

00577  
lej.3

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**  
**División de Estudios de Posgrado**



---

**"EXTRACCION DE CATIONES  
METALICOS CON PEREZONA"**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**T E S I S**

**Que para optar por el grado de:  
Maestro en Ciencias en Química Analítica  
P r e s e n t a**

**ARNULFO GERMAN ROMERO USCANGA**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## I N D I C E

CAPITULO I:	<u>INTRODUCCION.</u>	1
1.0/	Antecedentes	2
2.0/	Objetivo	7
CAPITULO II:	<u>PARTE TEORICA.</u>	8
1.0/	Extracción de Quélatos Metálicos.	
Aspectos	Cuantitativos.	9
1.1/	En Ausencia de Reacciones Secundarias.	9
1.2/	En Presencia de Reacciones Secundarias.	12
1.3/	Rendimiento de Extracción.	15
1.3.1/	Predicción de las curvas -- $R_0=f(\text{pH})$ a partir del conocimiento del coeficiente $\alpha M$ .	17
2.0/	Estudio de un Sistema de Extracción.	23
2.1/	El Disolvente Orgánico.	23
2.2/	El Reactivo Extractor.	23
2.2.1/	Características Espectrales en el Visible.	24
2.2.2/	Reparto	26
2.3/	El Quélato Metálico	27
2.3.1/	Características Espectrales en el Visible.	27
2.3.2/	Reparto	27
CAPITULO III:	<u>TRABAJO EXPERIMENTAL</u>	
	<u>PROCEDIMIENTO, RESULTADOS Y DISCUSION</u>	31
1.0/	El Disolvente Orgánico.	32

2.0/ El Reactivo Extractor. La Perezona	33
2.1/ Características Espectrales en el Visible.	33
2.2/ Reparto Entre Agua y Alcohol - - n-Amflico.	45
3.0/ El Quélato Metálico.	48
3.1/ Complejo Mercurio-Perezona	48
3.1.1/ Características Espectrales en el Visible.	49
3.1.2/ Reparto Entre Agua y Alcohol n-Amflico.	56
3.2/ Otros Cationes	71
3.2.1/ Características Espectrales en el Visible.	71
3.2.2/ Reparto Entre Agua y Alcohol n-Amflico.	71
<b>CAPITULO IV:     <u>CONCLUSIONES</u></b>	<b>72</b>
1.0/ Conclusiones Sobre el Trabajo Experimental	73
2.0/ Conclusión General.	75
<b>ANEXOS.</b>	<b>76</b>
1.0/ Reactivos Utilizados	77
2.0/ Equipo Utilizado.	81
3.0/ Condiciones de Operación para las Deter- minaciones por Absorción Atómica.	81
<b>BIBLIOGRAFIA.</b>	<b>83</b>

CAPITULO I

I N T R O D U C C I O N

## I/ Introducción.

### 1.0/ Antecedentes

El proceso de extracción líquido-líquido se aplica principalmente para la separación de elementos a nivel de trazas, así como para su concentración o enriquecimiento. Cuando el compuesto extraído posee color, se puede utilizar - ésto para realizar determinaciones espectrofotométricas de - alta sensibilidad.

Dentro de la tecnología química la extrac- - ción líquido-líquido de quelatos metálicos juega un papel muy importante en la purificación de reactivos químicos y materia les semiconductores. En química nuclear, se emplea para la - separación de varios radioisótopos y en el tratamiento de com bustibles nucleares.

Mediante el empleo de equilibrios ácido-base y de complejación adecuados se puede aumentar, considerable- - mente, la selectividad de la mayoría de las extracciones, lo- - grandando separar pequeñas cantidades de un elemento que se en- - cuentra en presencia de una sustancia cien o mil veces más - concentrada.

Cabe mencionar, que el desarrollo de la Quími ca Analítica está condicionado por las demandas del progreso técnico y por la necesidad de contar con, cada vez mejores, - métodos de control químico. De esta manera, la determinación de trazas contaminantes en el medio ambiente, se convierte en uno de los problemas más importantes de la Química Analítica actual.

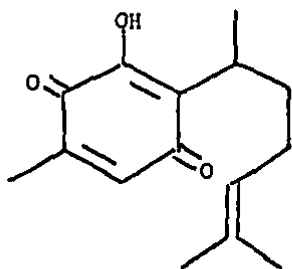
Lo anterior implica la necesidad de desarrollar las técnicas analíticas en dos direcciones principales: el perfeccionamiento de métodos instrumentales y la aplicación de nuevas reacciones y reactivos analíticos que permitan mayor selectividad, especificidad y sensibilidad. El presente trabajo analiza, solamente, éste último aspecto. Dichos reactivos (1,2,3 y 4) entonces:

a) Proporcionan los procedimientos analíticos selectivos.

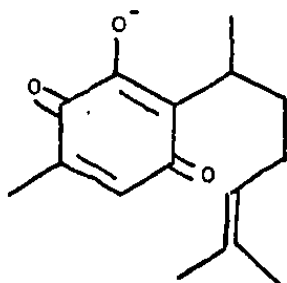
b) Hacen posible la separación y enriquecimiento de constituyentes a nivel de trazas.

c) Pueden emplearse como reactivos enmascarantes, auxiliares en diversos métodos analíticos.

La perezona es un producto natural aislado y purificado por Rio de la Loza en 1852 (5), quien le dió el nombre de ácido pipitzóico. Su estructura se conoce con exactitud desde 1965 (6,7,8 y 9) y es la siguiente:



Como se puede ver, la perezona es una paraquinona sustituida [2-(1,5 dimetil-4-hexenil)-3-hidroxi-5--metil-p-benzoquinona], que tiene propiedades ácidas debido al protón del hidroxilo, por lo cual en este trabajo se simboliza como HPz. Este protón del hidroxilo puede ser cedido para formar el ion perezonato, cuya estructura es:



que a su vez, se simboliza como  $Pz^-$ .

La perezona se extrae de raíces de "Trixis - pipitzahuac" (10), de raíces de "Radix pereziae" (11,12 y 13) o de raíces de "Perezia cuernavacana" (6). Se recristaliza de agua o de alcohol, en forma de cristales amarillos parecidos a hojuelas, cuyo punto de fusión es de 103 a 104°C (14).

Un gran número de trabajos concernientes a la perezona se han desarrollado en el área de la Química orgánica (síntesis, determinación de estructura, preparación de derivados, etc.)



Sin embargo, han sido pocos los trabajos realizados en el dominio de la Química Analítica. En 1977 Zugazagotia y Queré (15) estudiaron las propiedades ácido-base de la perezona para su posible uso como indicador, basando su estudio en el cambio de coloración que sufre la sustancia por la protonación (la molécula HPz es amarilla y el ion  $Pz^-$  es morado). En 1978 Enriquez, De Gyves y Queré (16) iniciaron una serie de estudios sobre la formación de complejos de perezona con algunos cationes de la primera serie de transición, en particular: Co (II), Ni (II), Cu (II) y Zn (II), asimismo, Reyes y Dósal (17) estudiaron los complejos con  $S_n$  (II) y Flores y Vázquez (18) los complejos con Hg (II). Cabe mencionar que algunos de estos complejos ya habían sido publicados por Río de la Loza (5) en 1852, quien los obtenía a partir de la reacción de perezona con óxidos metálicos.

Por otra parte, los contaminantes ambientales pueden poner en peligro el uso de los recursos marinos vivos de dos maneras: matando o reduciendo el número de organismos por alteración del ambiente en que viven, o bien, comunicando a los organismos características inadecuadas para el consumo humano. Entre los principales contaminantes de los recursos marinos, además de los pesticidas clorados y los hidrocarburos, se encuentran: el mercurio, el cadmio, el plomo, el cobre, el zinc, el selenio y el arsénico (19).

El primer suceso que atrajo la atención sobre el mercurio como contaminante ambiental ocurrió en 1960 en la Bahía de Minamata, en Japón, al producirse centenares de muertes por la contaminación de alimentos marinos debido a descargas de metil-mercurio en las aguas de un río que --

desemboca en esa Bahía. Lo anterior indujo a los investigadores japoneses a desarrollar métodos de extracción y determinación de mercurio en aguas, sedimentos y materiales biológicos marinos; destacando varios estudios que se hicieron en el campo de la extracción líquido-líquido de dicho contaminante (20,21,22,23,24,25,26 y 27).

Los problemas de determinación de mercurio - (aún por absorción atómica) en aguas y sedimentos marinos, - debido a la gran cantidad de sales presentes, hacen que la - extracción por disolventes sea una técnica de gran aplicación en ese campo, donde la extracción de mercurio con diti-zona (22,28,29,30,31 y 32) es de las más utilizadas, a pesar de que presenta algunas dificultades por la interferencia de otros cationes.

En 1980, paralelamente al inicio del presente trabajo, en el Centro de Investigación y Entrenamiento para el Control de Calidad de las Aguas (CIECCA) de la secretaria de Agricultura y Recursos Hidráulicos (SARH), surgió la necesidad de desarrollar un método de extracción y determinación de mercurio en aguas, sedimentos y materiales biológicos. De esta manera y dado que la perpezona tiene una alta solubilidad en alcoholes y que puede formar complejos con cationes metálicos, incluyendo  $Hg^{2+}$  (5,18), se pensó en la posibilidad de utilizar esa sustancia como reactivo para la extracción líquido-líquido del mercurio y de otros cationes - contaminantes ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ ).

## 2.0/ Objetivo

El estudio del reparto de la perezona entre una fase orgánica y una fase acuosa, así como el de la extracción por disolventes de cationes metálicos (principalmente  $\text{Hg}^{2+}$ ) por formación de quelatos con esa sustancia, constituye el objetivo del presente trabajo.

Para estudiar las características espectrales de la perezona y sus compuestos se utiliza la espectrofotometría U.V.-Visible. Para el estudio del reparto de los cationes metálicos, se usa la espectrofotometría de absorción atómica como técnica que permite conocer la concentración de los cationes en ambas fases.

En lo que respecta al sistema de extracción, se puede decir que consta de 3 componentes esenciales:

- a) El disolvente orgánico.
- b) El reactivo extractor
- c) El quelato metálico o compuesto extraíble.

Tomando esto en consideración, el estudio del sistema alcohol - perezona - catión metálico se hizo siguiendo el orden enunciado. Este mismo orden nos ha permitido, al mismo tiempo, proponer una sistematización de la metodología experimental para este tipo de trabajos.

C A P I T U L O    I I

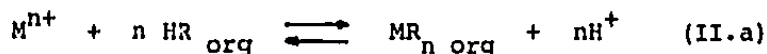
P A R T E    T E O R I C A

## II/ Parte Teórica.

### 1.0/ Extracción de Quelatos Metálicos. Aspectos Cuantitativos.

#### 1.1/ En ausencia de reacciones secundarias.

Quando una disolución acuosa que contiene el elemento M, se pone en contacto con una disolución orgánica de un agente complejante, el equilibrio de extracción que se establece puede representarse mediante la ecuación química siguiente:



para la cual se puede definir una constante termodinámica:

$$K_E^\circ = \frac{|MR_n|_{org} |H^+|^n}{|M^{n+}| |HR|_{org}^n} \quad (T = \text{constante}) \quad (II.1)$$

en esta expresión  $|MR_n|_{org}$  y  $|HR|_{org}$  representan a las actividades de las especies  $MR_n$  y  $HR$  en fase orgánica, respectivamente y  $|M^{n+}|$  y  $|H^+|$  representan a las actividades de las especies  $M^{n+}$  y del ion  $H^+$  en fase acuosa, respectivamente.

Desde un punto de vista más práctico, es posible definir una constante de extracción aparente:

$$K_E = \frac{[MR_n]_{org} [H^+]^n}{[M^{n+}] [HR]_{org}^n} \quad (II.2)$$

donde los términos entre corchetes representan las concentraciones de las diversas especies, ya sea en fase acuosa o en fase orgánica.

La constante  $K_E$  está relacionada con la constante termodinámica  $K_E^\circ$  por medio de los coeficientes de actividad:

$$K_E = K_E^\circ \frac{Y_M Y_{HR \text{ org}}}{Y_{MR_n \text{ org}} Y_{H^+}} \quad (\text{II.3})$$

donde  $Y$  representa al coeficiente de actividad molar de las especies respectivas.

En soluciones diluidas, ( $\lim_{C_i \rightarrow 0} Y_i = 1$ ), se pueden confundir actividades con concentraciones y:

$$K_E \simeq K_E^\circ$$

esto es válido para las soluciones de quelatos empleadas en técnicas de extracción.

Por otra parte, al analista le interesa definir un parámetro que relacione las concentraciones del elemento  $M$  en la fase acuosa y en la fase orgánica:

$$D = \frac{[MR_n]_{\text{org}}}{[M^{n+}]} = K_E \frac{[HR]_{\text{org}}^n}{[H^+]^n} \quad (\text{II.4})$$

éste parámetro recibe el nombre de coeficiente de reparto y depende de la constante  $K_E$ , de la concentración del quelatante en la fase orgánica, del pH de la disolución acuosa, de la naturaleza de los disolventes, de la temperatura, etc.

En forma logarítmica la ecuación II.4 se expresa por:

$$\log D = \log K_E + n \log [HR]_{\text{org}} + n \text{ pH} \quad (\text{II.5})$$

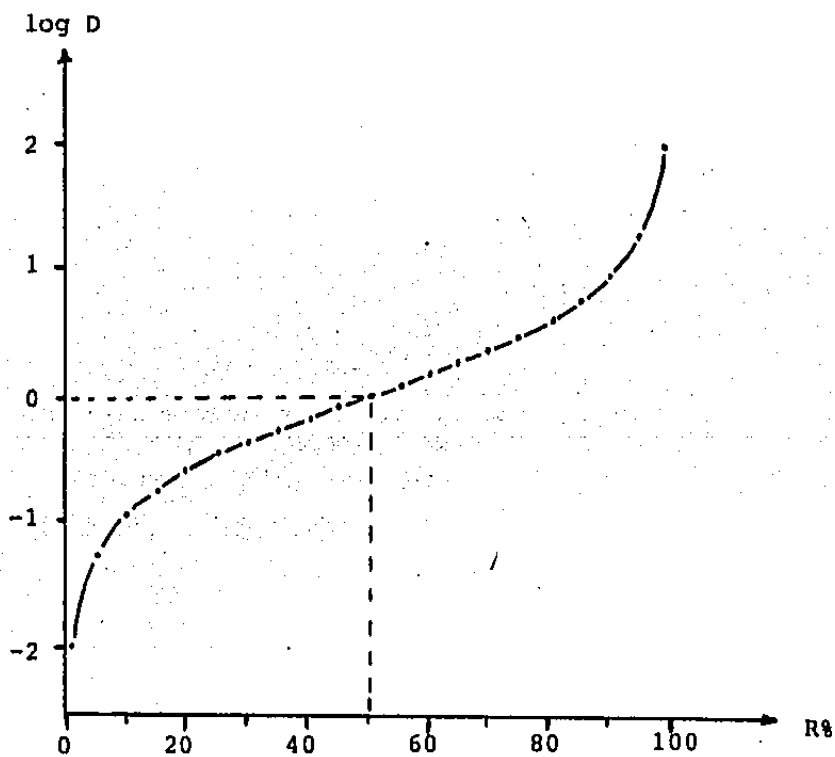
Se observa que si se grafica el  $\log D$  en función del pH, se obtiene una línea recta de pendiente  $n$  y de ordenada al origen  $\log K_E + n \log [HR]_{\text{org}}$ .

Al valor de pH en el cual se cumple que  $\log D = 0$ , para una concentración determinada de reactivo quelatante, se le denomina  $\text{pH } \frac{1}{2}$ . Se tiene entonces:

$$\text{pH } \frac{1}{2} = - \frac{1}{n} \log K_E - \log [\text{HR}]_{\text{org}} \quad (\text{II.6})$$

y corresponde a un rendimiento de extracción de 50% (ver figura II.1)

Figura II.1  
Gráfica  $\log D = f(R\%)$



### 1.2/ En presencia de reacciones secundarias

Nuevamente se considera el equilibrio general de extracción (II.a), para el cual se definió la constante aparente (II.2). Sin embargo, en este caso se considera que pueden existir las siguientes reacciones parásitas:

1.2.1/ Reparto del reactivo quelatante entre la fase acuosa y la fase orgánica.

Se define el equilibrio:



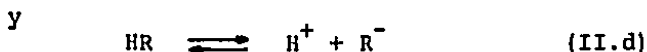
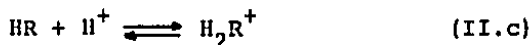
para el cual se tiene la constante aparente:

$$K_D^{\text{HR}} = \frac{[\text{HR}]_{\text{org}}}{[\text{HR}]} \quad (\text{II.7})$$

donde  $[\text{HR}]$  representa la concentración en el equilibrio, del quelatante HR en la fase acuosa.

1.2.2/ Protonación y/o disociación del reactivo quelatante en la fase acuosa.

Suponiendo un caso general, en el que se definen los equilibrios:



para los cuales se tienen las constantes aparentes:

$$K_{A1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HR}]}{[\text{H}_2\text{R}^+]} \quad (\text{II.8})$$

$$\text{y} \quad K_{A2} = \frac{[\text{H}^+][\text{R}^-]}{[\text{HR}]} \quad (\text{II.9})$$



donde los términos entre corchetes representan las concentraciones, en el equilibrio, para las diversas especies en fase acuosa.

1.2.3/ Reparto del quelato metálico entre la fase acuosa y la fase orgánica.

Se define el equilibrio:



con la constante aparente:

$$K_D^{MR_n} = \frac{[MR_n]_{\text{org}}}{[MR_n]}$$

donde  $[MR_n]$  representa la concentración, en fase acuosa, del quelato metálico  $MR_n$ .

1.2.4/ Formación de complejos del metal M en la fase acuosa.

El catión  $M^{n+}$  puede formar complejos en la fase acuosa con los iones  $OH^-$ ,  $R^-$  o con un reactivo (L) que se agregue a la solución para controlar el pH o para hacer más específica la extracción.

En presencia de equilibrios de complejación secundarios, su tratamiento algebraico se simplifica mucho utilizando los coeficientes  $\alpha_M$  de Ringbom (33):

$$\alpha_M = \alpha_M(OH) + \alpha_M(R) + \alpha_M(L) + \dots + (1-i) \quad (\text{II.11})$$

donde  $\alpha_M(OH)$ ,  $\alpha_M(R)$ ,  $\alpha_M(L)$ , etc., representan los coeficientes de complejación del metal M con las partículas  $OH^-$ ,  $R^-$ , L, etc., respectivamente e i representa el número de --

reacciones secundarias de formación de complejos de M en la fase acuosa.

