

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA- IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“ESTUDIO DE LA ESPECIACIÓN DEL CROMO Y
DIFENILCARBACIDA Y SUS REACCIONES QUÍMICAS”**

TESIS QUE PRESENTA LA

M. EN Q. PASTORA SALINAS HERNÁNDEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

ABRIL DEL 2005

ASESORA

DRA. MARIA TERESA RAMÍREZ SILVA

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a la Dra Ma. Teresa Ramírez Silva y al Dr Alberto Rojas Hernández por la dirección del presente trabajo de tesis, por su ayuda incondicional, sus enseñanzas y por la confianza depositada en mi, al darme la oportunidad de formar parte del área de Química Analítica.

A la UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA por haberme permitido realizar los estudios del Doctorado en Ciencias.

Al jurado:

Dra Laura Galicia Luis (Presidente)

Dra Ma. Teresa Ramírez Silva (secretaria)

Dra Elsa Miriam Arce Estrada (Vocal)

Dra Ma Lourdes Pacheco Hernández (Vocal)

Dr Manuel Eduardo Palomar Pardavé (Vocal)

Agradezco el tiempo, los conocimientos y disponibilidad para revisar y dar sus aportaciones para mejorar el trabajo escrito.

Al CONACYT por el otorgamiento de beca durante el periodo de estudio.

DEDICATORIAS

A Fernando :

Mi esposo y compañero, por todo el amor, por tu paciencia y apoyo incondicional en cualquier situación que se nos ha presentado en la vida...Gracias Amor.

A mi Hijo:

Ariel Fernando, por que con su sonrisa es capaz de transformar la más oscura noche en un hermoso día; por llenar de alegría, sueños e ilusiones mi vida.

Con cariño para mi padre:

Felipe Salinas Marín.

A Gil:

Sabiendo que jamás encontraré una forma de agradecer tu apoyo incondicional durante estos años, solo espero que comprendas que mis esfuerzos y logros también son tuyos, gracias hermano.

Para mis hermanos: Rosario, Heriberta, Gabina, Ausencia, José Luis; mis cuñados: Pastor y Agustín, para mis sobrinos, que no los nombro por que son mas de 20, pero no por eso son menos importantes en mi vida. Se que en grandes y bellos momentos no pude estar con ustedes, les recuerdo que todo sacrificio tiene su recompensa.

Para mis amigos y compañeros que siempre me han alentado y apoyado: Mago, Arturo, Gaby, Alma, Paty, Mario, Gina, Miguel Angel y Silvia.

EN MEMORIA DE:

Mi hija:

Lizbet Carolina, mi Angel, que con su luz nos ilumina desde el cielo

Mi madre:

Martina Hernández, desde donde estés mamá espero me entiendas y perdones, por que yo tuve que convertirme en madre y vivir lo que tu viviste para poder comprenderte.

*Dios, concédeme la serenidad
para aceptar las cosas que no puedo cambiar,
el valor para cambiar las cosas que puedo cambiar
y la sabiduría para conocer la diferencia
viviendo un día a la vez;
disfrutando un momento a la vez;
aceptando las adversidades como un camino hacia la paz;
pidiendo, como lo hizo Dios, en este mundo pecador tal
y como es, y no como me gustaría que fuera;
creyendo que Tú harás que todas las cosas estén bien
si yo me entrego a Tu voluntad;
de modo que pueda ser razonablemente feliz en esta vida
e increíblemente feliz Contigo en la siguiente.*

RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio termodinámico y cinético de la difenilcarbocida (DPCI) usando espectrofotometría UV-Vis en el intervalo de pH de 0 a 12, con el objetivo de determinar la constantes de áidez y los parámetros cinéticos: orden de reacción, velocidad inicial y constante de velocidad aparente. Los resultados muestran un comportamiento de primer orden en la reacción de hidroxilación y que la velocidad de reacción aumenta con el incremento del pH. La constante de acidez obtenida, usando un programa computacional, es $\log * \beta_1 = -10.7175 \pm 0.027$.

Posteriormente se realizó la especiación teórica y experimental del cromo a diferentes valores de pH y diferentes concentraciones de cromo. De los diagramas de distribución de especie, se observó que dependiendo del pH de la solución predominan diferentes especies: Lo más relevante de este estudio es que se encontró que el cromo a bajos valores de pH se encuentra como clorocromato.

Con base a lo anterior, se estudio la reacción del cromo en sus tres estados de oxidación Cr (II), Cr (III) y Cr(VI) con la difenilcarbocida, difenilcarbazona y difenilcarbadiazona; desterminandose que solo se forma el complejo coloreado cuando están presentes el Cr (VI) y la difenilcarbocida.

Con la finalidad de determinar el mecanismo de reacción del Cr (VI) con la DPCI se realizó un estudio de esta reacción analizando los siguientes parámetros: la concentración del Cr (VI), la concentración de la difenilcarbocida, la influencia del pH y de la temperatura, así como el medio de reacción, en presencia y ausencia de oxígeno.

Los resultados experimentales muestran que la relación molar Cr : DPCI depende de la concentración del cromo y del medio de reacción. Se encontró que en ausencia de oxígeno la relación molar es 3 : 1 (Cr : DPCI) en el intervalo de concentración de 8×10^{-5} a 1.4×10^{-4} M, y de 4 : 1 (Cr : DPCI) desde 1.6×10^{-4} hasta 2×10^{-4} M; en presencia de oxígeno se tiene que la relación molar es 2 : 1 (Cr : DPCI) en el intervalo de 4×10^{-5} a 1.2×10^{-4} M.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	i
DEDICATORIAS	ii
RESUMEN	iv
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	4
CAPITULO 1 GENERALIDADES	
1.1 Difenilcarbácida	5
1.2 Cr (VI)	7
1.2.1. Características y propiedades del Cr (VI)	7
1.2.2 Propiedades redox del cromo	8
1.2.3 Agentes reductores orgánicos para el Cr(VI)	10
1.2.4 Mecanismo de reducción del Cr (VI)	10
1.2.4.1 Oxidaciones inducidas	12
1.2.4.2 La oxidación del alcohol isopropílico	15
1.2.4.3 La oxidación del ion ferroso	17
1.2.5 Reacción del Cr(VI) con DPCI	20
CAPITULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
2.1 Reactivos y equipos	21
2.2 Procedimiento.	21
2.2.1 Estudio cinético y termodinámico de la difenilcarbácida (DPCI)	22
2.2.1.1 Estudio Cinético	22
2.2.1.2 Estudio Termodinámico	22

