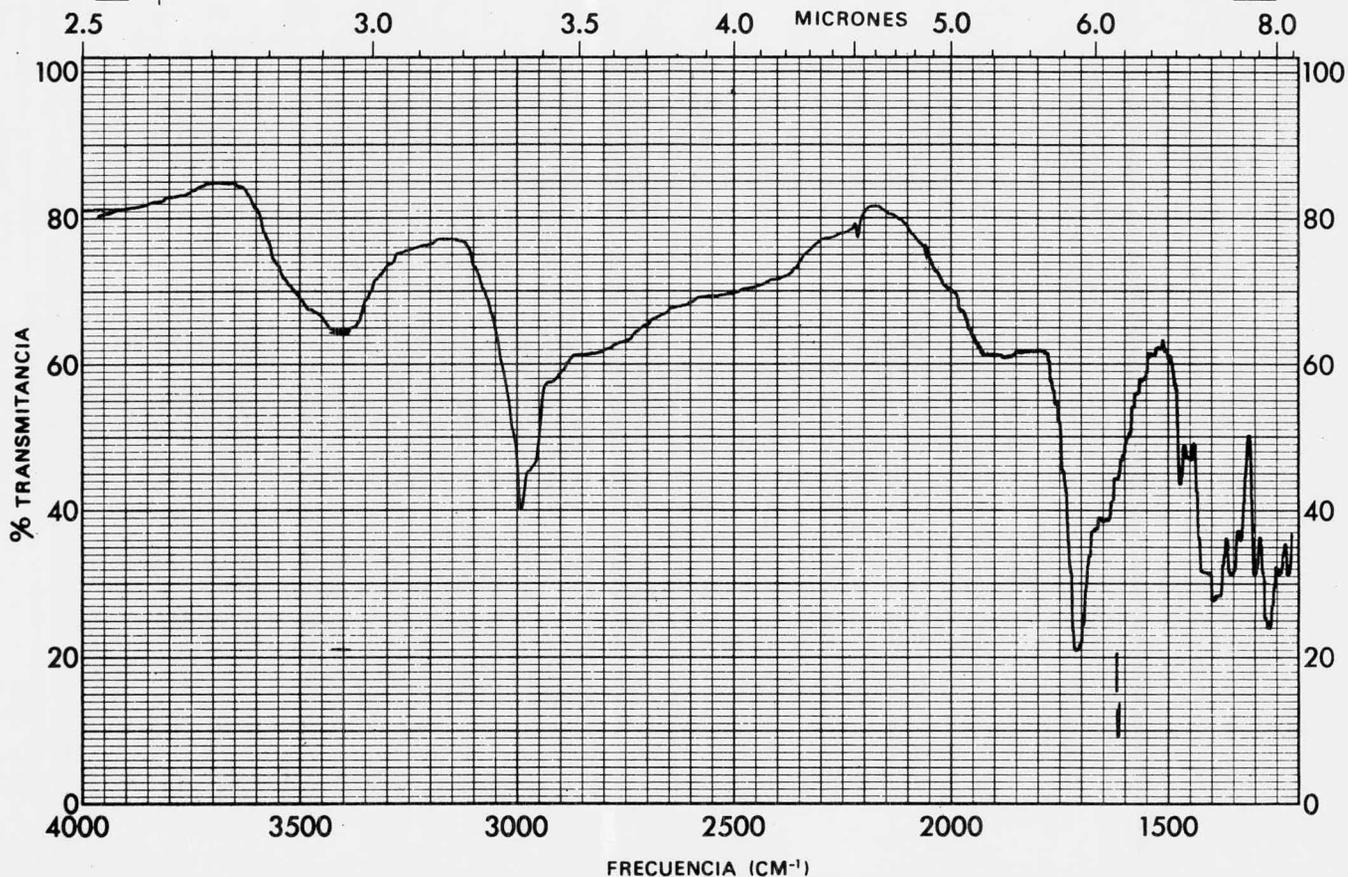
| | | | | |
|---------------|---|-----------|------------------|--|
| 1 Banda Ancha | a | 3400 | cm ⁻¹ | Banda de OH- |
| 1 Banda | a | 2980 | cm ⁻¹ | Banda de -CH ₂ - |
| 1 Banda | a | 1700 | cm ⁻¹ | Banda de =O de <u>á</u> cido Vibraciones de Stretching |
| 1 Banda | a | 1390 | cm ⁻¹ | Banda de -CH ₂ - |
| Bandas Peq. | a | 1300,1200 | cm ⁻¹ | Bandas de -CH ₂ - Vibraciones Wag ging y Twisting |
| 1 Banda | a | 1090 | cm ⁻¹ | Banda de amina_ terciaria Vibra ciones de Stret ching |
| 1 Banda | a | 710 | cm ⁻¹ | Banda de -CH ₂ - |



| | | | | | | | |
|----------|----------------------|------------------|-------|-----------------|----------|----------|-----------|
| MUESTRA | Muestra #5 | CURVA N° | 22648 | VEL. DE BARRIDO | lento | OPERADOR | Ch |
| | DRACENO J. G. FARREN | CONC. | — | RENDIA | R | FECHA | 31-III-72 |
| ORIGEN | J. Allis | ESPESES DE CELDA | — | COMENTARIOS | pastilla | | |
| SOLVENTE | | REFERENCIA | 460 | | | | |