Se tiene entonces que, debido a la presencia de las reacciones secundarias enunciadas, las concentraciones en el equilibrio de las diferentes especies difieren de las concentraciones iniciales; así para HR se tiene que:

$$[\text{HR}]_{\text{org}} \neq C_{\text{HR}}$$

donde  $C_{\text{HR}}$  es la concentración inicial del reactivo quelatante en la fase orgánica. Sin embargo, es posible expresar la concentración al equilibrio  $[\text{HR}]_{\text{org}}$  en función de  $C_{\text{HR}}$  mediante las ecuaciones II.7, II.8 y II.9, de tal modo que:

$$[\text{HR}]_{\text{org}} = \frac{C_{\text{HR}}}{\alpha_{\text{HR}}} \quad (\text{II.12})$$

donde:

$$\alpha_{\text{HR}} = 1 + \frac{V}{V_{\text{org}}} \frac{1}{K_{\text{D}}^{\text{HR}}} \left[ \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{A}1}} + 1 + \frac{K_{\text{A}2}}{[\text{H}^+]} \right] \quad (\text{II.13})$$

V y  $V_{\text{org}}$  representan los volúmenes de la fase acuosa y la fase orgánica respectivamente.

Tomando en cuenta los equilibrios secundarios mencionados, es decir, haciendo intervenir las ecuaciones II.7 a II.13 en el coeficiente de reparto (II.4), éste -- queda expresado como:

$$D' = K_E \frac{(C_{\text{HR}})^n}{[\text{H}^+]^n \alpha_M (\alpha_{\text{HR}})^n} \quad (\text{II.14})$$

o bien, en forma logarítmica:

$$\log D' = \log K_E + n \log C_{HR} - n \log \alpha_{HR} + n \text{pH} - \log \alpha_M \quad (\text{II.15})$$

El valor de pH al cual se tiene una extracción al 50% depende, en éste caso, de la magnitud que alcanzan  $\alpha_{HR}$  y  $\alpha_M$ :

$$\text{pH}_{\frac{1}{2}} = - \frac{1}{n} \log K_E - \log C_{HR} + \log \alpha_{HR} + \frac{1}{n} \log \alpha_M \quad (\text{II.16})$$

Sin embargo, los cálculos de  $\text{pH}_{\frac{1}{2}}$  no dan un criterio suficiente para concluir sobre una separación (34).

Cuando el quelato metálico se extrae - - - bajo la forma de  $\text{MR}_n \cdot (\text{HR})_p$ , la expresión establecida para el coeficiente de reparto es:

$$D' = K_E \frac{(C_{HR})^{n+p}}{[\text{H}^+]^n \alpha_M (\alpha_{HR})^{n+p}} \quad (\text{II.17})$$

o bien, en forma logarítmica:

$$\log D' = \log K_E + (n+p) \log C_{HR} - (n+p) \log \alpha_{HR} + n \text{pH} - \log \alpha_M \quad (\text{II.18})$$

### 1.3 /Rendimiento de Extracción

Se observa que el rendimiento de la extracción está relacionado con el coeficiente de reparto por la expresión:

$$\text{R\%} = \frac{100 D' (\text{Vorg/V})}{1 + D' (\text{Vorg/V})} \quad (\text{II.19})$$

si  $V_{org} = V$ :

$$R\% = \frac{100 D'}{1 + D'} \quad (\text{II.20})$$

Introduciendo las ecuaciones II.13 y II.14, se obtiene:

$$R\% = \frac{100}{1 + \frac{\alpha M}{K_E (C_{HR})^n} \left[ \frac{[H^+]^2}{K_{A1} K_D^{HR}} + \frac{K_D^{HR} + 1}{K_D^{HR}} [H^+] + \frac{K_{A2}}{K_D^{HR}} \right]^n} \quad (\text{II.21})$$

La expresión anterior en el caso general, - donde intervienen moléculas de HR como solvatantes, se expresa por:

$$R\% = \frac{100}{1 + \frac{\alpha M}{K_E (C_{HR})^{n+p}} \left[ \frac{[H^+]^2}{K_{A1} K_D^{HR}} + \frac{K_D^{HR} + 1}{K_D^{HR}} [H^+] + \frac{K_{A2}}{K_D^{HR}} \right]^{n+p}} \quad (\text{II.22})$$

Las ecuaciones anteriores muestran cómo el rendimiento de extracción depende del pH de la fase acuosa, de la concentración del reactivo quelatante ( $C_{HR}$ ) y del valor del coeficiente  $\alpha M$ ; de este modo, las curvas  $R\% = f(\text{pH})$  permiten estudiar el comportamiento de los diversos sistemas de extracción.

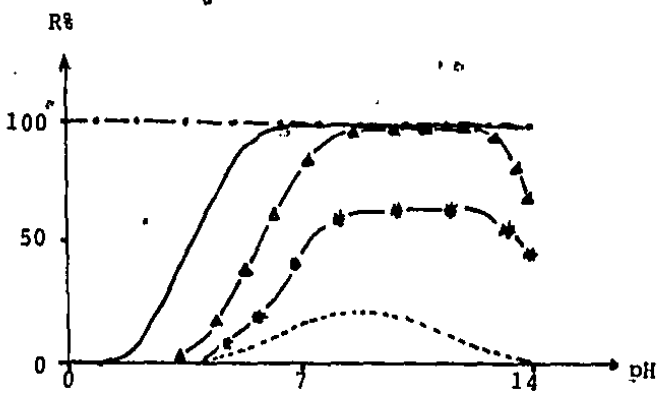


Figura II.2 Tipos de Curvas  $R\% = f(\text{pH})$ .

- - - - Extracción independiente del pH.
- Extracción cuantitativa a partir de cierto valor de pH.
- ▲-▲- Extracción con interferencia por formación de hidróxidos
- Extracciones poco cuantitativas.

1.3.1/ Predicción de las curvas  $R\% = f(\text{pH})$  a partir del conocimiento del coeficiente  $\alpha_M$ .

Un sistema de extracción se puede comportar de diferentes formas, dependiendo de los valores de las constantes involucradas ( $K_E, K_{A_1}, K_{A_2}, \dots$ , etc), así como de los equilibrios secundarios en los cuales participa el catión metálico en la fase acuosa ( $\alpha_M$ )

Sin embargo, es posible predecir teóricamente el rendimiento de la extracción, y su variación con el pH, a partir de la evaluación del coeficiente de complejación  $\alpha_M$ .

Cuando los volúmenes de fase acuosa y fase orgánica son iguales, el rendimiento de la extracción es de 1% si

$D' = 10^{-2}$  y de 99% si  $D' = 10^2$ . En consecuencia, a partir de la ecuación II.18, se pueden calcular los valores que debe tomar  $\alpha_M$  para tener una extracción cuantitativa,  $R\% \geq 99\%$  ( $\alpha_{99}$ ), o una extracción nula,  $R\% \leq 1\%$  ( $\alpha_1$ ):

$$\log \alpha_{99} = \log K_E + (n+p) \log C_{HR} - (n+p) \log \alpha_{HR} + npH - 2 \quad (II.23)$$

$$\log \alpha_1 = \log K_E + (n+p) \log C_{HR} - (n+p) \log \alpha_{HR} + npH + 2 \quad (II.24)$$

Para un sistema de extracción donde ---  $K_E$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $C_{HR}$ ,  $K_D^{HR}$ ,  $K_{A1}$  y  $K_{A2}$  se conocen, con una solución dada de quelatante,  $\alpha_1$  y  $\alpha_{99}$  son funciones del pH de la disolución:

$\log \alpha_1 = f(\text{pH})$ ,  $\log \alpha_{99} = g(\text{pH})$  y  $\log \alpha_M = h(\text{pH})$ ; se pueden determinar los valores:  $\text{pH}_1$  y  $\text{pH}_{99}$  en las intersecciones de la curva  $\alpha_M$  con las curvas  $\alpha_1$  y  $\alpha_{99}$ . Esto se conoce como método de Ringbom y Still (35).

Para  $\text{pH} < \text{pH}_1$  la extracción es nula ( $R\% \leq 1\%$ ), para  $\text{pH} > \text{pH}_{99}$  la extracción se considera cuantitativa ( $R\% \geq 99\%$ ) (Ver figuras II.3 y II.4).

De igual manera se podrían determinar las curvas de variación con el pH de los coeficientes  $\alpha_{10}$ ,  $\alpha_{20}$ ,  $\alpha_{80}$ ,  $\alpha_{90}$ , o sea, los valores que debe tomar  $\alpha_M$  para que el rendimiento de extracción sea de 10%, 20%, ..., 80% o 90%. Un caso particular se tiene para:

$$\log \alpha_{50} = \log K_E + (n+p) \log C_{HR} - (n+p) \log \alpha_{HR} + npH \quad (II.25)$$

Cuando el complejo  $MR_n$  predomina en la fase acuosa, se tiene:

$$\alpha_{M(R)} = 1 + \beta_n (R) [R^-]^n = \frac{K_E}{K_D^{MR_n}} \frac{(C_{HR})^{n+P}}{(\alpha_{HR})^{n+P} [H+]^n} \quad (II.26)$$

o bien, haciendo intervenir la ecuación II.25:

$$\alpha_{M(R)} - 1 = \frac{\alpha_{50}}{K_D^{MR_n}} \quad (II.27)$$

con esto, la expresión de  $\alpha_M$  definida en II.11 queda:

$$\alpha_M = \alpha_{M(OH)} + \alpha_{M(L)} + \dots + \frac{\alpha_{50}}{K_D^{MR_n}} + (1-i) \quad (II.28)$$

El coeficiente de complejación tiene un valor mínimo,  $\alpha_{lim}$ , en ausencia de un complejante diferente de  $OH^-$  o  $R^-$ :

$$\alpha_{lim} = \alpha_{M(OH)} + \frac{\alpha_{50}}{K_D^{MR_n}} \quad (II.29)$$

La curva  $\log \alpha_{lim} = f(pH)$  es la curva límite de la formación de complejos en la fase acuosa y sus intersecciones con las curvas  $\log \alpha_1 = f(pH)$  y  $\log \alpha_{99} = g(pH)$  proporcionan los valores de pH de extracción nula y extracción cuantitativa, en ausencia de complejante.

En presencia de complejante (L):

$$\alpha_M = \alpha_{lim} + \alpha_M(L) - 1 \quad (II.30)$$

La curva  $\log \alpha_M = f(\text{pH})$  está siempre por encima de la curva  $\log \alpha_{1fm} = g(\text{pH})$ , o bien se confunde con ella.

A continuación, se discuten dos ejemplos para la predicción de las curvas  $R\% = f(\text{pH})$ . (36).

#### Ejemplo 1

(Figura II.3)

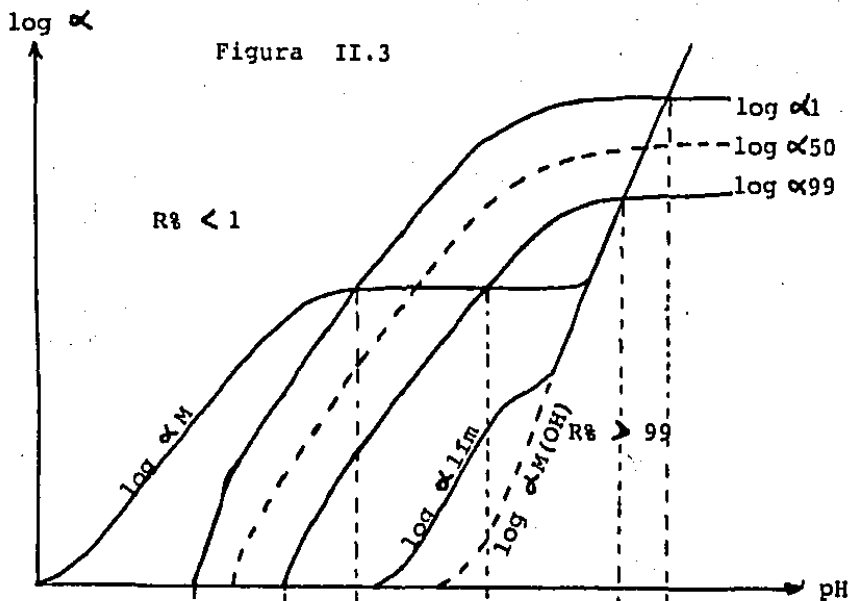
Se considera en éste caso que los complejos  $\text{MR}_1$  son despreciables en fase acuosa, y  $\alpha_{1fm}$  es poco diferente de  $\alpha_{M(\text{OH})}$ . En ausencia de complejante se tiene:  $R\% \leq 1$  si  $\text{pH} < a$ ;  $R\% \geq 99$  si  $b < \text{pH} < c$  y para  $\text{pH} > f$  se tiene, nuevamente,  $R\% \leq 1$ . La curva del rendimiento de extracción en función del pH se muestra en la figura II.3.b (curva 1). En presencia de reactivo complejante, es válida la curva  $\log \alpha_M = f(\text{pH})$  que se presenta en la figura II.3.a; se tiene  $R\% \leq 1$  si  $\text{pH} < c$ ,  $R\% \geq 99$  para  $\text{pH} > d$  y nuevamente  $R\% \leq 1$  para  $\text{pH} > f$ . La curva de variación del rendimiento de extracción en función del pH correspondiente se muestra en la figura II.3.b (curva 2).

#### Ejemplo 2

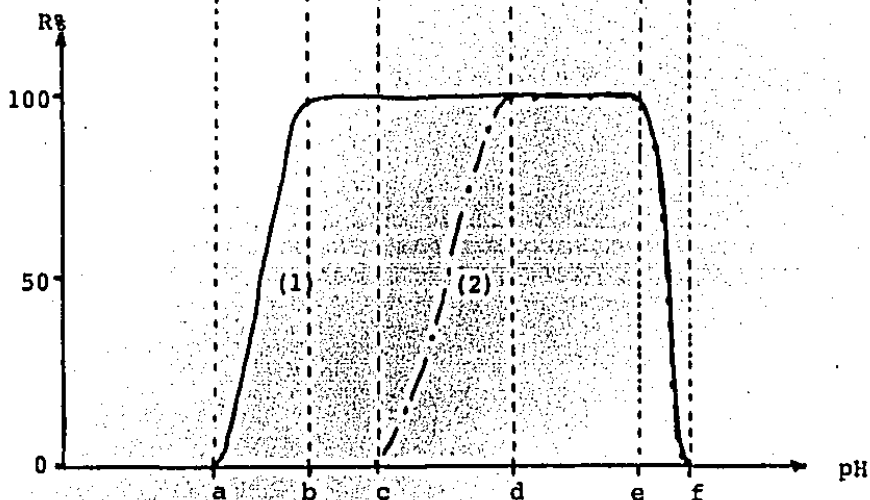
(Figura II.4)

En este caso, el coeficiente de reparto del quelato ( $K_D^{\text{MR}_n}$ ) es pequeño y la curva  $\log \alpha_{1fm} = f(\text{pH})$  está siempre por encima de la curva  $\log \alpha_{99} = g(\text{pH})$ . En esas condiciones, no se alcanza nunca un rendimiento de 99%, ni en presencia ni en ausencia de reactivo complejante y si  $R\% < 50$  para todo valor de pH, entonces el pH $\frac{1}{2}$  no tiene ningún significado (34).



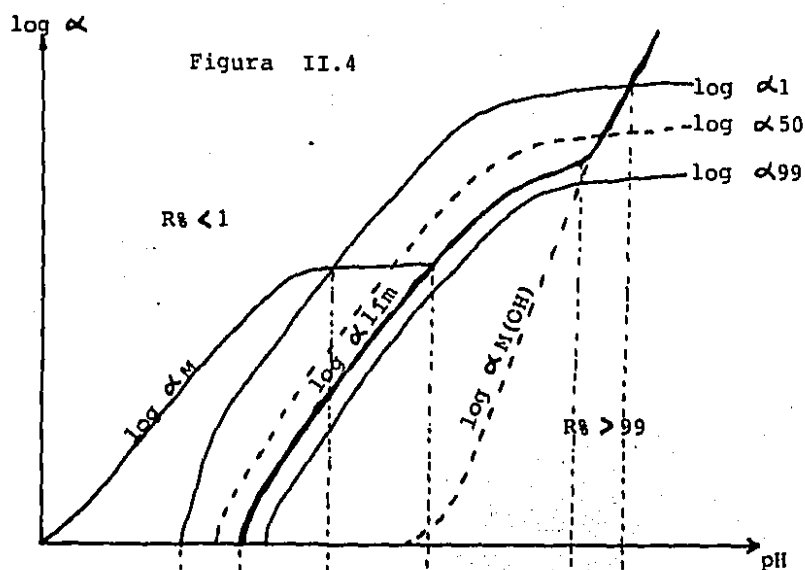
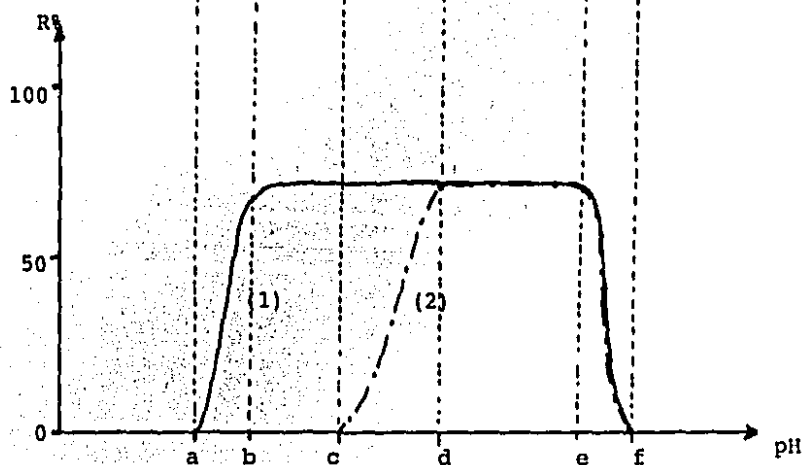


3.a Curvas  $\log \alpha = f(\text{pH})$  hipotéticas.



3.b Curvas  $R\% = f(\text{pH})$ .

- En ausencia de complejante (1).
- - - En presencia de complejante (2).

4.a Curvas  $\log \alpha = f(\text{pH})$  hipotéticas.4.b Curvas  $R\% = f(\text{pH})$ .

- En ausencia de complejante (1).
- - - En presencia de complejante (2).

Generalmente existe una buena concordancia entre las curvas de rendimiento calculadas de la manera descrita y las curvas reportadas en la literatura. Por tanto, el empleo de éste método gráfico se justifica para prever las condiciones de extracción de un elemento metálico, por un quelato, en un medio complejante en el cual la determinación experimental del rendimiento no se ha realizado.

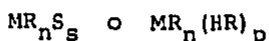
## 2.0/ Estudio de un Sistema de Extracción.

### 2.1/ El Disolvente Orgánico.

La naturaleza del disolvente orgánico influye sobre la distribución, entre las dos fases, tanto del reactivo quelatante como del quelato metálico. Una alta solubilidad del reactivo extractor en el disolvente orgánico proporciona un alto valor de la constante  $K_D^{HR}$  y consecuentemente, como lo demuestran Skytte y Starý (37, 38, 39 y 40), un alto valor de  $K_D^{MRn}$ .

