

ANALISIS DE ALEACIONES POR QUELATOMETRIA

PARTE UNO ALEACIONES CON COBRE, PLOMO Y CINC

Alfonso Clavijo Díaz.

Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química, AA 14490,
Santa Fe de Bogotá, Colombia.

RESUMEN

Se desarrolla un modelo químico-matemático con fundamento en los equilibrios ácido-base y asistido por un computador personal, para el análisis de iones metálicos aislados o en mezclas. Se elaboran curvas de titulación teóricas teniendo en cuenta el quelón, el pH, las especies formadoras de complejos (auxiliares y enmascarantes) y el uso de un indicador metalocrómico. Como resultado de lo anterior, se desarrolla un método de análisis volumétrico (quelatometría) para la determinación cuantitativa de los iones cobre, plomo y zinc en aleaciones.

ABSTRACT

A chem-mathematic model and experimental method based on the acid-base equilibria is developed for the analysis of metallic ions, isolated or in mixtures. The theoretical titling curves, including chelones-forming agents and metallo-chromic indicator were worked on a personal computer. This chelometric method was applied to the quantitative determination of copper, zinc and lead ions in alloys.

INTRODUCCION

Para la determinación de iones metálicos en solución en los últimos años se han implementado metodologías soportadas por técnicas modernas como: Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia con detección espectrofó-

tométrica y electroquímica (1), Electroforesis de Zona Capilar (2), Espectrometría de Absorción Atómica de Llama (3,4,5); métodos de alta sensibilidad y costos elevados. Se hace necesario implementar un método de análisis para aleaciones (broncees y latones) soportado en primer lugar por la elaboración de curvas teóricas de valoración para cada uno de los iones metálicos y para las mezclas de estos iones, frente al Titriplex (III); en segundo lugar se realizan valoraciones simuladas, asistidas por un computador (PC), mediante la implementación de un modelo químico-matemático utilizando un programa QBASIC y su posterior aplicación al diseño experimental. En tercer lugar se efectúan las valoraciones experimentales para cada ion y para las mezclas de los iones en estudio, manteniendo los parámetros escogidos (pH, máxima y mínima concentración del ion metálico, sistema amortiguador de pH, ligantes auxiliares (para evitar la precipitación de los hidróxidos), enmascarantes e indicador metalocrómico) en el desarrollo del modelo químico-matemático y su simulación. Esto permite estudiar los efectos que ocurrirán al presentarse cambios en las variables del proceso. Por último, de acuerdo a los resultados experimentales obtenidos, se ajusta el modelo hasta alcanzar un grado aceptable de precisión y confiabilidad. Con base en lo anterior, se estandariza un método de análisis volumétrico sencillo y de bajo costo, que se encuentra respaldado por el modelo desarrollado y los resultados obtenidos en el diseño experimental, para suprir una necesidad en el control de calidad de aleaciones para la pequeña y mediana industria metal-mecánica, que no dispone de recursos para la adquisición de equipos sofisticados y de alto costo.

MODELO QUÍMICO-MATEMÁTICO

A manera de ejemplo, se desarrolla la valoración del ion Pb^{+2} .

SISTEMA: Pb^{+2} / Ácido Tartárico, H_2T y sus sales, HT^- y T^{+2} ; 0.10 M / Ácido acético, $AcOH$ y acetato de sodio, $AcONa$; 0.20 M (amortiguadores de pH y auxiliares) / Titriplex (III), H_4Y (quelón)/ piridilazoresorcínol, Par, (indicador).

Tabla 1. Constantes de basicidad de tartrato y acetato a fuerza iónica 0,1.

BASE	Q_{bt}	Q_{b2}
Tartrato	$1,26 \times 10^4$	$7,94 \times 10^2$
Acetato	$4,47 \times 10^4$	

Tabla 2. Constantes de disociación de los ácidos etilendiamino-tetracético y piridilazoresorcínol a fuerza iónica 0,1.

