

10561



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN**

**CARACTERIZACION QUIMICA DEL SISTEMA Pb-PAR  
EN MEDIO ACUOSO CON AYUDA DEL PROGRAMA  
COMPUTACIONAL SQUAD.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN CIENCIAS  
FISICOQUIMICA**

P R E S E N T A :

**SOLEDAD CARRETO GARCIA**

ASESOR: cDr. JULIO CESAR BOTELLO POZOS.  
COASESOR M. en C. VERONICA ALTAMIRANO LUGO.



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

Coordinación General de Estudios de Posgrado  
FES-Cuautitlán  
Presente.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
COORDINACIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARTA DE VOTOS APROBATORIOS

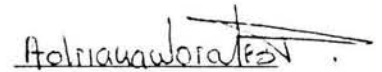
Por medio de este conducto nos permitimos comunicar a usted que revisamos la tesis titulada "CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL SISTEMA Pb-PAR EN MEDIO ACUOSO CON AYUDA DEL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD" que presenta la alumna CARRETO GARCÍA SOLEDAD con número de cuenta 9881320-3 y número de expediente 100981064 para obtener el grado de Maestra en Físicoquímica (Métodos y Metrología). Consideramos que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado correspondiente, otorgamos el voto aprobatorio.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"

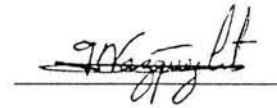
\_\_\_\_\_ a \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ del \_\_\_\_\_.

NOMBRE DE LOS SINODALES

Presidente: DRA. ADRIANA MORALES PÉREZ




Vocal: M. en C. GUILLERMO VÁZQUEZ COUTIÑO



Secretario: DR. CARLOS GALÁN VIDAL



Primer Suplente: DR. JAVIER REVILLA VÁZQUEZ



Segundo Suplente: C.DR. JULIO CÉSAR BOTELLO POZOS



# AGRADECIMIENTOS

A la Sección de Química Analítica de la FES-Cuautitlán, U.N.A.M. por permitir y dar el apoyo para realizar este trabajo de investigación en el laboratorio de Investigación.

A la Q. M. Cecilia González Ibarra por su amistad, su apoyo y sobre todo por su calidad humana.

En forma especial agradezco al cDr. Julio César Botello Pozos por la dirección de la presente, por su apoyo, su tiempo, su amistad y sobre todo por su profesionalismo y calidad humana durante la realización del trabajo de tesis.

A la M. en C. Verónica Altamirano Lugo por su apoyo y ayuda al presente trabajo de tesis.

Al M.C. Guillermo Vázquez Coutiño por brindarme su apoyo, confianza, y sobre todo por su calidad profesional y humana.

A todos mis maestros de maestría en Fisicoquímica que hicieron posible esta realidad al compartir sus conocimientos y experiencias a través de su quehacer docente.

A todos mis amigos por brindarme su apoyo y confianza cuando lo necesite.

**Q. SOLEDAD CARRETO GARCÍA.**

# DEDICATORIAS

Con todo mi amor y respeto dedico este trabajo a los seres más importantes de mi vida:

A Dios por darme la oportunidad de seguir adelante y permitir pertenecer a este mundo maravilloso.

A mis padres Silviano Carreto Flores<sup>†</sup> y Domitila García de Carreto por todo su amor, cariño, comprensión, consejos, confianza y sus bendiciones.

A mis hermanos Lucrecia, Ma. del Carmen, Ma. Reynalda, Felipe, Eusebio, Marcos V. y Rubén por compartir conmigo los buenos y malos momentos y sobre todo por ser tan unidos.

A mi esposo Federico Peláez Sastré<sup>†</sup> por proveerme dos grandes tesoros, mis hijas y por todo su amor y confianza.

A mis hijas Claudia Iliana y Yamelith Dafne que me dan el motivo de vivir.

A mis amigos por su presencia en los momentos más difíciles.

**Q. SOLEDAD CARRETO GARCÍA.**

**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL SISTEMA  
Pb-PAR EN MEDIO ACUOSO CON AYUDA  
DEL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD.**

**EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN DE LA SECCIÓN DE QUÍMICA ANALÍTICA DE LA FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN, U. N. A. M. BAJO LA DIRECCIÓN DEL cDR. JULIO CÉSAR BOTELLO POZOS Y COASESOR M. EN C. VERÓNICA ALTAMIRANO LUGO.**

# ÍNDICE.



# ÍNDICE

## I. INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN GENERAL.	1
---------------------------	---

## II. GENERALIDADES DEL PLOMO

2.1 PROPIEDADES DEL PLOMO	5
---------------------------	---

2.2 OBTENCIÓN DE PLOMO.	5
-------------------------	---

2.3 EFECTOS DEL PLOMO EN EL SER HUMANO.	7
-----------------------------------------	---

2.4 FORMAS DE CONTAMINACION.	9
------------------------------	---

2.5 USOS Y APLICACIONES	10
-------------------------	----

## III. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE 4-(2-P IRIDILAZO)-RESORCINOL COMO REACTIVO QUELANTE.

3.1 CARACTERISTICAS GENERALES DEL 4-(2-PIRIDILAZO) RESORCINOL.	13
----------------------------------------------------------------	----

## IV. ESPECTROS ELECTRÓNICOS DE ELEMENTOS DE TRANSICIÓN.

4.1 ESPECTROFOTOMETRÍA.	18
-------------------------	----

4.2 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.	18
--------------------------------	----

4.3 INTERACCIÓN DE LA MATERIA CON LA ENERGÍA.	20
-----------------------------------------------	----

4.4 LEY DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA.	21
-----------------------------------	----

4.5 ESPECTROS ELECTRÓNICOS DE ELEMENTOS DE TRANSICIÓN.	22
4.6 REGLAS PARA LAS TRANSICIONES ELECTRÓNICAS.	23
<b>V. ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS.</b>	
5.1 ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS METALICOS	24
<b>VI. PARTE EXPERIMENTAL.</b>	
6.1 MATERIALES Y EQUIPO.	27
6.1.1 Equipo.	27
6.1.2 Reactivos.	27
6.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	28
6.2.1 Estudio del sistema PAR/H <sub>2</sub> O.	28
6.2.2. Estudio del sistema Pb(II)/PAR/H <sub>2</sub> O.	28
<b>VII RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	
7.1. ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL SISTEMA PAR/H <sub>2</sub> O.	31
7.2 DETERMINACIÓN DE ESPECIES ABSORBENTES Y COMPLEJOS DE FORMACIÓN POR LOS MÉTODOS COMPUTACIONALES (TRIANG, SQUAD Y MEDUSA) EN LOS DIFERENTES INTERVALOS DE PH PARA EL SISTEMA Pb(II)/PAR/H <sub>2</sub> O.	36

## **VIII. CONCLUSIONES.**

8.1 CONCLUSIONES. 62

8.2 PROYECCIONES. 64

## **IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

9.1 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. 65

## **X. APÉNDICE.**

10.1 PROGRAMA SQUAD. 70

## LISTA DE ABREVIATURAS

microgramos	$\mu\text{g}$
milímetros	mm
4-(2-piridilazo) resorcinol	PAR
4-(2-piridilazo)-2 naftol	PAN
nanómetro	nm
temperatura en grados Celsius	$T^{\circ}\text{C}$
diferencia de Gibbs	$\Delta G$
diferencia de entalpía.	$\Delta H$
cambio finito en la entropía	$\Delta S$
diferencia de energía	$\Delta E$
partes por millón	ppm
microgramos	mcg
Miligramos	mg
$\text{pK}_a$	$\text{Log K}_a$
pH	$\text{Log H}^+$
litros	L
longitud de onda máxima	$\lambda_{\text{máx}}$
coeficiente de Absortividad molar	$\epsilon$
especie protonada	$\text{H}_3\text{L}^+$
metal	M
complejo metálico	$\text{ML}_n$
llogaritmo de la constante de estabilidad	$\text{Log K}$
ultravioleta-Visible	UV- V
electrovoltios	eV
orbital de unión	$\sigma$
orbital de antiunión	$\sigma^*$
electrones pi	$\pi$
electrones n	n
rayo incidente	Po
rayo saliente	P
transmitancia	T
absorbancia	A

metro a la menos uno	$M^{-1}$
centímetro a la menos uno	$cm^{-1}$
espesor de la celda	b
concentración	C
teoría orbital molecular	TOM
constante de estabilidad parcial	$K_n$
constante de estabilidad total	$\beta_n$
fuerza iónica variable	I
molaridad	M
diferencia de transmitancia	$\Delta T$
desviación estándar	$\delta$
diferencia de la suma de cuadrados	U
todas las soluciones	I
todas las longitudes de onda	NW
absorbancia calculada por SQUAD de la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda	$A^T_{i,k}$
absorbancia experimental calculada de la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda	$A^E_{i,k}$

## **I. INTRODUCCIÓN.**

## 1.1 INTRODUCCIÓN GENERAL.

Las evidencias de los estudios toxicológicos, epidemiológicos, bioquímicos y fisiológicos señalan que el metal plomo tiene efectos desfavorables a la salud humana, pero su extensa aplicación y uso industrial como en la industria petroquímica, en el área de balísticas, entre otras, no permite eliminar riesgos de contaminación sobre todo en el sector productivo.<sup>1</sup> Lo que conlleva a que la determinación del metal es frecuentemente requerida en una gran variedad de materiales, por lo que es necesario contar con diferentes métodos de identificación y determinación de plomo. Sin embargo en la actualidad se cuenta con diferentes métodos de identificación y determinación de trazas del metal; sin embargo, la mayoría de ellos es en medio orgánico, como se presenta en la tabla 1.1

**Tabla 1.1** Métodos fotométricos para determinación de plomo<sup>2,3</sup>

<b>Método</b>	<b>Índice de sensibilidad <math>\mu\text{g Pb} / \text{cm}^2 \cong 0.001\text{A}</math></b>
Ditizona ( $\text{CCl}_4$ )	0.0031 (520 nm)
Ditizona ( $\text{CHCl}_3$ )	0.0033 (510 nm)
Ácido de Tetrafenil	0.00095 (646 nm)
4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR)	0.00055 (520 nm)
Dietildicarbamato ( $\text{CCl}_4$ )	0.014 (435 nm)

Como puede observarse, la mayoría de los métodos de identificación y determinación se realizan empleando la fase orgánica, es aquí donde nace el objetivo de este trabajo.

Los objetivos principales de la investigación son:

- Determinar la especie o especies que se forman a partir del sistema Pb(II)/PAR en medio acuoso y sus constantes de estabilidad.
- Contar con un modelo químico para el sistema, que ayude a buscar un método analítico para determinar e identificar trazas de plomo en medios acuosos como sangre, aguas residuales, alimentos, entre otros, a partir de un agente quelatante 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR).

La concentración de plomo presente en suelo, agua y aire, especialmente en los centros urbanos y zonas mineras es elevada mayor; esto se debe a la constante exposición ocupacional directa o indirecta de las fuentes emisoras del plomo en los centros de trabajo donde las medidas de control son inadecuadas provocando la dispersión de las partículas del metal hacia el medio ambiente, otra causa es por las prevenciones de higiene inadecuadas por los trabajadores.

El plomo es parte de los tóxicos peligrosos que debe separarse y ser confinado en lugares cerrados donde duerma por años y de esta forma reducir la presencia del metal en tierra abierta, en cañadas, ríos y así proteger a la humanidad.<sup>4, 5</sup>

Los métodos espectrofotométricos para la determinación de iones metálicos han sido aceptados por su gran sensibilidad y precisión, además de contar con especies químicas saturadas que poseen heteroátomos (nitrógeno, oxígeno, azufre y halógenos) con electrones pi sin compartir, que son cromóforos y cuyas transiciones electrónicas absorben en la región ultravioleta - visible del espectro de absorción.<sup>6</sup>

El 4-(2-piridilazo) resorcinol ha sido estudiado y utilizado en la formación de complejos mixtos de varios elementos de las tierras raras fácilmente extraíbles en medios orgánicos polares, y de otros metales; indicando que es un buen agente quelatante, a diferencia de otras sustancias cromogénicas; presenta una solubilidad en agua, así como de sus quelatos y su sensibilidad



es mayor que otras sustancias cromogénicas, como por ejemplo 4-(2-piridilazo)-2 naftol (también llamado PAN).

En este trabajo se utiliza como método directo la espectrofotometría para determinar las especies complejas formadas en el sistema Pb(II)-PAR.

La absorción de radiación para compuestos orgánicos en la región de longitud de onda comprendida entre 180 y 780 nm. se realiza por la interacción entre los fotones y los electrones que participan directamente en la formación del enlace o están bien localizados sobre los heteroátomos. La longitud de absorción de estos compuestos orgánicos está en función de la fuerza con que están unidos sus diferentes electrones.

Los electrones involucrados en dobles y triples enlaces de la molécula orgánica no están muy fuertemente unidos, por ello son más fácilmente excitados por la radiación; de esta forma las especies con enlaces insaturados generalmente aportan unos máximos de absorción útiles y aquellos grupos funcionales orgánicos insaturados que absorben en la región ultravioleta o visible y que son cromóforos son recomendables para este tipo de estudio. En nuestro caso el azo-compuesto 4-(2-pyridilazo) resorcinol puede formar quelatos con el ión plomo con coeficiente de extinción alto, propiedad útil para detectar trazas de iones en un gran número de sustancias y aprovechando la interacción que se lleva a cabo cuando un radical alquilo se une al azocompuesto, a esto se le llama hiperconjugación.<sup>7</sup>

Los iones y compuestos de los elementos de las dos primeras series de transición absorben radiación visible, al menos en uno de sus estados de oxidación y son en consecuencia coloreados, este tipo de absorción supone transiciones entre orbitales ocupados y libres con energías que dependen de los ligandos unidos a los iones metálicos. Las diferencias de energía entre estos orbitales están en función de la posición del elemento en el sistema periódico, su estado de oxidación y de la naturaleza del ligando al que este unido.<sup>7</sup>

La importancia desde el punto de vista analítico es la absorción por transferencia de carga, ya que las absorptividades molares de los máximos de transferencia de carga se encuentran entre las mayores observadas en espectroscopia; las que proporcionan sensibilidades mucho mayores que las normales a los métodos basados en este fenómeno.<sup>8</sup>

La predicción del comportamiento físico y químico desde un punto de vista termodinámico precisa de las constantes de acidez del PAR, así como de las constantes de complejación con los diferentes metales. El ligando utilizado en esta investigación puede formar complejos polinucleares con algunos metales de las tierras raras y metales de transición el cual actúa como agente cromogénico.<sup>8</sup>

Al partir de la información espectrofotométrica generada se pueden determinar experimentalmente los valores de las constantes de equilibrio a las condiciones de trabajo impuestas al sistema, como las posibles especies complejas formadas y sus respectivas constantes de estabilidad para el sistema Pb (II)-4-(2-piridilazo) resorcinol en solución acuosa.

El programa computacional TRIANG que permite conocer el número especies absorbentes de radiación electromagnética en el sistema, mientras que el programa computacional SQUAD se utiliza para el refinamiento de las constantes de formación, además se empleo el programa MEDUSA utilizado para determinar los diagramas de distribución en los diferentes intervalos de pH y saber el predominio de las especies absorbente en ellos.

## **II. GENERALIDADES DEL PLOMO.**

## 2.1 PROPIEDADES DEL PLOMO.

El plomo es un metal pesado que se conoce desde hace miles de años y tiene múltiples usos. Se extrae de las minas junto con otros metales, como plata, oro, cobre. Su extracción, refinación y su amplio uso industrial han contribuido al aumento de sus concentraciones en suelo, agua y aire, principalmente en los centros urbanos y zonas mineras.

El plomo es un elemento metálico que pertenece al grupo IVB del sistema periódico, cuyo símbolo es Pb, número atómico 82, peso atómico 207.2, sus isótopos 204, 206, 207 y 208, los cuales son los productos finales de las tres series de elementos radioactivos naturales, uranio(206), torio (208) y actinio (207).

Propiedades.- Es un metal pesado sólido, dúctil, maleable, de color gris azulado que en presencia de ácidos forma sales tóxicas. El plomo es atacado casi con la misma intensidad por todos los ácidos; soluble en ácido nítrico diluido, insoluble en agua, sin embargo, presenta solubilidad en solución acuosa que contenga un ácido débil, relativamente impenetrable a la radiación, no es buen conductor eléctrico, no es combustible, pero si un buen absorbente de sonido y vibración. Tiene una densidad de 11.35, punto de fusión 327.4 °C, punto de ebullición 1755 °C.<sup>9</sup>

## 2.2 OBTENCIÓN DE PLOMO.

La obtención de este elemento jamás se obtiene en el laboratorio. A nivel industrial es extraído de sus minerales, empleando procedimientos cuya técnica varía según la clase del mineral y riqueza del mismo o en plomo.

Si el mineral es galena exenta de sílice; el plomo se obtiene por tostación y reacción, pero si la galena tiene alto contenido de sílice el procedimiento utilizado es por tostación y reducción; También se puede obtener este metal a partir de anglesita, cerusita y por chatarra.

Es a través de los diagramas de Ellingham que permiten comprender la termodinámica de los procesos de reducción; los cuales se facilitan si se consideran los cambios de energía libre  $\Delta G$  durante el proceso dado por la segunda ley de la termodinámica.

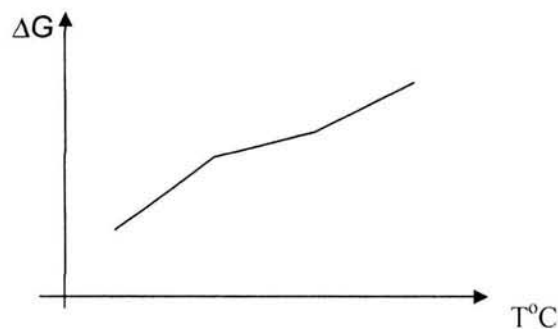
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{Ec.2.1})$$

donde:  $\Delta H$  = cambio de entalpía.