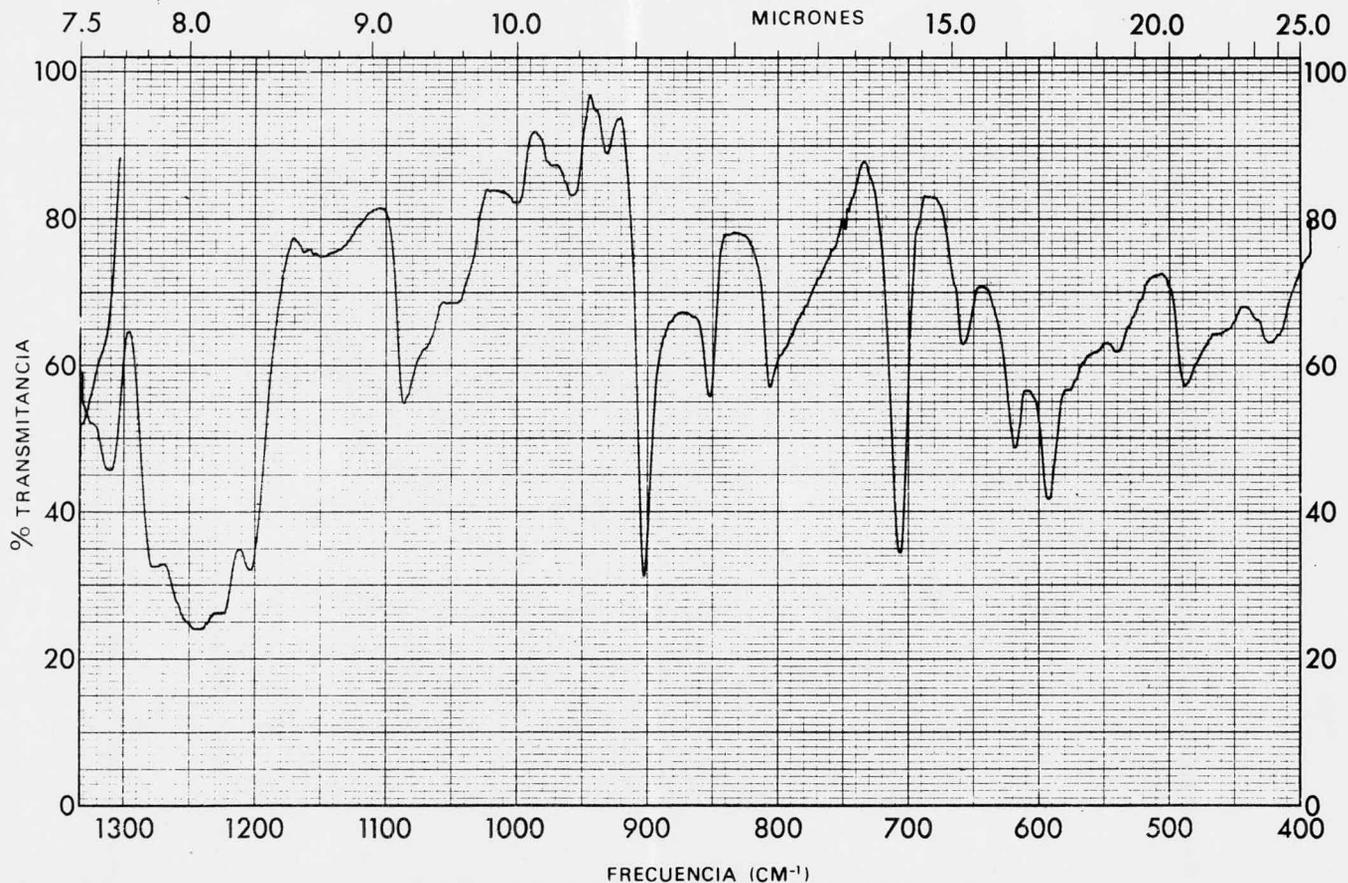


| | | | | | | | |
|----------|-------------------|------------------|--------------|-------------------------------|------------------|------------|------------------|
| MUESTRA | <i>Muestra #5</i> | CURVA NO | <i>22648</i> | VEL. DE BARRIDO <i>rapido</i> | OPERADOR | <i>Ch.</i> | |
| ORIGEN | <i>J. Allis</i> | CONC. | — | RENDIJA | <i>W</i> | FECHA | <i>31-III-72</i> |
| SOLVENTE | — | ESPOSOR DE CELDA | — | COMENTARIOS | <i>parálisis</i> | | |
| | | REFERENCIA | <i>Alis</i> | | | | |