2.21.3 Estudio voltamperometrico	22
2.2.2 Especiación del cromo.	23
2.2.3 Estudio de la reacción del Cr(VI), Cr(III) y Cr(II) con difenilcarbácida, difenilcarbazona y difenilcarbadiazon..	23
2.2.4 Estudio de la reacción del Cr(VI) con DPCI	24
2.2.5 Estudio del intermediario en la reacción de Cr (VI) con DPCI	26

CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 .-Estudio cinético y termodinámico de la difenilcarbácida (DPCI)	27
3.1.1 Estudio Cinético	27
3.1.2 Estudio Termodinámico	34
3.2 Cálculo de la constante de acidez de la DPCI.	38
3.2.1 Determinación de la constante de acidez por el método gráfico, utilizando datos espectrofotométricos.	38
3.2.2 Método computacional SQUAD.	39
3.2.3 Programa ACD/pKa predictor CHEMSKETCH versión 4.04	40
3.3 Estudio Voltamperométrico de la DPCI	41
3.4 Estudio cinético y termodinámico de la difenilcarbazona (DPCO)	47
3.5. Estudio voltamperometrico de la DPCO	51
3.6 Difencilcarbadiazona (DPCDO).	55

CAPITULO 4 ESPECIACIÓN DEL CROMO

4.1 Diagramas de distribución de especies para el Cr (VI)	58
4.2 Estudio espectrofotométrico del cromo	63

4.3 cromo trivalente y divalente	69
4.4.- Voltamperometría cíclica del Cr (VI) y Cr (III).	72
4.4.1.- Comportamiento electroquímico del Cr (VI)	72
4.4.2.- Comportamiento electroquímico del Cr (III)	74

CAPITULO 5 ESTUDIO DE LA REACCIÓN DEL CROMO CON DIFENYLCARBACIDA, DIFENILCARBAZONA Y DIFENILCARBADIAZONA.

5.1- Reacción de la DPCI con Cr (VI), Cr(III) y Cr(II).	76
5.1.1 Reacción de DPCI con Cr (VI)	76
5.1.2 Reacción de la DPCI con Cr (III) y Cr (II)	78
5.2 Reacción de la DPCO con Cr (VI), Cr(III) y Cr(II).	79
5.3 Reacción de la DPCDO con Cr (VI), Cr(III) y Cr(II).	82
5.4.- Estudio voltamperométrico de la reacción de la DPCI con Cr (VI).	85

CAPITULO 6 ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DEL Cr(VI) CON DPCI

6.1.- Efecto de la concentración del Cr (VI) y DPCI.	94
6.1.1- Serie A. Se varió la concentración del $K_2Cr_2O_7$ y se mantuvo constante la concentración de la DPCI.	94
6.1.2.- Serie B. Se varió la concentración de la DPCI y se mantuvo constante la concentración del $K_2Cr_2O_7$	106
6.2 Efecto del pH en la reacción de Cr (VI) con DPCI	109
6.3 Efecto de la temperatura en la reacción de Cr (VI) con DPCI	113
6.4 Estudio del intermediario en la reacción del Cr (VI) con la DPCI.	115
6.5 Estudio electroquímico de la reacción de Cr(VI) con DPCI.	124

CONCLUSIONES	131
---------------------	-----

LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN	133
--	-----

BIBLIOGRAFÍA	134
---------------------	-----

ANEXO A	139
----------------	-----

INTRODUCCIÓN

Actualmente, existe gran preocupación por la contaminación generada principalmente por la industria. Uno de los medios contaminados más importantes, debido a su carácter esencial, es el del agua. Entre los contaminantes más importantes de las aguas de desecho industrial se encuentran los metales de carácter tóxico como son: plomo, cromo, mercurio, entre otros. Debido a que se han implementado restricciones severas respecto a las concentraciones máximas permitidas para cada especie metálica tóxica en las aguas de descarga industrial

Uno de estos contaminantes es el cromo, el cual existe principalmente en el estado trivalente (III), el cual es la forma más estable, o en la forma hexavalente (VI), el cual es un agente fuertemente oxidante. El cromo trivalente es un metal esencialmente necesario para la formación del factor de tolerancia de la glucosa y para el metabolismo de la insulina. Los compuestos trivalentes generalmente tienen baja toxicidad y el tracto gastrointestinal absorbe muy pobremente a estos compuestos. En contraste el Cr(VI) puede entrar en el cuerpo a través de la piel, pulmones o tracto intestinal [1]. Se cree que el Cr(VI) en la forma de cromato, complejo con moléculas tales como proteínas, ácido nucleico y hemoglobina, interfieren con la regulación de la actividad celular. Los efectos en el cuerpo incluyen ulceraciones en la piel, reacciones alérgicas y cáncer pulmonar [1,2].

De un punto de vista económico, las ventajas de las aplicaciones del cromo en un amplio ramo de la industria [1,3] tales como la producción de acero inoxidable, en electroplatinado, curtido de cuero, pintura e industria química, etc., contrasta con sus efectos externos negativos como un contaminante peligroso.