$\Delta S$  = cambio finito en la entropía

Dado que el oxígeno forma aproximadamente 50% de la corteza terrestre, por lo que es natural que forme óxidos con muchos metales fáciles de obtenerse por el método de tostación; tomando en cuenta los aspectos termodinámicos de la formación del óxido metálico a diferentes temperaturas y utilizando los diagramas de Ellingham que es graficando el cambio de energía libre versus temperatura se tiene:

Para la reacción:



**Figura 2.2.1** Diagrama de Ellingham que es la estabilidad del óxido de plomo.

En la figura 2.2.1 se observan tres secciones lineales con rupturas en el punto de fusión y en el punto de ebullición del plomo.

Si  $\Delta H$  es constante,

$$d(\Delta G)/dT = -\Delta S \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Ya que el  $O_2$  es un gas y se encuentra en un estado de desorden elevado, pero el óxido de plomo es un sólido cristalino a temperatura baja  $T$  a medida que la reacción avanza, el  $\Delta S$  disminuye, en consecuencia la gráfica  $\Delta G$  &  $T$  presenta una pendiente positiva, lo que manifiesta la disminución de energía libre de la reacción a mayor temperatura y la estabilidad termodinámica del óxido disminuye con el aumento de temperatura. Cuando funde o hierve el óxido la pérdida de entropía se reduce y disminuye la pendiente de la gráfica (figura 2.2.1).

Al fundirse el plomo, la entropía de los reactivos aumenta, cuando el metal hierve hay una pérdida de entropía durante la formación del óxido y, en consecuencia la pendiente de la gráfica aumenta.

Una vez obtenido el metal por reducción puede contener impurezas que hagan disminuir su utilidad por lo que es necesario purificarlo, haciendo uso de métodos tanto físicos como químicos, logrando una calidad casi de 99.9% ya que contiene menos de 10 ppm de impurezas.<sup>9</sup>

Existen otros métodos de purificación de este metal que puede ser por el Proceso Parkes para eliminar plata, otro método es el Proceso Betts el cual purifica al metal por refinación electrolítica; en la separación de bismuto se usa el Proceso Betterton-Kroll.<sup>5</sup>

### **2.3 EFECTOS DEL PLOMO EN EL SER HUMANO.**

El plomo es un elemento muy tóxico; por inhalación de polvo o de humo, es un veneno acumulativo.<sup>10</sup> Se recomienda que los niveles en sangre sean los más bajos, particularmente entre la población más vulnerable: niños y mujeres embarazadas. En Estados Unidos, los Centros for Disease Control (CDC), establecen que esos límites no deben rebasar los 10 mcg/dl.

El contenido máximo de plomo en el medio ambiente debe ser de 0.2 mg por metro cúbico de aire.<sup>10</sup>

Las normas de evaluación biológica de la exposición laboral <sup>10</sup>, han establecido un índice biológico máximo permisible de exposición laboral a plomo que van en función del sexo como puede observarse en la tabla 2.2.1

**Tabla 2.3.1** Índice biológico máximo tolerado de exposición laboral a plomo.

<b>Personas expuestas</b>	<b>IBMPELPb en mcg de Pb/dl de sangre.</b>
Hombres	30
Mujeres	10

En niveles bajos el plomo es una amenaza seria al sistema nervioso central de infantes y niños. La toxicidad del plomo en la sangre no sólo afecta la actividad en los niños, sino que también afecta negativamente el funcionamiento cognitivo en jóvenes adultos.<sup>10</sup>

Dentro del cuerpo humano, el plomo daña el sistema nervioso, el circulatorio, al sistema reproductivo, los riñones y la zona gastrointestinal.

En adultos el plomo puede causar varios síntomas , incluyendo fatiga, pérdida de apetito, desórdenes del estómago, falta de memoria, dolores de cabeza, insomnio, irritabilidad, hipertensión, anemia; puede reducir el deseo de tener relaciones sexuales, provoca impotencia, vértigos o mareos, y debilidad en las extremidades.

La sintomatología por envenenamiento de plomo se presenta con dolores de cabeza, irritabilidad, dolor abdominal, vómitos, anemia, pérdida del peso, corta duración de atención, notable dificultad de aprender, desarrollo lento del habla e hiperactividad <sup>11</sup>

En la tabla 2.3.2 se reúnen los principales efectos por envenenamiento de este metal.

**Tabla 2.3.2** Principales efectos por envenenamiento.

<b>EFFECTOS DEL ENVENENAMIENTO DE PLOMO</b>
• Inhabilidades de aprender
• Desventajas en el hablar y lenguaje
• Índice de inteligencia Bajo.
• Déficit Neurológico
• Problemas del Comportamiento
• Retraso Mental
• Enfermedades del Riñón
• Enfermedades cardiacas
• Ataque Cerebral
• Muerte

#### **2.4 FORMAS DE CONTAMINACIÓN.**

Hay tres causas a través de las cuales el humano se expone al plomo: ocupacional, paraocupacional y ambiental.<sup>11</sup>



## 2.5 USOS Y APLICACIONES.

Tiene una vasta aplicación industrial; se usa en baterías de acumuladores en forma de placas que actúan como electrodos, durante mucho tiempo se utilizó como tetraetilato de plomo para aditivo de gasolina dándole propiedades antidetonantes a ésta, protector de radiación, en pesas, plomadas, balas, proyectil en ajuste de minas para comprobar el juego, aparatos químicos, plomo para soldadura, en tuberías, como amortiguador de vibración en construcciones pesadas, en cintas metálicas, como base de pintura, esmaltes, como aleación, entre otras.<sup>12</sup>

El plomo presenta un comportamiento clase "b" en su quelación preferencial con ligandos que contienen azufre o en azocompuestos; y la existencia de compuestos fuertemente quelatantes presentes en la materia biológica, los cuales se caracterizan por sitios de enlace sumamente especializados que permiten la acumulación del plomo en ella.<sup>13</sup>

Además en un sistema viviente, las concentraciones de los iones metálicos y sus complejos son controlados dentro de límites muy reducidos y si su equilibrio natural es alterado por causas internas o externas, entonces el organismo ya no se comporta de forma normal causando trastornos. De aquí que varias enfermedades están directamente vinculadas a cambios en la concentración de los iones metálicos. Por ejemplo la deficiencia de hierro provoca una insuficiencia de hemoglobina en los eritrocitos, lo cual causa anemia; sin embargo un exceso de éste puede provocar un envenenamiento conocido como siderosis.<sup>18</sup>

También la presencia de algunos metales tales como el plomo, mercurio, arsénico que no tiene ninguna actividad biológica benéfica o útil, producen efectos tóxicos.

El plomo para el ser humano es un veneno acumulativo que afecta el sistema nervioso central: específicamente es capaz de causar daño cerebral en los niños.

El envenenamiento con plomo puede ser de diferentes maneras; ya que esta vinculado a varios procesos industriales.

En el tratamiento de las intoxicaciones por plomo se utilizan agentes quelatantes entre los cuales podemos citar al EDTA, y a los ácidos aminopolicarboxílicos.

Cuando existe un envenenamiento agudo de plomo se debe aplicar por vía venosa una inyección de Ca-EDTA provocando una excreción rápida del complejo plomo-EDTA en la orina. El ligando EDTA no se metaboliza con facilidad, lo cual provoca que casi todo el complejo de calcio inyectado sea excretado por la orina, ya que a la vez genera una mayor excreción de cobre, manganeso y disminución de las reservas de zinc; de aquí, que sea necesario restaurar el nivel normal de estos iones después de la terapéutica de quelación.<sup>18</sup>

El plomo es un elemento traza que para su determinación se pueden emplear métodos espectrofotométricos en medio orgánico entre los más importantes esta el ditizona-tetracloruro de carbono, ditizona-cloroformo, dietildiocarbamato-tetracloruro de carbono.<sup>19</sup>

Del mismo modo son empleados los métodos de precipitación; por ejemplo, la coprecipitación y deposición electrolítica; al igual que los métodos cromatográficos, los métodos de extracción, y de volatilización, este último es utilizado para determinar plomo y plomo inorgánico presente en el aire.

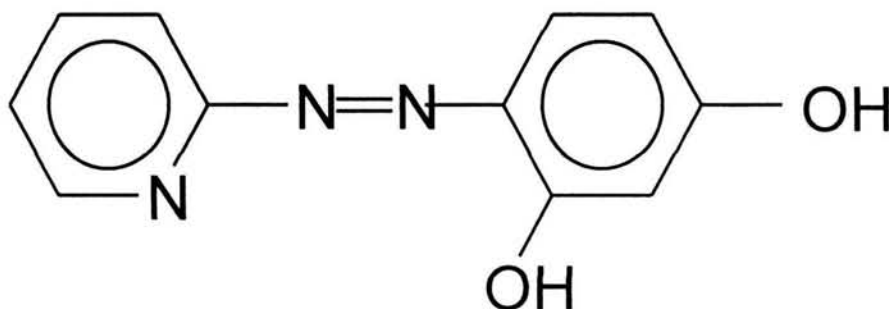
Otros métodos recomendados para el plomo son los de tetrahidroxip-benzoquinona, 4-(2-piridilazo) resorcinol en medio orgánico, surfarsazen, fenantrolina y quimiluminiscencia.<sup>19</sup>

Por tal motivo la investigación analítica busca reactivos quelatantes que formen complejos estables al reaccionar con el ión metálico en estudio y cumplan las necesidades de coordinación y de esta forma evitar los problemas asociados a la formación de complejos por pasos.

### **III. 4-(2-PIRIDILAZO) RESORCINOL COMO REACTIVO QUELATANTE.**

### 3.1.-CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL 4-(2-PIRIDILAZO) RESORCINOL.

El compuesto 4-(2-piridilazo) resorcinol generalmente nombrado PAR cuya fórmula condensada  $C_{11}H_9N_3O_2$ , de peso molecular 215.2 g/mol, es un compuesto en forma de polvo de color rojo intenso, preparado por primera vez por Chichibabin por copulación del resorcinol con 2-piridildiazonato de sodio en medio alcoholico<sup>19, 22, 23</sup>, es una sustancia heterocíclica que pertenece a los azocompuestos. Su estructura se observa en la figura 3.1.1 :



**Figura 3.1.1** Estructura orgánica de especie química PAR.

El compuesto 4-(2-piridilazo) resorcinol tiene tres constantes de protonación, dos en medio ácido y una en medio básico (tabla 3.1.1).<sup>24</sup>

Puede encontrarse como ácido libre  $H_2L$ , que es un polvo amorfo de color naranja rojizo o de color café, sutilmente soluble en agua o en alcohol pero muy soluble en soluciones ácidas o básicas.

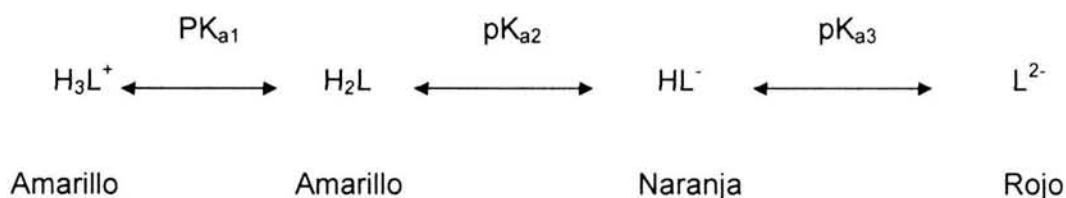
La sal disódica del 4-(2-piridilazo) resorcinol es higroscópico, soluble en agua, es un polvo de color café.

**Tabla 3. 1.1** Constantes de Protonación de 4-(2-pyridilazo) resorcinol<sup>30</sup>

Sustancia	pK <sub>a</sub>
HPAR	12.30
H <sub>2</sub> PAR	5,60
H <sub>3</sub> PAR	2.75

La solución ácida del PAR presenta un color amarillo, a diferencia de la solución básica que da un color naranja intenso.

El color característico de los diferentes compuestos protonados del 4-(2-piridilazo) resorcinol son.<sup>32</sup>



Estas especies cromogénicas fueron descubiertas en medio dioxano/agua por Geary, Nickless y Pollard al investigar su espectro de absorción visible en función del pH, identificando cuatro especies cromogénicas.<sup>28.32</sup>

Se sabe que el grupo hidróxido en posición para, se ioniza primero, ya que el protón del oxidrilo en posición orto está enlazado al grupo azo por un enlace hidrógeno interno en la molécula.

Los picos de las longitudes de onda de las cuatro estructuras del 4-(2-pyridilazo) resorcinol a diferentes valores de pH fueron obtenidos, y se presentan en la tabla 3.1.2

Tabla 3.1.2 Características de las especies protonadas ácidas y básicas del PAR.<sup>38</sup>

	H <sub>3</sub> PAR <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> PAR	HPAR <sup>-</sup>	PAR <sup>2-</sup>
<b>Color</b>	Amarillo	Amarillo	Naranja	Rojo
<b>Longitud de onda máxima. (nm).</b>	$\lambda_{\text{máx}} = 395$	$\lambda_{\text{máx}} = 383$	$\lambda_{\text{máx.}} = 415$	$\lambda_{\text{máx.}} 485$
<b>Coefficiente de Absortividad molar. (cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>)</b>	$\epsilon = 1.55 \times 10^4$	$\epsilon = 1.57 \times 10^4$	$\epsilon = 2.59 \times 10^4$	$\epsilon = 1.73 \times 10^4$
<b>pH</b>	<2.5	3-5.5	6-12.5	>12.5

Sin embargo Hnilicková y Sommer<sup>61</sup> continuaron el estudio espectrofotométrico de este importante compuesto, encontrando la existencia de seis formas cromogénicas del 4-(2-pyridilazo)-resorcinol. Además de las anteriores se encontraron otras dos especies protonadas, H<sub>4</sub>L<sup>2+</sup> y H<sub>5</sub>L<sup>3+</sup> en solución de ácido sulfúrico al 50% y 90%, las cuales tienen una absorbancia máxima de 390 y 433 nm respectivamente. También estudiaron la forma y estequiometría de ciertos complejos Metal /PAR dependiendo del pH, definiendo que en soluciones ácidas se forma el compuesto complejo MPARH y en solución básica se forma M(PAR)<sub>2</sub>.

El PAR puede ser un ligando bidentado o tridentado formando quelatos solubles o insolubles con un gran número de iones metálicos, como puede observarse en la tabla siguiente:

**Tabla 3.1.3** El 4-(2-piridilazo) resorcinol como ligando frente a diferentes iones metálicos.<sup>47</sup>

Metal ion	Equilibrio	Log K- 25°,0.1	Log K-20°,0.1
H <sup>+</sup>	HL/L	12.31	12.31
	H <sub>2</sub> L/HL.H	5.50	5.71
	H <sub>3</sub> L/H <sub>2</sub> L.H	2.69	2.75
Sc <sup>3+</sup>	MHL/M.HL		6.25
La <sup>3+</sup>	MHL/M.HL		2.69
Pr <sup>3+</sup>	MHL/M.HL		3.35
Nd <sup>3+</sup>	MHL/M.HL		3.45
Sm <sup>3+</sup>	MHL/M.HL		3.49
Eu <sup>3+</sup>	MHL/M.HL		3.50
Gd <sup>3+</sup>	MHL/M.HL		3.52
Tb <sup>3+</sup>	MHL/M.HL		3.43
Dy <sup>3+</sup>	MHL/M.HL		3.48
Ho <sup>3+</sup>	MHL/M.HL		3.60
Er <sup>3+</sup>	MHL/M.HL		3.66
Tm <sup>3+</sup>	MHL/M.HL		3.77
Yb <sup>3+</sup>	MHL/M.HL		3.77
Lu <sup>3+</sup>	MHL/M.HL		3.81
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	MHL/M.HL	12.5	
	M(HL) <sub>2</sub> M.(HL) <sup>2</sup>	20.9	
Co <sup>2+</sup>	MHL/M.HL	10.0	
	M(HL) <sub>2</sub> M.(HL) <sup>2</sup>	17.1	
Cu <sup>2+</sup>	MHL/M.HL	14.8	
	M(HL) <sub>2</sub> M.(HL) <sup>2</sup>	23.9	
Zn <sup>2+</sup>	MHL/M.HL	10.5	
	M(HL) <sub>2</sub> M.(HL) <sup>2</sup>	17.1	
Pb <sup>2+</sup>	MHL/M.HL	8.6	
	M(HL) <sub>2</sub> M.(HL) <sup>2</sup>	15.7	



El ligando PAR no es tan selectivo como el 4-(2-piridilazo)-2 naftol (PAN), sin embargo, puede optimizarse utilizando agentes enmascarantes y seleccionando las condiciones del solvente de extracción, porque la extratibilidad de los quelatos puede variar en gran medida con los iones metálicos, naturaleza del ligando auxiliar o del catión aparente y con el pH. Frecuentemente los quelatos son levemente solubles en agua, la constante de estabilidad del quelato puede ser medida en sistema acuoso.<sup>42</sup>

El 4-(2-piridilazo) resorcinol no presenta signos de asociación intermolecular en la mayoría de las condiciones normales reportadas en el análisis.

Fue en 1957 cuando Wehber recomendó utilizar al PAR en las titulaciones complejométricas, ya que como reactivo y sus complejos presentaban mejor solubilidad en medio acuoso a diferencia de otros compuestos heterocíclicos; otra ventaja es que en varias titulaciones el punto final es brusco y el color cambia.<sup>44</sup>

Los indicadores son sustancias orgánicas ácidas, básicas o neutras, generalmente utilizados para detectar el punto final de una valoración en análisis cuantitativo principalmente de iones inorgánicos, formando complejos metálicos coloridos en medio acuoso. Este tipo de sustancias se pueden utilizar como indicadores de pH, indicadores complejométricos o como indicadores redox.<sup>46</sup>

A diferencia de otros compuestos el PAR presenta mayor sensibilidad por los metales, de aquí su utilidad en la determinación espectrofotométrica de trazas de metales (plomo) en medio acuoso.