La solvatación del quelato metálico, así como el número de coordinación del catión juegan un papel muy importante en la extracción, razón por la cual deben considerarse para la elección del disolvente. Efectivamente, cuando el número de coordinación de un catión metálico es más del doble de su carga, el quelato tiene posiciones de coordinación libres, que pueden ser ocupadas por iones  $OH^-$  o por moléculas de agua; esto disminuye la afinidad del quelato por el disolvente orgánico y por tanto su coeficiente de extracción. La extracción se vuelve más cuantitativa si las moléculas de agua de coordinación logran ser desplazadas por moléculas del disolvente orgánico, o por moléculas del propio reactivo de -

extracción, formando complejos del tipo:



donde S representa al disolvente orgánico y s el número de moléculas de éste involucradas. Los solventes que contienen oxígeno en sus moléculas son capaces de desplazar al agua rápidamente y son mejores para la extracción de quelatos de coordinación insaturada (41).

En general, el disolvente a utilizar para llevar a cabo una extracción líquido-líquido debe tener las siguientes características:

- baja solubilidad en agua
- afinidad por el reactivo extractor, así como por el quelato metálico
- no presentar reacciones secundarias del reactivo extractor en su seno
- de preferencia, baja constante dieléctrica
- no presentar reacciones de degradación
- facilidad de purificación y de conservación
- de preferencia, ser más denso que el agua.

## 2.2/ El Reactivo Extractor.

### 2.2.1/ Características Espectrales en el Visible.

Debido a que, generalmente, los quelatos extraídos son complejos coloridos, es posible aprovechar esta propiedad de manera analítica para la determinación cuantitativa de cationes metálicos, empleando técnicas espectrofotométricas. Es por ello que resulta de gran importancia estudiar las características espectrales, en el dominio visible, del -

reactivo extractor, así como del quelato metálico extraído.

El trazo de las curvas  $A = f(\lambda)$  para el reactivo extractor, tanto en agua como en el disolvente orgánico elegido, permite determinar la posición del (los) máximo(s) de absorción, así como el valor del coeficiente de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) respectivo. La repetición de la experiencia, a intervalos dados de tiempo, permite concluir acerca de la estabilidad de la especie extraída en función del tiempo.

Las curvas  $A = f(\lambda)$ , a diferentes valores de pH de la fase acuosa, permiten analizar si la intensidad y la posición de los máximos cambia y, con esto, concluir acerca de las propiedades ácido-básicas del reactivo extractor. Asimismo, con estas curvas es posible determinar si la sustancia puede existir bajo diferentes formas (con diferente máximo de absorción). En caso afirmativo, si existe un punto isosbético (e.d. una longitud de onda en la cual dos especies tienen el mismo valor de  $\epsilon$ ), se tiene una fuerte evidencia de que el sistema en equilibrio involucra únicamente dos especies. Por tanto es interesante señalar el valor de  $\lambda$  al cual aparecen los máximos, así como el, o los, puntos isosbéticos.

La comparación de los espectros del reactivo extractor, obtenidos a partir de soluciones en agua y en el disolvente orgánico, permite determinar el tipo de efecto que ejerce el disolvente sobre el (los) máximo(s) de absorción (efecto batocrómico o hipsocrómico).

## 2.2.2/ Reparto.

Como se menciona en el punto 1.0 de este capítulo, es sumamente importante conocer el valor de  $K_D^{HR}$  para poder estudiar posteriormente el reparto del quelato metálico (ecuación II.22)

Ya se mencionó que un valor grande de  $K_D^{HR}$  implica una alta solubilidad del reactivo extractor en el disolvente orgánico y, consecuentemente, un valor alto de  $K_D^{MRn}$ , lo cual favorece la extracción del catión metálico.

El trazo de la curva  $\log [HR]_{org} = f(pH)$  -- permite calcular el valor de  $K_D^{HR}$ , de acuerdo a la ecuación:

$$\log [HR]_{org} = \log C_{HR} - \log \left[ 1 + \frac{1}{K_D^{HR}} \left( 1 + \frac{K_{A1}}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_{A2}} \right) \right] \quad (II.31)$$

si se conocen las constantes  $K_{A1}$  y  $K_{A2}$ , en caso contrario, es necesario determinarlas previamente.

Otro método para calcular el valor de  $K_D^{HR}$  - consiste en determinar las concentraciones de HR en el equilibrio, tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica, en condiciones de saturación de ambas fases.

## 2.3/ El Quelato Metálico.

### 2.3.1/ Características Espectrales en el Visible.

Una vez estudiadas las características espectrales del reactivo extractor, es necesario continuar con el estudio de las modificaciones que sufren los espectros de absorción por la posible formación y extracción del quelato metálico a la fase orgánica.

A partir de las curvas  $A = f(\lambda)$  es posible analizar si la intensidad y la posición de los máximos de absorción cambia con respecto al espectro del reactivo extractor y concluir sobre el posible uso del quelato en determinaciones espectrofotométricas del catión metálico.

El trazo de las curvas  $A = f(\lambda)$  para diferentes valores de pH en la fase acuosa permite analizar si la intensidad y la posición de los máximos de absorción se modifican, haciendo posible la determinación del dominio de pH en el cual el complejo es estable, o bien, poner en evidencia la modificación del espectro por formación de aductos con  $\text{OH}^-$  o  $\text{H}^+$ .

### 2.3.2/ Reparto.

Mediante el empleo de métodos analíticos es posible conocer la concentración del catión metálico, tanto en la fase acosa como en la fase orgánica. Esto permite calcular, de manera fácil y rápida, el rendimiento de la extracción (R%).

En partes anteriores se han discutido cuáles son los parámetros que pueden influir en el valor que tome di-

cho rendimiento (ecuaciones II.21 y II.22) y la relación que -- existe entre éste y el coeficiente de reparto (ecuaciones II.19 y II.20).

A partir de las curvas  $R\% = f(\text{pH})$  se puede - obtener el valor de  $\text{pH}\frac{1}{2}$ , así como observar si existe interferen- cia en la extracción debido a la formación de complejos  $M(\text{OH})_y$ , es decir, si  $M(\text{OH})$  alcanza un valor grande. Las curvas ----  $R\% = f(\text{pH})$  se trazan para varias concentraciones del reactivo\_ extractor ( $C_{\text{HR}}$  variable), con el objeto de calcular los valores de  $D'$  en condiciones diversas, así como observar el cambio que se presenta en el  $\text{pH}\frac{1}{2}$ . Esto permite concluir sobre las mejores\_ condiciones de extracción y, en dado caso, sobre las condicio-- nes de separación de varios cationes.

Como ya se mencionó, a partir de los resulta- dos de las curvas  $R\% = f(\text{pH})$  es posible calcular  $D'$  para cada\_ valor de  $\text{pH}$ , en cada una de las concentraciones de reactivo ex- tractor utilizadas ( $C_{\text{HR}}$ ). Asimismo, es posible obtener el valor de  $D'$  para cada valor de  $[\text{HR}]_{\text{org}}$ , considerando un  $\text{pH}$  determina- do; con esto, se pueden trazar las curvas  $\log D' = f(\text{pH})$  y --  $\log D' = g([\text{HR}]_{\text{org}})$ .

La ecuación II.18 muestra que al graficar --  $\log D' = f(\text{pH})$  se debe obtener una línea recta con pendiente  $n$ , es decir la carga del catión, y con ordenada al origen:  $\log K_E + (n+p) \log [\text{HR}]_{\text{org}}$ , si  $\alpha_M = 1$ .

De igual manera, la misma ecuación II.18 per- mite obtener, dentro de su intervalo de validez, una línea rec- ta de pendiente  $(n+p)$  y de ordenada al origen:  $\log K_E + n \text{pH}$ , - al graficar  $\log D' = f([\text{HR}]_{\text{org}})$  considerando  $\alpha_M = 1$ . Esto per\_



mite determinar el valor de  $K_E$ , al mantener fijo el valor de pH.

Rydberg (42) estableció un método para confirmar la formación de complejos aductos con  $H^+$ ,  $OH^-$ , los solventes orgánicos o el reactivo extractor, a partir de los coeficientes de reparto de un metal M, usando para ello dos solventes orgánicos diferentes. Si se forman complejos entre el quelato metálico y los solventes orgánicos, ya sea el solvente<sub>1</sub> ( $S_1$ ) o el solvente<sub>2</sub> ( $S_2$ ), la relación de los coeficientes de reparto entre  $S_1$  y  $S_2$ ,  $D_1/D_2$ , dependerá del pH a concentración de HR -- constante, o bien, de la concentración de HR a pH constante.

Si no se forman complejos entre el quelato metálico y el disolvente (es decir  $s = 0$ ), la estabilidad del quelato será la misma en ambos disolventes y la relación  $D_1/D_2$  dependerá sólo de la concentración del reactivo HR. Experimentalmente esto se comprueba al graficar  $\log D_1$  y  $\log D_2$  contra el pH a la misma concentración de HR; si  $\log D_1/D_2$  se mantiene -- constante, se puede concluir que no se forman complejos entre el quelato metálico y las moléculas de los solventes orgánicos usados.

Por último, cuando predomina en solución el quelato metálico no cargado  $MR_n$ , la relación  $D_1/D_2$  es entonces independiente tanto de la concentración de HR como del pH y las curvas  $\log D_1$  y  $\log D_2$  en función del pH a  $C_{HR}$  constante, así como las curvas  $\log D_1$  y  $\log D_2$  en función de  $[HR]_{org}$  a pH constante, son paralelas.

Como se muestra en la primera parte de este capítulo, una vez conocido el equilibrio de reparto en forma -- cuantitativa, es posible realizar predicciones teóricas del com

portamiento que tendrá éste en presencia de diversos agentes -- complejantes; el uso de los coeficientes de complejación  $\alpha_M$  de Ringbom simplifica los cálculos. Sin embargo, no se debe descartar la verificación práctica de dichas predicciones; para lo -- cual es necesario el trazo de las curvas  $R\% = f(\text{pH})$  en presen\_ cia de agentes complejantes, así como el trazo de las curvas --  $\log D' = f(\text{pL})$ , lo que permite tener la certeza sobre cuál es\_ la influencia que ejercen estas especies en la extracción del - quelato metálico.

Tal como lo muestra la ecuación II.18, es de esperar una disminución en el valor de  $\log D'$  a medida que  $\alpha_M$  aumenta, es decir, a medida que la complejación en la fase acu\_ sa es mayor.

Las reacciones secundarias en la fase orgáni\_ ca, que hacen necesaria una corrección a las ecuaciones del pre\_ sente capítulo mediante la incorporación de un coeficiente --  $\alpha_{MR_n}$ , son menos importantes que las reacciones en la fase acu\_ sa y generalmente se desprecian debido, principalmente, a que las constantes de equilibrio, necesarias para los cálculos, rara vez se conocen (33).

La formación de complejos polinucleares en fa\_ se acuosa o las reacciones de asociación (dimerización, polime\_ rización, formación de conglomerados iónicos, etc.) en la fase\_ orgánica favorecen la extracción.

Cuando el reactivo extractor usado y/o el que\_ lato metálico formado tienen fórmulas diferentes de  $HR$  y  $MR_n$ , - respectivamente, las ecuaciones propuestas pueden requerir lige\_ ras modificaciones, pero fundamentalmente se pueden aplicar los mismos principios.

C A P I T U L O   I I I

T R A B A J O   E X P E R I M E N T A L

PROCEDIMIENTO, RESULTADOS Y DISCUSION.

### III/ Trabajo Experimental.

#### Procedimiento, Resultados y Discusión.

##### 1.0/ El Disolvente Orgánico.

Considerando que la perezona tiene un grupo funcional polar, y que por tanto su solubilidad en los alcoholes es alta, se decidió realizar el estudio de su reparto entre agua y alcoholes de cadena larga, inmiscibles con ésta. Como representantes de este tipo de disolventes se eligieron el alcohol n-amflico y el alcohol 2-octílico, observándose una gran solubilidad de la perezona en ellos, así como la ausencia de reacciones entre la perezona y estos alcoholes. Esto último se confirma por la alta estabilidad, determinada espectrofotométricamente, que presenta la perezona en ellos.

Debido a las características que se mencionan a continuación, se eligió el alcohol n-amflico como el solvente orgánico más apropiado para realizar este trabajo:

- mayor solubilidad de la perezona
- menor costo
- menor punto de ebullición y mayor facilidad de recuperación
- mayor pureza.

Asimismo, en un estudio paralelo se comprobó, experimentalmente, la baja solubilidad de la perezona en los disolventes más frecuentemente utilizados en extracción, tales como cloroformo, tetracloruro de carbono, benceno y dioxano.

## 2.0/ El Reactivo Extractor. La Perezona.

### 2.1/ Características Espectrales en el Visible.

El espectro visible de una disolución de perezona  $10^{-3}$  M en alcohol n-amílico muestra un máximo en la longitud de onda de 412 nm ( $\epsilon^{412} = 1.016 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) (figura III.1).

La obtención de curvas  $A = f(\lambda)$  para la misma disolución de perezona, en función del tiempo, demuestra que la perezona es estable en el alcohol n-amílico hasta por un período de 6 meses.

El trazo de las curvas  $A = f(C)$ , donde C es la concentración de perezona expresada en molaridad, permite afirmar que la ley de Beer-Lambert se cumple en un intervalo de concentración comprendido entre  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  M -- (figura III.2).

El espectro de una disolución de perezona  $10^{-3}$  M en alcohol 2-octílico, en la región visible, presenta un máximo en 412 nm ( $\epsilon^{412} = 9.47 \cdot 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) (figura III.3). SE observa una ligera modificación del espectro en alcohol 2-octílico, con respecto al espectro obtenido en alcohol n-amílico, consistente en una mayor absorbancia entre 500 y 600 nm y en una disminución del valor de  $\epsilon^{412}$ . Esto puede ser debido a la diferencia de basicidad entre ambos disolventes, o bien, a la presencia de impurezas básicas en el alcohol 2-octílico.

Figura III.1

Curva A = f ( $\lambda$ ). Perezona en Alcohol  
n-Amflico. Solución de Referencia :  
Alcohol n-Amflico. Concentración:  $10^{-3}$ M.

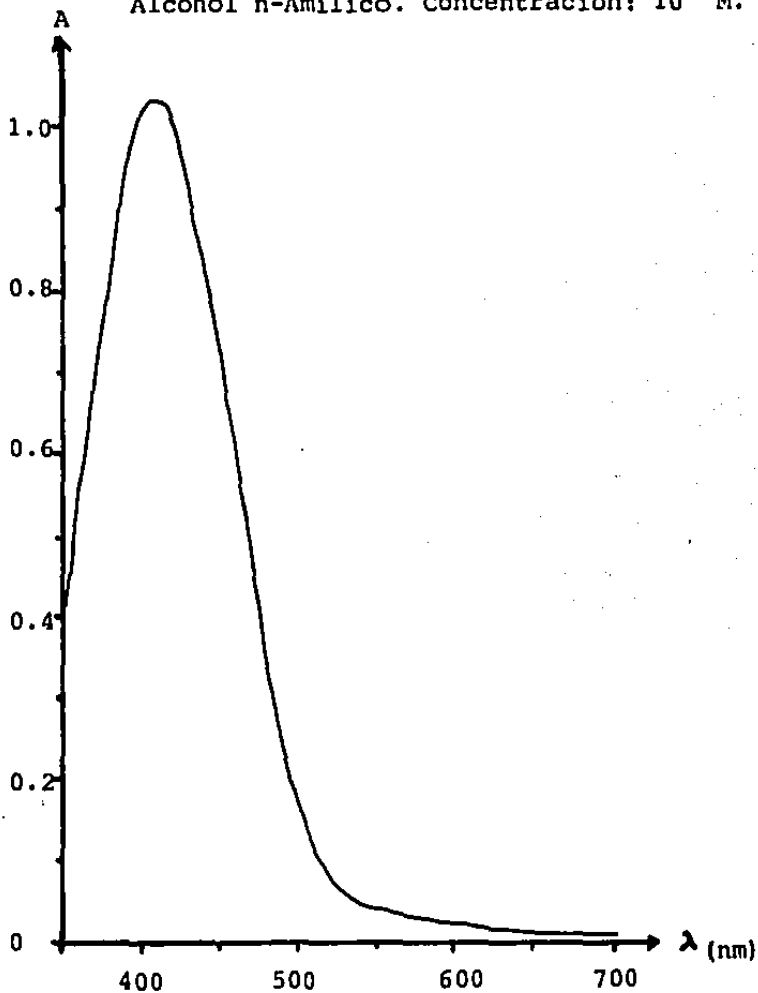
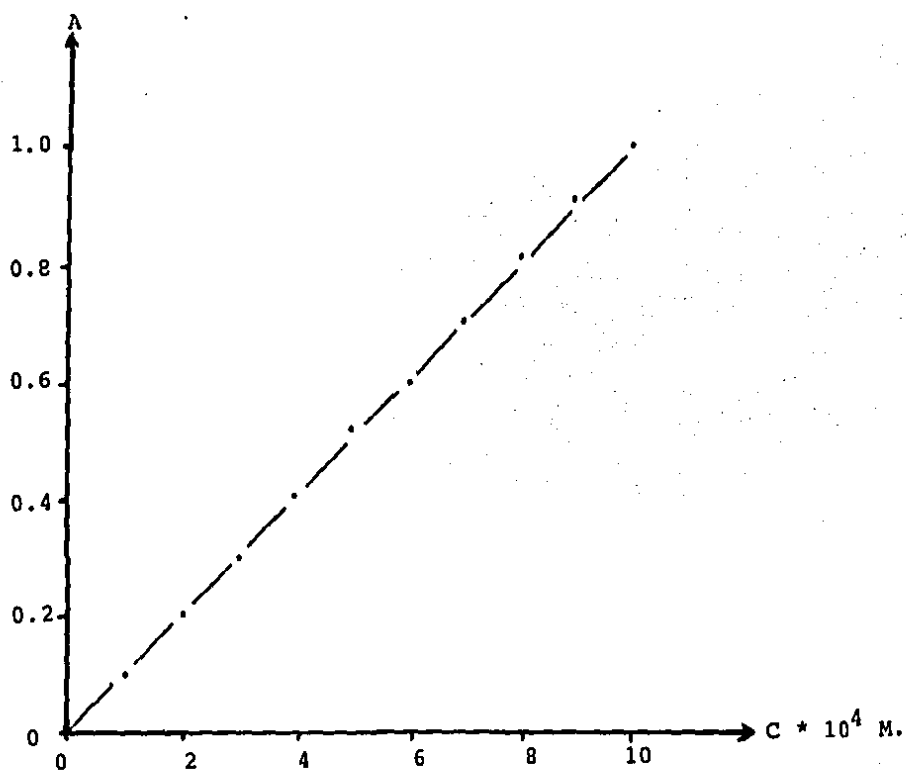


Figura III.2

Curva  $A = f(C)$  de Perezona en Alcohol  
n-Amilico.  $\lambda = 412 \text{ nm.}$

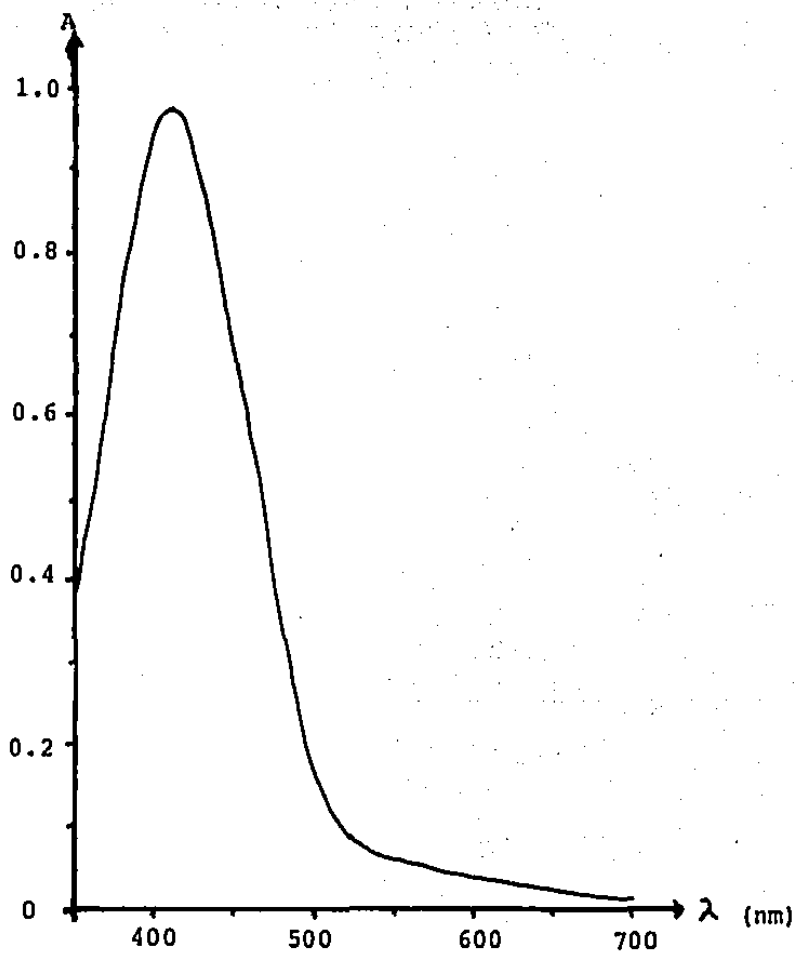


$$\text{Recta: } A = -0.0014 + 1016.2 C$$

$$r^2 = 0.9998$$

Figura III.3

Curva  $A = f(\lambda)$ . Perezona  $10^{-3}M$  en Alcohol 2-Octílico. Solución de Referencia: Alcohol 2-Octílico.