Debido a que el cromo hexavalente es más tóxico que el cromo trivalente da como resultado un gran interés en la especiación y determinación del cromo en muestras biológicas y ambientales. Varios métodos han sido usados para remover y determinar el cromo de las aguas residuales industriales incluyendo precipitación química convencional [1], espectrofluorimetría [4], espectrometría de absorción atómica [5,6], polarografía de pulso diferencial [7], voltametría de pulso diferencial [8], cromatografía iónica [9], fluorescencia de rayos-X [10] cromatografía

de gas [11] y espectrofotometría [12,13]. Muchos de estos métodos involucran manipulaciones de varios pasos y requieren de instrumentos sofisticados. El método más comúnmente utilizado debido a su bajo costo para cuantificar cantidades muy pequeñas de cromo, es mediante la reacción de cromo (VI) con difenilcarbocida, como el cromo es un metal de transición de valencia variable, cuando éste se encuentra en solución en su estado trivalente se oxida a la forma hexavalente para ser cuantificado.

El cromo (VI) al reaccionar con difenilcarbocida (DPCI) en solución ácida, forma un complejo color rojo-violeta y la absorción máxima de éste complejo se observa a una longitud de onda de 542 nm y si se utiliza un exceso de reactivo, la absorbancia de la solución es proporcional a la concentración formal del cromo (VI), es decir, obedece la ley de Beer.

Sin embargo, desde que se observó en 1900 [14] que al reaccionar el cromo (VI) con difenilcarbocida se forma un complejo color rojo-violeta, muchos investigadores han intentado elucidar el mecanismo de reacción pero aún no se ha logrado esclarecer por completo, ya que los puntos de vista de los investigadores difieren fuertemente unos de otros [14-17].

La teoría más aceptada es la propuesta por Willems et al [18], quienes proponen que la composición del complejo colorido es DPCO-Cr(III) y que en la solución ocurre una reacción de oxido-reducción acompañada de la formación de un complejo de color rojo-violeta. Cabe señalar que estos estudios acerca de la reacción del Cr(VI) con la DPCI se han realizado en condiciones de atmósfera de nitrógeno (en ausencia de oxígeno) y las determinaciones del cromo mediante la DPCI se realizan en condiciones de medio ambiente (en presencia de oxígeno).

La cinética de la reacción del Cr (VI) con la DPCI hasta este momento no se ha encontrado, probablemente se deba a las contradicciones que hay en los resultados reportados acerca de esta reacción, razón por la cual en este trabajo se realizó un estudio de la reacción del Cr (VI) y la DPCI. Para ello, se realizó un estudio termodinámico y cinético de la DPCI [19] con el objetivo de poder esclarecer si el compuesto coloreado es debido a la oxidación o degradación de la DPCI, o realmente se trata de un nuevo compuesto. Se hizo la especiación

teórica y experimental del Cr (VI) para determinar la estabilidad y el comportamiento químico general de las diferentes especies del cromo en un sistema dado.

Una vez realizado el estudio de la DPCI y del Cr (VI), así como de sus productos de oxidación y reducción respectivamente, se procedió a realizar el estudio de la reacción entre la DPCI y el cromo en sus diferentes estados de oxidación.

Por último, se estudió la reacción del Cr (VI) con la DPCI a través de titulaciones potenciométricas y espectrofotométricas del cromo a diferentes condiciones, con el objetivo de elucidar las especies que participan en cada una de las reacciones; así como, para estudiar la influencia de la concentración, pH, temperatura y el medio donde se lleva a cabo la reacción del Cr (VI) con DPCI.

OBJETIVOS

En este trabajo de investigación se tienen los siguientes objetivos:

OBJETIVO GENERAL

Determinar el mecanismo de reacción del cromo hexavalente con la difenilcarbacida (DPCI).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) **Estudiar la termodinámica y cinética de la difenilcarbacida en disolución acuosa.**
- b) **Determinar tanto teórica, (por medio de diagramas de distribución de especies), como experimental (mediante espectrofotometría) las especies de cromo que se encuentren presentes en los diferentes sistemas de trabajo.**
- c) **Determinar mediante titulaciones espectrofotométricas, la influencia de los parámetros tales como: concentración de Cr (VI), concentración de DPCI, pH, temperatura; sobre los procesos de reacción del Cr (VI) con la DPCI.**
- d) **Determinar la estequiometría de la reacción del Cr (VI) con la DPCI**

CAPITULO 1

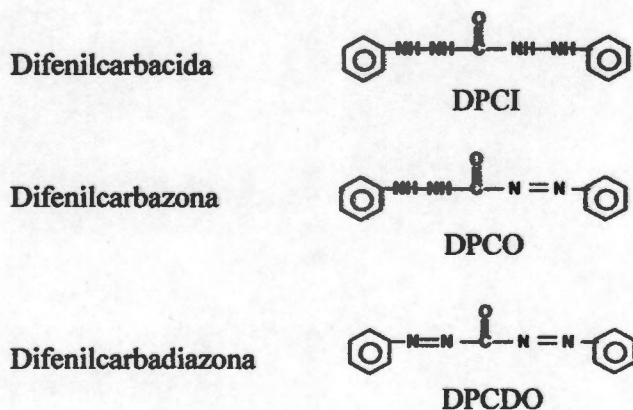
GENERALIDADES

1.1 DIFENILCARBACIDA

El cromo es un metal pesado que se acumula en el suelo. Los seres humanos y los animales están expuestos al cromo vía inhalación (en el aire o en el humo de tabaco), a través de la piel (exposición ocupacional) o por ingestión (generalmente de productos agrícolas o en el agua). La toxicidad sistemática del cromo se debe especialmente a los derivados hexavalentes que, contrariamente a los trivalentes, pueden penetrar en el organismo por cualquier vía con mucha mayor facilidad. El método más comúnmente utilizado debido a su bajo costo para cuantificar cantidades muy pequeñas de cromo, es mediante la reacción de cromo (VI) con difenilcarbacida (DPCI), la cual se lleva a cabo a $\text{pH} = 1$, formándose un complejo rojo-violeta, pero aún no se ha esclarecido el mecanismo de reacción, ni se sabe con claridad que sustancias forman el complejo coloreado [14-18]. Por esta razón, se realizó un estudio termodinámico y cinético de la DPCI con el objetivo de poder esclarecer si el compuesto coloreado es debido a la oxidación o degradación de la DPCI, o realmente se trata de un nuevo compuesto.