Una solución de 4-(2-piridilazo) resorcinol 0.1 a 0.01 % es recomendable para determinaciones espectrofotométricas, presentando una óptima estabilidad durante meses si se protege de la luz.

## **IV. ESPECTROS ELECTRÓNICOS DE ELEMENTOS DE TRANSICIÓN.**

#### **4.1 ESPECTROFOTOMETRÍA.**

Se basa en el estudio de la excitación electrónica generada por la absorción de radiación electromagnética de una especie química a determinada longitud de onda, obteniéndose su espectro característico y así determinar la formación de una nueva especie química.

La espectrofotometría UV-Visible con amplia aplicación en química analítica, ya que solo requiere de cantidades muy pequeñas del compuesto químico para su identificación es un método analítico de uso general, cuya sensibilidad es muy versátil y especial en el estudio de equilibrios químicos, siendo un método muy económica y de gran aplicabilidad en la investigación analítica.<sup>51</sup>

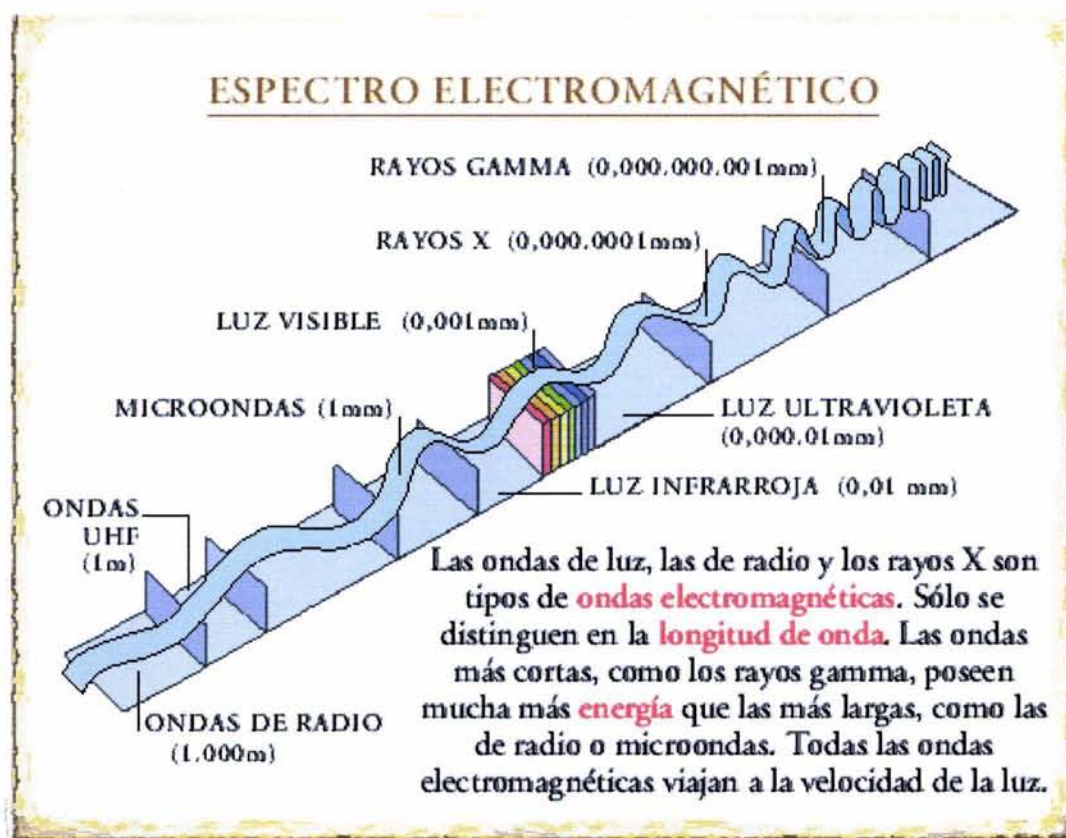
Como su nombre lo indica es el uso la luz para determinar la concentración de especies químicas.

#### **4.2 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.**

Un haz de energía luminosa se encuentra formado por radiaciones de diferente longitud de onda y frecuencia que engloban al espectro electromagnético.

De acuerdo a la longitud de onda de las radiaciones se forman las diferentes regiones como puede observar en la figura 4.2.1

Figura 4.2.1 Regiones más importante del Espectro Electromagnético.<sup>50</sup>



En la figura 4.2.1 se puede observar que los rayos cósmicos y gamma son de menor longitud de onda, su energía es muy alta ( $1 \times 10^6$  eV) y es ahí donde se pueden llevar a cabo reacciones nucleares.

En la región de los rayos X la energía es menor ( $10^2$ - $10^3$ eV) y es ahí donde se producen transiciones electrónicas cercanas al núcleo.

En el ultravioleta lejano cuya energía oscila entre  $1.24 \times 10^2$  y  $6.2$  eV, energía necesaria para la excitación de un electrón de unión  $\sigma$  del estado basal al orbital de antiunión  $\sigma^*$ , en la región del ultravioleta cercano ( $6.2$ - $3.1$ eV) se excitan los electrones  $\pi$  y los electrones de no unión n.

En la región visible se analizan sustancias por lo general que presentan color y aquí también se excitan electrones  $\pi$  y  $n$ .

En la región del infrarrojo cercano se observan picos causados por las vibraciones entre el hidrógeno y otros átomos, se observan también bandas, en el infrarrojo medio se observan vibraciones fundamentales los cuales son usados para la identificación de los grupos funcionales orgánicos y en el infrarrojo lejano se observan vibraciones y rotaciones de baja frecuencia.

En la región de las radioondas se registra la orientación de los espines, fenómeno en el que se basa la resonancia magnética nuclear y la resonancia de espín electrónico.<sup>52</sup>

#### **4.3 INTERACCIÓN DE LA MATERIA CON LA ENERGÍA.**

Las especies químicas pueden interactuar con la energía electromagnética ya sea por las propiedades de onda de la luz o como partículas energéticas.

Cuando es como partícula la energía radiante pasa a través de una especie química, la cual puede absorber una parte de la radiación. Donde cada frecuencia de la radiación posee una energía propia  $h\nu$ , cuando el compuesto químico tiene algún nivel energético igual a la una frecuencia determinada, se realiza la absorción de la radiación pasando de un estado basal a un excitado.

Esta absorción es igual a la diferencia de energía  $\Delta E$  entre los estados basal y excitados. La absorción de la radiación es a una frecuencia determinada, su intensidad disminuye y esta propiedad es empleada para la caracterización y cuantificación de la especie química.

#### 4.4 LEY DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA.

Al pasar un haz de luz por una muestra y disminuye su potencia de radiación esto indica que se tiene una especie absorbente. La potencia radiante  $P$  se evalúa como energía por segundo por unidad de área del haz de luz.

Al pasar un rayo  $P_0$  a través de una solución por lo general de concentración de  $10^{-4}$ -  $10^{-5}$ , parte del rayo se absorbe y el rayo que sale  $p$  será de menor intensidad. La relación de ambos rayos se conoce como transmitancia ( $T$ ), cuya expresión matemática es:

$$T = P/P_0 \quad (\text{Ec.4.1})$$

La transmitancia  $T$  esta definida como la fracción de la luz incidente que sale de la muestra, cuyo valor esta entre cero y uno.

Sin embargo una magnitud física más útil es la absorbancia la cual esta definida como:

$$A = \log_{10} (P_0/P) = - \log T \quad (\text{Ec.4.2})$$

o también:

$$A = \epsilon b c \quad (\text{Ec.4.3})$$

Conocida como la ley de Beer y que es la ecuación fundamental que se emplea en la espectrofotometría en química analítica.

En la ecuación 4.3 se puede observar que la absorbancia es adimensional, la  $b$  representa la longitud del trayecto óptico expresado en cm., y la  $\epsilon$  representa la absortividad molar o coeficiente de extinción y sus unidades están en  $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , esta última propiedad es característica de las sustancias que indican cuanta luz es absorbida a una longitud de onda dada, por lo que la ecuación tres puede expresarse:

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} b c \quad (\text{Ec.4.4})$$

Ya que la  $A$  y  $\epsilon$  dependen de la longitud de onda del haz de luz y de la especie química.<sup>52</sup>

#### 4.5 ESPECTROS ELECTRÓNICOS DE ELEMENTOS DE TRANSICIÓN.

El tipo de espectros electrónicos que pueden presentar los elementos de transición y en especial el plomo que es un elemento de transición clase b son:

53

- a) **Los espectros debidos a las transiciones electrónicas d-d o del campo de los ligantes.** Las cuales se presentan en las regiones del infrarrojo cercano, del visible y del ultravioleta, donde la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM) manifiesta que este tipo de transiciones son resultado de la excitación del electrón desde el nivel  $t_{2g}$  a los niveles  $e_g$  que pertenecen principalmente al metal.
- b) **Bandas de transferencia de carga del ligante al metal.** Estas tienen lugar cuando la transición electrónica se efectúa desde un orbital molecular localizado originalmente en el ligando, los cuales son orbitales de enlace metal-ligando ya sea  $\sigma$  ó  $\pi$ , a un orbital molecular de no enlace previamente localizado en el átomo metálico, la TOM semiempírica explica esto.
- c) **Bandas de transferencia de carga del metal al ligando.** Este tipo de espectros implican la transición de un electrón de un orbital de enlace que está centrado en el ión metálico, al orbital de no enlace anteriormente localizado previamente en el ligante y es una medida de la tendencia del ión metálico para reducir al ligante. Estas bandas por lo general se observan para iones metálicos en estados de oxidación bajo en la región ultravioleta para reducir al ligante.

d) **Transiciones intraligantes.** Es cuando una transición electrónica ocurre desde un orbital ligante a otro orbital ligante; estas se presentan en la región ultravioleta.

#### 4.6 Reglas para las transiciones electrónicas.<sup>53</sup>

Existen restricciones para las transiciones electrónicas en términos de reglas de selección que surgen de las propiedades de las funciones de onda.

##### 1 Regla de selección del espín.

Son las transiciones en las cuales varía la multiplicidad del espín no son permitidas, aún para los complejos de los iones  $d^5$  que tienen energías de apareamiento alto, pero sus intensidades son muy bajas.

##### 2 Regla de selección de Laporte.

Toda transición electrónica debe presentar un  $\Delta l$  igual a  $\pm 1$ . De aquí solo las transiciones entre un estado par (g) y estado impar (u) son permitidas.

En la tabla 4.6.1 se presentan los valores correspondientes a las intensidades de las diferentes transiciones que se observan en los complejos metálicos.

Tabla 4. 6.1 Tipos de Transición Electrónica.<sup>53</sup>

Tipo de Transición Electrónica	Coefficientes aproximados de excitación molar en $l\ mol^{-1}\ mm^{-1}$
Prohibida por el espín, prohibida por Laporte	0.01
Prohibida por el espín, prohibida por Laporte	1
Prohibida por el espín, prohibida por Laporte pero con mezcla d-p (sistema tetraédrica)	10
Prohibida por el espín, prohibida por Laporte con intensidad robada	100
Prohibida por el espín, permitida por Laporte bandas de transferencia de carga	1000



## **V. ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS.**

## 5.1 ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS.

Como se mencionó en el capítulo III el ligando 4-(2-piridilazo)-resorcinol forma complejos metálicos cuyas estabilidad se considera desde el punto de vista termodinámico y cinético.<sup>49, 57</sup>

- **Estabilidad Termodinámica.** Estudia la energía de enlace, las constantes de estabilidad de los complejos metálicos y sus potenciales redox; o sea las propiedades relacionadas con las condiciones de equilibrio.
- **Estabilidad Cinética.** Estudia la rapidez y mecanismos de la reacción química, la formación de complejos intermediarios, las energías de activación para los procesos, fuerza iónica, etc.

Por lo general las reacciones de acomplejamiento se estudian en solución, bajo condiciones específicas.

La formación de un complejo  $ML_n$  puede representarse cómo:



Cuya constante de estabilidad parcial  $K_n$  esta definida como:

$$K_n = \frac{|ML_n|}{|ML_{n-1}| |L|} \quad (\text{Ec.5.2})$$

donde la constante de estabilidad total  $\beta_n$  para la reacción



$$\beta_n = \frac{|ML_n|}{|M| |L|^n} \quad (\text{Ec.5.4})$$

que se relaciona con  $K_n$  de acuerdo con:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \quad K_n = \sum_1^n K_f \quad (\text{Ec.5.5})$$

El cambio de energía libre esta dado por la relación:

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log \beta_n \quad (\text{Ec.5.6})$$

y la energía libre estándar esta definida por

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Ec.5.7})$$

donde:

$\Delta H^\circ$  es el cambio de entalpía durante la reacción.

$\Delta S^\circ$  es el cambio de entropía a través de la reacción.

Al relacionar las dos últimas ecuaciones se obtiene:

$$-2.303 R \log \beta_n = (\Delta H^\circ / T) - \Delta S^\circ \quad (\text{Ec.5.8})$$

El cambio de entalpía es de  $\pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$  para soluciones acuosas con ligantes iónicos, para los ligantes monodentados neutros el valor del incremento de entalpía es igual a  $0.20 \text{ kJ mol}^{-1}$  y para los ligantes polidentados puede ser incluso  $-85 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

El valor del incremento de entropía por lo general es positivo a causa del efecto del enlazamiento de los ligantes a los iones metálicos es mayor que lo que se contrapone por la liberación de moléculas del disolvente de la esfera de coordinación del ión metálico, así como de la neutralización total o parcial de la carga en el ión metálico disminuye las interacciones ión dipolo del disolvente.

El valor de cambio para la entropía es de  $-10\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . para las moléculas neutras, para los ligantes polidentados el valor de la entropía es igual a  $80-260\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

No se debe olvidar que las constantes de estabilidad de los complejos metálicos dependen del ión metálico, de la naturaleza del ligante, del medio (acuoso o no acuoso) y del efecto del quelato.

## **VI. PARTE EXPERIMENTAL.**

## 6.1 MATERIAL Y EQUIPO.

### 6.1.1 EQUIPO.

- Espectrofotómetro Perkin Elmer UV-Visible, de doble haz de luz, Modelo Lambda 18
- Celdas de cuarzo de 10 mm.
- pH-metro Cornig Analyzer 250 ( $\Delta\text{pH} = 0.001$ ).
- Electrodo de vidrio con estándar interno de  $\text{Ag}^{\circ}/\text{AgCl}$ .
- Baño termostataado para el control de temperatura M.G. W. Lauda C12T-I ( $\Delta T = 0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- Celda termostatada.

### 6.1.2 REACTIVOS.

- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , P.M. = 331.22, Pureza = 100%, J.T. Backer
- 4-(2-pyridilazo)-resorcinol (PAR), P.M. = 215.2g/mol, Pureza = 100% , J.T. Backer
- NaOH, libre de carbonatos, Pureza = 99.5% , J.T. Baker
- $\text{HClO}_4$  ,  $\rho = 1.67\text{ g/ml}$ , P.M. = 100.46, Pureza = 70.72%; Merck
- Nitrógeno alta pureza 99.99%, AGA.

## **6.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**

### **6.2.1 ESTUDIO DEL SISTEMA PAR/H<sub>2</sub>O**

Con la finalidad de conocer el comportamiento espectrofotométrico del 4-(2-pyridilazo) resorcinol (PAR), se prepararon soluciones de concentración  $1.01 \times 10^{-5}$  M en medio ácido (acidulando con ácido perclórico = 70.72%; Merck) y en medio básico (con hidróxido de sodio 99.5%, J.T. Baker).

Una muestra de 25ml de la solución en medio ácido se vertió en una celda termostatada a 25°C; manteniendo una atmósfera inerte con burbujeo de nitrógeno y registrando el pH del sistema, se determinó el espectro de absorción en un intervalo de longitud de onda de 200 a 700nm contra blanco reactivo; posteriormente se le adicionó la cantidad necesaria de solución de PAR en medio básico con la finalidad de incrementar el pH en 0.2 unidades aproximadamente; una vez estabilizado este parámetro se registro su valor y de igual manera se determinó el espectro de absorción en el intervalo de longitudes de onda antes mencionado. En todos los casos se empleo agua desionizada tipo I.

### **6.2.2. ESTUDIO DEL SISTEMA Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O**

Con el propósito de conocer y determinar el mejor modelo químico para este sistema, se prepararon soluciones de Pb(II)  $4.77 \times 10^{-5}$ M / PAR  $1.011 \times 10^{-5}$ M tanto en medio ácido (acidulando con ácido perclórico, 70.72%; Merck) así como en medio básico (con hidróxido de sodio, 99.5% , J.T. Baker), a partir de una sal de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (100%,J.T.Backer) y de PAR (100% , J.T. Backer). En todos los casos las soluciones se prepararon empleando agua desionizada tipo I.

En la celda de doble camisa se vertió 25 ml. de la solución Pb(II) / PAR en medio ácido, se registró el pH de esta solución ( $\text{pH} = 0.96$ ) y se determinó el espectro de absorción ultravioleta / visible en un intervalo de longitud de onda de 200-700 nm contra un blanco reactivo. Posteriormente se adiciona la cantidad necesaria de solución de Pb(II)/PAR, preparada en medio básico, para obtener un incremento de pH de 0.2 unidades; una vez que este parámetro se estabilizó, se obtuvo su espectro de absorción correspondiente, repitiendo esta metodología bajo las mismas condiciones hasta alcanzar un pH de 12.28.

En todos los casos las soluciones se prepararon empleando agua desionizada; en todos los experimentos se burbujeó nitrógeno para mantener una atmósfera inerte y evitar la carbonatación del sistema.