De igual modo, se observó que la perezona en alcohol 2-octílico verifica la ley de Beer-Lambert para el intervalo de concentración:  $10^{-4} - 10^{-3}$  M (figura III.4) y que es estable en ese disolvente hasta por un período de 6 meses.

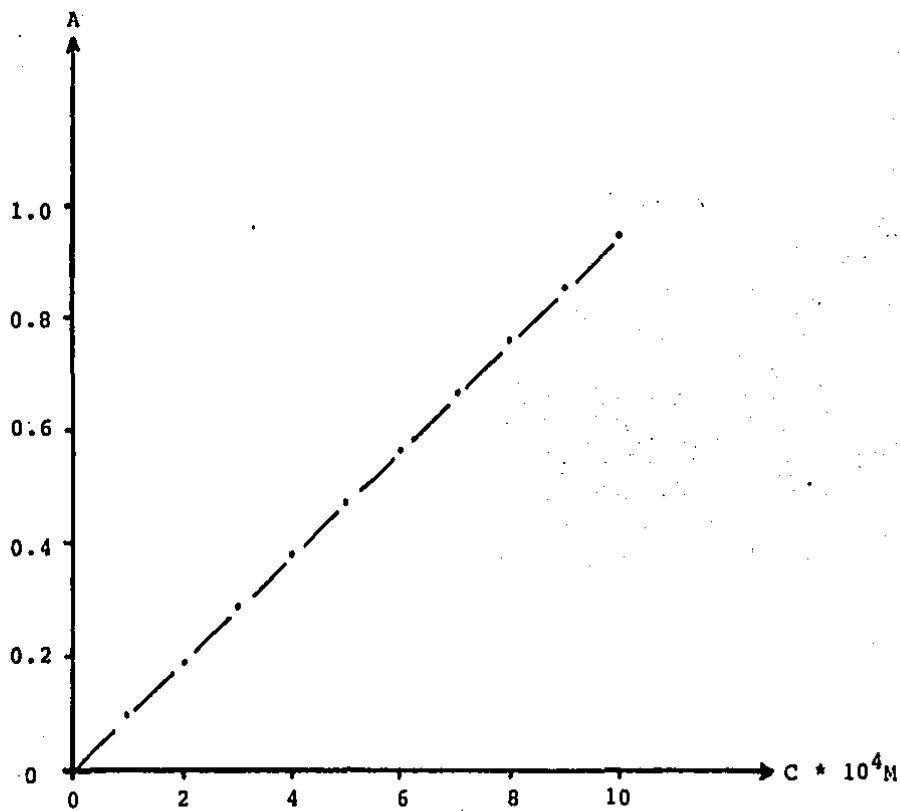
Los resultados obtenidos, para la perezona, en el alcohol n-amílico y en el alcohol 2-octílico son muy similares a los obtenidos por Zugazagoitia y Queré (15) en benceno ( $\lambda_{\text{máx}} = 405$  nm y  $\epsilon^{405} = 1001$  l mol $^{-1}$  cm $^{-1}$ ) y en cloroformo ( $\lambda_{\text{máx}} = 410$  nm y  $\epsilon^{410} = 964$  l mol $^{-1}$  cm $^{-1}$ ), así como al obtenido por Montoya (43) en mezclas etanol-agua -- (40-60%) ( $\lambda_{\text{máx}} = 410$  nm y  $\epsilon^{410} = 930$  l mol $^{-1}$  cm $^{-1}$ ). Así mismo, los resultados de las curvas  $A = f(C)$ , en el intervalo de concentración  $10^{-4} - 10^{-3}$  M, concuerdan con los reportados en benceno y cloroformo (15) al verificarse la ley de Beer-Lambert.

La baja solubilidad de la perezona en agua no permite efectuar el trazo de las curvas  $A = f(\lambda)$ , en ese disolvente, para la especie molecular, sin embargo, debido a que el ion perezonato sí es soluble, se trazaron las curvas  $A = f(\lambda)$  para una disolución  $4 \cdot 10^{-5}$  M de perezona en medio básico. (Figura III.5).

Para valores de pH mayores o iguales a 9.9 el espectro muestra un máximo en 535 nm ( $\epsilon_{\text{Pz}^-}^{535} = 1.825 \cdot 10^4$  l mol $^{-1}$  cm $^{-1}$  a pH = 11.6). Para valores de pH menores a 9.8 se observa un efecto hipsocrómico (desplazamiento del máximo de 535 a 508 nm) y una disminución del valor del coeficiente de absortividad molar; posteriormente, a medida que el pH se aproxima al valor del  $\text{pK}_A$  de la perezona en agua [6.42 (43)], dicho coeficiente aumenta. Cuando el pH de

Figura III.4

Curva  $A = f(C)$  de Perezona en Alcohol  
2-Octílico.  $\lambda = 412 \text{ nm}$ .

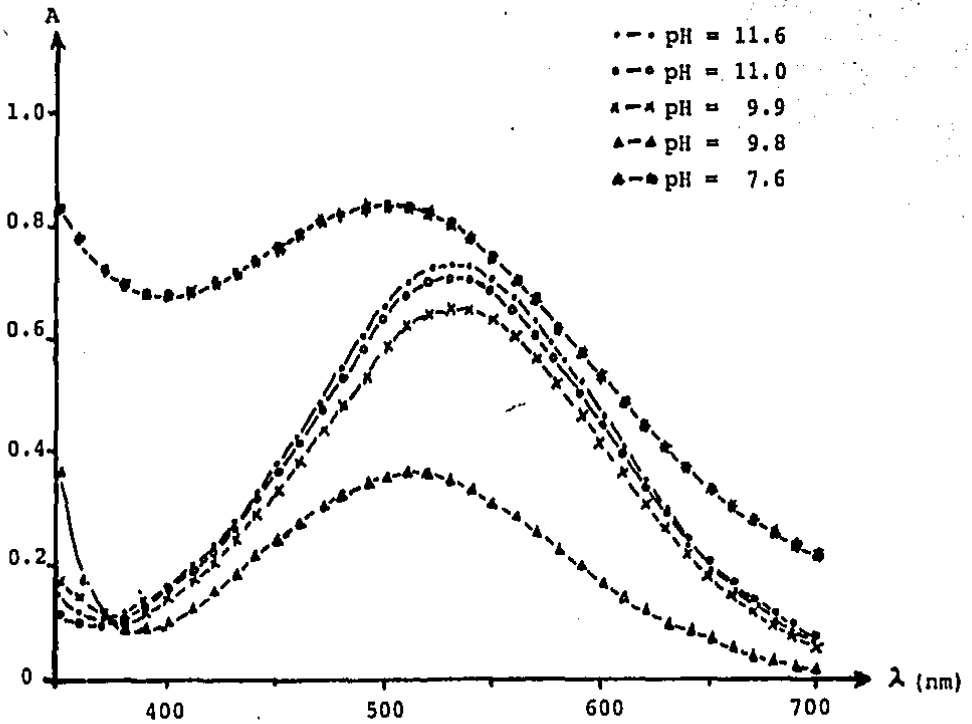


Recta:  $-0.00013 + 947.7 C = A$

$r^2 = 0.9999$

Figura III.5

Curvas  $A = f(\lambda)$  de Perezona  $4 \cdot 10^{-5}$  M  
en Agua a Diferentes Valores de pH.



la solución es menor a 7.4 la formación del precipitado - HPz impide el trazo de los espectros.

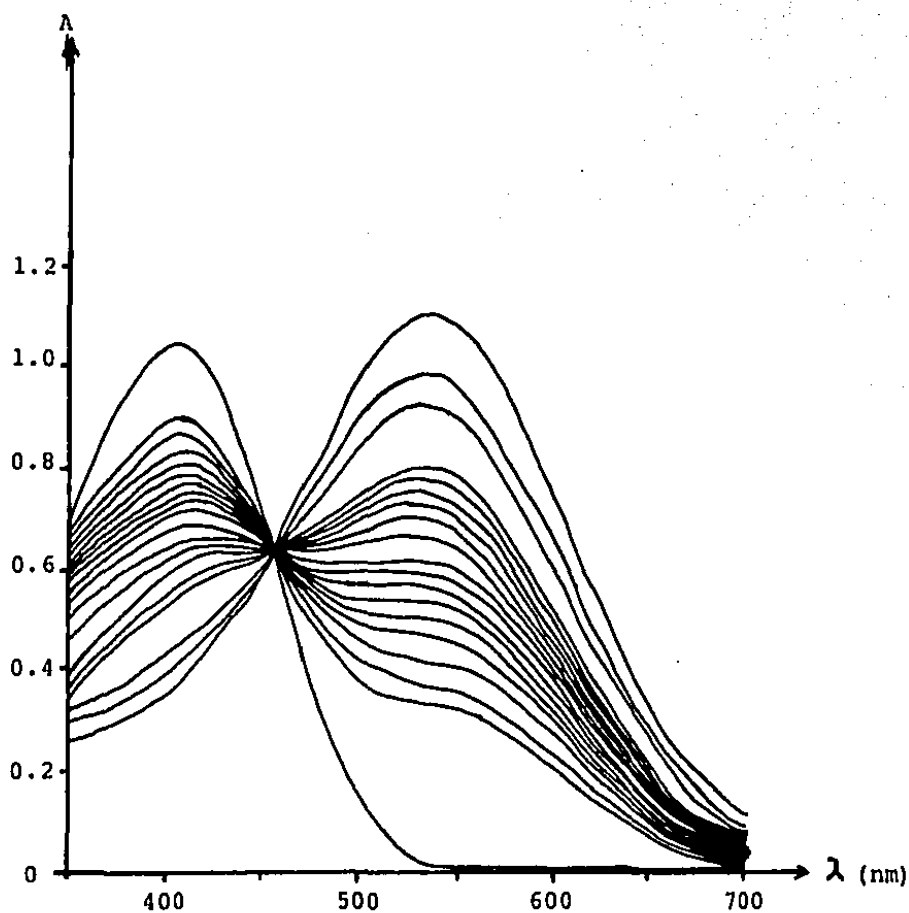
El efecto hipsocrómico se puede deber a -- que las moléculas con electrones sin enlace son capaces de interaccionar con los solventes que forman puentes de hidrógeno, en mayor grado en el estado basal que en el estado -- excitado. Como resultado de ésto, la absorción de la tran-- sición  $n \rightarrow \pi^*$  se desplaza hacia una menor longitud de onda\_ a medida que la capacidad de formación de puentes de hidrógeno del disolvente aumenta (44). Por consiguiente, en el - caso de la perezona, al disminuir el pH de la solución, se\_ favorece el paso de la especie  $Pz^-$  a HPz, que tiene una mayor capacidad de formación de puentes de hidrógeno con el - agua, y el máximo se desplaza hacia longitudes de onda meno\_ res al incrementarse la concentración de HPz.

El estudio espectrofotométrico de una solu\_ ción de perezona  $10^{-3}$  M en alcohol n-amflico, valorada con\_ KOH 0.1M en el mismo alcohol, se muestra en la figura III.6. La presencia de un punto isobéstico en 457 nm ( $\epsilon_{p.i.} = - = 6.48 \cdot 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) pone en evidencia la existencia\_ de un equilibrio ácido-base entre dos especies; la especie\_ ácida presenta un máximo en 412 nm ( $\epsilon^{412} = 1.016 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y la especie básica presenta un máximo en 535 nm ( $\epsilon^{535} = 1.158 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Con la finalidad de estudiar la influencia del pH de la fase acuosa sobre la disolución de perezona en alcohol n-amflico, se pusieron en equilibrio 20 ml de una - solución de perezona  $10^{-3}$  M en alcohol n-amflico, presatura\_ do con agua, con igual volumen de una solución acuosa, pre- saturada con el alcohol, de ácido nítrico 0.01 M (pH = 2.0),

Figura III.6

Curvas  $A = f(\lambda)$  de Perezona  $10^{-3}$  M  
en Alcohol n-Amílico, Valorada con -  
KOH 1 M en Alcohol n-Amílico.



a la cual se le fue variando el pH mediante adiciones sucesivas de una solución de KOH 1 M con ayuda de una micropipeta y agitación. A cada adición del reactivo titulante se midió potenciométricamente el pH de la fase acuosa al equilibrio, y se tomó una alícuota de la fase orgánica para trazar el espectro de absorción correspondiente en la región visible. El conjunto de curvas  $A = f(\lambda)$  obtenidas se muestra en la figura III.7. Comparando esta figura con la figura III.6, se observa el mismo punto isosbético en 457 nm ( $\epsilon_{P.I.} = 6.02 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) que pone en evidencia la existencia de las especies ácida (máximo en 412 nm con  $\epsilon^{412} = 1.016 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y básica (máximo en 535 nm y  $\epsilon^{535} = 1.158 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) de la perezona en alcohol n- amílico por influencia del pH de la fase acuosa.

Los resultados anteriores permiten afirmar que la perezona, como reactivo extractor, no se ajusta al modelo teórico propuesto en el inciso 1.2 del capítulo II para la extracción por formación de quelatos, al presentar una reacción de disociación en el disolvente orgánico. Por consiguiente, la ecuación II.13 no es válida, en este caso, pues habrá que considerar un término adicional, para la especie disociada  $Pz^-$  en el solvente orgánico, dentro del coeficiente  $\alpha_{HR}$ .

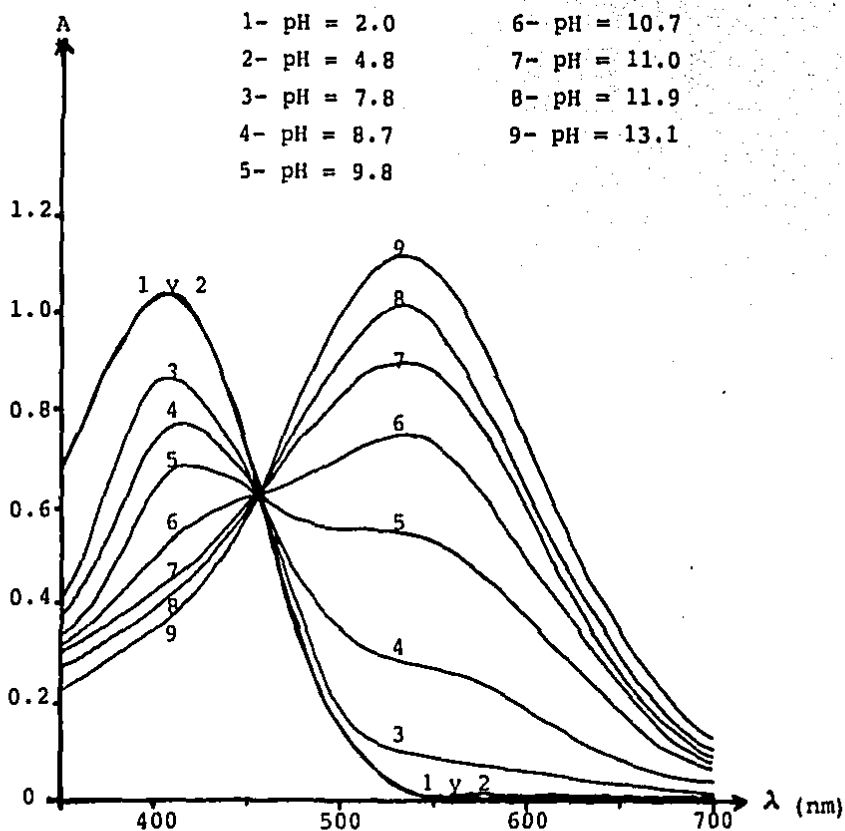
El coeficiente  $\alpha_{HR}$  para la perezona, considerando que no sufre protonación en medio acuoso y que se disocia en el solvente orgánico, se expresa, entonces, de la siguiente manera:

$$\alpha_{HPz} = 1 + \frac{v}{v_{org}} \cdot \frac{1}{K_{D}^{HPz}} \left( 1 + \frac{K_A}{[H^+]} \right) + \frac{K_A^{org}}{[H^+]_{org}} \quad (\text{III.1})$$

donde  $K_A^{org}$  es la constante de disociación global (\*) de  $HPz^-$  y  $[H^+]_{org}$  es la concentración de  $H^+$  en la fase orgánica.