La difenilcarbacida (DPCI) y la difenilcarbazona (DPCO) pertenecen al grupo de los derivados de las hidracinas e hidrazonas usadas principalmente en el análisis fotométrico para la determinación de diferentes metales en medio ácido.

La estructura y nomenclatura de la difenilcarbacida (DPCI), difenilcarbazona (DPCO) y difenilcarbadiazona (DPCDO) se muestran en el siguiente esquema.



En 1933 Dubsky y Trtilek [20] usaron por primera vez la DPCO como indicador en la titulación del cloro con mercurio. Los iones Hg (II) reaccionan con la DPCO para formar un compuesto de coordinación de color violeta con un máximo de absorción a 520 nm.

En 1950 Clarke [21] basándose en esta titulación reportó un método colorimétrico y titulométrico para la determinación de iones cloruro en agua. Posteriormente Gerlach y Frazier [22] desarrollaron un método espectrofotométrico para determinar iones cloruro en el sudor y plasma, usando el complejo mercurio- DPCO en el intervalo de pH de 3.1 a 3.3.

Okutani [23] realizó el estudio de la formación del complejo de Hg(II) con DPCO en presencia y ausencia de iones iodo y bromo; él encontró que los complejos formados son diferentes, y que el complejo formado entre Hg(II) y DPCO en presencia de iodo o bromo es más estable con el máximo de absorción a 562 nm Kawamoto y col. [24], utilizaron espectrometría fotoacústica para la determinación de microcantidades de mercurio en el complejo con DPCO.

Por otro lado, la DPCI reacciona con osmio [25] para formar un complejo de color azul-violeta, el cual exhibe un máximo de absorción a 560 nm. Jaya y Ramakrishna [26] estudiaron esta reacción en solución débilmente ácida y establecieron por tres métodos diferentes, la relación del complejo como 1:1 (Os : DPCI).

Stoner [27] determinó el cobre con DPCI en medio acuoso con su posterior extracción en benceno, el complejo formado es de color rojo y su máximo de absorción está en 540 nm. Geering y Hodson [28] obtuvieron las constantes de estabilidad de este complejo, además estudiaron el coeficiente de partición del complejo Cu(II)-DPCO en función de la concentración de DPCO y el pH.

Arya y Malla [29] determinaron el vanadio (V) con DPCI en presencia de piridina. La DPCI reacciona con vanadio (V) produciendo un complejo de color violeta intenso con un máximo de absorción a 530 nm. Más tarde, Jamaluddin y Banoo [30] estudiaron esta reacción en medio ligeramente ácido y acetona concluyendo que la reacción es instantánea formando un

complejo de color rojo-violeta con su máximo de absorción a 531 nm y que la relación estequiométrica del complejo es 1:3 (V : DPCI).

El metal que se ha determinado más ampliamente con la DPCI es el Cr (VI), debido a que es un método muy rápido, sencillo y selectivo, cuando el pH se mantiene entre 1-2 para la determinación del Cr (VI), además de la espectrofotometría se han utilizado otras técnicas como la voltamperometría [31], cromatografía [32,33] y el análisis de inyección en flujo [34-38].

1.2 Cr (VI)

1.2.1. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL Cr(VI)

El cromo fue descubierto en 1798 por Vauquelin, que le dio su nombre derivado del griego "croma", color, por la cantidad de colores vivos que dan sus sales. El cromo es un elemento duro, blanco, brillante, que por su densidad elevada (7.19 g cm^{-3} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) pertenece al grupo de los metales pesados. Por su configuración electrónica $3d^5 4s^1$, pertenece a los metales de transición y se halla dentro de la tabla periódica en el bloque d, en el grupo VIB.

El cromo puede presentarse en los estados de oxidación de II a VI. El estado VI (cromatos y dicromatos) es fuertemente oxidante y muy tóxico. Los dos estados de oxidación más frecuentes en el ambiente, Cr (VI) y Cr (III), son fácilmente interconvertibles, la dirección de esta conversión fundamentalmente depende del pH del medio, de la presencia de condiciones aeróbicas o anaeróbicas y de la temperatura. En un medio alcalino y en condiciones aeróbicas, puede ocurrir la oxidación del Cr (III) a Cr (VI), esta oxidación es más intensa a temperaturas más altas.

El cromo trivalente es un metal esencialmente necesario para la formación del factor de tolerancia de la glucosa y para el metabolismo de la insulina. Los compuestos trivalentes generalmente tienen baja toxicidad y el tracto gastrointestinal absorbe muy pobremente a estos compuestos. En contraste el Cr (VI) puede entrar en el cuerpo a través de la piel, pulmones o tracto intestinal [1]. Se cree que el Cr (VI) en la forma de cromato, complejado con moléculas

tales como proteínas, ácido nucleico y hemoglobina, interfieren con la regulación de la actividad celular. Los efectos en el cuerpo incluyen ulceraciones en la piel, reacciones alérgicas y cáncer pulmonar [1,2].

De un punto de vista económico, las ventajas de las aplicaciones del cromo en un amplio ramo de la industria tales como la producción de acero inoxidable, en electroplatinado, curtido de cuero, pintura e industria química, etc. [1-3], contrasta con sus efectos externos negativos como un contaminante peligroso.

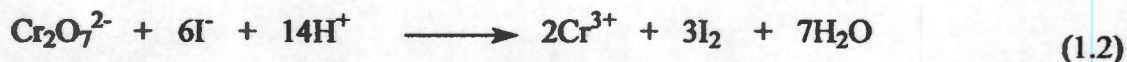
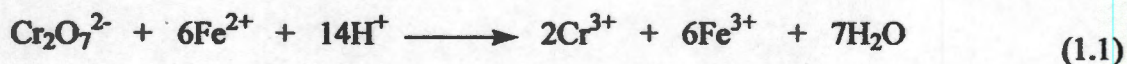
1.2.2.- PROPIEDADES REDOX DEL CROMO.