La información espectrofotométrica del sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O se procesa mediante el programa computacional TRIANG con la finalidad de determinar el número de especies absorbentes en el sistema.

Asimismo la información espectrofotométrica obtenida se alimentó al programa computacional SQUAD con el propósito de obtener el mejor modelo químico para el sistema en estudio.

Lo anterior, se realizó tanto para los espectros de absorción en todo el intervalo de pH de trabajo ( $0.96 \leq \text{pH} \leq 12.28$ ), así como en tres intervalos de pH establecidos en la Tabla 6.1, con la finalidad de poder introducir la mayor cantidad de información al programa y ver la consistencia de los resultados.



**Tabla 6.3.2.I.** Intervalos de pH estudiados con el programa TRIANG y SQUAD para el estudio del sistema Pb(II)/PAR

ZONA	INTERVALO
Completa.	$0.96 \leq \text{pH} \leq 12.28$
Ácida	$0.96 \leq \text{pH} \leq 4.09$
Neutra	$4.33 \leq \text{pH} \leq 8.89$
Básica	$9.03 \leq \text{pH} \leq 12.28$

## **VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

## 7.1. ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL SISTEMA PAR/H<sub>2</sub>O

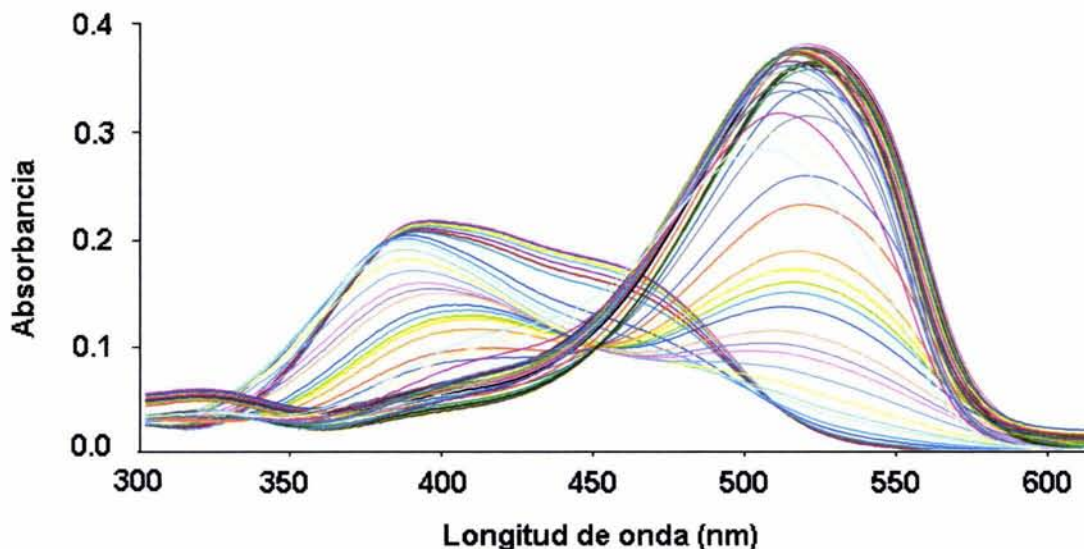
El estudio cinético del 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR) no se realizó en esta investigación ya que ha sido estudiado en proyectos anteriores<sup>44,45</sup>; por lo que sólo se confirmó el comportamiento químico del 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR), utilizado como reactivo quelatante en la obtención de trazas de plomo.

La figura 7.1.1 presenta los espectros característicos del 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR) en el intervalo de  $0.96 \leq \text{pH} \leq 12.28$  observándose que tienen un comportamiento similar al previamente reportado en trabajos anteriores.<sup>33</sup>

En estos espectros se observan los puntos isobéuticos que caracterizan al sistema PAR/H<sub>2</sub>O los cuales se encuentran en una longitud de onda de 450, 470 y 490 nm, indicando la posible existencia de un equilibrio químico en cada uno de ellos.

Se observan dos máximos que presentan el PAR a fuerza iónica variable; el primero se encuentra a pH igual a 1.76 en la longitud de onda máxima de 389 nm., mientras que el segundo máximo se localiza a un pH de 9.65 y longitud de onda máxima de 518 nm, los cuales son similares a los reportados en estudios anteriores<sup>34</sup>.

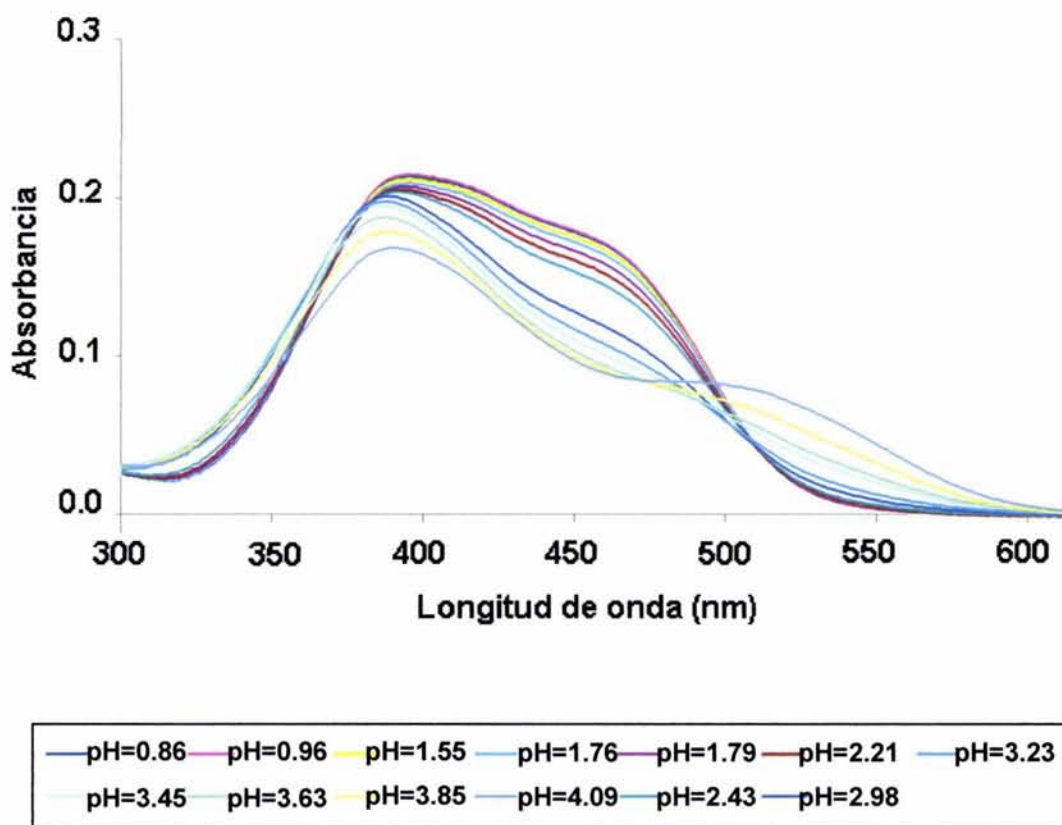
El primer máximo es menor que el segundo y éstos van aumentando en función del pH.



**Figura 7.1.1** Espectros de Absorción del PAR,  $|\text{PAR}| = 1.01 \times 10^{-5} \text{M}$  en el rango total de pH a fuerza iónica variable.

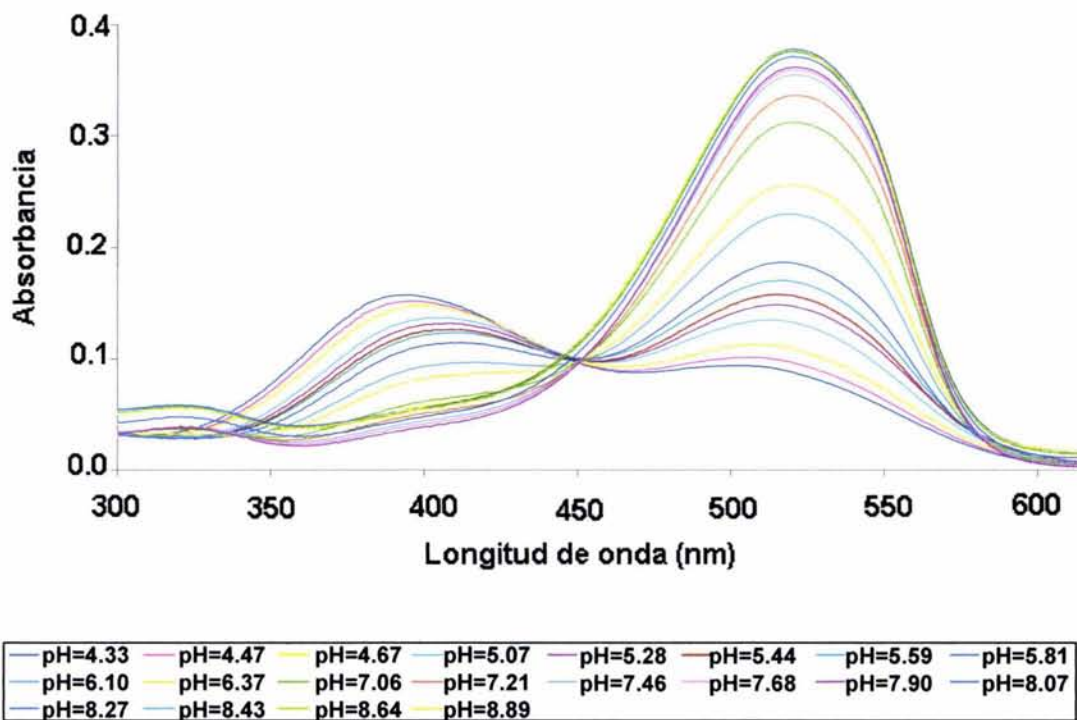
Con base en que el 4-(2-piridilazo) resorcinol presenta tres valores de  $pK$ , se separan los espectros de absorción en los diferentes intervalos de pH como se menciona en el punto 6.3.2 en la tabla 6.1 y con la finalidad de observar mejor el comportamiento del PAR se presentan los espectros de absorción en los diferentes intervalos de pH en las figuras 7.1.2 y 7.1.4.

En la figura 7.1.2 se observan dos puntos isobéuticos, uno en la longitud de onda de 470 nm y el segundo en 490 nm lo que permite predecir la posible existencia de equilibrios químicos en este intervalo de pH y por ende la existencia de especies químicas absorbentes de radiación electromagnética, su forma espectral es similar a la reportada en estudios anteriores.<sup>33</sup>



**Figura 7.1.2** Espectros de Absorción Experimentales,  $|\text{PAR}| = 1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$  a fuerza iónica variable y  $0.96 \leq \text{pH} \leq 4.09$

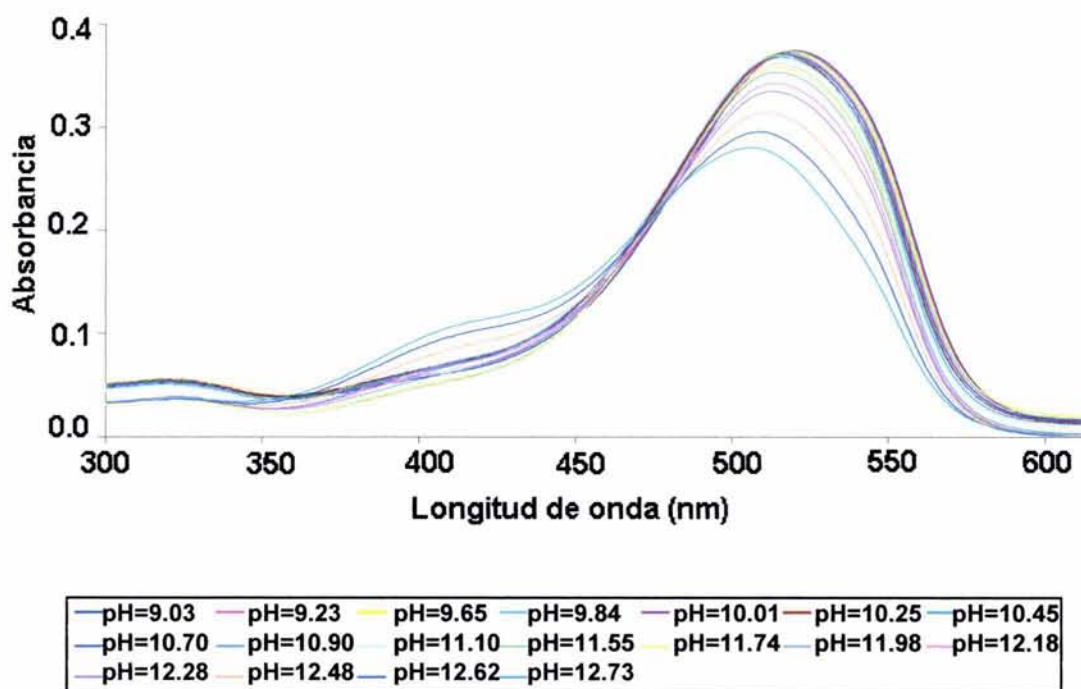
En el siguiente intervalo de  $4.33 \leq \text{pH} \leq 8.89$  los espectros de absorción del PAR (figura 7.1.3) se detecta mejor el punto isobéptico el cual se localiza en la longitud de onda de 450 nm., lo cual indica que en este intervalo de pH existen por lo menos dos especies que absorben radiación electromagnética.



**Figura 7.1.3** Espectros de Absorción Experimentales,  $|\text{PAR}| = 1.01 \times 10^{-5} \text{M}$  a fuerza iónica variable y  $4.33 \leq \text{pH} \leq 8.89$

En la figura 7.1.4 se exhiben los espectros de absorción del 4-(2-piridilazo) resorcinol en medio básico.

En el último intervalo de pH ( $9.03 \leq \text{pH} \leq 12.28$ ) se puede observar que la forma de los espectros son representativos en medio básico a los reportados en estudios anteriores.<sup>33</sup>



**Figura 7.1.4** Espectros de Absorción Experimentales,  $|\text{PAR}| = 1.01 \times 10^{-5}$  a fuerza iónica variable y  $9.03 \leq \text{pH} \leq 12.65$

En la tabla 7.1 se muestran los parámetros característicos del 4-(2-piridilalzo) resorcinol (PAR) para tener un punto de referencia de los puntos de máxima absorción para este compuesto.<sup>35</sup>

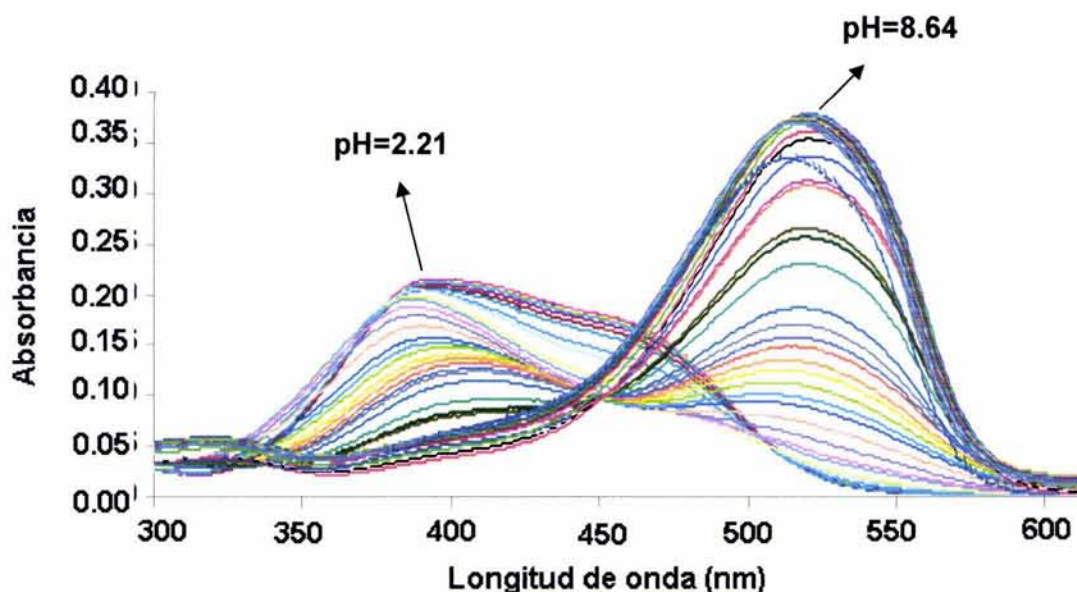
**Tabla 7.1** Características de las especies protonadas ácidas y básicas del PAR.<sup>35</sup>

	$\text{H}_3\text{PAR}^+$	$\text{H}_2\text{PAR}$	$\text{HPAR}^-$	$\text{PAR}^{2-}$
<b>Color</b>	Amarillo	Amarillo	Naranja	Rojo
<b>Longitud de onda máxima.</b> $\lambda_{\text{max}} = \text{nm}$	395	383	415	485
<b>Coefficiente de Absortividad molar</b> $\epsilon = \text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$	$1.55 \times 10^4$	$1.57 \times 10^4$	$2.59 \times 10^4$	$1.73 \times 10^4$
<b>pKa's</b> T=25°C I=Var	2.80	5,60	12.30	

## 7.2 DETERMINACIÓN DE ESPECIES ABSORBENTES Y COMPLEJOS DE FORMACIÓN POR LOS MÉTODOS COMPUTACIONALES (TRIANG, SQUAD Y MEDUSA) EN LOS DIFERENTES INTERVALOS DE PH PARA EL SISTEMA Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O.

En el figura 7.2.1 se muestran los espectros experimentales obtenidos en el intervalo de  $0.96 \leq \text{pH} \leq 12.28$  y a fuerza iónica variable, en los cuales se observan diferencias con relación a los espectros de absorción del 4-(2-piridilazo) resorcinol.