Figura III.7

Curvas  $A = f(\lambda)$  de Perezona  $10^{-3}$  M  
 en Alcohol n-Amílico en Equilibrio -  
 con Fases Acuosas de Diferente pH.



(\*) Nota: El alcohol n- amflico es un medio poco disociante (constante dieléctrica = 5.1), por lo que en realidad coexisten los siguientes equilibrios :



con:  $K_I^{org} = \frac{[H^+Pz^-]_{org}}{[HPz]_{org}}$



con:  $K_{Dis}^{org} = \frac{[H^+]_{org} [Pz^-]_{org}}{[H^+Pz^-]_{org}}$

Debido a que  $H^+Pz^-$  y  $Pz^-$  absorben a la misma longitud de onda, no es posible determinar espectrofotométricamente la diferencia de sus concentraciones; por esta razón, se propone el equilibrio global:



con:  $K_A^{org} = \frac{[H^+]_{org} [Pz^-]_{org}}{[HPz]_{org}}$

Ahora bien, en las mezclas alcohol -- n-amflico - agua, la constante dieléctrica tiende a aumentar a medida que la proporción de agua aumenta; por tanto, en el alcohol n-amflico saturado con agua, se favorece la formación de  $Pz^-$ .



## 2.2/ Reparto Entre Agua y Alcohol n-Amflico.

Con la finalidad de conocer el valor de  $K_D^{\text{HPz}}$ , se estimaron las solubilidades de la perezona tanto en agua - como en alcohol n-amflico.

La solubilidad de la perezona en alcohol -- n-amflico se estimó de la siguiente manera: 10 ml de alcohol n- amflico se pusieron en contacto con igual volumen de una fase acuosa de pH = 1.0 ( $\text{HNO}_3$  0.1 M) y después de separar am bas fases el alcohol se saturó con perezona, agitando la solución durante 48 horas mediante un agitador magnético. Se - tomó una alfcuota de 10 ml y se diluyó a 10 ml con alcohol\_ n-amflico (presaturado con la solución acuosa de pH = 1.0) - para leer la absorbancia, de esta disolución, a  $\lambda = 412$  nm. Esta absorbancia se comparó con la curva patrón de perezona en alcohol n- amflico mostrada en la figura III.2. Se obtu- vo una absorbancia de 0.329, lo que permite estimar un valor de la solubilidad de la perezona igual a  $3.25 \cdot 10^{-1}$  M en al- cohol n-amflico.

En una segunda determinación se obtuvo una\_ absorbancia de 0.321, lo que proporciona un valor estimado - de la solubilidad de la perezona igual a  $3.2 \cdot 10^{-1}$  M en al- cohol n-amflico.

Se tiene, entonces:

$$S_{\text{HPz}} \text{ en alcohol n-amflico} = 0.32 \text{ M} \\ (T = 23 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C})$$

La solubilidad de la perezona en agua se estimó de la siguiente manera : una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  0.1 M ( $\text{pH} = 1.0$ ,  $\mu = 0.1$ ) se puso en contacto con cristales de perezona durante 48 horas, manteniendo una agitación continua mediante un agitador magnético. Se tomaron 50 ml de la solución saturada y se evaporó el agua a sequedad en baño maría; el residuo se disolvió en 5 ml de alcohol n-amílico y se leyó la absorbancia de esta disolución a 412 nm, la cual se comparó con la curva patrón de perezona en alcohol n-amílico mostrada en la figura III.2. Se obtuvo una absorbancia de 0.106, lo que proporciona un valor estimado de la solubilidad de la perezona en agua igual a  $1.05 \cdot 10^{-5}$  M.

Una segunda determinación se llevó a cabo del siguiente modo; una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  0.1 M ( $\text{pH} = 1.0$  y  $\mu = 0.1$ ) se puso en contacto con cristales de perezona durante 48 horas, con agitación continua. Se tomaron 10 ml de la solución saturada y se evaporó el agua a sequedad en baño maría; el residuo se disolvió en una disolución acuosa de  $\text{pH} = 11.0$  y se llevó a 10 ml con esa misma disolución. Se leyó su absorbancia a 528 nm y se comparó contra la curva estandar de perezona en agua, a  $\text{pH} = 11.0$ , que se muestra en la figura III.8.

La absorbancia obtenida fue de 0.160, lo que proporciona un valor estimado de la solubilidad de la perezona en agua igual a  $1.4 \cdot 10^{-5}$  M.

Se tiene, entonces:

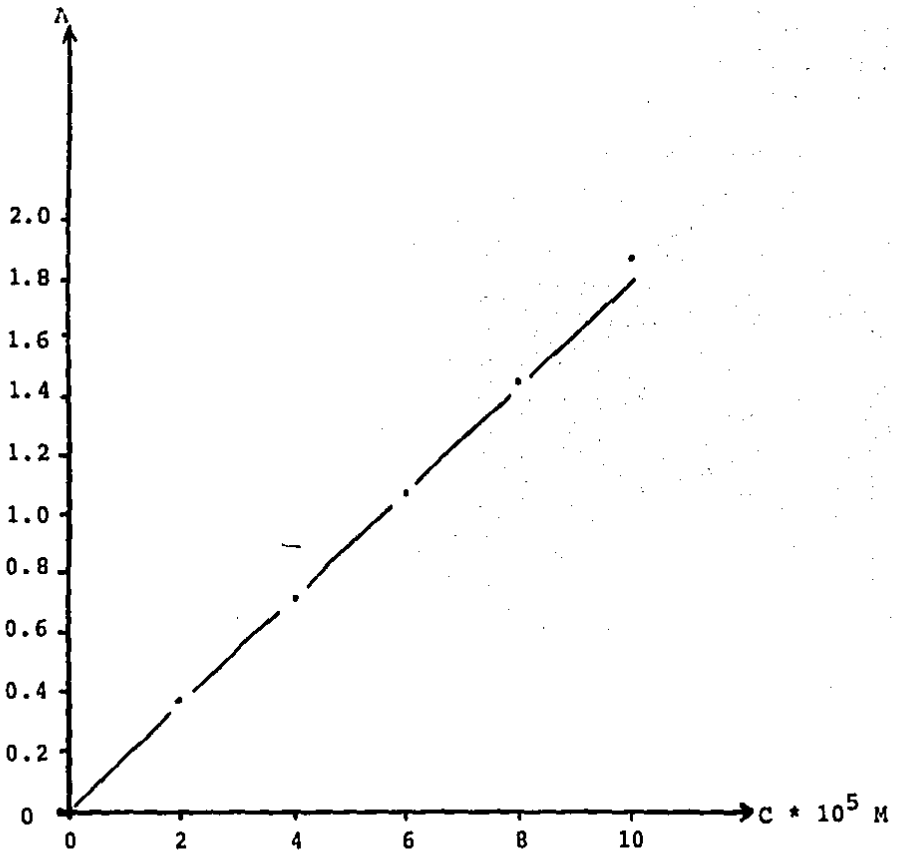
$$S_{\text{HPz}} \text{ en agua} = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$(T = 23 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C})$$

Figura III.8

Curva  $A = f(C)$  de Perezona en  
Solución Acuosa de pH = 11.0.

$$\lambda = 528 \text{ nm}$$



Recta:  $A = -0.108 + 18457.1 C$

$$r^2 = 0.9994$$

A partir de la ley de distribución de Nernst (45) es posible calcular  $K_D^{HPz}$  mediante el cociente de las solubilidades en fase orgánica y en fase acuosa:

$$K_D^{HPz} = \frac{S_{HPz \text{ org}}}{S_{HPz}} \quad (\text{III.2})$$

se obtiene:

$$\log K_D^{HPz} \text{ (pH} = 1.0 \text{ y } \mu = 0.1) = 4.41 \pm 0.09$$

### 3.0/ El Quelato Metálico.

#### 3.1/ Complejo Mercurio-Perezona.

Al utilizar a la perezona como reactivo quelatante para la extracción de cationes metálicos, se observó la formación de una coloración roja intensa en la fase orgánica al poner en contacto la solución de perezona en alcohol n-amílico con una disolución acuosa del ion  $Hg^{2+}$ . Lo anterior puso en evidencia la formación de un complejo mercurio-perezona, extraíble en el alcohol n-amílico. Por esta razón, se procedió al estudio de sus características espectrales en el dominio visible, lo que comprende:

- a) Trazo de las curvas  $A = f(\lambda)$  para perezona y mercurio en alcohol n-amílico.
- b) Efecto del pH de la disolución acuosa sobre las curvas  $A = f(\lambda)$ .
- c) Caracterización del espectro del complejo mercurio-perezona.
- d) Obtención de la relación metal-ligando.

Asimismo, se procedió al estudio del reparto del quelato metálico mercurio-perezona; esto comprende:

- a) Trazo de las curvas  $R\% = f(\text{pH})$
- b) Trazo de la curva  $\log D' = f(\text{pH})$
- c) Trazo de la curva  $\log D' = f(\log [\text{HPz}]_0)$
- d) Trazo de las curvas  $\log M = f(\text{pH})$
- e) Extracción de trazas.

### 3.1.1/ Características Espectrales en el Visible.

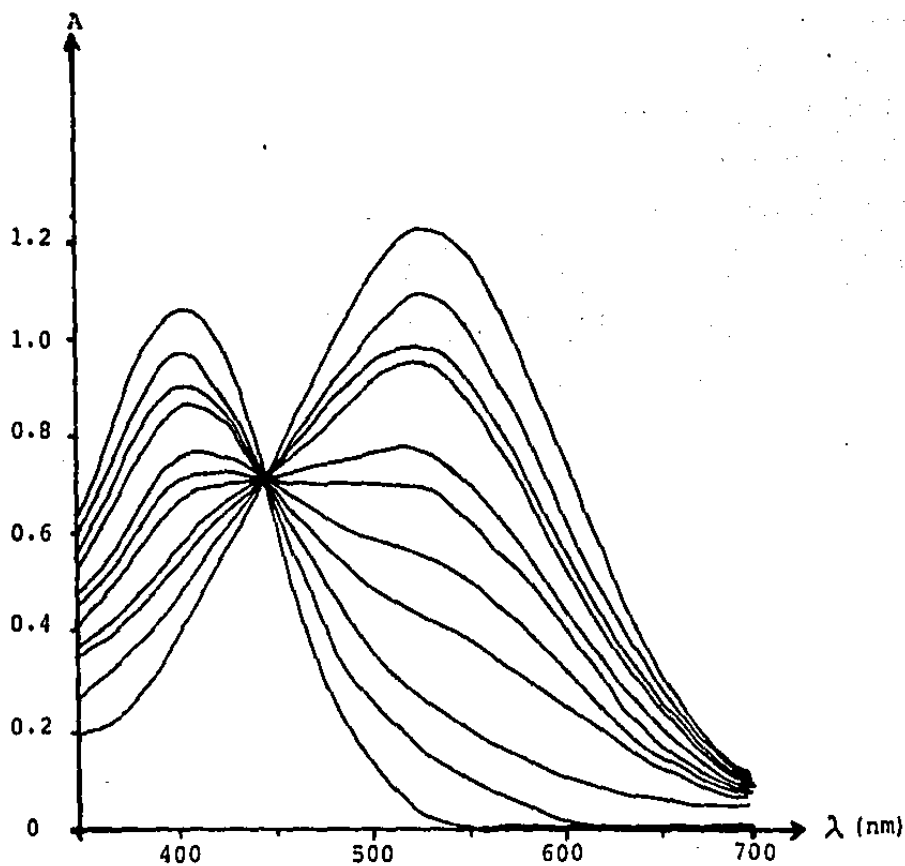
- a) Trazo de las curvas  $A = f(\lambda)$  para perezona y mercurio en alcohol n-amílico.

El trazo de las curvas  $A = f(\lambda)$  de una disolución de perezona  $10^{-3}$  M y nitrato mercúrico  $10^{-3}$  M en alcohol n-amílico, a la que se añadieron volúmenes crecientes de KOH 0.1 M en alcohol n-amílico (figura III.9) presenta un punto isosbético en 445 nm ( $\epsilon_{\text{p.I.}}^{445} = 7.2 * 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) que pone en evidencia un equilibrio entre dos especies, diferente al existente en la solución de perezona  $10^{-3}$  M sola (figura III.6). El máximo de absorción correspondiente a la especie ácida de la perezona en el alcohol n-amílico, se sigue observando a 412 nm ( $\epsilon^{412} = 1.016 * 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); sin embargo, el máximo correspondiente a la especie básica se desplaza a 525 nm ( $\epsilon^{525} = 1.21 * 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

El experimento anterior demuestra que el ion  $\text{Hg}^{2+}$  en el alcohol n-amílico modifica las características espectrales del ion perezonato, en dicho alcohol, por formación de un complejo mercurio-perezonato, poco estable en las condiciones en que se trabajó (se observa la formación de una coloración roja que desaparece para dar origen al color morado característico del ion perezonato), pero que propicia el desplazamiento hipsocrómico del máximo de absorción en 10 nm.

Figura III.9

Curvas  $A = f(\lambda)$  de Perezona  $10^{-3}$  M +  
+  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-3}$  M, Valorados con KOH  
0.1 M en Alcohol n-Amílico.



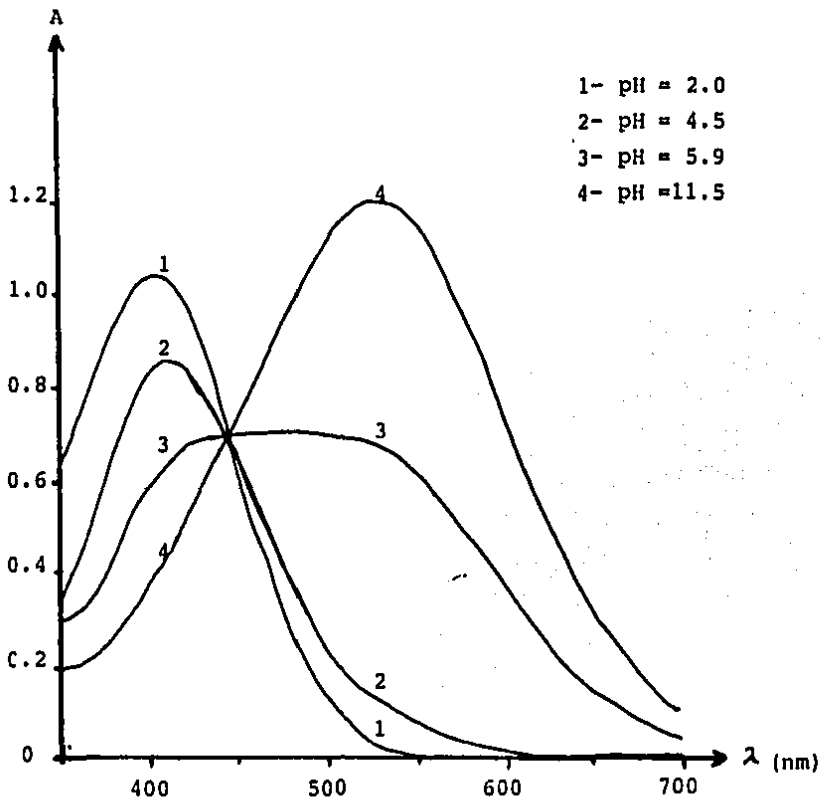
b) Efecto del pH de la disolución acuosa sobre las curvas  $A = f(\lambda)$ .

Con la finalidad de estudiar la influencia del pH de la fase acuosa sobre la disolución de perezona en alcohol n-amílico, en presencia del ion  $Hg^{2+}$ , se pusieron en equilibrio 20 ml de disolución de perezona  $10^{-3}$  M en el alcohol con 20 ml de una disolución acuosa de  $Hg^{2+}$   $10^{-3}$  M en ácido nítrico 0.01 M (pH = 2.0), a la cual se fue variando el pH mediante adiciones de una solución de KOH 1 M con ayuda de una micropipeta. Acada adición del reactivo titulante se determinó potenciométricamente el pH de la fase acuosa y se tomó una alícuota de la fase orgánica para trazar su espectro de absorción en la región visible. El resultado se muestra en la figura III.10, donde se observan espectros similares a los presentados en la figura III.9; es decir, de nueva cuenta aparece el punto isosbético en 445 nm con  $\epsilon_{P.I.}^{445} = 7.2 \cdot 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, se observa con más detalle la transición del color, desde el amarillo correspondiente a la perezona pura (curva 1,  $\epsilon = 1.016 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  en 412 nm), al rojo característico del complejo mercurio-perezonato (curva 3,  $\epsilon = 7.0 \cdot 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  en 470 nm), -- hasta el morado propio del perezonato (curva 4,  $\epsilon = 1.21 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  en 525 nm).

De lo anterior se deduce que el pH de la fase acuosa sí afecta a las características espectrales de las especies presentes en el alcohol n-amílico, así como el reparto del ion  $Hg^{2+}$  entre la fase acuosa y la fase orgánica.

Figura III.10

Curvas  $A = f(\lambda)$  de Perezona  $10^{-3}$  M  
en Alcohol n-Amílico en Equilibrio -  
con Disoluciones de  $Hg^{2+}$  en Fase --  
Acuosa a Diferentes Valores de pH.





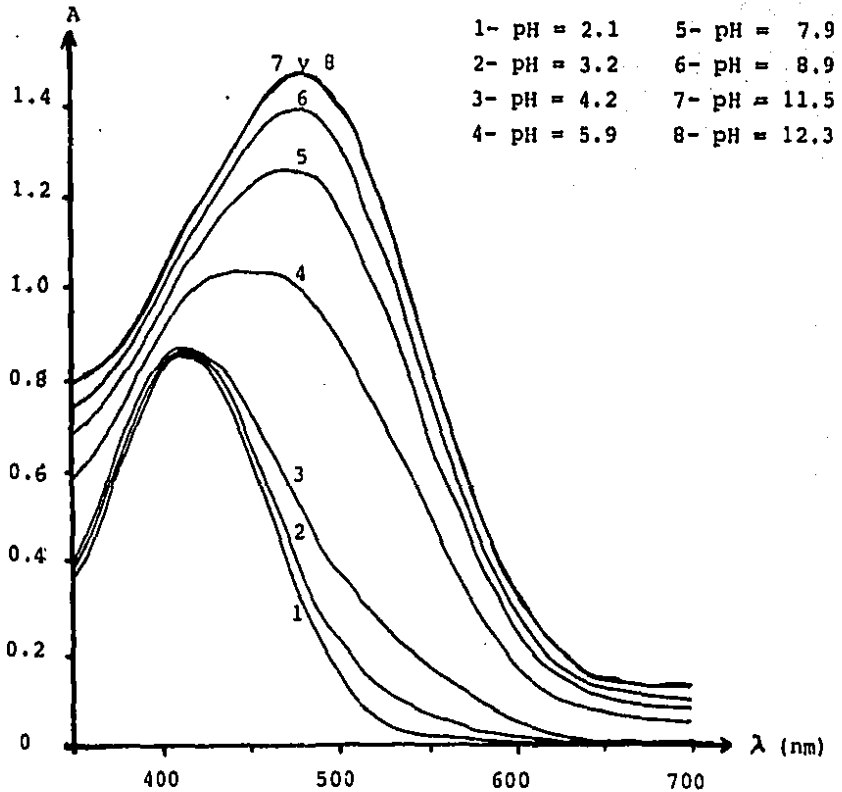
c) Caracterización del espectro del complejo mercurio-perezona.