En la Figura 1.1 se representa el diagrama E-pH para el sistema cromo en presencia de cloruros, para dos diferentes concentraciones de Cr (VI) 1×10^{-5} y 1 M, y $[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ M}$.

El sistema Cr (II) / Cr es bastante reductor, lo que condiciona que el metal se disuelva fácilmente en HCl concentrado y diluido, con desprendimiento de hidrógeno. En ausencia de aire (atmósfera inerte) se obtiene Cr^{2+} , y en presencia de aire, Cr^{3+} , o mezclas de Cr^{2+} y Cr^{3+} .

El Cr (II) es muy reductor en todo el margen de pH, es muy fácilmente oxidado a Cr (III), incluso por el oxígeno disuelto o del ambiente, por lo que apenas tiene existencia en medio acuoso.

El potencial del sistema Cr (VI) / Cr (III) depende del pH del medio. En el diagrama se observa como en medio suficientemente ácido las sales de Cr (VI), dicromatos, son agentes energéticos que oxidan cuantitativamente al Fe^{2+} , Sn^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, entre otros



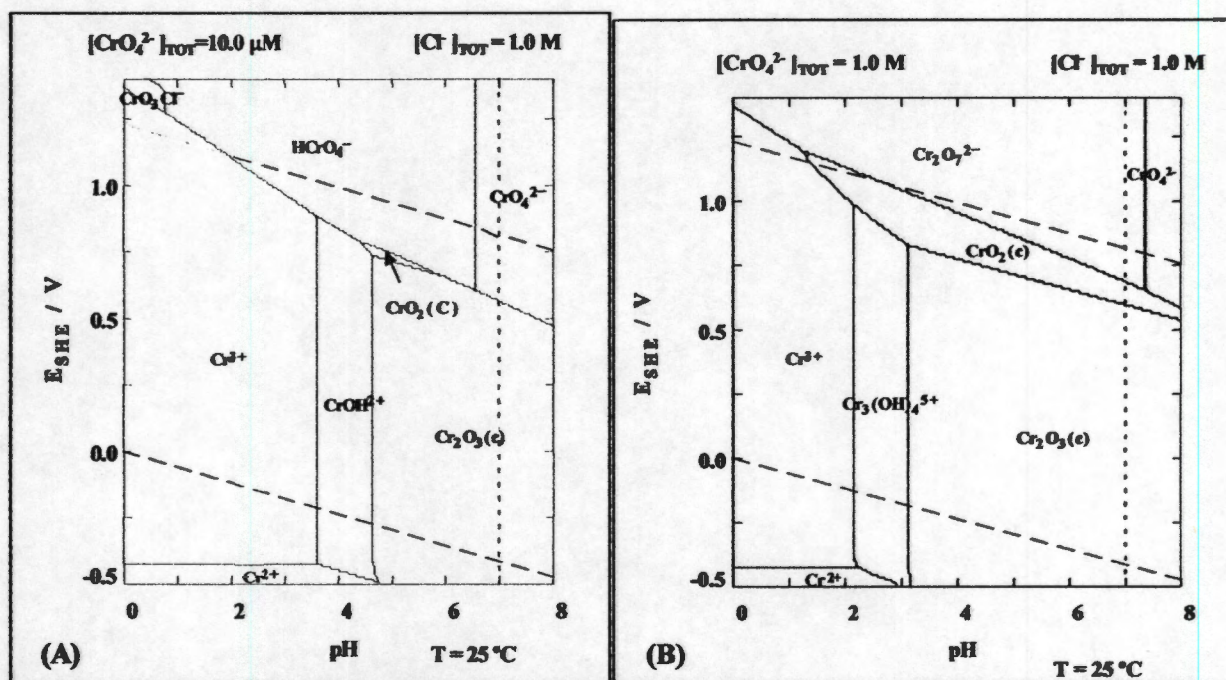


Figura 1.1 Diagrama del potencial en función del pH para el cromo en presencia de cloruros.

A medida que el pH aumenta el Cr (VI) se hace menos oxidante por lo que la utilización de cromatos como oxidantes en medios alcalinos es muy restringida.

Por otra parte, será más fácil oxidar Cr (III) a Cr (VI) en medio alcalino que en medio ácido. Para llevar a cabo esta oxidación en medio ácido se necesitan oxidantes fuertes, cuyo potencial normal supere 1.30 V que suele alcanzar el sistema Cr (VI) / Cr (III) en dicho medio.

Los estados de oxidación Cr (IV) y Cr (V) se forman como intermediarios (no estables) en las reacciones redox en que interviene el sistema Cr (VI) / Cr (III). Del Cr (V) y del Cr (IV) se conocen algunos compuestos sólidos, como el CrO_2 , de importancia industrial por su ferromagnetismo.

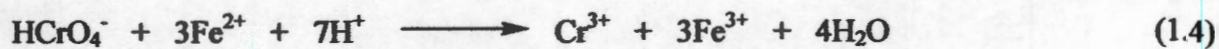
1.2.3 AGENTES REDUCTORES PARA EL Cr(VI)

Las reacciones que reducen Cr (VI) a Cr (III) son ambientalmente favorables puesto que se transforma una especie peligrosa en otro que no es peligrosa y que tiene una baja movilidad en muchos sólidos. Entre los compuestos capaces de reducir el Cr (VI) se encuentran el peróxido de hidrógeno [39-41], materiales orgánicos, Fe (II) y sulfuros [41-45].

Entre estos compuestos el Fe (II) es uno de los reductores predominantes de Cr (VI) usado en el tratamiento de las aguas residuales generadas por las industrias, su capacidad para reducir el Cr (VI) es bien conocida [43-48]. El Fe (II) elimina la posibilidad de la reoxidación a Cr (VI) debido a que promueve la formación de sólidos de Cr (III) de baja solubilidad.