En el sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O se presentan puntos isobéuticos en las longitudes de onda de 448nm, se observa que existen coincidencia de varios espectros en esta longitud de onda, sin embargo, cabe señalar que la absorptividad y el pH no son los mismos.



**Figura 7.2.1** Espectros de Absorción Experimentales del Sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O,  $|\text{Pb}| = 4.77 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $|\text{PAR}| = 1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$ , Fuerza Iónica Variable y  $0.96 \leq \text{pH} \leq 12.28$



El primer máximo del sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O esta en pH igual 2.21 con una absorbancia 0.2043 en una longitud de onda máxima de 391 nm, el segundo máximo se encuentra a un pH de 8.64 con una absorbancia de 0.3724 en la longitud de onda máxima de 521 nm, a diferencia de los máximos del PAR, que se encuentran a pH igual a 1.76 y 9.65 respectivamente; como puede observarse se tienen diferentes comportamientos, y esto nos permite deducir la posible formación de algún complejo de plomo con PAR.

Continuando el análisis de los espectros de absorción del sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O los puntos isobésticos están en 451nm y en 485 nm aproximadamente. Se puede ver que la forma de los espectros de absorción va cambiando a medida que se incrementa el pH.

Con la finalidad de conocer el número de especies absorbentes en el sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O, la información espectrofotométrica se empleo para alimentar al programa computacional TRIANG; el cual determina la existencia de especies químicas capaces de absorber radiación electromagnética considerando tanto, los valores de absorbancia como, el error correspondiente a las mismas. Para ello, es importante tomar en cuenta el error en la transmitancia ( $\Delta T$ ) generado de la parte experimental, el cual comprende el error espectrofotométrico (0.003) que debe estar comprendido en el intervalo  $0.005 \leq \Delta T \leq 0.01$  y el error volumétrico. En nuestro sistema se determinó la suma del error instrumental y el volumétrico es igual a 0.006.

$$\Delta T = \left[ \text{Error}_{\text{Instrumental}}^2 + \text{Error}_{\text{Volumétrico}}^2 \right]^{1/2}$$

Como se mencionó en el punto 6.1 el tratamiento de los datos obtenidos por el programa computacional TRIANG se realizó en cuatro zonas de pH con la finalidad de tener mayor información alimentada a los programas computacionales y ver la consistencia de ellos.

Se inicio la alimentación de los valores de absorbancia en el intervalo completo de pH ( $0.96 \leq \text{pH} \leq 12.28$ ), así como en todo el intervalo de longitud de onda de 200 a 700 nm. El número total de especies capaces de absorber radiación electromagnética se reportan en la tabla 7.2.1

**Tabla 7.2.1.** Resultados obtenidos por el programa computacional TRIANG para el sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O en el intervalo de  $0.96 \leq \text{pH} \leq 12.28$

$\Delta T$	Número de Especies Absorbentes	$\lambda$ (nm)	# Espectros
		300-615	36
0.001	8		
0.002	6		
0.003	5		
0.004	5		
0.005	5		
0.006	5		
0.007	5		
0.008	5		
0.009	5		
0.01	4		

Tomando en cuenta que el error estimado en la transmitancia es ( $\Delta T$ ) de 0.006, el cual comprende el error espectrofotométrico (0.003) como el error volumétrico.

Se considera que el número de especies absorbentes en el sistema es cinco, teniendo en cuenta que el PAR tiene tres constantes de formación sucesivas, y por ende, cuatro especies con capacidad de absorción, lo que permite deducir que se esta formando algún compuesto complejo, además de las especies existentes presentes por el PAR.

Con el propósito de determinar las constantes de formación y, por tanto, el mejor modelo químico para el sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O, se procede a alimentar con la información espectrofotométrica al programa computacional SQUAD. En la tabla 7.2.2 se presenta el mejor modelo químico obtenido.

**Tabla 7.2.2** Modelo 1 para el sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O obtenido para el intervalo de 0.96 ≤ pH ≤ 12.28

<b>Modelo Teórico</b>	<b>Lóg. β</b>	<b>δ</b>	<b>U</b>
<b>H<sub>2</sub>PAR</b>	<b>12.31*</b>		
<b>H<sub>3</sub>PAR</b>	<b>17.8100*</b>		
<b>H<sub>4</sub>PAR</b>	<b>20.5000*</b>		
<b>PbH<sub>2</sub>PAR</b>	<b>17.3610 ± 0.0096</b>		
<b>PbH<sub>3</sub>PAR</b>	<b>37.1134 ± 0.0096</b>	<b>9.5630x10<sup>-3</sup></b>	<b>5.5785x10<sup>-2</sup></b>

\*Se mantuvo como constante durante el refinamiento.

\*δ es la desviación estándar y U la suma de la diferencia de mínimos cuadrados.

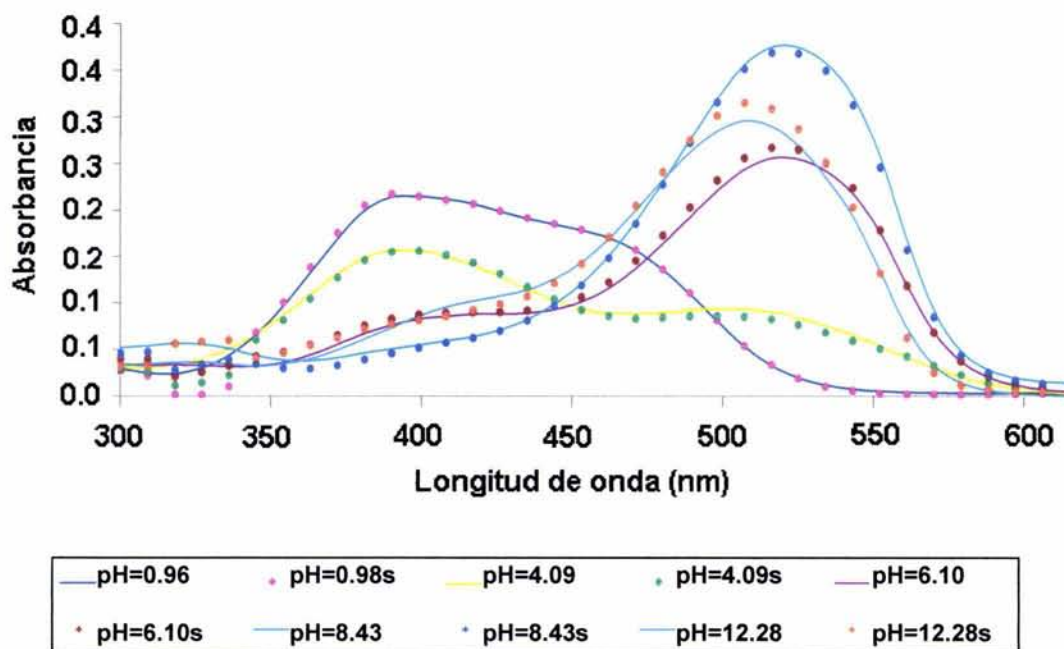
Los equilibrios químicos involucrados en el modelo 1 se presentan en la tabla 7.2.3

**Tabla 7.2.3** Equilibrio de protonación y complejación presentes en el modelo químico 1, del intervalo  $0.96 \leq \text{pH} \leq 12.28$

$L^{-2} + H^{+}$	$\longleftrightarrow$	$HL^{-}$
$L^{2-} + 2H^{+}$	$\longleftrightarrow$	$H_2L$
$L^{2-} + 3H^{+}$	$\longleftrightarrow$	$H_3L^{1+}$
$M^{2+} + H^{+} + L^{2-}$	$\longleftrightarrow$	$MHL^{+}$
$M^{2+} + 2H^{+} + 2L^{2-}$	$\longleftrightarrow$	$M(H_2L_2)^{2+}$

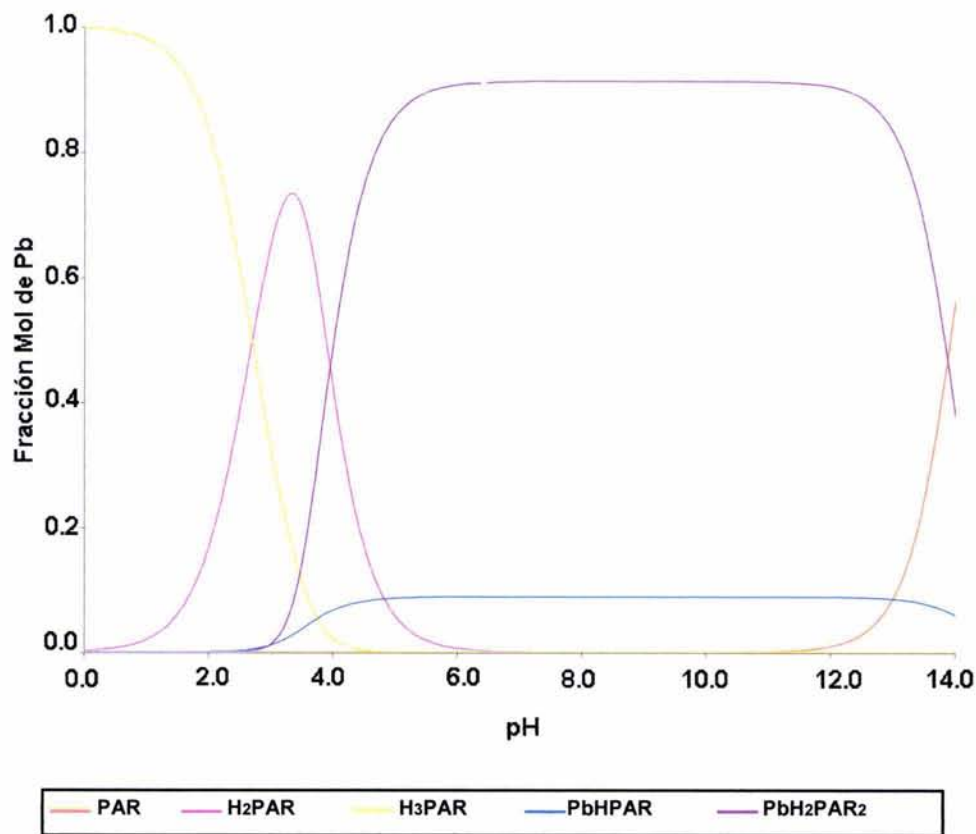
L representa al PAR, M representa al Pb.

Del refinamiento de los datos espectrofotométricos experimentales obtenidos por el método SQUAD, se puede observar en la figura 7.2.2 el comportamiento de los espectros de absorción experimental y los espectros simulados. Donde los espectros punteados representan a los datos simulados y los espectros continuos son los experimentales.



**Figura 7.2.2** Comportamiento de Espectros Experimentales y Simulados del Sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O,  $[Pb] = 4.77 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[PAR] = 1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$ , Fuerza Iónica Variable y  $0.96 \leq \text{pH} \leq 12.28$ .

Con la finalidad de tener una mejor interpretación de los datos experimentales obtenidos y tener un modelo químico que sea capaz de explicar la información experimental y fortalecer las especies presentes en cada intervalo de pH, se construyó con ayuda del programa MEDUSA el diagrama de distribución con base en el modelo propuesto en la tabla 7.2.2, obteniéndose los siguientes resultados.

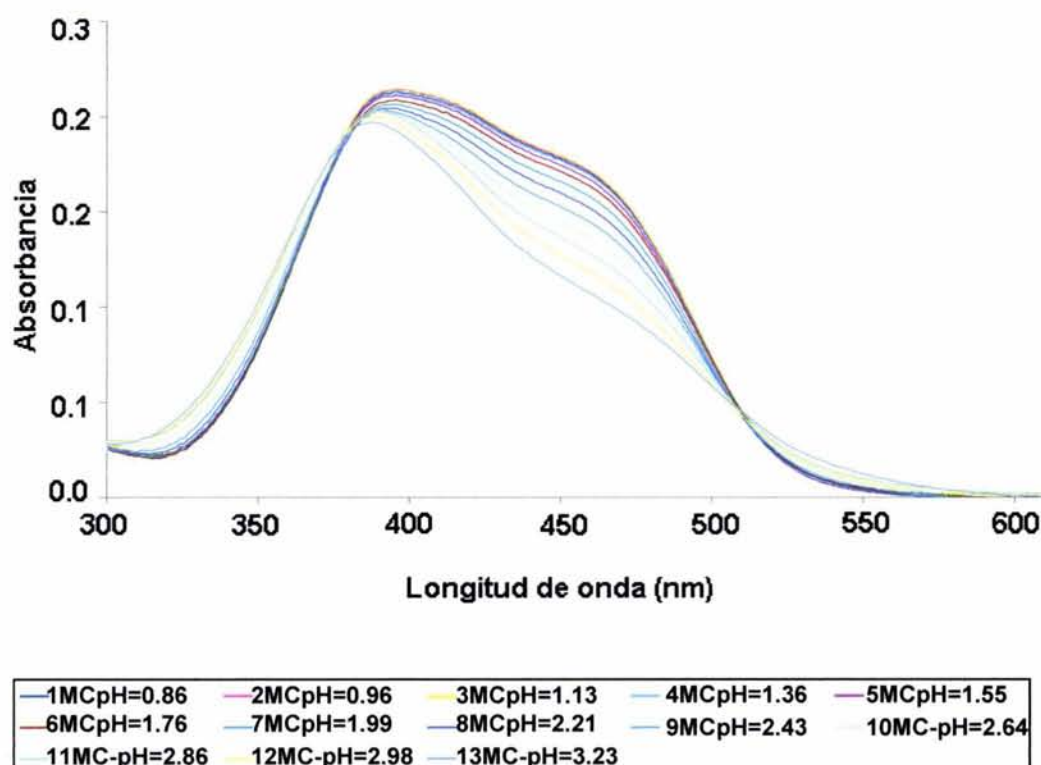


**Figura 7.2.3** Diagrama de Distribución del Sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O

En la figura 7.2.3 se observa que hubo formación de dos especies complejas. Se puede distinguir que el compuesto H<sub>2</sub>PAR está presente en un 78% a un pH de 3. Sin embargo, el compuesto PbH<sub>2</sub>PAR<sub>2</sub> inicia su formación a partir de este valor de pH, hasta alcanzar un 90% a pH mayor de 5.0 indicando su predominio, también se ve que a valores de pH mayores de 3.0 se forma una pequeña cantidad del complejo PbHPAR que aproximadamente alcanza un 0.090%.

Otra especie presente es H<sub>3</sub>PAR, que en pH ácido, el cual predomina prácticamente el 100%; pero a medida que disminuye la acidez, éste tiende a desaparecer; la especie HPAR aparentemente ausente o no observable a causa de su presencia en muy pequeña cantidad y lo más probable que se encuentre sobre el eje de la longitud de onda. Por esta razón el diagrama de distribución fortalece la presencia de sólo cinco especies absorbentes, las cuales corresponden a las reportadas por el programa TRIANG.

En la figura 7.2.4 se presentan los espectros de absorción experimentales obtenidos en el intervalo de  $0.96 \leq \text{pH} \leq 4.09$ , los cuales son muy parecidos en forma al grupo de espectros en el intervalo ácido del 4-(2-piridilazo)-resorcinol. Sin embargo, la diferencia está en la absorbancia del punto isobéptico, que para el sistema en estudio se encuentra en la longitud de onda de 510 nm, que a diferencia del PAR se encuentra a 470 nm.



**Figura 7.2.4** Espectros de Absorción Experimentales del Sistema Pb(II)-PAR-H<sub>2</sub>O,  $|\text{Pb}| = 4.77 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $|\text{PAR}| = 1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$ , Fuerza Iónica Variable y en el intervalo de  $0.96 \leq \text{pH} \leq 4.09$ .

De acuerdo a lo establecido anteriormente se hace el tratamiento de los datos espectrofotométricos para el sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O en ésta zona de pH (0.96-4.09) con el propósito de determinar el número de especies absorbentes; para ello los datos espectrofotométricos se alimentan al programa computacional TRIANG.

En la tabla 7.2.4 se muestran los resultados obtenidos del refinamiento, observando que se determina la presencia de tres especies absorbentes en este intervalo de pH.

**Tabla 7.2.4** Resultados obtenidos por el programa computacional TRIANG para el sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O en el intervalo de  $0.96 \leq \text{pH} \leq 4.09$ .

$\Delta T$	Número de Especies Absorbentes	$\lambda$	# Espectros
		300-615	36
0.001	4		
0.002	3		
0.003	3		
0.004	3		
0.005	3		
0.006	3		
0.007	3		
0.008	3		
0.009	3		
0.01	2		

Posteriormente se realizó el refinamiento de los datos experimentales para este intervalo de pH, alimentándolos al programa computacional SQUAD, con la finalidad de encontrar el modelo químico que explique la presencia de las especies formadas en este intervalo de pH, y así comparar el comportamiento de los espectros experimentales con los espectros simulados.



Los valores refinados para el mejor modelo químico obtenido en este intervalo de pH se dan en la tabla 7.2.4.

Observando que el valor de las constantes de equilibrio difieren muy poco del valor de las constantes calculadas a partir de todo el intervalo de pH estudiado.

**Tabla 7.2.5** Modelo 2 Resultados obtenidos por el método computacional SQUAD para el sistema Pb(II)-PAR-H<sub>2</sub>O en el intervalo de  $0.96 \leq \text{pH} \leq 4.09$

<b>Modelo 2</b>	<b>Lóg.β</b>	<b>δ</b>	<b>U</b>
<b>HPAR</b>	12.3100*		
<b>H<sub>2</sub>PAR</b>	17.8100*		
<b>H<sub>3</sub>PAR</b>	20.5000*		
<b>PbHPAR</b>	21.7054 ± 0.0011		
<b>PbH<sub>2</sub>PAR<sub>2</sub></b>	39.7700 ± 0.0011	1.1157x10 <sup>-3</sup>	4.9046x10 <sup>-4</sup>

\*Se mantuvo como constante durante el refinamiento.