Para poder caracterizar el espectro del complejo rojo, se pusieron en equilibrio 20 ml de una disolución de perezona  $8.7 \cdot 10^{-4}$  M en alcohol n-amílico con 20 ml de una disolución acuosa de  $\text{Hg}^{2+}$  en exceso ( $10^{-2}$  M) a pH = 2.1. El pH de la fase acuosa se varió mediante adiciones sucesivas de KOH 1 M con una micropipeta. Después de cada adición, se agitó la solución con ayuda de un agitador magnético y se determinó el pH de la fase acuosa de igual manera que en los experimentos anteriores. Asimismo, se trazaron los espectros de absorción en el visible de alícuotas tomadas de la fase orgánica. Los resultados se muestran en la figura III.11, -- donde se observa un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción de 412 nm ( $2.1 < \text{pH} < 4.2$ ) a 478 nm ( $\text{pH} > 8.9$ ). Este efecto batocrómico se explica por la disminución de la energía de los orbitales de la perezona al formar orbitales moleculares con los orbitales del ion  $\text{Hg}^{2+}$ , lo cual favorece la transición de electrones  $n \rightarrow \pi^*$ , es decir, a energías menores o longitudes de onda mayores.

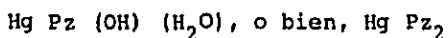
Ante el exceso de mercurio la coloración roja de la disolución orgánica permanece estable, aún a valores de pH altos y a pesar de la precipitación de  $\text{Hg}^{2+}$ , sin observarse el color morado característico de la forma básica de la perezona en el alcohol n-amílico. Se puede afirmar que el espectro característico del complejo mercurio-perezona en cuestión, es el que corresponde a las curvas 7 y 8 de la figura III.11, con un máximo en 478 nm y un  $\epsilon^{478} = 1.7 \cdot 10^3$  l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

Figura III.11

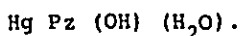
Curvas  $A = f(\lambda)$  de Perezona  $8.7 \cdot 10^{-4}$  M en Alcohol n-Amílico en Equilibrio con Disoluciones de  $Hg^{2+} 10^{-2}$  M de Diferentes Valores de pH.



Dadas las características de coordinación del ion  $\text{Hg}^{2+}$  (46) se descarta la posibilidad de existencia de un complejo polinuclear, por lo que el complejo en cuestión debe ser del tipo:  $\text{Hg} (\text{Pz})_n (\text{OH})_m (\text{H}_2\text{O})_y$ , donde sólo se tienen dos opciones posibles en el alcohol n-amflico:



La poca estabilidad mostrada por el complejo y el hecho de que permanezca en solución ante un exceso de mercurio, induce a pensar que el complejo rojo debe ser:



d) Obtención de la relación metal-ligando.

Partiendo de la hipótesis de que, ante un exceso de perezona, el complejo formado debe ser el complejo superiores y basándose en el hecho de que el complejo  $\text{Hg Pz} (\text{OH}) (\text{H}_2\text{O})$  es poco estable en el alcohol n-amflico, la relación metal-ligando 1:2 se determinó mediante el procedimiento reportado por Enriquez, Queré y De Gyves (16); para lo cual se prepararon disoluciones en alcohol n-amflico con las siguientes concentraciones:

Solución	$[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$	$[\text{HPz}]$	$[\text{KOH}]$
1	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$10^{-3} \text{ M}$	-
2	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$10^{-3} \text{ M}$	$2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
3	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$10^{-3} \text{ M}$	$4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
4	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$10^{-3} \text{ M}$	$6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
5	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$10^{-3} \text{ M}$	$8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
6	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$10^{-3} \text{ M}$	$10 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
7	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$10^{-3} \text{ M}$	$12 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
8	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$10^{-3} \text{ M}$	$20 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
9	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$10^{-3} \text{ M}$	$30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
10	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$10^{-3} \text{ M}$	$40 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

El conjunto de curvas  $A = f(\lambda)$  trazadas - de 350 a 700 nm (figura III.12) permite observar un punto -- isobéptico en 445 nm con  $\epsilon_{P.I.}^{445} = 7.2 * 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; un máximo para la especie ácida de la perezona en el alcohol n-amílico en 412 nm ( $\epsilon^{412} = 1,016 * 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y un -- máximo para una especie básica, diferente de la observada en las figuras III.6 y III.9, que se puede considerar como el - complejo Hg Pz<sub>2</sub> (o bien la mezcla de éste con Pz<sup>-</sup>), en 514 - nm ( $\epsilon^{514} = 1.6 * 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

En la gráfica de  $A = f([KOH])$  obtenida a un valor de longitud de onda de 514 nm (figura III.13) se observa la intersección de dos rectas en una concentración, de KOH, de  $9.85 * 10^{-4} \text{ M}$ , lo que corresponde a una relación 1:2. Es decir, que el equilibrio que se establece es:



Con lo anterior, se concluye que pueden -- existir, en el alcohol n-amílico, dos especies [Hg Pz<sub>2</sub> y - Hg Pz (OH) (H<sub>2</sub>O)] capaces de favorecer la extracción del ion Hg<sup>2+</sup> de una disolución acuosa a la fase orgánica que contiene perezona.

### 3.1.2/ Reparto Entre Agua y Alcohol n-Amílico.

a) Trazo de las curvas  $R\% = f(\text{pH})$ .

En embudos de separación de 60 ml se colocaron: 0.1 ml de una disolución  $5 * 10^{-2} \text{ M}$  de Hg<sup>2+</sup>, 1.0 ml de ácido fosfórico 1 M y cantidades variables de KOH 1 M --

Figura III.12

Curvas  $A = f(\lambda)$  de Perezona  $10^{-3}$  M +  
+  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$   $5 \cdot 10^{-4}$  M en Alcohol n-Amflico,  
Valorados con KOH 0.1 M en Alcohol  
n-Amflico.

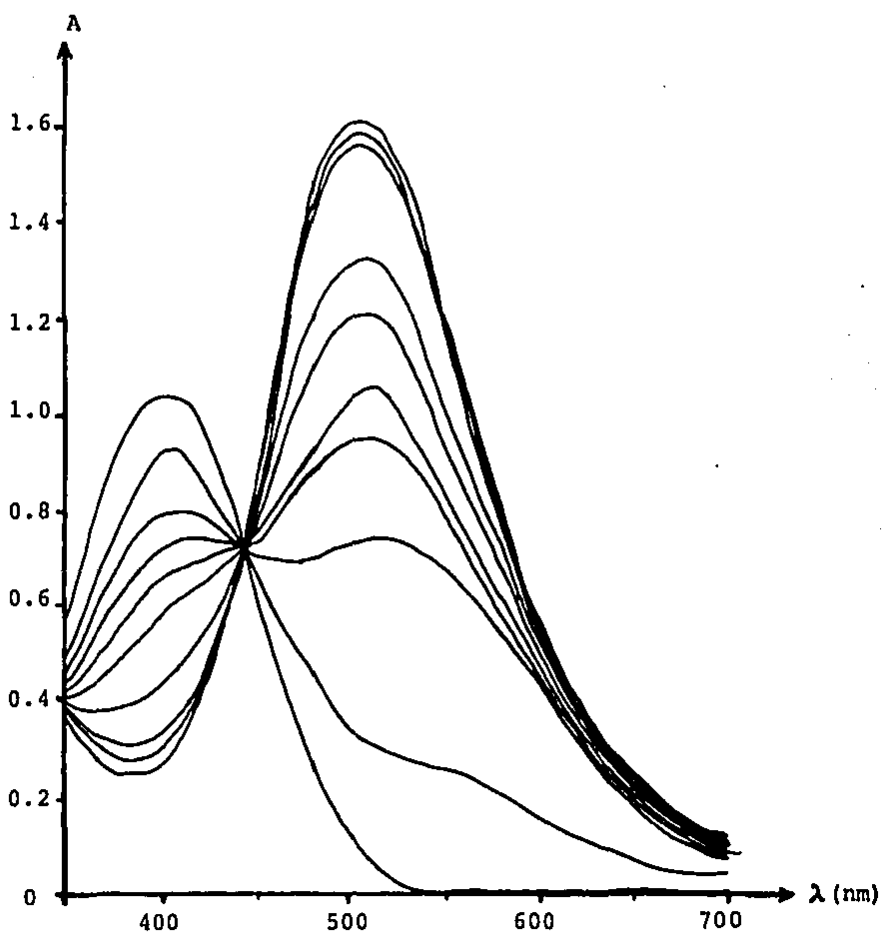
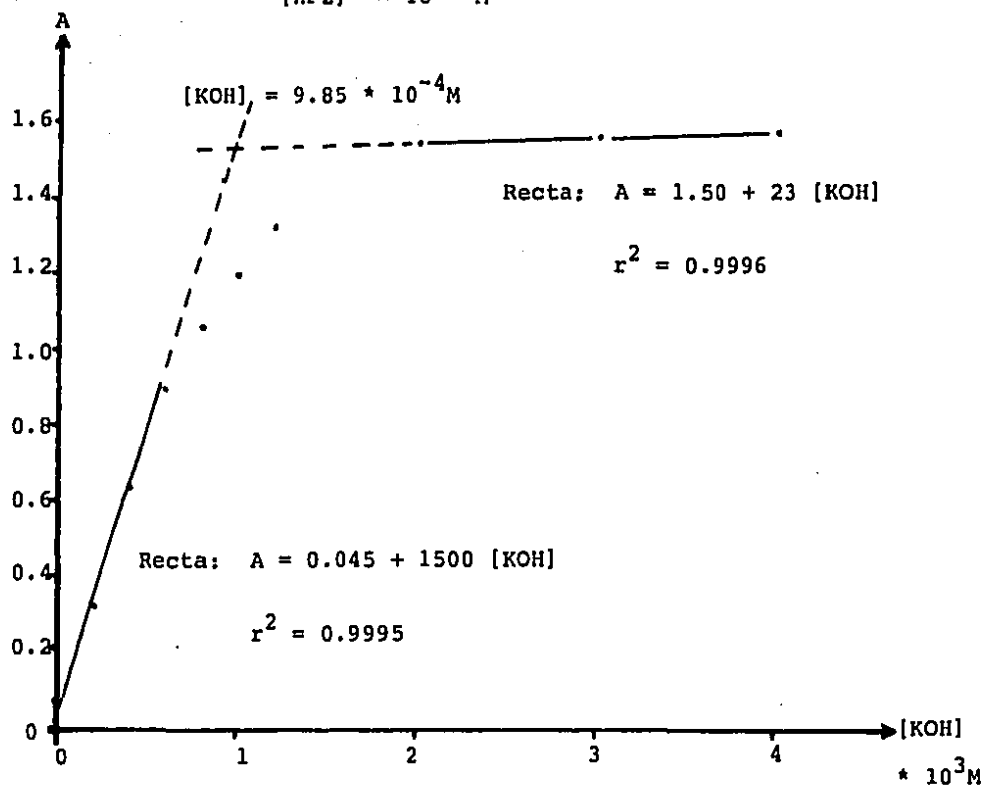


Figura III.13

Determinación de la Relación Metal-Ligando para el Complejo Mercurio-Perezona en Alcohol n-Amílico.  $\lambda = 514 \text{ nm}$ .

$$[\text{Hg}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{HPz}] = 10^{-3} \text{ M}$$



(0.25 a 7 ml), ajustando el volumen de la fase acuosa a 10 ml con agua destilada; se añadieron 10 ml de una disolución de perezona  $10^{-3}$  M en alcohol n-amílico presaturado con agua. - Se agitaron los embudos durante 2 minutos, se permitió la separación de las fases y se obtuvo, potenciométricamente, el valor del pH de las fases acuosas.

La concentración de mercurio en ambas fases se determinó por espectrofotometría de absorción atómica, en condiciones adecuadas para la determinación de mercurio (ver anexo). Se emplearon estándares de 25, 50 y 100 ppm de mercurio, preparados con mercurio tridistilado atacado con ácido nítrico para la fase acuosa, y con cloruro mercuríco para la fase orgánica.

El experimento se realizó por cuadruplicado y se reportan los valores medios.

Lo anterior se repitió, cambiando la concentración de la solución de perezona a 0.002 M, 0.005 M y 0.01 M en alcohol n-amílico. Los resultados se muestran en la tabla III.1 y en la figura III.14 se observa la variación de las curvas  $R\% = f(\text{pH})$  con la concentración de perezona en la fase orgánica.

Se observa un rendimiento máximo de la extracción de 40.45% para una concentración de perezona  $10^{-3}$  M y de 40.5% para una concentración de perezona  $10^{-2}$  M. También se observa una extracción muy poco cuantitativa (prácticamente nula), a valores de pH mayores que 8.0, para cualquier concentración de perezona dentro del intervalo de trabajo. Asimismo, la figura III.14 muestra un desplazamiento -

Tabla III.1

Rendimiento de la Extracción de  $\text{Hg}^{2+}$   
en Función del pH.

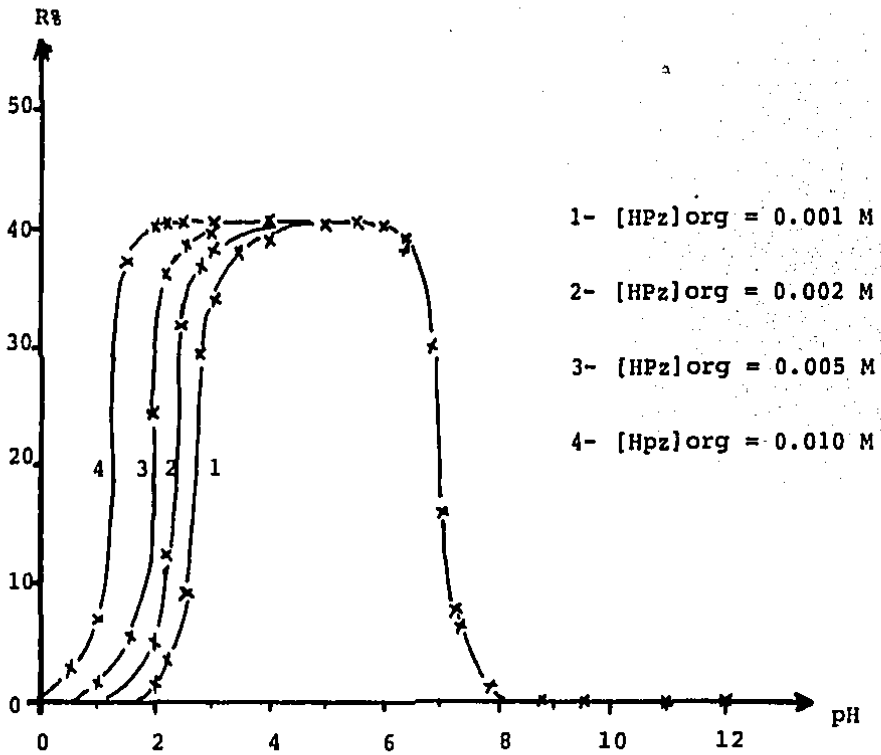
pH de la Fase Acuosa	Concentración de Perezona en Alcohol n-Amílico			
	0.001 M	0.002 M	0.005 M	0.010 M
0.5*	---	---	---	2.50
1.0*	---	---	1.31	7.03
1.5*	---	---	5.51	37.42
2.0	1.24	4.98	24.40	40.43
2.2	3.42	16	36.02	40.09
2.5	9.10	31.86	38.52	40.50
2.8	29.42	37.00	---	---
3.0	33.90	38.00	39.49	40.50
3.5	38.00	---	---	---
4.0	39.06	40.02	40.04	40.50
5.0	40.42	40.25	40.08	40.12
5.5	40.45	---	---	39.96
6.0	40.04	39.93	39.86	39.07
6.4	38.43	---	39.35	---
6.8	---	30.00	---	---
7.0	15.85	15.32	15.63	16.01
7.2	---	---	7.25	---
7.3	6.58	---	---	6.60
7.5	---	4.32	4.12	---
7.8	1.24	---	---	---
8.6	---	---	---	0.00
8.7	0.02	0.00	0.00	---
9.0	---	0.00	0.00	---
9.5	0.00	0.00	0.00	0.00
11.0	0.00	0.00	0.00	0.00
12.0	0.00	0.00	0.00	0.00

\* Se agregó  $\text{HNO}_3$  en vez de  $\text{KOH}$ .



Figura III.14

Curvas  $R\% = f(\text{pH})$  para la Extracción de  $\text{Hg}^{2+}$ .



del pH de inicio de la extracción en función de la concentración de perezona en el alcohol n-amílico; a mayor concentración de perezona, menor pH de inicio de la extracción.

Los resultados obtenidos llevan a pensar en la existencia de un fenómeno de interferencia muy importante, por parte de los hidróxidos, sobre la extracción del ion  $\text{Hg}^{2+}$  con perezona; así como en un valor pequeño de la constante de extracción del quelato  $K_E$  (debido, probablemente, a un valor bajo de  $K_D^{\text{HgPz}_2}$ ). De acuerdo con lo expresado en el capítulo II, se puede afirmar que, en este caso,  $\alpha_{\text{lim}} \approx \alpha_{\text{M(OH)}}$ .

b) Trazo de la Curva  $\log D' = f(\text{pH})$ .

A partir de la ecuación II.20 (en este caso  $v = v_{\text{org}}$ ) se calcularon los valores de  $D'$  una vez conocidos los rendimientos de extracción. En las figuras III.15 y III.16 se muestra la variación del logaritmo de  $D'$  en función del pH a concentración constante de perezona 0.001 y 0.002 M respectivamente. Se puede observar que, dentro de un cierto dominio de pH, se obtienen funciones lineales, lo cual se asemeja a la ecuación II.18 que predice una recta de pendiente  $n$  y de ordenada al origen:

$$\log K_E + (n+p) \log C_{\text{HR}} - (n+p) \log \alpha_{\text{HR}} - \log \alpha_{\text{M}}$$

En la figura III.15 se obtiene una pendiente de 1.84 y en la figura III.16 se obtiene una pendiente de 1.9; esto conduce a pensar en dos posibilidades:

- el complejo extraído es  $\text{HgPz}_2$  donde  $n = 2$  y las diferencias de pendiente se deben a errores experimentales, o bien:

- la diferencia en las pendientes se debe a la extracción simultánea de los complejos  $\text{Hg Pz (OH) (H}_2\text{O)}$  y  $\text{Hg Pz}_2$ , predominando el segundo.

Figura III.15

Gráfica  $\log D' = f(\text{pH})$  a Concentración de Perezona Constante.  $C_{\text{HPz}} = 0.001 \text{ M}$ .