1.2.54 MECANISMO DE REDUCCIÓN DEL Cr (VI).

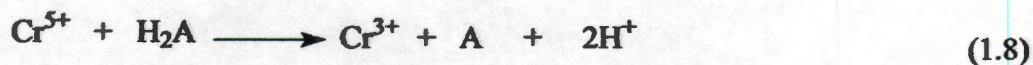
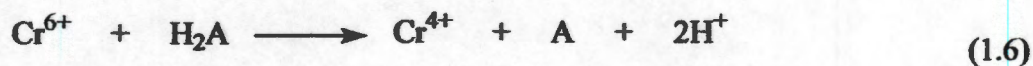
El ácido crómico se ha usado amplia y exitosamente como un agente oxidante, para propósitos analíticos y de preparación. El procedimiento delineado por las ecuaciones estequiométricas 1.4 y 1.5 se encuentran entre los métodos clásicos del análisis cuantitativo.



Como un reactivo de preparación [49] el ácido crómico es habitualmente usado en soluciones de ácido sulfúrico acuoso o ácido acético, para oxidar alcoholes primarios o aldehídos o ácidos y para oxidar alcoholes secundarios a cetonas. El ácido crómico en ácido acético oxida al tolueno a ácido benzoico, y al etilbenceno a acetofenona, entre otros. Pero el cromato también puede ser usado en muchas otras reacciones; evidentemente la oxidación por cromatos es una de las más versátiles de las reacciones químicas.

La oxidación de compuestos orgánicos usualmente ocurre en una serie de pasos, pero el producto final casi siempre difiere de los reactivos por un número regular de electrones. La transferencia de electrones permite la formación de intermediarios en los cuales los átomos de cromo se encuentran en un estado de oxidación inusual e inestable para el cromo. Una transferencia de un-electrón convierte al átomo de cromo hexavalente en pentavalente de manera temporal, una transferencia de dos-electrones lo vuelve temporalmente tetravalente. Este hecho puede ser explicado sobre la base de las siguientes suposiciones:

- (1) Por los potenciales de reducción en medio ácido que presenta el cromo (esquema 1.1) [50-55]. El potencial estándar oxidante en medio ácido del par ($\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{3+}$) es +1.72 V, menor al potencial estándar del par ($\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$) el cual es +2.10 V. El potencial estándar oxidante del par ($\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$) es +1.38 V.
- (2) Estos agentes reductores, los cuales pierden preferentemente un electrón, reducen al ácido crómico a una molécula o ión conteniendo cromo pentavalente; los pasos subsiguientes de la reacción dependen de las otras propiedades del agente reductor.
- (3) Los agentes reductores los cuales preferentemente pierden dos electrones reducen al ácido crómico en los siguientes pasos:

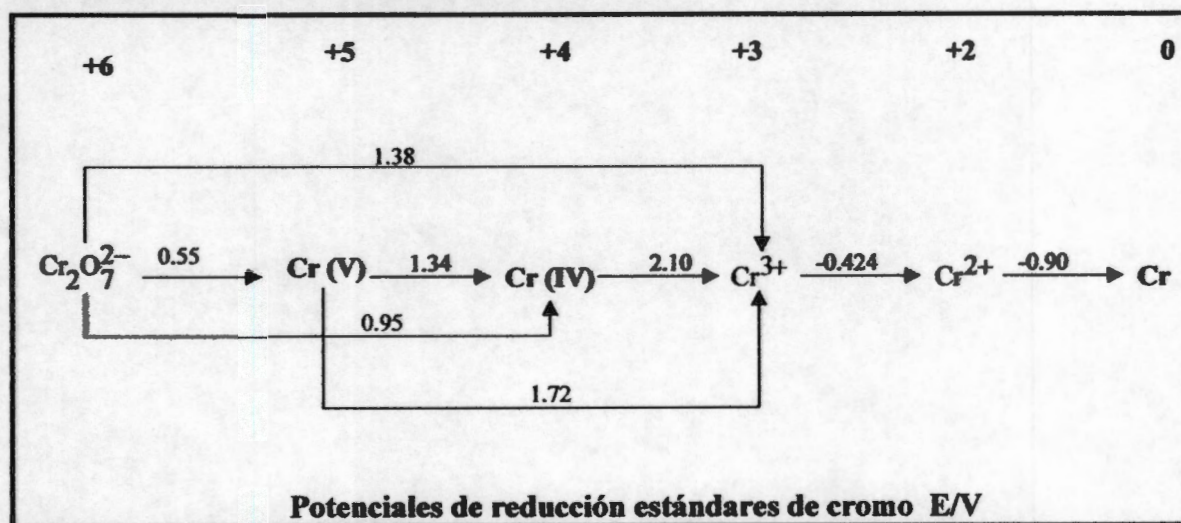


Aquí H_2A y A son las formas oxidadas y reducida del agente reductor; el primero se convierte en el segundo por un cambio de dos electrones. La ecuación 1.7 sólo es significativa estequiométricamente; y probablemente sea la suma de dos o más pasos.

(4) Cuando el ácido crómico actúa sobre una mezcla de dos o más agentes, A y B, de los cuales A preferentemente pierde un electrón, mientras que B preferentemente pierde dos electrones, la reacción es una combinación de los dos esquemas descritos anteriormente.

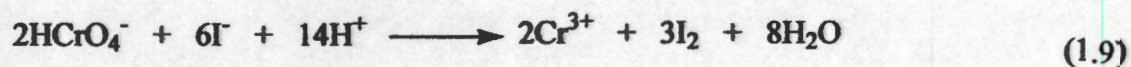
El mecanismo de reacción (parcial) basado en estos principios (1 a 4) requiere de dos explicaciones especiales. Primero es necesario mostrar que algunos materiales son oxidados en un paso de dos electrones; y segundo, discutir el fenómeno de la oxidación inducida.

Esquema 1.1.- Potenciales estándares del cromo [50-55].