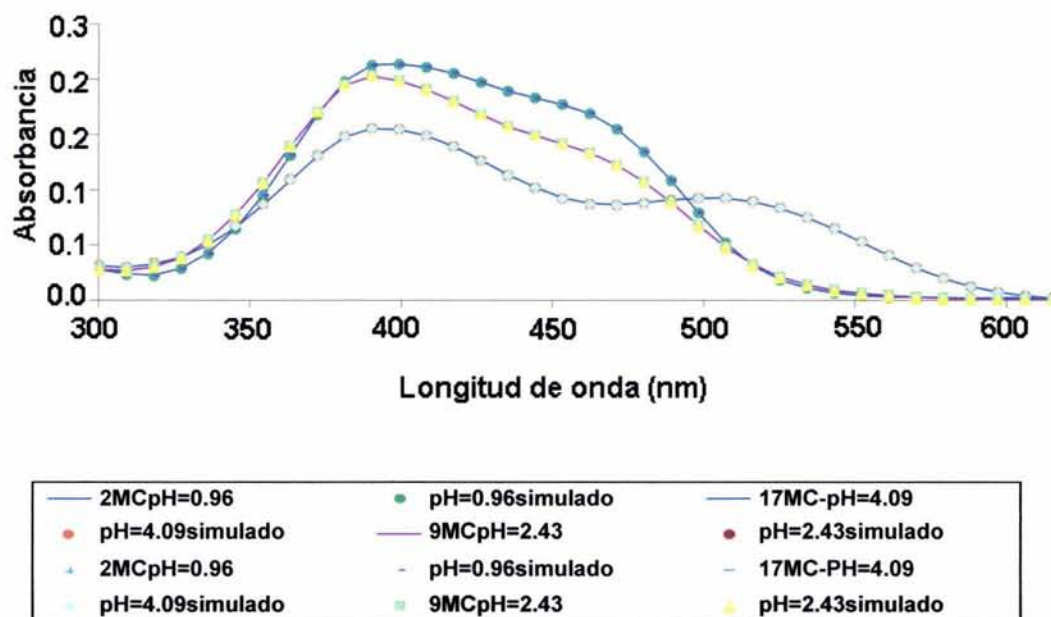
δ es la desviación estándar y U es la diferencia de la suma de cuadrados.

También se ve que el valor de la desviación estándar es pequeña y es menor que el obtenido en el intervalo general de pH, al igual que la diferencia de la suma de cuadrados. Los equilibrios presentes en segundo modelo químico se exhiben en la tabla 7.2.6

**Tabla 7.2.6** Equilibrios de protonación y complejación presentes en el modelo químico II, en el intervalo de  $0.96 \leq \text{pH} \leq 4.09$

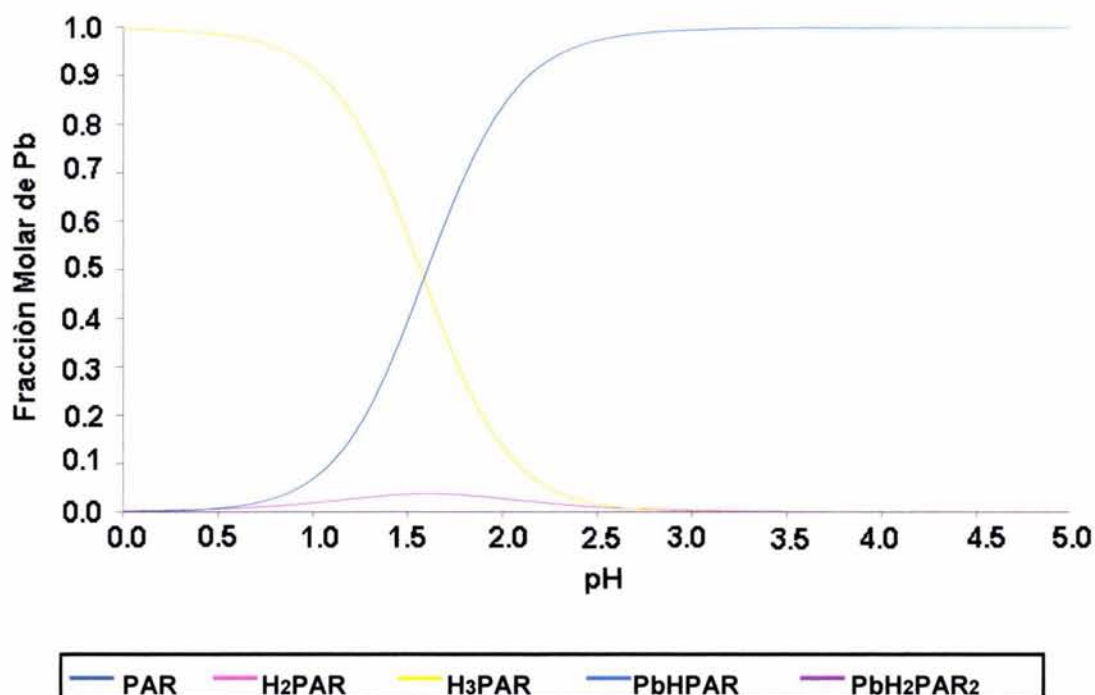
$L^{2-} + H^+$	$\longleftrightarrow$	$HL^-$
$L^{2-} + 2H^+$	$\longleftrightarrow$	$H_2L$
$L^{2-} + 3H^+$	$\longleftrightarrow$	$H_3L^{1+}$
$M^{2+} + H^+ + L^{2-}$	$\longleftrightarrow$	$MHL^+$
$M^{2+} + 2H^+ + 2L^{2-}$	$\longleftrightarrow$	$M(H_2L_2)^{2+}$

En la figura 7.2.5 se muestran los espectros experimentales y simulados, observando que tienen un comportamiento equivalente, esto indica mínimo la existencia de un equilibrio químico ya que en este conjunto de espectros se observa un punto isobéptico sin perder de vista que el programa TRIANG reportó tres especies absorbentes en pH ácido.



**Figura 7.2.5** Espectros de Absorción Experimentales y Simulados del Sistema Pb(II)-PARH<sub>2</sub>O,  $|\text{Pb}| = 4.77 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $|\text{PAR}| = 1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$ , Fuerza Iónica Variable y en el intervalo de  $0.96 \leq \text{pH} \leq 4.09$ .

Para una mejor interpretación de los datos experimentalmente obtenidos y tener un modelo químico que sea capaz de explicar la información experimental en este intervalo de pH se hace un diagrama de distribución con base en el modelo propuesto en la tabla 7.2.5, a partir de las constantes refinadas por el método computacional SQUAD, obteniéndose el siguiente diagrama de distribución en el intervalo ácido de pH.



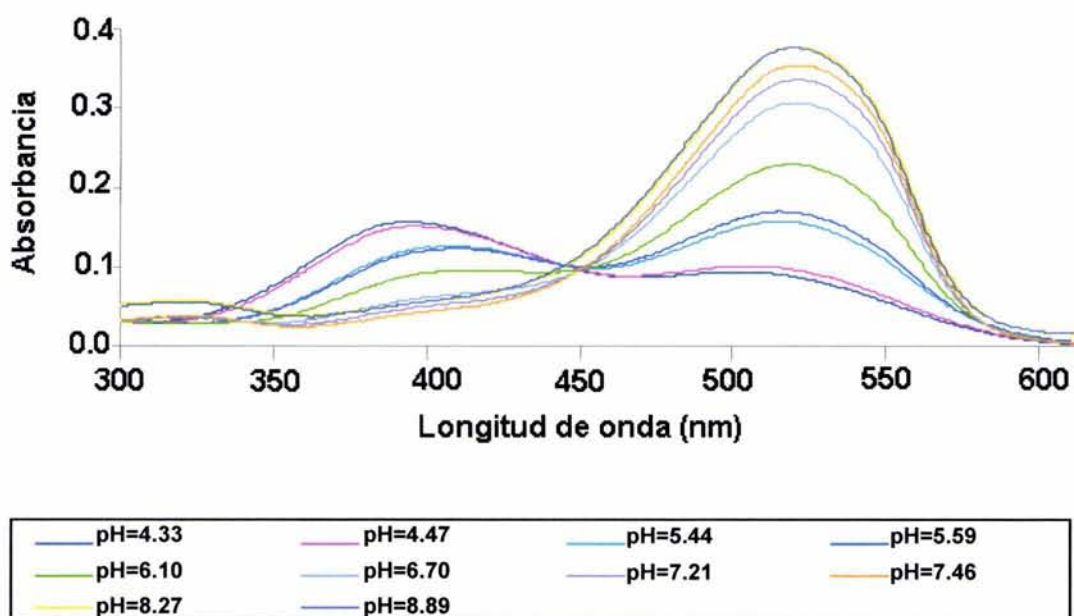
**Figura 7.2.6** Diagrama de Distribución del Sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O,  $|\text{Pb}| = 4.77 \times 10^{-5}$  M,  $|\text{PAR}| = 1.01 \times 10^{-5}$  M, Fuerza Iónica Variable y en el intervalo de  $0.96 \leq \text{pH} \leq 4.09$ .

Cómo puede verse el diagrama de distribución de la figura 7.2.6 se observa la existencia de tres especies químicas en este intervalo de pH.

Donde la especie H<sub>3</sub>PAR a pH menor de uno, esta al 100%, pero a medida que aumenta el pH tiende a desaparecer y esto sucede a un pH de 2.5, la especie H<sub>2</sub>PAR esta presente en un 0.04%, a diferencia del compuesto complejo PbHPAR esta al 97% después del pH de 2.5 lo que implica su predominio sobre las otras dos especies, ya que no hay formación del compuesto PbH<sub>2</sub>PAR<sub>2</sub> en este intervalo de pH, o si existe están en muy pequeñas cantidades por lo que no son visualizadas en el diagrama de distribución, además el número de especies absorbentes coinciden con el número reportado por el método TRIANG.

Los espectros experimentales a tratar en el siguiente intervalo de pH ( $4.33 \leq \text{pH} \leq 8.89$ ) se presentan en la figura 7.2.7. Observándose un punto isobéptico a una longitud de onda de 450 nm. aproximadamente, y otro aproximadamente en 440 nm.; que al ser compararlo con el punto isobéptico que presentan los espectros de absorción del 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR) en esta zona, se observa que son diferentes los puntos isobéuticos de los espectros de absorción experimentales.

En la figura 7.2.7 se proyectan estos espectros.



**Figura 7.2.7** Comportamiento de los datos experimentales del sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O en pH intermedio,  $[\text{Pb}] = 4.77 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{PAR}] = 1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$ , Fuerza Iónica Variable y en  $4.33 \leq \text{pH} \leq 8.89$ .

Posteriormente se hace el tratamiento de estos datos experimentales para determinar el número de especies absorbentes presentes en esta zona, alimentando la información espectrofotométrica al método computacional TRIANG el cual establece que son tres las especies con capacidad de absorción de la radiación electromagnética como lo indica la tabla 7.2.7

**Tabla 7.2.7** Modelo 3 Resultados obtenidos por el método computacional TRIANG para el sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O en el intervalo de 4.33≤pH≤8.89

$\Delta T$	Número de Especies Absorbentes	$\lambda$	# Espectros
		300-615	36
0.001	6		
0.002	4		
0.003	4		
0.004	3		
0.005	3		
0.006	3		
0.007	3		
0.008	3		
0.009	3		
0.01	3		

Con el objetivo de contar con un modelo químico que interprete de la mejor forma los datos experimentales se hizo su refinamiento por el método SQUAD, se obtienen los espectros simulados para este intervalo de pH, los cuales están reproduciendo los datos espectrofotométricos experimentales tanto en la forma de los espectros como en los valores de la absorbancia.

En la tabla 7.2.8 se presenta el modelo químico que dio la mejor convergencia, obtenido por el método SQUAD, en el se observa que no hay gran diferencia entre los valores reportados y los calculados por dicho método, el valor de la desviación estándar es pequeño, como el valor U (suma de la diferencia de cuadrados).

**Tabla 7.2.8** Modelo III. Resultados obtenidos por el método computacional SQUAD para el sistema Pb(II)-PAR-H<sub>2</sub>O en el intervalo de 4.33≤pH≤8.89

Modelo	Lóg.β	δ	U
HPAR	12.3100*		
H <sub>2</sub> PAR	17.8100*		
PbHPAR	<b>19.133 ± 0.0064</b>		
PbH <sub>2</sub> PAR <sub>2</sub>	<b>37.896 ± 0.0064</b>	<b>6.3946x10<sup>-3</sup></b>	<b>2.7885x10<sup>-2</sup></b>

\*Se mantuvo como constante durante el refinamiento.

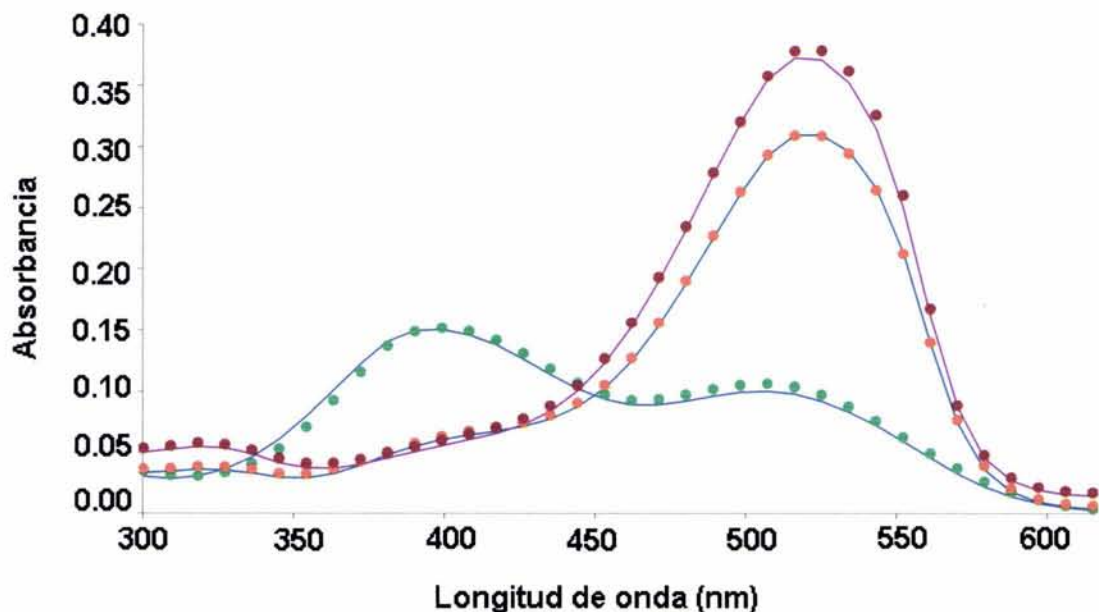
δ es la desviación estándar y U es la diferencia de la suma de cuadrados

En la tabla 7.2.9 se exhiben los equilibrios químicos involucrados en el intervalo de 4.33≤pH≤8.89.

**Tabla 7.2.9** Equilibrios de protonación y complejación presentes en el modelo químico II, en el intervalo de 4.33≤pH≤8.89

$L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HL^-$
$L^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L$
$M^{2+} + H^+ + L^{2-} \rightleftharpoons MHL^+$
$M^{2+} + 2H^+ + 2L^{2-} \rightleftharpoons M(H_2L_2)^{2+}$

La comparación de los espectros simulados con los espectros experimentales se da en la figura 7.2.8, ahí se puede ver que no hay diferencia en su comportamiento y que el modelo químico tres fue el que presentó mejor convergencia.



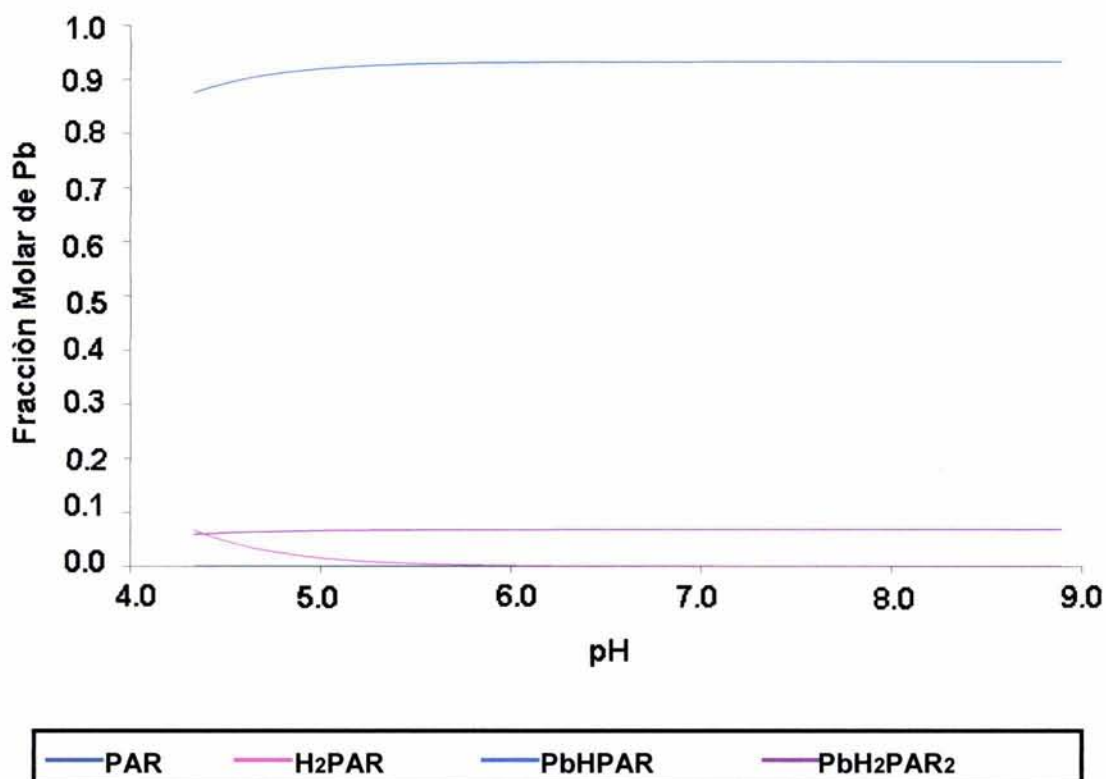
**Figura 7.2.8** Comportamiento de los datos experimentales y simulados del sistema Pb(II) –PAR-H<sub>2</sub>O en pH intermedio,  $[Pb] = 4.77 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[PAR] = 1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$ , Fuerza Iónica Variable y en el intervalo de  $4.33 \leq \text{pH} \leq 8.89$ .