ACIDO	Q _{a1}	Q _{a2}	Q _{a3}	Q _{a4}
Titriplex	8,51x10 ⁻³	1,78x10 ⁻³	5,75x10 ⁻⁷	4,57x10 ⁻¹¹
Par (6)	1,48x10 ⁻⁶	3,16x10 ⁻¹³		

Tabla 3. Constantes de formación de los complejos hidroxo, tartrato, acetato, edetato, edetato protonado y piridilazoresorcínol monoprotonado de plomo(II) a fuerza iónica 0,1.

COMPLEJO	Q _{ML,1}	Q _{ML,2}	Q _{ML,3}
Pb(OH) _n	2,04x10 ⁶	3,16x10 ¹⁰	3,16x10 ¹³
Pb(Tar) _n	1,02x10 ⁴		
Pb(AcO) _n	1,02x10 ²	2,88x10 ³	
PbY ⁻²	1,00x10 ¹⁸		
PbYH ⁻	6,31x10 ²		
PbParH (6)	3,98x10 ⁸		

Planteamiento de los balances de material con las siguientes condiciones: Balance del ion metálico libre del quelón y del indicador, balance del quelón libre del ion metálico y balance de los ligantes auxiliares libres del ion metálico, en función del pH.

$$C_p = [Pb^{+2}] + [PbT] + [PbAcO^+] + [Pb(AcO)_2] + [PbOH^+] + [Pb(OH)_2] + [Pb(OH)_3^-] \quad (1)$$

$$C_Y = [Y^{-4}] + [HY^{-3}] + [H_2Y^{-2}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] \quad (2)$$

$$C_T = [T^=] + [HT^-] + [H_2T] \quad (3)$$

$$C_a = [AcO^-] + [AcOH] \quad (4)$$

Al sustituir en los balances de especies, las expresiones iónicas y moleculares de los equilibrios en función de la especie más básica de cada subsistema, se obtiene:

$$C_T = [T^=] * (1 + Q_{h1} * 10^{-pH} + Q_{h1} * Q_{h2} * 10^{-2pH}) = [T^=] * F_{HT} \quad (5)$$

$$C_a = [AcO^-] * (1 + Q_b * 10^{-pH}) = [AcO^-] * F_{HA}$$

$$[AcO^-] = C_a / F_{HA} \quad (6)$$

$$C_Y = [Y^{4-}] * (1 + [H^+] / Q_{a4} + [H^+]^2 / (Q_{a4} * Q_{a3}) + [H^+]^3 / (Q_{a4} * Q_{a3} * Q_{a2}) + [H^+]^4 / (Q_{a4} * Q_{a3} * Q_{a2} * Q_{a1})) = [Y^{4-}] * F_{HY} \quad (7)$$

Para los equilibrios de formación de los complejos Pb^{+2} : acetato, hidróxido y tartrato:

$$C_{Pb(1)} = [Pb^{+2}] * (1 + Q_{PbAc} * [AcO^-] + Q_{PbAc2} * [AcO^-]^2) = [Pb^{+2}] * F_{AcPb}$$

$$C_{Pb(2)} = [Pb^{+2}] * (1 + Q_{PbOH} * Q_w * 10^{pH} + Q_{Pb(OH)2} * Q_w^2 * 10^{2pH} + Q_{Pb(OH)3} * Q_w^3 * 10^{3pH})$$

$$C_{Pb(2)} = [Pb^{+2}] * F_{OH_{Pb}} \quad (8)$$

$$C_{Pb(3)} = [Pb^{+2}] * (1 + Q_{PbT} * [T^{\pm}]) = [Pb^{+2}] * F_{TPb} \quad (9)$$

Si uno de los componentes (en este caso el plomo (II)) presenta varias reacciones laterales en la misma solución de valoración, se deben considerar los balances de material y la función global, F_{GM} ; la cual resulta de sumar los balances F_{LM} individuales del componente en cuestión.