50
50

| | | | |
|---------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------|
| MUESTRA <u>No 7</u> | CURVA NO. <u>22643</u> | VEL. DE BARRIDO <u>lento</u> | OPERADOR <u>SL</u> |
| <u>Proceso BERLWORTH.</u> | CONC. <u>—</u> | RENDIJA <u>2</u> | FECHA <u>30-IV-77</u> |
| ORIGEN <u>J. Allin</u> | ESPESOR DE CELDA <u>—</u> | COMENTARIOS <u>posible</u> | |
| SOLVENTE <u>—</u> | REFERENCIA <u>—</u> | | |



| | | | |
|------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------|
| MUESTRA <u>26-7</u> | CURVA N° <u>2243</u> | VEL. DE BARRIDOS <u>apico</u> | OPERADOR _____ |
| ORIGEN <u>J. Allos</u> | CONC. _____ | RENDIJA <u>R</u> | FECHA _____ |
| SOLVENTE _____ | ESPEJOR DE CELDA _____ | COMENTARIOS _____ | |
| | REFERENCIA <u>cu</u> | | |

Determinación del valor de quelación del EDTA.

Reactivos:

Solución saturada de oxalato de amonio.- Se disolvieron -- aproximadamente 60 g. de oxalato de amonio Q. P. en un litro de agua caliente, esta solución se dejó enfriar y se envasó en un recipiente de polietileno.

Solución normal de cloruro de calcio.- Se disolvieron 50.05 g. de carbonato de calcio en 300 ml. de agua destilada, se agregaron lentamente 86 ml. de ácido clorhídrico concentrado, para disolver completamente el carbonato. La solución se calentó a ebullición para eliminar el CO₂, se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó a 1 litro. Un mililitro de esta solución contienen el equivalente de 50 mg. de carbonato de calcio.

Solución de hidróxido de sodio al 50%.

Solución Buffer.- Se disolvieron 60 g. de cloruro de amonio en 250 ml. de agua destilada. Se adicionaron 570 g. de hidróxido de amonio concentrado y se diluyó a 1000 ml. con

agua destilada.

Procedimiento:

Se pesaron 3 g. de EDTA que se depositaron en un matraz - de 250 ml. se agregaron 20 ml. de solución Buffer y 75 ml. de agua destilada, se agitó hasta disolución completa. Se adicionaron 5 ml. de solución saturada de oxalato de amonio y se tituló con la solución de cloruro de calcio normal hasta la primera turbidez permanente, se determinó el pH usando papel indicador. Si el pH se encuentra abajo de 11, se agrega un poco de solución alcalina para elevarlo, si después de que se ajusta el pH la solución se aclara, se completa la titulación hasta obtener turbidez permanente.

Cálculos:

$$\frac{\text{ml. de Ca Cl}_2 \times 50}{\text{g. de muestra}} = \text{de Ca CO}_3/\text{g de muestra}$$

= valor de quelación.

CONCLUSIONES

El producto obtenido empleando el método de I. G. Farben - presentó un rendimiento de 36.01% y valor de quelación de 336.8215, mientras que el producto obtenido por el método de Bersworth presentó un rendimiento de 89.56% y un valor de quelación de 340.3289.

De acuerdo con los datos anteriores de rendimiento y pureza se recomienda el método de cianometilación en un paso de Bersworth para su aplicación en la industria.

Los métodos de cianometilación en dos pasos y cianometilación en un paso de Geigy no fueron probados ya que involucran el manejo de grandes cantidades de ácido cianhídrico gas lo cual es sumamente peligroso debido a su alta toxicidad.