Sin embargo, para la mejor evaluación del modelo tres y en base a los valores refinados de las constantes de estabilidad obtenidos por el programa SQUAD se realizó el diagrama de distribución correspondiente, el cual exhibe las especies absorbentes en este intervalo de pH, cuyo número coincide con el reportado por el método TRIANG.



Observando el predominio del complejo PbHPAR en un 90% aproximadamente; sin embargo va disminuyendo su presencia, observando el inicio de la formación del compuesto PbH<sub>2</sub>PAR<sub>2</sub> después de pH=4.33 y es aquí donde se pierde la presencia de la especie H<sub>2</sub>PAR, indicando que tanto el compuesto PAR, HPAR, H<sub>2</sub>PAR y H<sub>3</sub>PAR se encuentran inmersos en los complejos formados por el ión metálico Pb<sup>+2</sup> y el 4-(2-piridilazo) resorcinol.

En la figura 7.2.9 esta representado el diagrama de distribución para este intervalo de pH. y como lo reporta el programa TRIANG el número de especies absorbentes en este intervalo es de tres.

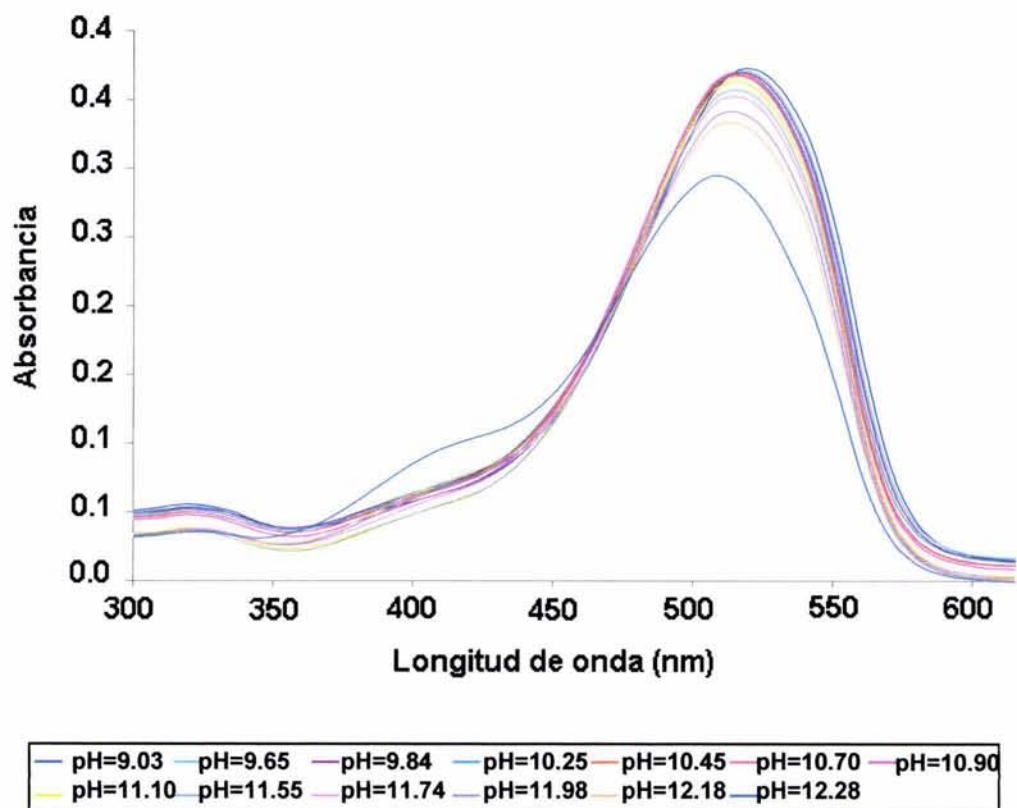


**Figura 7.2.9** Diagrama de Distribución del Sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O, |Pb| = 4.77x10<sup>-5</sup> M, |PAR| = 1.01x10<sup>-5</sup> M, Fuerza Iónica Variable y en el intervalo de 4.33 ≤ pH ≤ 8.89.

En la tabla 7.1.6 se presenta el modelo que dio la mejor convergencia, obtenido por el método SQUAD, en el se observa que no hay gran diferencia entre los valores reportados y los calculados por dicho método, el valor de la desviación estándar es afín como el valor de U (suma de la diferencia de cuadrados).

El último tratamiento de datos experimentales para el sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O fue en el intervalo básico el cual esta comprendido en  $9.03 \leq \text{pH} \leq 12.28$ .

En la figura 7.2.10 se presentan los espectros generados en este intervalo de pH en ellos se puede observar que el valor del máximo del sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O va disminuyendo a medida que aumenta el pH, y la forma espectral es ligeramente igual del 4-(2-píridilazo) resorcinol, por lo que se puede deducir que a mayor valor de pH solo hay una especie que absorbe y es el 4-(2-píridilazo) resorcinol (PAR).



**Figura 7.2.10.** Comportamiento de los datos experimentales del sistema Pb(II) -PAR- H<sub>2</sub>O,  $[Pb] = 4.77 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[PAR] = 1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$ , Fuerza Iónica Variable y en el intervalo de  $9.03 \leq \text{pH} \leq 12.28$ .

Con la finalidad de conocer el número de especies absorbentes en este intervalo de pH se hace el tratamiento de la información espectrofotométrica por medio del programa TRIANG, el cual reporta tres especies con capacidad de absorber radiación electromagnética. En todos los tratamientos por este método el valor del error de transmitancia fue de 0.006 ya que en éste valor están incluidos los errores tanto experimentales como los de lectura.

El último intervalo de pH alimentado al programa computacional TRIANG se encuentra en la tabla 7.2.10, al igual que en los otros intervalos de pH, el número de especies absorbentes se toman en el valor de error  $\Delta T$  igual a 0.006 el cual reporta tres especies absorbentes.

**Tabla 7.2.10** Número de especies absorbentes en el intervalo de  $9.03 \leq \text{pH} \leq 12.28$

$\Delta T$	Número de Especies Absorbentes	$\lambda$	# Espectros
0.001	5	300-615	36
0.002	4		
0.003	4		
0.004	3		
0.005	3		
0.006	3		
0.007	3		
0.008	3		
0.009	3		
0.01	2		

Posteriormente se hace el refinamiento de la información experimental por el método SQUAD con la finalidad de obtener el mejor modelo químico que explique el comportamiento de los datos obtenidos experimentales.

El mejor modelo químico obtenido por el método SQUAD para éste intervalo de pH se encuentra resumido en la tabla 7.2.11.

**Tabla 7.2.11.** Modelo 4 Resultados obtenidos por el método computacional SQUAD para el sistema Pb(II)-PAR-H<sub>2</sub>O en el intervalo de 9.03 ≤ pH ≤ 12.28

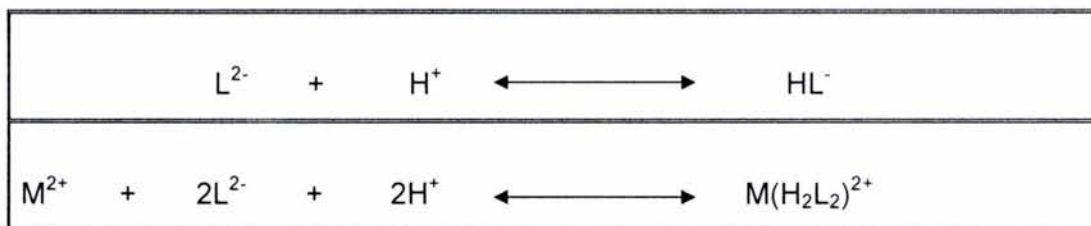
Modelo 4	lóg.β	δ	U
HPAR	12.31*		
PbH <sub>2</sub> PAR <sub>2</sub>	32.4949 ± 0.0073	7.3212x10 <sup>-3</sup>	2.8891x10 <sup>-2</sup>

\*Se mantuvo como constante durante el refinamiento.

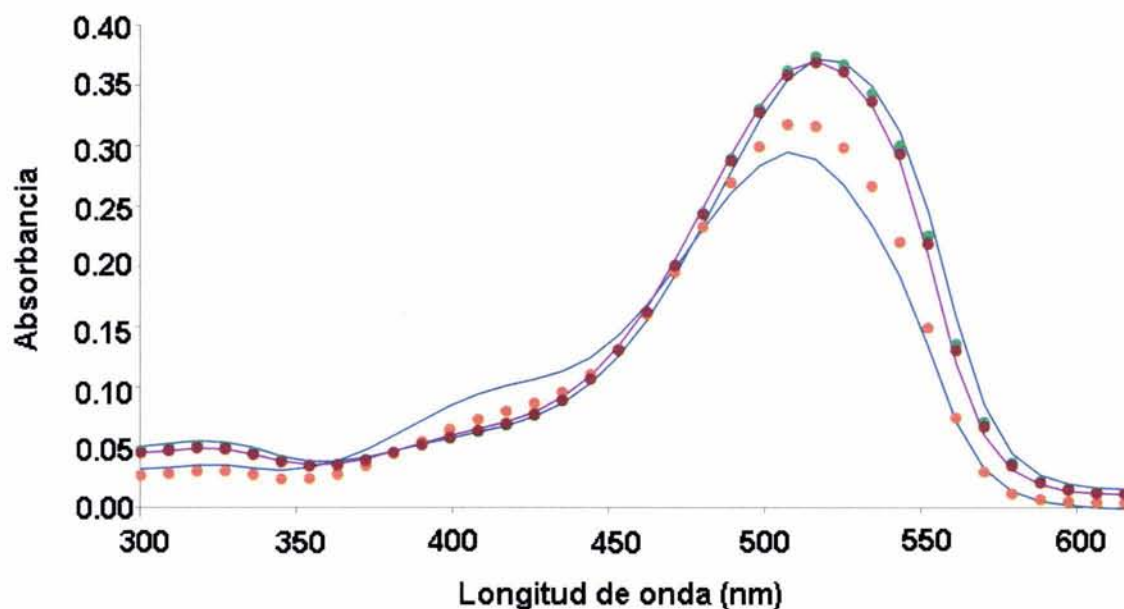
δ es la desviación estándar y U es la diferencia de suma de cuadrados.

En la tabla 7.2.12 se reportan los equilibrios químicos implicados en el modelo IV.

**Tabla 7.2.12.** Equilibrios químicos del modelo 4.



Sin embargo, tomando cuenta que la forma de los espectros de absorción en este intervalo de pH va tomando la forma del PAR a pH 12.28, lo cual indica que a este pH solo esta absorbiendo el compuesto 4-(2-piridilazo) resorcinol y por ende no hay presencia de plomo en forma de complejo, éste comportamiento se da en la figura 7.2.11

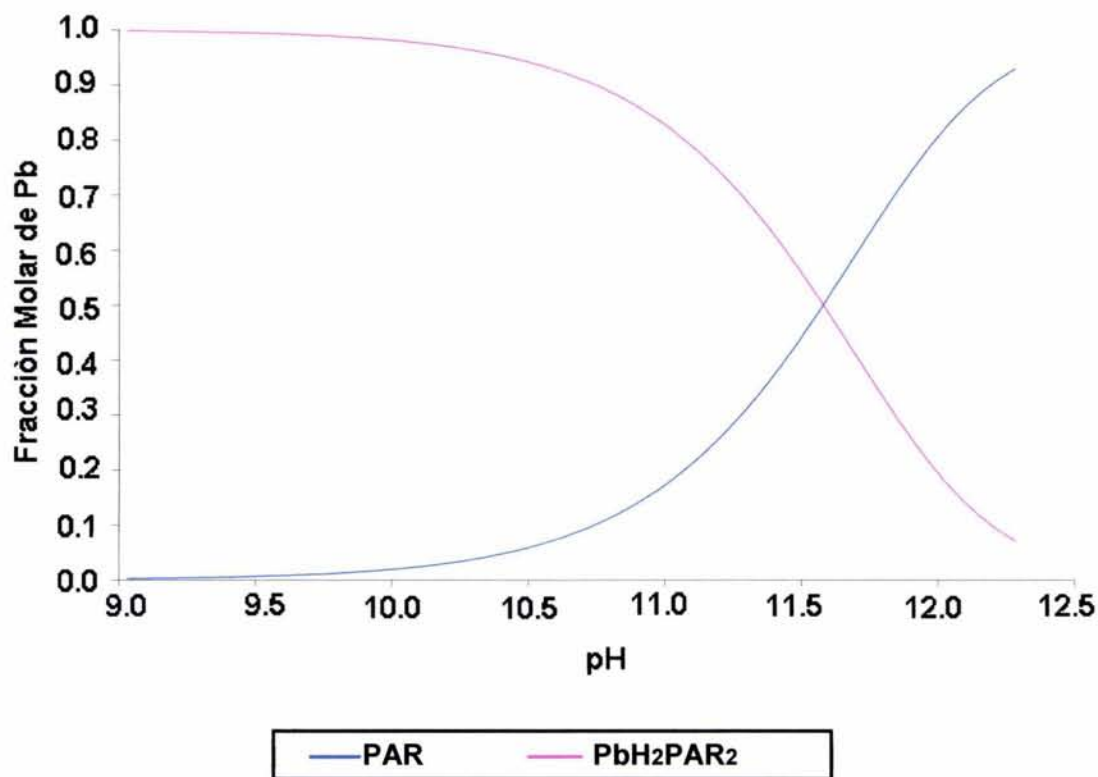


**Figura 7.2.11.** Comportamiento de los datos experimentales y simulados del sistema Pb(II) -PAR-H<sub>2</sub>O,  $|\text{Pb}| = 4.77 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $|\text{PAR}| = 1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$ , Fuerza Iónica Variable y en el intervalo de  $9.03 \leq \text{pH} \leq 12.28$ .

Con la finalidad de tener una mayor confiabilidad y con base en los valores refinados de las constantes de estabilidad obtenidos por el método SQUAD para el modelo cuatro, se hizo el diagrama de distribución correspondiente, el cual se presenta en la figura 7.2.12.

En esta figura se observa sólo la presencia de dos especies capaces de absorber radiación electromagnética, se puede notar que a pH menor de 11 la especie predominante es PbH<sub>2</sub>PAR<sub>2</sub>, indicando la ausencia de las especies protonadas del PAR dado que el complejo PbH<sub>2</sub>PAR<sub>2</sub> predomina, formándose a expensas de dichas especies de PAR.

En el valor de  $\text{pH}=11$  se tiene el mismo % de los compuestos de  $\text{PbH}_2\text{PAR}_2$  y del PAR, pero a mayor valor de  $\text{pH}$  la sustancia predominante es el compuesto 4-(2-piridilazo) resorcinol, lo cual se puede confirmar con la forma de los espectros a  $\text{pH}$  mayores de 12 los cuales se van igualando en forma a los espectros del 4-(2-piridilazo) resorcinol, por lo tanto, es posible que solo sea la única especie absorbente en  $\text{pH} \geq 12.28$



**Figura 7.2.12** Diagrama de Distribución del Sistema  $\text{Pb(II)/PAR/H}_2\text{O}$ ,  $|\text{Pb}| = 4.77 \times 10^{-5}$  M,  $|\text{PAR}| = 1.01 \times 10^{-5}$  M, Fuerza Iónica Variable y en el intervalo de  $9.03 \leq \text{pH} \leq 12.28$ .

Obsérvese que en este modelo sólo se utilizó el valor de la constante refinada por el método SQUAD, ya que al introducir otros valores o al menos el valor de la constante de estabilidad de otro compuesto, el programa no presentaba convergencia o si la daba los valores que reportaban eran totalmente incongruentes.

En la tabla 7.2.13 se dan todos los modelos que presentaron la mejor convergencia para el sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O en los diferentes intervalos de pH. Encontrando que los modelos químicos fueron los que presentaron mayor acercamiento a los valores reportados en la bibliografía, además el comportamiento tanto de los espectros experimentales como de los simulados es igual, presentando valores lógicos tanto en la desviación estándar como el valor de la diferencia de cuadrados.

Cabe señalar que se probó un número considerable de modelos químicos en los diferentes intervalos de pH, algunos presentaban convergencia, pero valores de desviación estándar muy elevados, y en otros modelos no se llegaba a la convergencia.

La forma de trabajo y condiciones fueron las mismas para todos los modelos químicos, reportados en la tabla 7.2.13



**Tabla 7.2.13** Reacciones representativas en los diferentes modelos químicos obtenidos en el refinamiento de los datos experimentales, con la mejor convergencia.