$$F_{GM} = F_{1(M)} + F_{2(M)} + \dots + F_{n(M)} \quad (10)$$

En el punto de equivalencia

De los balances de material:

$$C_Y = [Y^{4-}] * F_{HY} \quad (11)$$

$$C_{Pb} = [Pb^{+2}] * F_{GM} \quad (12)$$

y de los equilibrios para la formación del quelato, PbY^{\pm} y del quelato protonado e/o hidroxilado, ($PbYH^-$ y/o $PbYOH^{-3}$), se tiene:

$$C_{PbY} = [PbY^{\pm}] + [PbYH^-] + [PbYOH^{-3}] = [PbY^{\pm}] * (1 + Q_{PbYH} * 10^{-pH} + Q_{PbOHY} * Q_w * 10^{pH}) = [PbY^{\pm}] * F_{HPbY} \quad (13)$$

Ahora se procede a plantear la expresión de la constante condicional, " Q^*_{MY} :

$$Q'_{\text{PbY}} = \frac{C_{\text{PbY}}}{C_{\text{Pb}} * C_Y} = \frac{[\text{PbY}^*] * F_{\text{HPbY}}}{[\text{Pb}^{+2}] * F_{\text{GM}} * [\text{Y}^{-4}] * F_{\text{HY}}} \quad (14)$$

$$Q'_{\text{PbY}} = \frac{Q_{\text{PbY}} * F_{\text{HPbY}}}{F_{\text{GM}} * F_{\text{HY}}} \quad (15)$$

y se calcula la concentración de plomo (II) libre en el punto de equivalencia:

$$[\text{Pb}^{+2}]_{(\text{p.e.})} = \sqrt{\frac{C_{\text{PbY}} * F_{\text{HY}}}{Q_{\text{PbY}} * F_{\text{HPbY}} * F_{\text{GM}}}} \quad (16)$$

En el punto final

El indicador PAR reacciona (forma quelatos) con iones metálicos para producir complejos coloreados rojo o rojo-violeta. El complejo de paladio es verde en medio ácido y rojo en solución neutra. Knilickova y Sommer (7), investigaron la formación y estequiometría de algunos complejos metal-PAR en función del pH y demostraron que en solución ácida o ligeramente básica se forma el complejo $M\{\text{PARH}\}$ y en solución alcalina ($\text{pH} > 11$) el complejo $M\{\text{PAR}\}_2$.

Del balance del indicador libre del ion metálico:

$$C_{\text{PAR}} = [\text{PAR}^*] + [\text{PARH}^-] + [\text{PARH}_2]$$

y en función de la especie monoprótica:

$$C_{\text{PAR}} = [\text{PARH}^-] * (Q_{\text{PAR2}} * 10^{\text{pH}} + 1 + 10^{-\text{pH}} / Q_{\text{PAR1}}) = [\text{PARH}^-] * F_{\text{HIn}}$$

Al comparar los resultados en el punto final (experimental), dos apreciaciones se pueden tomar respecto al indicador libre:

1. Cuando el 50% del indicador está formando el quelato metal-Indicador: ($M\{\text{PARH}\}$).

$$[\text{PbPARH}^+] = C_{\text{PAR}} \quad (17)$$

2. Cuando el 91% del indicador se encuentra libre del ion metálico:

$$\frac{[\text{PbPARH}^+]}{C_{\text{PAR}}} = \frac{1}{10} \quad (18)$$

Veamos el primer caso:

$$Q'_{\text{PbPARH}} = \frac{Q_{\text{PbPARH}}}{F_{\text{GM}} * F_{\text{HIn}}} = \frac{[\text{PbPARH}^+] * 1}{C_{\text{PAR}} * C_{\text{Pb}}} \quad (19)$$

Reemplazando (17) en la ecuación anterior:

$$\frac{Q_{\text{PbPARH}}}{F_{\text{GM}} * F_{\text{HIn}}} = \frac{1}{C_{\text{Pb}}} \quad (20)$$

luego:

$$[\text{Pb}^{+2}]_{(\text{p.f.})} = \frac{F_{\text{HIn}}}{Q_{\text{PbPARH}}} \quad (21)$$