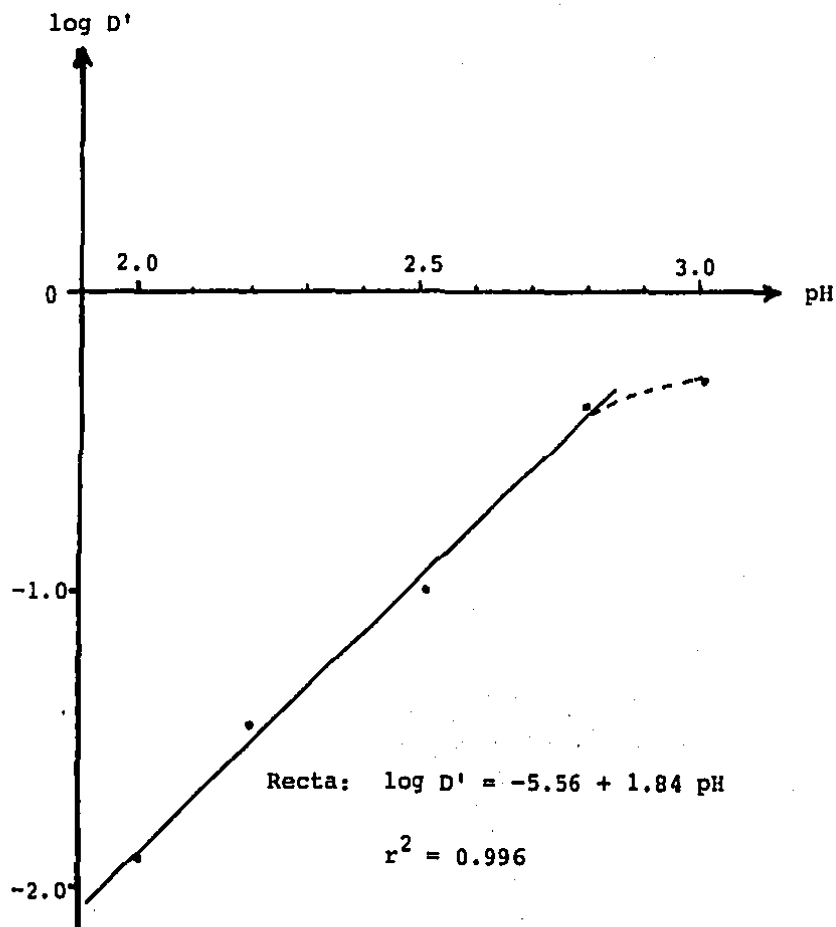
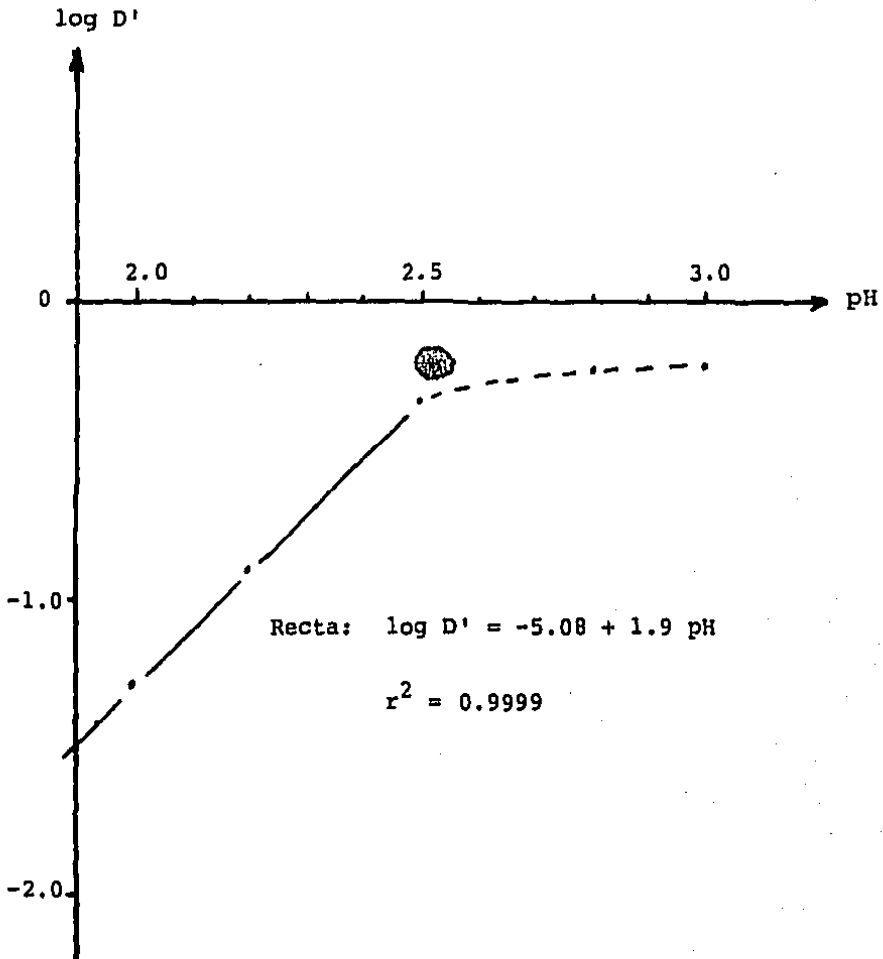


Figura III.16

Gráfica  $\log D' = f(\text{pH})$  a Concentración de Perezona Constante.  $C_{\text{HPz}} = 0.002 \text{ M}$ .



## c) Trazo de la Curva

$$\log D' = f ( \log [HPz]_{org} ).$$

La figura III.17 muestra la variación del logaritmo de  $D'$  en función del logaritmo de la concentración de perezona en la fase orgánica, a pH constante, donde se supone que a un pH = 2.0  $\alpha_{HPz}$  debe tender a 1 y  $[HPz] \approx C_{HPz}$ .

De nueva cuenta se obtiene una función lineal con pendiente positiva de 2.01, lo cual también se asemeja a la ecuación II.18 y que induce a pensar más fuertemente en la extracción del complejo  $Hg Pz_2$ .

d) Trazo de las Curvas  $\log \alpha_M = f (pH)$ .

A partir de las curvas experimentales  $R\% = f (pH)$  y considerando los valores de  $\alpha_{Hg(OH)}$  dados por Ringbom (33) se trazó la gráfica  $\log \alpha_M = f (pH)$  que se muestra en la figura III.18, utilizando para ello la ecuación:

$$\log D' = \log \alpha_{50} - \log \alpha_M \quad (III.3)$$

donde:

$$\alpha_M = \alpha_{M(OH)}$$

La ecuación III.3 se obtiene a partir de las ecuaciones II.15 y II.25. En la tabla III.2 se muestran los resultados del cálculo.

De esta manera, procediendo a la inversa de lo descrito en el capítulo II, se puede observar el efecto parásito de los complejos  $Hg(OH)_m$  sobre la extracción del perezonato de mercurio.

Figura III.17

Gráfica  $\log D' = f ([HPz]_{org})$  a pH  
Constante.

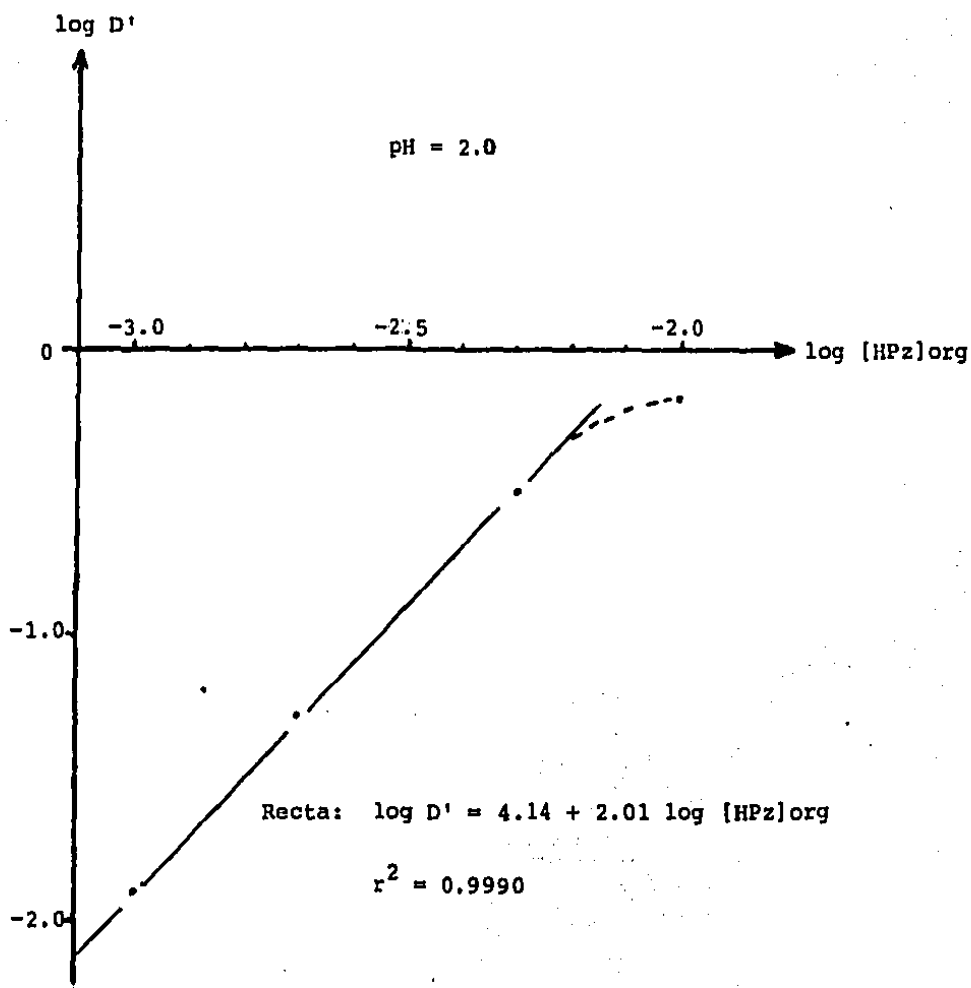


Tabla III.2

Valores de  $\log \alpha_M = f(\text{pH})$ .III.2.1/  $C_{\text{HPz}} = 0.001 \text{ M}$ .

pH	$\log \alpha_{\text{Hg(OH)}}$	$\log \alpha_{50}$	$\log \alpha_{99}$	$\log \alpha_1$	$\log D'$
0	0	---	---	---	---
0.5	0	---	---	---	---
1.0	0	---	---	---	---
1.5	0	---	---	---	---
2.0	0	---	---	---	-1.90
2.5	0	---	---	---	-1.00
3.0	0.5	0.21	---	2.21	-0.29
3.5	0.9	0.69	---	2.69	-0.21
4.0	1.9	1.73	---	3.73	-0.19
4.5	2.9	2.73	0.73	4.73	-0.17
5.0	3.9	3.73	1.73	5.73	-0.17
5.5	4.9	4.73	2.73	6.73	-0.17
6.0	5.9	5.73	3.73	7.73	-0.17
6.5	6.9	6.64	4.64	8.64	-0.26
7.0	7.9	7.18	5.18	9.18	-0.72
7.5	8.9	7.52	5.52	9.52	-1.38

III.2.2/  $C_{\text{HPz}} = 0.010 \text{ M}$ .

pH	$\log \alpha_{\text{Hg(OH)}}$	$\log \alpha_{50}$	$\log \alpha_{99}$	$\log \alpha_1$	$\log D'$
0	0	---	---	---	---
0.5	0	-1.59	---	0.41	-1.59
1.0	0	-1.12	---	0.88	-1.12
1.5	0	-0.22	---	1.78	-0.22

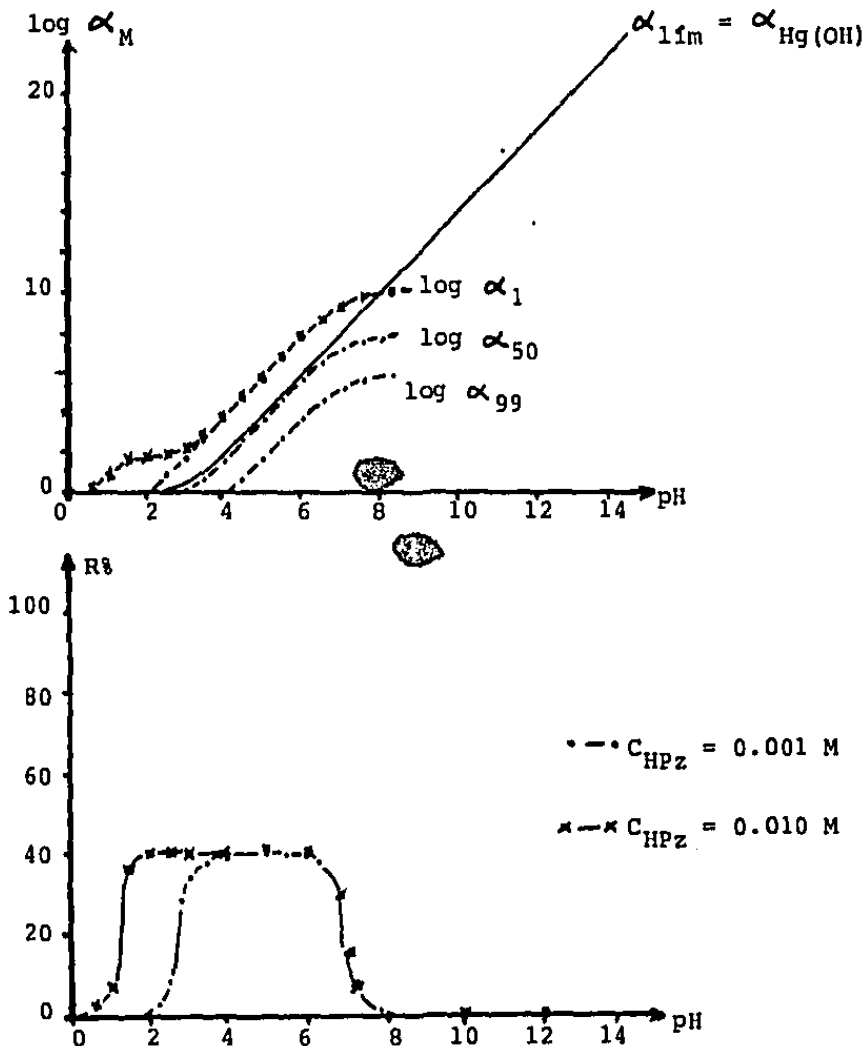
Tabla III.2  
(Continúa)

pH	$\log \alpha_{\text{Hg(OH)}}$	$\log \alpha_{50}$	$\log \alpha_{99}$	$\log \alpha_1$	$\log D'$
2.0	0	-0.17	---	1.83	-0.17
2.5	0	-0.17	---	1.83	-0.17
3.0	0.5	0.33	---	2.33	-0.17
3.5	0.9	0.73	---	2.73	-0.17
4.0	1.9	1.73	---	3.73	-0.17
4.5	2.9	2.73	0.73	4.73	-0.17
5.0	3.9	3.73	1.73	5.73	-0.17
5.5	4.9	4.73	2.73	6.73	-0.17
6.0	5.9	5.73	3.73	7.73	-0.17
6.5	6.9	6.64	4.64	8.64	-0.26
7.0	7.9	7.18	5.18	9.18	-0.72
7.5	8.9	7.52	5.52	9.52	-1.38



Figura III.18

Curvas  $\log \alpha_M = f(\text{pH})$  Obtenidas  
a Partir de las Curvas  $R\% = f(\text{pH})$   
Experimentales.



## e) Extracción de Trazas.

Quando se realizó la extracción de  $\text{Hg}^{2+}$  a nivel de trazas (1 ppm), con el sistema alcohol n-amílico--perezona, se detectó una ausencia del mercurio tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica. La determinación de la concentración de mercurio en ambas fases se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica, empleando la técnica del "vapor frío". Mediante una pequeña modificación al sistema de generación del vapor de mercurio, consistente en sustituir el frasco winkler de reacción por un matraz volumétrico de cuello largo, se logró poner en evidencia el desprendimiento del mercurio hacia la fase gaseosa que rodea al sistema de extracción.

El fenómeno anterior se explica, bien sea por la formación de compuestos volátiles de mercurio, o bien, por una reducción del ion  $\text{Hg}^{2+}$  a mercurio elemental debido al sistema mencionado, a ese nivel de concentraciones. Dado que se ha reportado (47) que la perezona es capaz de oxidarse, reduciendo el reactivo de Tollens a plata metálica, desconociéndose los productos de dicha oxidación, y dado que actualmente se realizan estudios para la determinación de los potenciales normales de oxidación-reducción de la perezona (43), se puede suponer que la segunda hipótesis, la reducción del mercurio, es más acertada.

En el caso de concentraciones mayores de mercurio, el desprendimiento a la fase vapor no se percibe, pudiéndose cuantificar con bastante precisión y exactitud las concentraciones en fase acuosa y en fase orgánica.

### 3.2/ Otros Cationes.

#### 3.2.1/ Características Espectrales en - el Visible.

Se trazaron los espectros en la región visible (350 a 700 nm) para disoluciones de perezona  $10^{-3}$  M - en alcohol n-amílico puestas en equilibrio con soluciones - acuosas, de pH variable, de distintos cationes divalentes - en concentración  $10^{-3}$  M, de igual manera que lo descrito pa - ra el ion  $Hg^{2+}$ . En todos los casos se obtuvo siempre el mis - mo espectro que para la disolución de perezona sola  $10^{-3}$  M en contacto con fases acuosas de pH variable (figura III.7); lo cual hace suponer que no hay formación de complejos con los cationes estudiados en el alcohol n-amílico.

Como ya se mencionó en la introducción, -- los cationes que se estudiaron fueron:  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , --  $Ni^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  que también pueden ser contaminantes ambienta-- les de importancia.

#### 3.2.2/ Reparto Entre Agua y Alcohol n- Amílico.

Se estudió el reparto de los cationes men - cionados, utilizando concentraciones de 1 a 10 ppm en fases acuosas, de pH variable, y disoluciones de perezona  $10^{-3}$  M\_ en alcohol n-amílico, de igual manera que como se hizo para el ion  $Hg^{2+}$ . Las concentraciones de los cationes en fase a - cuosa se determinaron mediante espectrofotometría de absor - ción atómica, en las condiciones adecuadas para cada catión.

En ningún caso se encontró extracción de - los cationes a la fase orgánica con el sistema estudiado.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

#### IV/ Conclusiones.

##### 1.0/ Conclusiones de los Resultados Experimentales

1<sup>a</sup> La perezona verifica la ley de Beer-Lambert, en el intervalo de concentración  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  M, tanto en alcohol n-amílico como en alcohol 2-octílico.