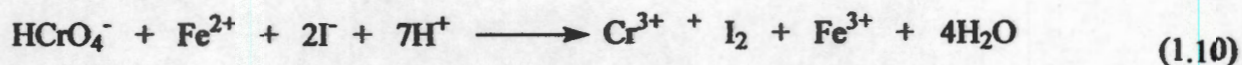


1.2.5.1 OXIDACIONES INDUCIDAS

La mejor evidencia para la existencia de compuestos de cromo pentavalente y tetravalente (como intermediarios inestables) es el fenómeno conocido como oxidación inducida. Un ejemplo de este fenómeno fue descubierto por Schönbein [56] en 1858, en la oxidación de yoduro a yodo por dicromato, una oxidación que puede ser inducida por iones ferroso. En medio ácido diluido (0.001 N) y a concentraciones bajas de cromo, la reacción entre cromato y iones yoduro (ecuación 1.9) es muy lenta [56]



Cuando una solución que contiene ácido mineral diluido, el ácido crómico, y yoduro es tratada con una solución de una sal ferrosa, el yoduro es rápidamente liberado, usualmente la estequiometría se representa por una ecuación tal como la ecuación 1.10 .



Parece que, en la presencia de una sal ferrosa, los iones yoduro son rápidamente oxidados bajo condiciones experimentales donde, en la ausencia de las sales ferrosas, este ión es relativamente inerte. Aquí los iones ferrosos se dice que “inducen” la oxidación de los iones yoduro.

Otro ejemplo importante de oxidación inducida (también estudiada por Schönbein [56]) es la de índigo por dicromato [57]; en esta reacción el agente inductor es el ácido oxálico. Esta oxidación fue utilizada por la industria para producir diseños blancos de fibras azules. La ropa, teñida con índigo, se estampa con una sal de dicromato. Las telas así estampadas fueron tratadas con ácido oxálico, el índigo fue blanqueado sólo donde estuvo en contacto con el dicromato. Schönbein demostró que no se puede reemplazar el ácido oxálico con ácido sulfúrico; siendo la reacción un genuino caso de oxidación inducida.

El término de “oxidación inducida” fue introducido por Kessler [58], quien en 1863 publicó un artículo donde tabuló las reacciones conocidas de este tipo.

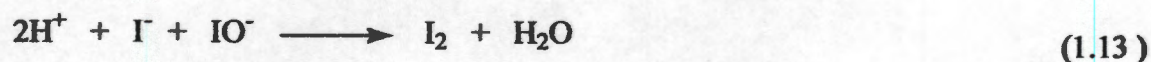
En algunas oxidaciones inducidas el “factor de inducción” se define como la relación del número de equivalentes del agente reductor oxidado al número de equivalentes del inductor oxidado.

En todas las oxidaciones inducidas del ácido crómico donde el factor de inducción se ha determinado, se encontró que está entre 2 a 0.5. Esto quiere decir, que de los tres equivalentes

de oxidación suministrados por cada mol de HCrO_4^- , uno por cada dos son usados para la oxidación inducida; esto claramente sugiere una estequiometría de Cr^{4+} o Cr^{5+} como el estado de valencia del átomo de cromo en el compuesto el cual participa como un intermediario en la reacción.

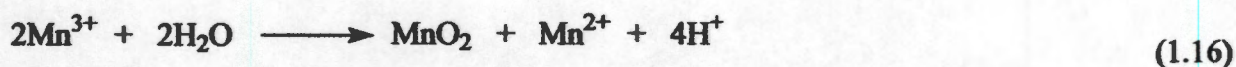
Esta consideración estequiométrica que indica una valencia de 4 ó 5 del intermediario inestable puede ser entendida con mayor claridad considerando la oxidación del ácido crómico de iones yoduro la cual es inducida por iones ferrosos, y la oxidación de ácido crómico de iones manganeso la cual es inducida por arsenito.

La oxidación de yoduro por ácido crómico puede ser inducida por iones ferrosos bajo condiciones donde el yoduro no puede ser oxidado sólo por ácido crómico o iones ferrosos, por lo tanto en tal mezcla de reacción se debe formar un agente oxidante más poderoso o más rápido (o ambos) que el dicromato. Ya que la relación del número de equivalentes de yoduro oxidado al número de equivalentes del inductor oxidado (iones ferrosos) es 2:1, este oxidante intermediario más poderoso el cual reacciona con los iones yoduro probablemente contiene cromo pentavalente. El siguiente esquema de reacción (donde se asume que el hipoyodito es un intermediario) es uno de varios el cual es estequiométricamente correcto, para dicha reacción.



La oxidación de sales manganosas por ácido crómico es inducida por arsenito bajo condiciones donde las sales manganosas no son oxidadas por ácido crómico solo. Al igual que la oxidación de los iones yoduro, en la mezcla de reacción se forma un agente oxidante más poderoso que el dicromato. Como la relación de número de equivalentes de sales manganosas oxidadas al número de equivalentes del inductor oxidado (arsenito) es 1:2, el intermediario

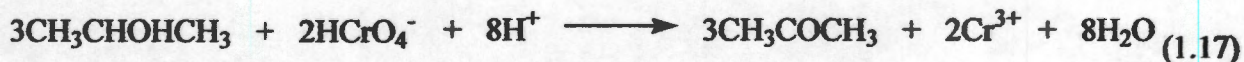
oxidante más poderoso el cual reacciona con la sal manganesa probablemente contiene cromo tetravalente. El esquema dado en las ecuaciones 1.14-1.16 probablemente sea uno de varios para las reacciones en cuestión.



Resumiendo estos argumentos, un factor de inducción de 2 indica que el agente oxidante activo es cromo pentavalente, mientras que un factor de inducción de 0.5 indica que este agente es cromo tetravalente. Puesto que ambos factores han sido observados, el cromo probablemente existe en ambos estados de valencias como intermediarios.