En el segundo caso utilizamos (18) para alcanzar:

$$\frac{Q_{\text{PbPARH}}}{F_{\text{GM}} * F_{\text{HIn}}} = \frac{1}{10 * C_{\text{Pb}}} \quad (23)$$

Por lo tanto,

$$[\text{Pb}^{+2}]^*_{(\text{p.f.})} = \frac{F_{\text{HIn}}}{10 * Q_{\text{PbPARH}}} \quad (24)$$

Cálculo del error teórico de la valoración

Al utilizar las constantes condicionales, el cálculo del porcentaje de error de la valoración se simplifica (8). Es esencial para un químico analítico conocer la magnitud del error cuando el punto de equivalencia no se alcanza o es sobrepasado por un cierto margen.

$$\% E = \frac{(10^{\Delta PM} - 10^{-\Delta PM}) * 100}{\sqrt{C_{\text{MY}} * Q'_{\text{MY}}}} \quad (25)$$

Con el anterior modelo, se plantearon condiciones teóricas, hasta alcanzar un método con el menor porcentaje de error, para el análisis de mezclas de Cu^{+2} , Pb^{+2} y Zn^{+2} , tanto en soluciones patrones, como con aleaciones certificadas de la NBS (National Bureau of Standards) por cortesía de Ingeominas.

Para el modelo en cuestión, la siguiente tabla resume la información necesaria para comprender la utilidad del mismo:

Tabla 4. Porcentaje de error teórico y experimental para la determinación del ión Pb^{+2} con indicador PAR.

pH	%E(50)	%E(91)	%E(Exp:91%)
2.0	39.20	405.0	185.0
3.0	0.64	22.2	18.6
4.0	-1.31	2.05	± 1.97
5.0	-0.36	0.16	± 0.31
6.0	-0.10	0.00	± 0.11
7.0	-0.07	-0.01	± 0.12
8.0	-0.06	-0.01	± 0.20
9.0	-0.06	-0.01	± 0.18
10.0	-0.13	-0.02	± 0.35
11.0	10.78	-1.08	(*)

Como se puede ver existe una correspondencia entre los datos del porcentaje de error a partir del modelo químico-matemático con el experimental al 91% de indicador libre, en el intervalo de pH 5-10. (*) No se obtuvo punto final, el quelato $\text{Pb}(\text{PAR})_2$ es mucho más estable que el quelato $\text{PbY}^=$.

Al utilizar el indicador Naranja de Xilenol en lugar de PAR, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 5, donde se observa de nuevo la correspondencia entre los datos del modelo y los resultados experimentales entre pH 5-6. (*) No se obtuvo un punto final bien definido.

PARTE EXPERIMENTAL

Se muestra a continuación el método analítico para cuantificar los iones cinc, cobre y plomo en aleaciones a partir de la información obtenida del diseño experimental (modelo químico-matemático):

PASO 1. Pesar dos muestras de 0.1500 a 0.2000 g (depende de la composición en cinc) y transferirlas a dos erlenmeyeres de 500 mL; digerir cada muestra con 10 mL de ácido nítrico 1:1 y si el estaño está presente adicione 2 ml de ácido clorhídrico concentrado; eliminar los óxidos de nitrógeno por calentamiento en una vitrina de extracción. Enfriar y adicionar de 1.5 a 2.0 g de ácido tartárico, 3 mL de trietanolamina 1:1 y 0.3 g de ácido ascórbico a cada muestra y neutralizar con amoniaco 4M justo hasta la redisolución del precipitado, evitando exceso de amoniaco.

PASO 2. A una de las muestras adicionar 2 mL de amortiguador de pH 9-10 y tres gotas de indicador PAR al 1% (en una solución de agua-acetona 1:1), añadir aproximadamente 200 mL de agua desmineralizada y valorar con la solución de Titriplex (III) 0.100 M. Cuando la solución tome un color manzana calentar sobre plancha a 70°C e inmediatamente continuar la valoración hasta el viraje de rojo a verde claro.