2<sup>a</sup> Los espectros de disoluciones acuosas de perezona, en medio básico, presentan un efecto hipsocrómico al variar el pH de la solución; esto puede deberse a la protonación del ion  $Pz^-$  y al favorecimiento de la formación de fuentes de hidrógeno entre el agua y la molécula de  $HPz$ .

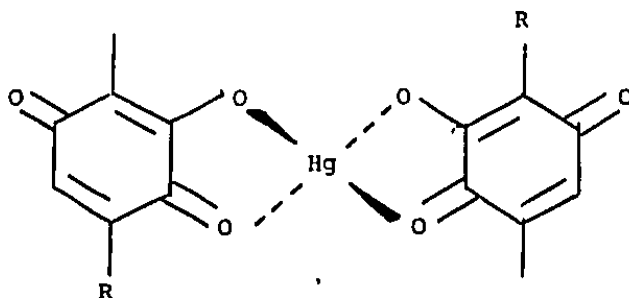
3<sup>a</sup> La perezona presenta un equilibrio ácido-base en el alcohol n-amílico.

4<sup>a</sup> El pH de la fase acuosa influye en el equilibrio de disociación de la perezona en el alcohol n-amílico, propiciando que el reactivo extractor no se ajuste al modelo teórico propuesto, por la mayoría de los autores que tratan el tema, para la extracción por formación de quelatos.

5<sup>a</sup> Se estima un valor de logaritmo de la constante de reparto de la perezona entre alcohol n-amílico y agua de 4.41.

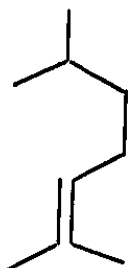
6<sup>a</sup> En condiciones estequiométricas, 1:1 de perezona mercurio, se pone en evidencia la existencia del complejo:  $Hg Pz(OH)(H_2O)$  en alcohol n-amílico, que demuestra poca estabilidad en función de pH. El complejo mencionado se estabiliza en presencia de un exceso de mercurio (II).

7<sup>a</sup> En condiciones estequiométricas 2:1 de perezona-mercurio, se pone en evidencia la existencia del complejo  $Hg\ Pz_2$  en el alcohol n-amflico, para el cual se propone la estructura siguiente:



Donde:

R =



8<sup>a</sup> El estudio de la extracción de mercurio (II) por perezona en alcohol n-amflico revela que se extraen ambos complejos, con preferencia hacia  $Hg\ Pz_2$ .

9<sup>a</sup> Se observa un rendimiento bajo de la extracción de mercurio (II) por perezona en alcohol n-amflico ( $\leq 40.5\%$ ), debido a la interferencia de los iones  $OH^-$  en la fase acuosa.

10<sup>a</sup> El estudio de la extracción de otros cationes divalentes, con perezona en alcohol n-amflico, permite observar una extracción prácticamente nula. Los cationes estudiados fueron

$Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ .

11<sup>a</sup> Tomando en consideración la coordinación del ion  $Hg^{2+}$ , y el efecto interferente de los hidroxicomplejos en la fase acuosa, se podrían esperar mejores resultados de la extracción para un ion que presente el mismo número de coordinación que el mercurio, pero menor valor de  $\alpha_M(OH)$ .

## 2.0/ Conclusión General

La perezona permite una extracción específica de  $Hg^{2+}$ , por lo menos en presencia de los demás cationes estudiados ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ ). Sin embargo el complejo mercurio-perezona presenta un bajo rendimiento de extracción, lo que obliga a realizar un mínimo de 9 extracciones sucesivas para lograr una separación cuantitativa ( $R\% \geq 99$ ).

El objetivo de encontrar, en la perezona, un reactivo de extracción de  $Hg^{2+}$  que mejore las características de la ditizona, no se satisface completamente.

A N E X O S



## Anexo 1

Reactivos Utilizados.

La perezona usada en el presente trabajo se extrajo de raíces de "Perezia cuernavacana" secas y molidas, con n-hexano; el extracto obtenido se evaporó y enfrió, para recuperar, por filtración, los cristales anaranjados del ácido pipitzahóico o perezona. Mediante cromatografía en capa fina, utilizando placas de sílice, benceno como eluyente y yodo como revelador, se detectaron algunas impurezas. Por esta razón, se purificó a la perezona mediante una columna cromatográfica con las siguientes características:

diámetro: 2 cm  
longitud: 40 cm  
soporte: Sílica Gel 60 (70-230 mallas ASTM)  
eluyente: Benceno- Acetato de Etilo (80-20%)

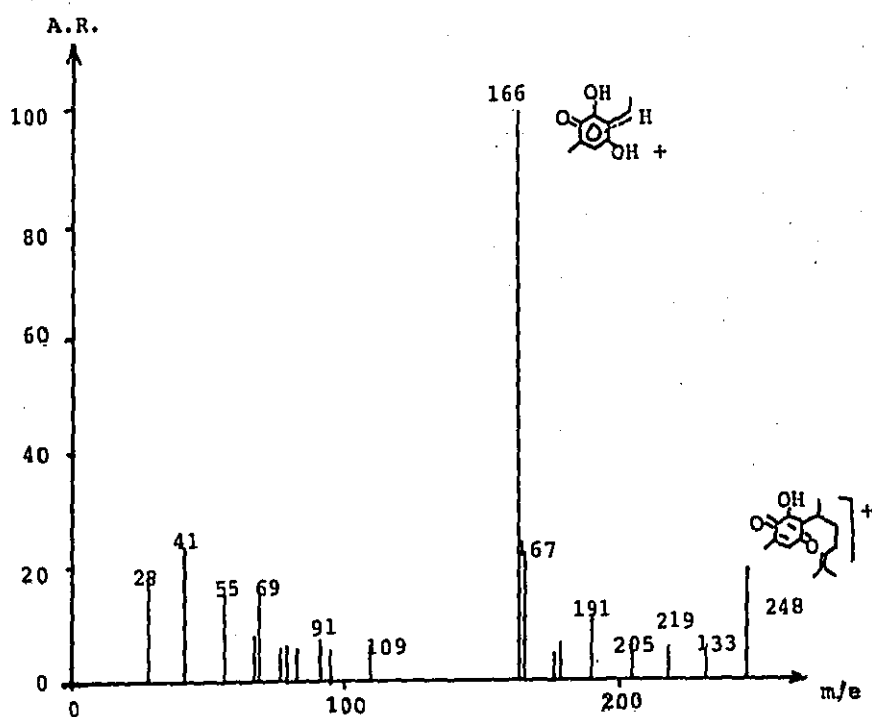
Esta columna resultó eficaz para separar y purificar a la perezona, que fue caracterizada por espectrometría de masas y porspectroscopía RMN (figuras A.1 y A.2) además de la determinación del punto de fusión.

En el espectro de masas se observa el ion molecular ( $M^+$ ), a  $m/e = 248$ , que corresponde al peso molecular de la perezona y un pico base en  $m/e = 166$ , correspondiente a un ion aromático muy estable, que proviene de un rearreglo Mc Lafferty del ion molecular.

El espectro de resonancia magnética nuclear es similar a los reportados por Walls et al. (6), Joseph-Nathan (48) y Zugazagoitia (15).

Figura A.1

## Espectro de Masas de la Perezona



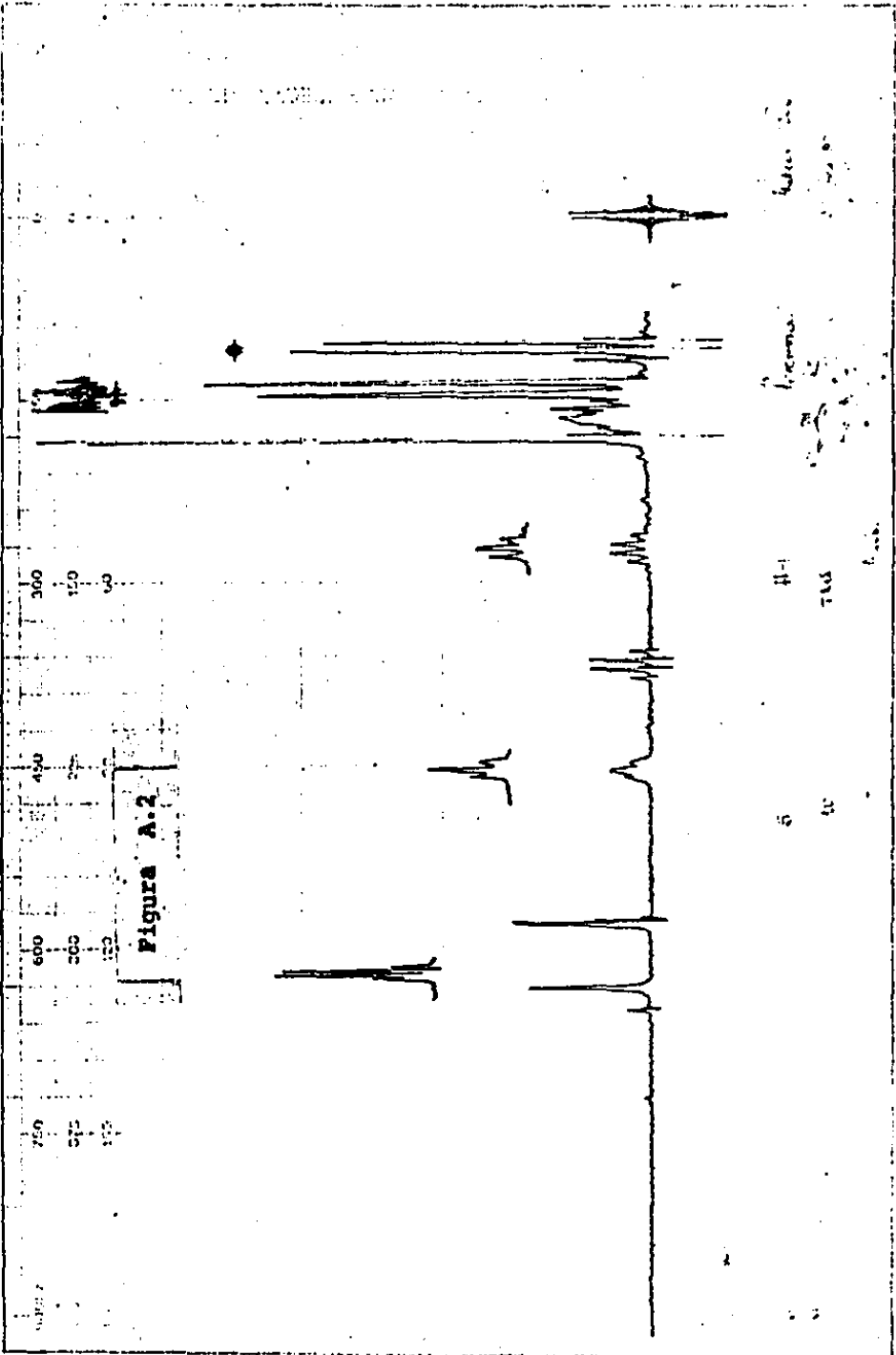


Figura A.2

El punto de fusión obtenido fue de 104 °C\_ que coincide con el reportado en la literatura (14).

Otros reactivos utilizados fueron los siguientes:

Reactivo	Pureza	Marca
n-Hexano	Grado Espectro	Merck
Acetato de etilo	Bidestilado	-----
Benceno	Bidestilado	-----
Alcohol n-Amílico	Grado Espectro	Merck
Alcohol 2-Octílico	Grado Técnico	Hopkin & Williams.
Mercurio	Tridestilado	-----
HNO <sub>3</sub>	R.A.	J.T. Baker
HgCl <sub>2</sub>	R.A.	Merck
KOH	R.A.	J.T. Baker
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	R.A.	J.T. Baker
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	R.A.	J.T. Baker
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	R.A.	J.T. Baker
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	R.A.	J.T. Baker
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	R.A.	J.T. Baker
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	R.A.	J.T. Baker

## Anexo 2

Equipo Utilizado.

Espectrofotómetro U.V. - Visible. Beckman modelo 625.  
Espectrofotómetro U.V. - Visible. Varian-Techtron modelo 635.  
Espectrofotómetro de Absorción Atómica. Varian-Techtron --  
modelo A.A. 6.  
Espectrofotómetro de Absorción Atómica. Perkin-Elmer modelo  
403.  
Potenciómetro. Corning modelo 12.  
Potenciómetro. Taccusel tipo Minisis.  
Balanza Analítica. Mettler modelo H-72.  
Balanza Analítica. Mettler modelo H-15.

En la caracterización de la perezona:

Espectrómetro de Masas. Dupont modelo 21-490-B  
Espectrómetro RMN. Varian-Techtron modelo EM-390 (90 MHz).

## Anexo 3

Condiciones de Operación  
para las Determinaciones por Absorción  
Atómica.

Para Mercurio: flama aire--acetileno y lámpara de cátodo -  
hueco a 3 mA de corriente y 253.8 nm de lon-  
gitud de onda.

Para Cadmio: flama aire-acetileno y lámpara de cátodo hue-  
co a 3 mA de corriente y 326.1 nm de longi--  
tud de onda.

**Para cobre:** flama aire-acetileno y lámpara de cátodo hueco a 3 mA de corriente y 327.4 nm de longitud de onda.

**Para Niquel:** flama aire-acetileno y lámpara de cátodo hueco a 5 mA de corriente y 352.4 nm de longitud de onda.

**Para Zinc:** flama aire-acetileno y lámpara de cátodo hueco a 5 mA de corriente y 213.9 nm de longitud de onda.

BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A .

- 1) Burger, K.  
"Organic Reagents in Metal Analysis".  
Pergamon Press. Oxford (1973).
- 2) Búsev, A.I. y Polianskii, N.G.  
"The Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis".  
Pergamon Press. Oxford (1960).
- 3) Perrin, D.D.  
"Organic Complexing Reagents".  
Interscience Publ. N.Y. (1964).
- 4) Welcher, F.J.  
'Organic Analytical Reagents."  
D. Van Nostrand Co. N.Y. (1947).
- 5) Río de la Loza, L.  
Disertación Presentada a la Academia de Medicina.  
México, Octubre 30, (1852)
- 6) Walls, F., Padilla, J., Joseph-Nathan, P., Salmón M.,  
Romo, J.  
Bol Instit. Quím. Univ. Nal. Aut. Méx. 17,3, (1965)
- 7) Archer, D.A. y Thomson, R.H. Chem. Comm. 354, (1965)
- 8) Bates, R.B., Paknikar, S.R. y Talacher, V.P. Chem and  
Ind. 1973, (1965)



- 9) Wagner, E. R., Moss, R. D., Booker, R.M., Heeschen, J.P., Potts, W. J. y Dilling, M.L. Tetrahedron letters 4233, (1965)
- 10) Weld, M.C.  
Ann. 95, 188, (1855)
- 11) Mylius, F.  
Chem. Ber 18, 463, 480, 937 (1855).
- 12) Anschütz, R.  
Chem. Ber. 18, 709 (1855).
- 13) Fichter, F.  
Ann. 395, 1, 15 (1913).
- 14) Merck Index.  
9th. Ed. Merck and Co. Inc. Rahway N.J., (1976)
- 15) Zugazagoitia, D. y Queré, A.  
"Determinación de Constantes de Reacciones en Disolución".  
Tesis. Fac. Quím. U.N.A.M. (1977)
- 16) Enriquez, R., Queré, A. y De Gyves, J.  
Rev. Soc. Quím. Méx. 22, 4 (1978).
- 17) Reyes, E.O. y Dosal, M.A.  
"Estudio Espectrofotométrico de la Perezona y sus Relaciones con Estaño".  
Tesis. Fac. Quím. U.N.A.M. (1978).
- 18) Flores, E. y Vázquez, F.  
Rev. Soc. Quím. Méx. 23, 5 (1979).

- 19) Jernelov, A. y Jensen, S.  
Nature, 223, 753-4 (1969).
- 20) Hakmila, E.A. y Waterbury, G.R.  
Anal. Chem. 32, 1340 (1960).
- 21) Takei, S.  
Japan Analyst 9, 294 (1960).
- 22) Uehara, S. y Hamada, S.  
J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem Sect. 63, 1580 (1960).
- 23) Yamamura, S.S.  
Anal. Chem, 32, 1896 (1960)
- 24) Seno, H. y Kakita, Y. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem,  
Sect. 82, 452 (1961).
- 25) Shibata, S.  
Anal. Chim. Acta, 25, 348 (1961).
- 26) Yamamoto, Y. y Kotsuji, K.  
Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 594 (1964).
- 27) Kotsuji, K.  
Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 402 (1965).
- 28) Friedenberq, H.  
Analyt. Chem. 27, 305 (1955).
- 29) Ichiryu, A. y Sawada, T. Japan Analyst, 12, 429 (1963).
- 30) Tanaka, Y. y Shido, N.  
Kumamoto, Pharm. Bull. 5, 16 (1962).

- 31) Schaarschmidt, K., Emrich, G. y Reinhard, G.  
Chem, Tech, Berlin 14, 464 (1962).
- 32) Vasilevskaya, A.E., Shcherbakov, V.P. y Klimenchuk, V.I.  
Zarod. Lab., 28, 415 (1962).
- 33) Ringbom, A.  
"Complexation in Analytical Chemistry".  
John Wiley & Sons Inc. N.Y. (1963)
- 34) Queré, A. y De Gyves, J.  
Rev. Soc. Quím. Méx. 21, 4 (1977).
- 35) Ringbom, A. y Still, E.  
Finska Kemistsamfundets Medd., 69, 17 (1960).
- 36) Poitrenaud, C.  
"Métodos de Separación Química Mineral".  
Fac. Quím. U.N.A.M. (1978).
- 37) Skytte, J.B.  
Acta Chem. Scand. 13, 1347 (1959).
- 38) Skytte, J.B.  
Acta Chem. Scand. 13, 1980 (1959).
- 39) Stary, J.  
Chem. Listy, 53, 556 (1959)
- 40) Stary, J., Hladký, E.  
Analyt. Chim. Acta 28, 227 (1963)

- 41) Stary, J.  
"Solvent Extraction of Metal Chelates".  
Pergamon Press. Oxford (1964).
- 42) Rydberg, J.  
Rec. Trav. Chim. 75, 737 (1956)
- 43) Montoya, F.  
"Reducción Polarográfica de Perezona e Hidroxiperezona".  
VI Encuentro Latinoamericano de Electroquímica. Oaxtepec  
(1983).
- 44) Creswell, C.J., Runquist, O. y Cambell, M.M.  
"Análisis Espectral de Compuestos Orgánicos".  
Ed. Diana. México (1970).
- 45) Nernst, W.  
Z. Phys. Chem. 8, 110 (1891).
- 46) Cotton, F.A. y Wilkinson, G.  
"Química Inorgánica Avanzada".  
Ed' Limusa - Wiley. México. (1973).
- 47) Del Valle, D.I.  
Anales Fac. Farm. y Bioq. Univ. Nal. Mayor de San Marcos.  
Lima, Perú, 2, 80-90 (1951).
- 48) Joseph-Nathan, P.  
Rev. Soc. Quím. Méx. 18, 5 (1974).