BIBLIOGRAFIA

- 1) F. Munz. (General Aniline Works, Inc.) U. S. 2,130,505
April 3, 1937. October 22, 1936.
- 2) J. Biermans y P. Henrard Industrie Chimique 39 6 (1952).
- 3) P. Pfeiffer y H. Simons Chem. Ber 76b 847 (1943).
- 4) R. I. Providence. Secuestrene (Technical Bulletin) -
Alrose Chemical Co. (1952).
- 5) N. N. Saha et. al. Indian J. Phys 40 (12) 81 (1966)
S. Prakash y S. L. Kapur Z. Phys Chem. (Leipzig) 236
(1-2) 59 (1967).
L. I. Martinenko, N. I. Pechurova, N. P. Potapova.
Zh. Neorg. Khim 13 (8), 2067 (1968).
N. N. Saha, et. al. Sci. Cult (calcuta) 34 (2), 70 -
(1968).
F. C. Bersworth U. S. 3,580,950 25 May 1971, 20 Oct. -
1966.
F. Heinz Arch. Toxicol. 25 (2) 140 (1969).
L. I. Martinenko, et. al., Zh. Neorg. Khim 14 (11) 3005
(1969).
V. A. Lekae, A. E. Klygin, I. D. Smirnova, N. S. Kolya
da Zh. Neorg. Khim. 15 (5) 1294 (1970).
B. B. Smith, R. H. Betts. Inorg. Chem. 9 (11) 2585 --

- (1970) F. C. Bersworth U. S. 3,565,813. 23 Feb. 1971, -
02 Oct. 1967.
- B. C. Bahillo Rev. Fac. Cienc. Univ. Oviedo 11 (1) 3 -
(1970).
- 6) A. A. Treffler, Soap. Chem. Spec. 44 (3) 31 (1968).
- A. Popov., N. Yanishlieva Rev. Fr. Corps. Gra. 15 (4) -
215 (1968).
- V. A. Taratuta U. S. S. R. 217,397 07 May 1968, 31 --
Mar. 1967.
- E. Heinerth. Seifen Ans. Trichm 70 (7) 495 (1968).
- D. Ambrus, G. Baktay, G. Bosori Hung. 155,459 23 Dec -
1968 30 Mar. 1967.
- A. S. Porter Chem. Phys. Appl. Active Subst. Proc. Inc.
Congr. 4 th. 1964. Pub. 1967, 3, 1871.
- 7) A. Stalavska y M. Malat. Arzneimittelstand Inform 6 -
759 (1965).
- 8) X. Kowalski (Monsanto G.) U.S. 3,579,287 18 May 1971 -
11 Jun. 1969.
- J. C. Espector Centro Quim. Ind. (Buenos Aires) 21 -
(1969).
- E. Furmaczyk, T. Klys, P. Branislaw, G. Pawel. Pol -

59,223 05 Mar. 1970 18 Aug. 1966.

- 9) S. Miwa, K. Teramura y I. Takahasi. Rinsho Bydri 15 -
(5) 376 (1967).
H. Reuter, G. Niemeyer, R. Gross. Thromb. Diath. Hae--
morrh. 19 (1-2) 213 (1968).
K. R. Schever, M. D. Meurence Aertzl. Lab. 15 (9) 322
(1969).
S. Brittin, M. Geoffrey, G. Brecher, C. A. Johnson, --
R. M. Elashoff Amer J. Clin. Pathol. 52 (6) 690 (1969).
- 10) G. D. Hansen, E. A. Guthrie (Betz Laboratories Inc.) -
U. S. 3518,204 30 Jun. 1970 01 Nov. 1967.
- 11) P. Pfeiffer y H. Simons Chem. Ber 80 127 (1947)
- 12) K. Joong Wham Punsok Hwahak (Korea) 8 (3) 52 (1970).
C. I. Budarin, et. al Zh. Anal. Khim. 26 (8) 1499 ---
(1971).
J. I. Waters, O. E. Schupp, J. Inorg. Nucl. Chem. 30 -
(12) 3359 (1968).
N. A. Ezerskaya, T. P. Solovikh. Zh. Anal. Khim 24 (3)
422 (1969).
F. M. Bermejo, M. P. Molina Act. Cient. Compostelana -
5 (3-4) 85 (1968).

- Chemical Corp.) U. S. 2,384,818 Sept. 18, 1945.
- 23) H. Kroll y M. Dexter (To Geigy Chemical Corp.) U. S. -
2,845,457 July 29, 1958.
- H. Kroll y F. P. Butler (to Geigy Chemical Corp.) U. -
S. 2,860,164 Nov. 11, 1958.
- J. R. Geigy Akts Ges. Brit. 810,501, March 18, 1959.
- 24) T.D. Steward y Ch. Li J. Am. Chem. Soc. 60 2782 (1938).
- 25) K. Nakanishi, Infraded, Absortion, Spectrosopy, Hohen-
day, Inc., San Francisco y Lancodo Co. limited, Tokio_
1962.



Impresiones "ARIES"

COLOMBIA NUM. 2 ALTOS 2

(ESO. CON BRASIL)

MEXICO 1, D. F.

5-26-04-72

5-29-11-19