Los milímoles de Titriplex (III) consumidos corresponden a los milímoles de cinc + cobre + (plomo y/o estaño).

PASO 3. A continuación agregar gota a gota KCN al 20% hasta el cambio a amarillo limón y entonces dejar caer 1 mL más. Valorar con una solución de nitrato de plomo 0.100 M justo al viraje de amarillo a naranja rojizo.

Los milímoles de Titriplex (III) liberados = milímoles de Pb^{+2} = milímoles de cinc + cobre.

PASO 4. Tratar la otra muestra con 2 mL de la solución amortiguadora de pH 9-10 y decolorar con la solución de KCN y adicionar 1 ml más. Añadir

Tabla 5. Porcentaje de error teórico y experimental para la determinación del ión Pb^{+2} con indicador Naranja de Xilenol.

pH	%E(50)	%E(91)	%E(Exp:91%)
2.0	-1.68×10^8	-1.68×10^7	56.0
3.0	-1.06×10^5	-1.06×10^4	23.6
4.0	-3.70×10^2	-37.0	10.3
5.0	-0.69	-0.03	± 0.4
6.0	0.11	1.18	± 0.2
7.0	1.43	14.3	± 0.6
8.0	15.1	151.0	(*)
9.0	154.0	1540.0	(*)

las tres gotas de indicador PAR y valorar con una solución de Titriplex (III) 2.50×10^{-3} al cambio de rojo a amarillo intenso.

Los milímoles de Titriplex (III) corresponden a los milímoles de plomo y/o estaño.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para estandarizar el método de análisis se ejecutaron 219 valoraciones (con bureta ciega), con soluciones patrones de los iones Cu^{+2} , Pb^{+2} y Zn^{+2} , aislados, en mezclas y en las aleaciones certificadas, previa la formulación de las condiciones, a partir del modelo químico-matemático y el análisis estadístico correspondiente.

Tabla 6. Límites superior e inferior para la determinación de los iones cobre(II), plomo(II) y cinc(II), en miligramos.

	Límite Superior mg.	Límite inferior mg.
Cu^{+2}	79,7	0,1
Zn^{+2}	67,6	1,6
Pb^{+2}	230,0	0,5

En la Tabla 7 se resumen los resultados de los análisis de las soluciones patrones (mezcla de los tres iones).

De las gráficas pM-pH (9) se puede encontrar el valor o intervalo de pH para determinar el mínimo error, que corresponderá a la menor diferencia entre la curva teórica y la práctica, siempre y cuando se satisfagan las

Tabla 7. Análisis comparado de la determinación simultánea de Cinc, Cobre y Plomo.

C O L O C A D O S (mg)			D E T E R M I N A D O S (%)		
Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb
6.11	51.80	2.41	100.17 \pm 0.03	99.98 \pm 0.03	99.79 \pm 0.04
20.27	37.64	2.41	100.10 \pm 0.05	99.98 \pm 0.02	99.28 \pm 0.05
1.05	46.08	3.11	100.10 \pm 0.10	100.03 \pm 0.10	99.67 \pm 0.11
0.53	47.50	2.07	99.18 \pm 0.28	100.06 \pm 0.12	100.18 \pm 0.27

condiciones del amortiguador, la estabilidad y las concentraciones máximas y mínimas de los ligantes auxiliares, así como la constante condicional y la estabilidad del quelato metal-indicador.

En el gráfico 1 se muestran las curvas $pM(pe)$ y $pM(pf)$ en función del pH, que corresponden al comportamiento de los iones Pb^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} en el sistema $[AcOH] + [AcO^-] = 0.20\text{ M}$ / Tartrato: $[H_2T] + [HT^-] + [T^{2-}] = 0.10\text{ M}$ e indicador PAR. Las curvas para Pb^{+2} y Zn^{+2} muestran una buena correlación en el rango de pH 5-7, donde se presenta la menor diferencia entre los valores de pM , mientras para el ion Cu^{+2} no.