	<b>Intervalo de pH</b>	<b>lóg.β<sub>refinada</sub></b>
<b>Modelo I</b>	0.96≤pH≤12.28	
$L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HL^-$	12.3100	19.8100*
$L^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L$	17.8100	20.5000*
$L^{2-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3L^{1+}$	20.5000	
$M^{2+} + H^+ + L^{2-} \rightleftharpoons MHL^+$		<b>17.36100</b>
$M^{2+} + 2H^+ + 2L^{2-} \rightleftharpoons M(H_2L_2)^{2+}$		<b>37.1134</b>
<b>Modelo II</b>	0.96≤p≤4.09	
$L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HL^-$	12.3100	17.8100*
$L^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L$	17.8100	20.5000*
$L^{2-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	20.5000	
$M^{2+} + H^+ + L^{2-} \rightleftharpoons MHL^+$		<b>21.7054</b>
$M^{2+} + 2H^+ + 2L^{2-} \rightleftharpoons M(H_2L_2)^{2+}$		<b>39.7700</b>
<b>Modelo III</b>	4.33≤pH≤8.89	
$L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HL^-$	12.3100	19.8700*
$L^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L$	17.8100	
$M^{2+} + H^+ + L^{2-} \rightleftharpoons MHL^+$	20.5000	<b>19.0133</b>
$M^{2+} + 2H^+ + 2L^{2-} \rightleftharpoons M(H_2L_2)^{2+}$		<b>37.1896</b>
<b>Modelo IV</b>	9.03≤pH≤12.28	
$L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HL^-$	12.3100	
$M^{2+} + 2H^+ + 2L^{2-} \rightleftharpoons M(H_2L_2)^{2+}$		<b>32.4949</b>

\*Se mantuvo como constante durante el refinamiento.

δ es la desviación estándar y U es la diferencia de suma de cuadrados.

## **VIII. CONCLUSIONES.**

## 8. 1 CONCLUSIONES.

A partir del tratamiento de los datos experimentales del sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O por el método computacional TRIANG fue posible determinar tres especies absorbentes, mismas que son confirmadas por el método SQUAD; sin embargo, en el refinamiento de las constantes de equilibrio en el intervalo básico de pH por el método computacional SQUAD presenta una diferencia en el número de especies absorbentes con respecto al reportado por el método TRIANG. Lo cual se atribuye a que la especie PbHPAR no presenta absorción de radiación electromagnética en este intervalo de pH de 8.89-12.28.

La especies químicas absorbentes que se presentan en toda la escala del pH son dos especies complejas del sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O y el ligando PAR.

Con el programa computacional MEDUSA se obtuvieron los diagramas de distribución para los diferentes intervalos de pH, comprobando así, que las especies absorbentes, son las mismas para los tres diferentes programas computacionales.

La especies complejas formadas en el sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O son: PbHPAR y PbH<sub>2</sub>PAR<sub>2</sub>.

El predominio del complejo PbHPAR se observa en el intervalo ácido cuyo valor oscila entre  $0.96 \leq \text{pH} \leq 4.09$ . La presencia de la especie PbH<sub>2</sub>PAR<sub>2</sub> se inicia en el intervalo de  $4.33 \leq \text{pH} \leq 8.89$  en una fracción menor de 0.1%; pero a medida que el pH del sistema se hace más básico, el predominio esta especie compleja se acentúa.

Con lo anterior, se comprueba la formación de dos diferentes complejos cuya estequiometría es : PbHPAR y PbH<sub>2</sub>PAR<sub>2</sub> . De igual manera los valores obtenidos de las constantes de formación refinadas ( $\log \beta$ ) para estos complejos fueron de 17.3610 y 37.1134 respectivamente.

A partir de la información obtenida de los diagramas de distribución con base en el modelo químico obtenido para el sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O se realizó la simulación de los espectros de absorción, observando que existe similitud en el comportamiento de los espectros de absorción experimentales del sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O, lo cual nos permite establecer que el modelo obtenido en esta investigación explica la información espectrofotométrica obtenida experimentalmente en los diferentes intervalos de pH ( $0.96 \leq \text{pH} \leq 12.28$   $0.96 \leq \text{pH} \leq 4.09$ ,  $4.33 \leq \text{pH} \leq 8.89$  y  $9.03 \leq \text{pH} \leq 12.28$ ) a las condiciones de trabajo consideradas de  $T = 25^\circ\text{C}$  y fuerza iónica variable.

El estudio del sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O permitió detectar las diferencias entre los valores reportados en la bibliografía<sup>60, 61 y 62</sup>, de lo cual se puede predecir que las condiciones de trabajo fueron diferentes, aunque la fase acuosa fue la misma, otro factor que influye en la diferencia de resultados es el método utilizado: ya que los métodos gráficos son menos refinados que los métodos computacionales. De esta forma se puede identificar la presencia de trazas de plomo en sistemas acuosos.

La diferencia de los resultados obtenidos en las investigaciones reportadas que se relacionan con la formación de los complejos, radica primeramente en las condiciones de trabajo, así como en el tratamiento de los datos experimentales o la diferencia con la cual fueron tratados los datos experimentales.

## 8.2 PROYECCIONES

Se recomienda continuar con el estudio de RMN para confirmar la presencia de los complejos en el sistema Pb(II)/PAR/H<sub>2</sub>O, con el objetivo de determinar su estructura molecular y generar el espectro visual recursivo (o de recurrencia) de cada una de las especies, y así obtener su patrón visual de reconocimiento.

También es importante aplicar rayos x para así determinar la estructura cristalina de las especies complejas absorbentes detectadas en el diagrama de distribución.

## **IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

## 9.1 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

1. Dirección general de Salud Ambiental. *Requisitos Sanitarios que NOM-Satisfacer el Etiquetado de Pinturas, Tintas, Barnices, Lacas y Esmaltes.* 003-SSA1-1993.
2. J. T. I. B. Rameau, J. F. Reith and W. B. Deijs, *Anal. Chim. Acta*, **38**, 1948, 81.
3. Review; N. T. Crosly, *Analyst*, 1977, 102, 225.
4. H. C. Lockwood, *Analyst*, 1954, 79, 143.
5. Hart, *Analytical Methods Committee* "ibid. 1954, 79, 397.
6. Nishikawa Y., Morishige k., Murata Y. and Shigematsu T., *Determination of Pb in Water and Plant material with Calcein*" *Jpn Anal.* **32**. 1983, 729.
7. Pérez Filiberto, *Salud Ambiental Limitaciones y Requisitos Sanitarios para el uso de Monóxido de Plomo, Oxido Rojo de plomo y Carbonato Básico de Plomo* NOM-004-SSA1-1993, Diario Oficial de la Federación.
8. Whittaker David. *Interpreting Organic Spectra*, N. Y. , 1996, 125-1142.
9. Manku G. S. *Theoretical Principles of Inorganic Chemistry*, McGraw-Hill Publishing Co. L. New Delhi, 1980, 400-412.
10. Silverstein. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 3a Ed. N. Y. 1972, 231-248.
11. Moya H. Maria del Rosario. *Estudio Espectrofotométrico del sistema Lantano-4.(2-pyridilazo) resorcinol en Medio Acuoso*, FES-Cuautitlán, UNAM. México 1994.
12. Wiley John and sons, Inc. *General Chemistry*, N.Y. EUA, 1966, 87-136.
13. Galasso, F. S. *Structure and Properties of Inorganic Compounds*, Pergamon, Oxford, 1970, 165-174.
14. Moody, B. J. *Comparative Inorganic Chemistry*, American Elsevier, New York 1975.
15. Aguilar M. Guadalupe, Juárez Arturo, *Evaluación Biológica de la Exposición Laboral*, NOM-SSA1-1999. Diario Oficial de la Federación.
16. Hernández V. Edith, *Determinación de plomo en sangre de cordón umbilical por el metodo de espectrofotometría de Absorción atómica en*

- el Hospital Materno Infantil\_Inguarán*. Tesis. UNAM, FES Cuautitlán-México, 1994.
17. Mellor J. W., *Química Inorgánica Moderna*, Editorial Ateneo, N.Y, 1941, 702-711.
  18. Huheer, James E. *Química Inorgánica*, 2ª Edición. Harla, México, 1981, 225-236.
  19. Earmshaw, A. Harrington, T. J. *Química de los Elementos de Transición*, El Manual Moderno, México 1977, 175-189.
  20. Cotton F. Albert and Geoffrey *Química Inorgánica Avanzada*, Limusa, México 1988, 142-154.
  21. Ariens, everhardus. *Introducción a la Toxicología General*, Diana; México, 1978, 65-88.
  22. Skogerboe R. K., *Anal. Chem. J. Assoc.*, 65, 957; 1982.
  23. Basolo F. and R. C. Johnson, *Coordination Chemistry*, Editorial W. A., New York, 1964, 46-87.
  24. Basolo F. and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2<sup>nd</sup> Edición, Wiley, N. Y. 1967, 234-256.
  25. Gardner M. J. and Hunt D. T. E., *Analyst*, 106 (A8), 633, 1983.
  26. Cassidy R. M., Elchuk S. and McHugh J. O., *Anal. Chem. PAR as reagent*, 1982, 54, 72.
  27. Y. Nishikawa, K. Hiraki, K. Morishige, Y. Murata and T. Shigematsu, *Determination of Pb in water and plant material with Calcein*, *Jpn Anal.*, 1983 (32, 729).
  28. Cheng , K. L., Keihei, Ueno, Toshiaki, Imamura, *CRC Handbook of Organic Analytical Reagents*, CRC Press, 1982, 2<sup>nd</sup> printing 1990,
  29. Gómez Moliné R. M. y Cassir Khouri, M. *Ciencia y Desarrollo*, México, 1987, 76.
  30. Martell, A. E. and Smith, R. M. *Critical Stability Constants*, vol. 4 First, Plenum Press, N.Y. and London, 1982, 10,11.
  31. Anderson R. G. and G. Nickless *The Analyst*, 1967, 207. 1992, 1093.
  32. Geary W. J., G. B. Nickless and Pollard, F. H. *Analitica Chimica Acta*, 26, 1962, 575.
  33. Russeva E. Kubán V., Jancár L., Havel J. *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*, México, 1979, 44, 374.



34. Hrdlicka A. Langová M. Collection of Czechoslovak Chemical Communication, 1980, 45, 1502.
35. Fernández Facundo M., Tudino Mabel B and Troccoli Oswaldo E., *Multicomponent Kinetic determination of Cu, Zn, Co, Ni and Fe at trace levels by first and second order multivariate calibration*, Science a direct December 2000, 22 march 2001, Argentina.
36. Botello J. C., Galán C. A., Morales A., Rojas A. Y Ramírez M. T. , *Revisión of the Acidity Constants for 4-(2-pyridilazo)resorcinol (PAR) with the aid of TRIANG, AQUAD and SUPAERSQUAD computacionales Programs*, Pittsburgh Conference, February 27-March 4, 1994.
37. Archundia M. y Ramos E. *Estudio del Sistema Cobre(II)-4-(2-Piridilazo)Resorcinol (PAR) para la determinación de sus constantes de equilibrio en solución acuosa empleando programas computacionales*, Tesis de Licenciatura; FES-Cuautitlán, UNAM, 1996.
38. Altamirano V. Y Ruiz Y., *Estudio espectrofotométrico de los equilibrios ácido-base y tautoméricas del sistema PAR-H<sup>+</sup> para la determinación de sus constantes de acidez en medio acuoso por métodos computacionales*, Tesis de Licenciatura, FES-Cuautitlán, UNAM, 1996.
39. Orgel L. A., *An Introduction to Transition Metal Chemistry: Ligand-Field Theory*, Wiley-Interscience , New York, 1960, 321-324.
40. Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*. 2<sup>nd</sup> Edn. N. Y. 1967, 166-209.
41. Smith, Olliver L., Cristlo, Stanley J., *Organic Chemistry*, Reinhold Publishing Corporation, N. Y., 1966, 68-74, 171.
42. Antonov and St. Stoyanov, *Analysis of the Overlapping Bands in UV-VIS Absorption Spectroscopy*, *Applied Spectroscopy*, 1993, 7-47.
43. Morales Pérez Adriana. *Estudio de sistemas químicos multirreaccionantes en soluciones acuosas por métodos espectrofotométricos con el programa SQUAD y otros métodos computacionales*, Tesis de Maestría FESC-UNAM, 1993.
44. Guizado Rodríguez M. *Estudio espectrofotométrico del equilibrio tautomérico de azocompuestos en diversos disolventes por métodos computacionales*, Tesis de Licenciatura FESC-UNAM, 1996.

45. Elham Y. Hashem, *Spectrophotometric Studies on the Simultaneous Determination of Cadmium and Mercury with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol*, Asshat, Egypt, 2001.
46. Hnilickova, M. and Sommer, L., *Collect Czech Chem Commun*, 1970, 44, 374.
47. Ringbom A., *Formación de Complejos en química Analítica*, Printed in Spain, 1979, 346-348, 414.
48. Baez Charles F. and Robert E. Mesmer *The Hydrolysis of Cation*, Malabar, 1986, 125-154.
49. W. A. Benjamín, *Basic Principles of Chemistry*, Inc. New York, 1986, 78-103.
50. Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1968, 89-102.
51. Ullman's, Fritz Ullman's, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition Weinheim.F.R. Germany, 1985, 344-352.
52. Martell, A. F. Calvin, *Chemistry of Metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. Y. , 1972, 289-293.
53. Edwin, Galen W., *Métodos Instrumentales de Análisis Químicos*, 4<sup>a</sup> Ed., McGraw Hill, México 1978, 213-258.
54. Laitinen y W. E. Harris. *Análisis Químico*, Reverte, México 1982, 223-256.
55. Barnett, E. de B. and C. L. Wilson, *Inorganic Chemistry*, Longmans Green, London, 1957.
56. Saunders L., *Fisicoquímica para Estudiantes de Biología, Farmacia y Medicina*, Ed. El Manual Moderno, S. A., México, 1978, 333-345.
57. Harris, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*, E d. W. H. Freeman, 2<sup>nd</sup> New York, 1998, 345-387.
58. Braibanti D. , Brusen , J. Ann Chin, 1908, 67.
59. Legget *Computational for Methods for Determination of Formation Constants*, USA Plenum Press, 1985. 750-775.
60. Cotton F. Albert, *La Teoría de Grupos Aplicada a la Química*, 2<sup>nd</sup> Limusa, 1977, 167-209.
61. Hnilickova M., Sommer L.; *Talanta*, 1966, 13, 667.

62. Hnilickkova M., Sommer L ; Collec. Czech.Chem. Commun., 1951, **26**, 2189.
63. Chakrapani G., Murty D, S. R., Mohanta P. L., Rangaswamy R. ,  
*Sorption of PAR–metal complexes on activated carbon as a rapid preconcentration method for the determination of Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb and V in ground water*, J. of geochemical Exploration 63, 1998 145-152.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

## **X. APÉNDICE.**

## 10.1 PROGRAMA SQUAD.

El programa computacional SQUAD<sup>43</sup> es usado para calcular el mejor valor de la constante de estabilidad a partir de modelos químicos propuestos, la capacidad de refinamiento de las constantes de estabilidad se hace por medio de una minimización de la suma de los residuos de absorbancia cuadráticos por mínimos cuadrados no lineales, utilizando el algoritmo de Gauss-Newton.

$$U = \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^{NW} (A^{T_{i,k}} - A^{E_{i,k}})^2$$

donde: I = Todas las soluciones.

NW = Todas las longitudes de onda.

$A^{T_{i,k}}$  = Absorbancia calculada por SQUAD de la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda.

$A^{E_{i,k}}$  = Absorbancia experimental calculada de la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda.

Inicialmente el método computacional SQUAD fue destinado para el tratamiento de datos de absorbancia en sistemas acuosos, donde el refinamiento de las constantes de formación es a partir de datos de absorbancia obtenidos a diferentes longitudes de onda y a diferente composición química del sistema. Sin embargo, actualmente ya puede ser utilizado para todo tipo de solución, lo cual ha permitido determinar las pKa s del ácido oxálico en la región UV de la radiación electromagnética. Podlahova y Podlha han calculado las constantes de reacción entre doce iones metálicos y ácido etilendifosfinatetraacético, entre otros.

Además del refinamiento de las constantes el método SQUAD propone los coeficientes de absorptividad molar de cada especie y también calcula su concentración respectiva a través del algoritmo de Newton-Raphson.

SQUAD hace uso de los siguientes parámetros estadísticos para establecer si el modelo químico sugerido revela la información experimental:

- Minimización del ciclo de convergencia ( $\nu$ )
- La desviación estándar sobre los datos de absorbancia y de las constantes ( $\sigma_{\text{datos}}$ ,  $\sigma_{\text{ctes}}$ , respectivamente).
- La desviación estándar por espectro ( $\sigma_{\text{espectro}}$ ).
- La desviación estándar sobre los coeficientes de absorptividad molar ( $\sigma_{\text{coef.}}$ ).

El primer parámetro muestra si hay una distribución conjunta de Y con X; es decir, establece la asociación entre las variables. Al obtener un valor entre 0 a +1 se dice que hay una medida de dependencia lineal entre las variables. Pero cuando un coeficiente tiene el valor de uno, no siempre se establece un juego óptimo de las constantes refinadas.

Cuando el valor de  $\sigma_{\text{datos}}$  se encuentra entre el intervalo de  $\pm 0.0001$  a  $\pm 0.0004$ , esto no indica que se ha obtenido el mejor refinamiento, ya que se puede caer en una convergencia de un mínimo relativo.

Bribanti y Brushel exponen que los valores de  $\sigma_{\text{ctes}}$  del orden del 1% son aprobados, no obstante, esto no siempre es posible de obtener.

Los parámetros estadísticos  $\sigma_{\text{espectro}}$  y  $\sigma_{\text{coef.}}$  están en función de las desviaciones estándar en los datos de absorbancia y de las constantes.

Es importante tener presente que para que exista una buena convergencia del programa, se requieren buenas estimaciones iniciales de las constantes de estabilidad. Esto no indica que todas las constantes refinadas por SQUAD sean aceptadas. Por lo que es necesario construir la simulación de los espectros bajo las mismas condiciones de trabajo, partiendo de los valores de las constantes de equilibrio y coeficientes de absorción molar de cada especie química presente en el modelo obtenido por SQUAD.

Desde el punto de vista químico las constantes refinadas serán aceptadas cuando la información simulada reproduzca la información experimental, en la tendencia de la forma de los espectros como en los valores de absorbancia.