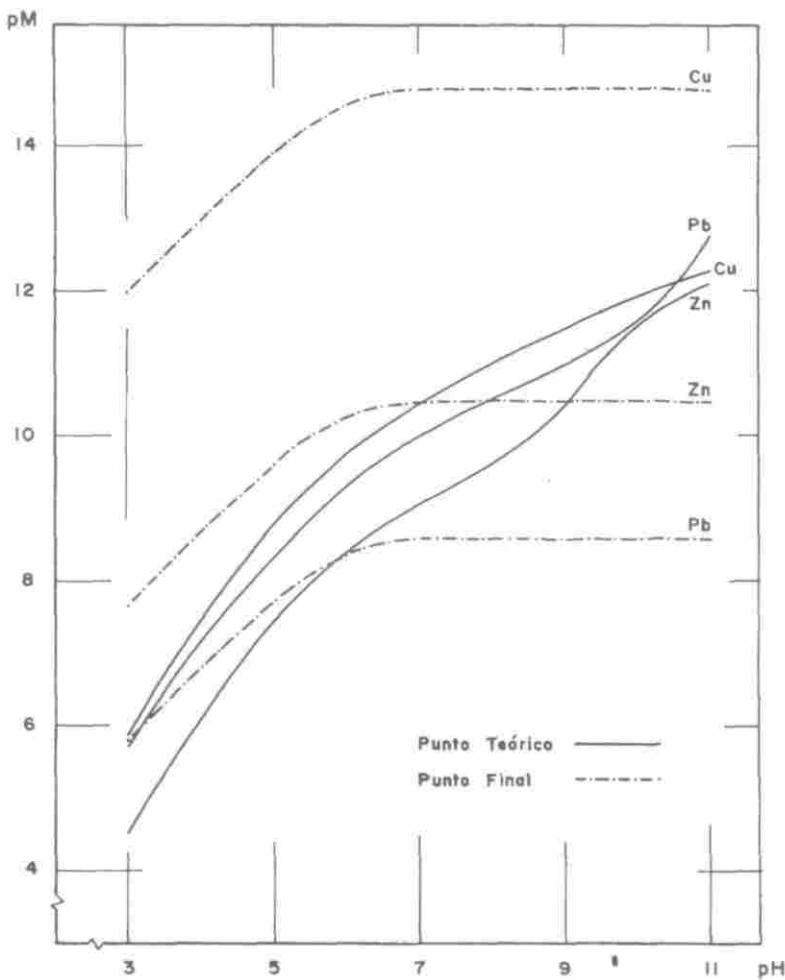


Gráfico 1. Variación de los valores de pM en función del pH y la presencia de $(AcOH + AcO^-)$ 0,20 M.

Del gráfico 2, a diferencia del anterior, la valoración de Cu^{+2} en las condiciones $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 0,10 \text{ M}$ / Tartrato: $[\text{H}_2\text{T}] + [\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}]$ e indicador PAR presenta un intervalo útil entre $8 < \text{pH} < 10$, cuyo rango también es válido para Pb^{+2} y Zn^{+2} .

En el gráfico 3 se muestra el comportamiento de los iones en cuestión bajo las condiciones anteriores y la presencia de ion cianuro libre en concentración 0,20 M. Como se puede ver se presenta una gran diferencia entre los valores de pCu(pf) y pCu(pe) lo que permite asegurar el secues-

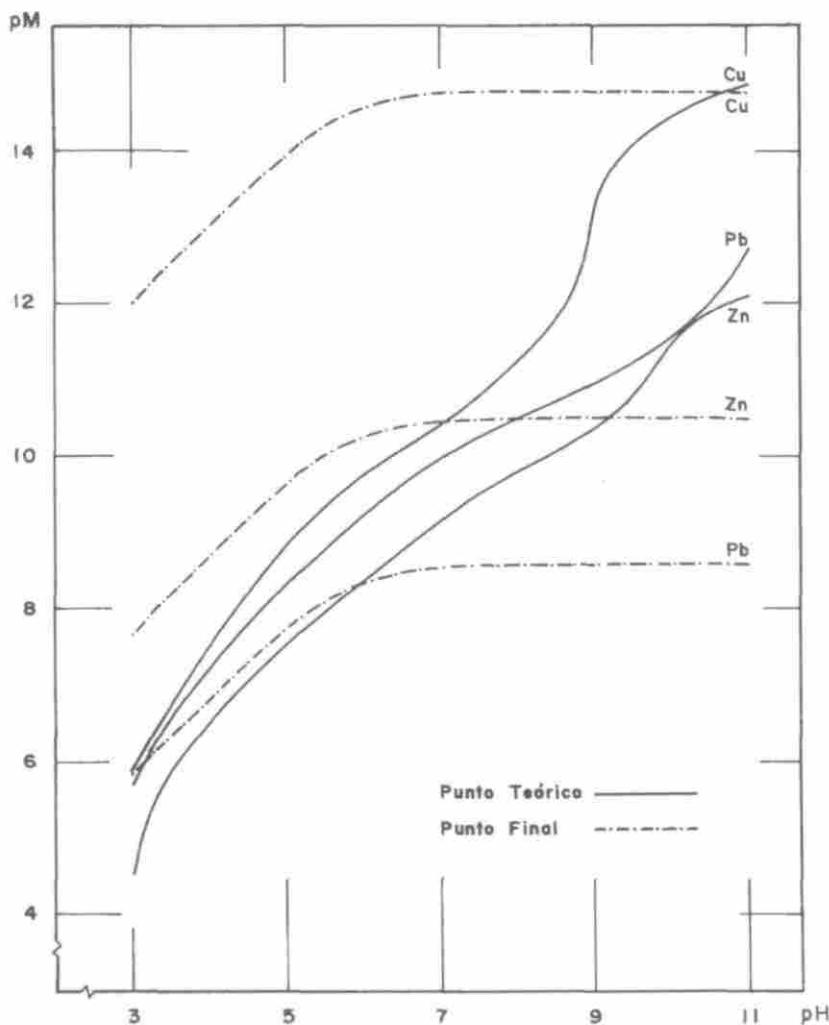


Gráfico 2. Variación de los valores de pM en función del pH y la presencia de $(\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+) 0,10 \text{ M}$.

tro (enmascaramiento) total del ion Cu^{+2} . El secuestro de los iones cinc y plomo, no es tan marcado. El intervalo de pH para determinar quelométricamente al ion plomo bajo las condiciones propuestas, se encuentra entre 8 y 10. La adición de formaldehido o hidrato de cloral (10) a la solución que contiene el complejo tetracianocincato(II) permite liberarlo cuando sea necesario, (al emplear el hidrato de cloral es necesario esperar unos pocos minutos antes de la valoración).

Los resultados muestran una excelente precisión y confiabilidad entre el modelo teórico y los datos alcanzados con las soluciones patrón y los aleaciones certificadas.

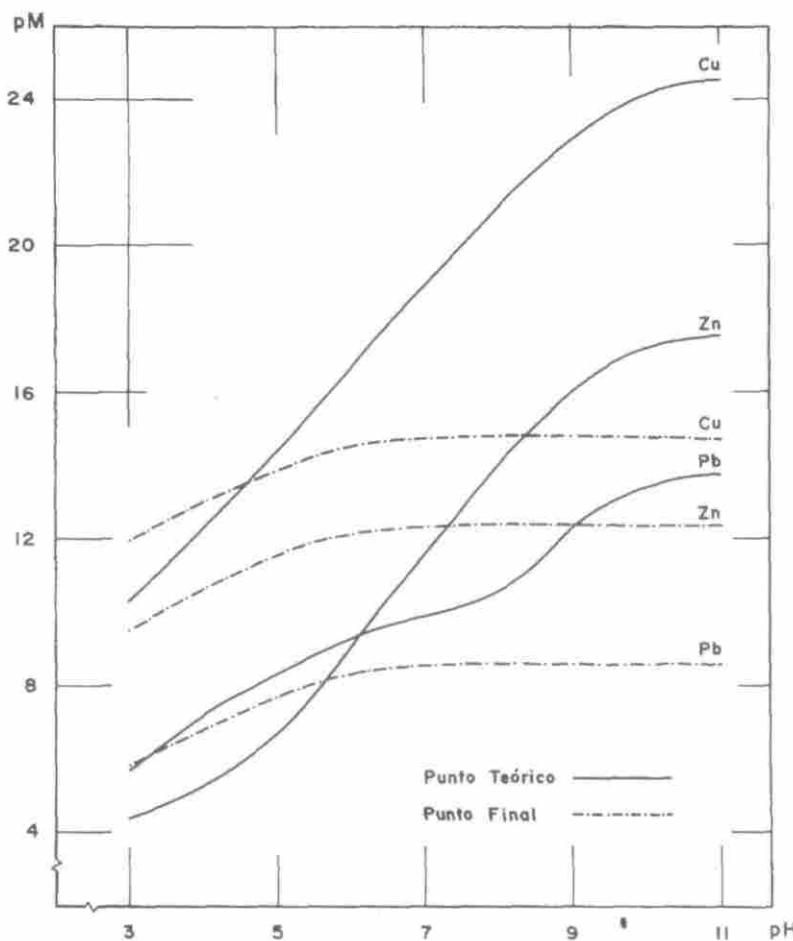


Gráfico 3. Variación de los valores de pM en función del pH y la presencia de CN^- 0,20 M.

Tabla 8. Resultados del análisis de las aleaciones en porcentajes.

METAL	COMPOSICION DE LA ALEACION		RESULTADOS ALCANZADOS	
	A	B	A	B
Cu	59.43	91.62	59.57±0.09	91.48±0.08
Zn	39.79	-----	39.68±0.09	-----
Pb	0.35	0.16	0.45±0.12	7.81±0.10*
Sn	-----	7.68		
Fe	0.25	-----		
Al	0.12	-----		

*Corresponde a la suma de iones M^{+2} que no formen complejos cianurados bajo las condiciones del diseño experimental. En este caso es la suma de plomo y estaño.

CONCLUSIONES

Al comparar los datos obtenidos a partir del modelo químico-matemático y los resultados experimentales alcanzados a través de un nuevo método de análisis para aleaciones (bronces y latones), se puede ver una alta correspondencia entre ellos y los porcentajes de error no superan el ± 0.3 .

Aunque el modelo puede ser perfeccionado en la medida que se disponga de datos de constantes termodinámicas más recientes, enmarca dentro de lo propuesto para el presente trabajo.

El autor agradece a Merck Colombia S.A. el suministro de los reactivos necesarios para la realización del presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Nagaosa, Y.; Kawabe, H. *Anal. Chem.* **1991**, 63, 28.
2. Swaile, D. F.; Sepaniak, M. *J. Anal. Chem.* **1991**, 63, 179.
3. Platteau, V.O. *Analyst*, **1994**, 119, 339.
4. Liu, L. Guangpu Shiyanshi, **1993**, 10(3), 23 (Chinese). *Anal. Abstr.* **1994**, 56(1), 52.

5. Zhang, Z.; Zhang, J. *Yejin Fenxi* 1993, 13(1), 53-54. *Chem. Abstr.* 1994, 120(18), 226287g.
6. Iwamoto, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1961**, 34, 605.
7. Anderson, R. G.; Nickless, G., *The Analyst*, **1967**, 92, 207.
8. Ringbom, A., "Los Complejos en Química Analítica" 1a. Ed. Editorial Alhambra, Madrid, 1979, p. 89.
9. Reilley, C. N.; Schmid, R. W., *Analyt. Chem.*, **1959**, 31, 887.
10. Welcher, F.J., *The Analytical Uses of Ethylenediamine Tetra-acetic Acid*. D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, 1958.