1.2.4.2 LA OXIDACIÓN DEL ALCOHOL ISOPROPÍLICO.

La oxidación del alcohol isopropílico con ácido crómico [59] se ha estudiado con cuidado y en detalle. La reacción procede lentamente a terminación como se muestra en la ecuación 1.17. El producto principal obtenido es acetona.



Como una aproximación burda, la velocidad de esta oxidación es proporcional a la primer potencia de la concentración del alcohol y del ácido crómico total; esto es proporcional a la segunda potencia de la concentración de los iones hidrógeno. Más precisamente, la velocidad de oxidación depende en una forma compleja de la concentración total de cromo. Pero cuando la concentración inicial de ácido crómico se varía cuidadosamente en un intervalo de ochenta veces, un patrón definido se vuelve más claro. En las soluciones muy diluidas (0.0005-0.005M)

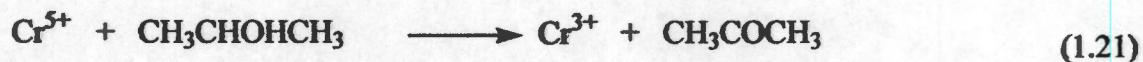
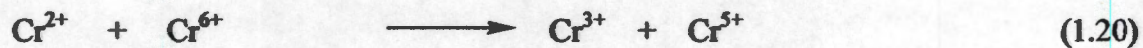
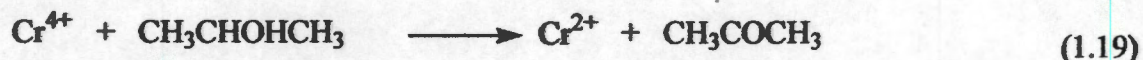
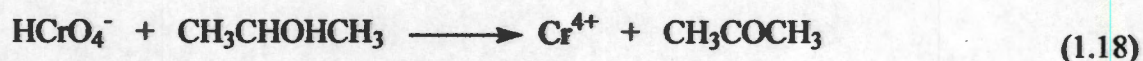
la velocidad es proporcional a la concentración total de ácido crómico; en soluciones más concentradas, la velocidad es menor que la esperada de los resultados obtenidos con soluciones diluidas. Además, experimentos individuales con soluciones concentradas ya no conducen a buenas constantes de velocidad. Pero cuando los mismos datos son recomputarizados suponiendo que la única especie oxidante activa es el ión cromato ácido, HCrO_4^- , todos los datos conducen satisfactoriamente a la misma constante de velocidad.

Por lo tanto, el paso determinante de la velocidad involucra un ión cromato ácido, una molécula de alcohol, y dos iones de hidrógeno. Puesto que el átomo de cromo debe cambiar de valencia por tres unidades, y la molécula de alcohol debe cambiar solo dos, algún ión o molécula conteniendo cromo en un estado de valencia intermedio (Cr^{4+} o Cr^{5+}) debe tomar parte en la reacción.

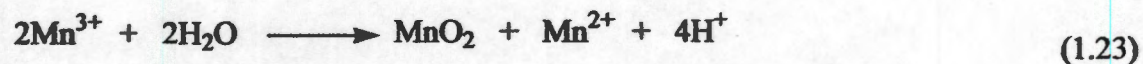
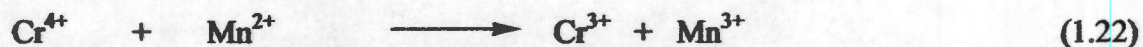
Otro hecho el cual soporta esta conclusión es que el alcohol isopropílico, como el ácido arsenoso, induce la oxidación del ácido crómico con el ión manganoso que pasa a dióxido de manganeso. Un estudio cuantitativo [60] de esta oxidación inducida ha demostrado que un equivalente de dióxido de manganeso se produce por cada dos equivalentes de alcohol isopropílico oxidado. Se dice que, el factor de inducción es 0.5.

Este resultado indica que la sustancia, la cual oxida al ión manganoso probablemente sea cromo tetravalente y no pentavalente, pero no indica que si el cromo tetravalente es producido directamente del cromo hexavalente o indirectamente de cromo pentavalente. La cinética de reacción, sin embargo, establece este punto. La velocidad a la cual el ácido crómico es consumido en la oxidación del alcohol isopropílico disminuye con el ión manganoso a un punto en el cual depende de la concentración del ión manganoso presente. Cuando la concentración de ión manganoso es más grande de 0.001 M, la velocidad se acerca asintóticamente a un valor aproximadamente a la mitad del encontrado en ausencia de este ión.

Un mecanismo satisfactorio para la oxidación del alcohol isopropílico con ácido crómico debe justificar cuantitativamente la disminución de la velocidad de reacción producida por los iones manganosos. Un mecanismo el cual cumple esta condición es:



y



En muchas de estas reacciones, el ión hidrógeno es omitido por conveniencia; este mecanismo de reacción es uno de los cuatro posibles. El esquema considera todos los hechos conocidos. Primero, involucra la oxidación de los iones manganosos y cromo tetravalente, considerando el factor de inducción de 0.5. Segundo, considera el hecho que los iones manganosos disminuye a la mitad la velocidad total a la cual se consume el cromo hexavalente.

El cromo hexavalente se consume no sólo en la reacción 1.15 sino también en la reacción 1.17. Si el cromo tetravalente se reduce por el ión manganeso (reacción 1.12) en lugar de tener una oportunidad para experimentar la reacción 1.16 y 1.17, la velocidad de consumo de Cr^{6+} se reduce a la mitad.

1.2.4.3 LA OXIDACIÓN DEL IÓN FERROSO.

La cinética de la oxidación del ión ferroso fue desarrollada en 1903, por Clara Benson [61]. Benson determinó la velocidad de la reacción, variando la concentración inicial de cada uno de los reactivos (ión ferroso, ión férrico, ácido crómico, y ión hidrógeno)

independientemente. Su trabajo sugiere fuertemente la siguiente ecuación de velocidad de reacción:

$$\frac{-d[Cr^{6+}]}{dt} = k \frac{[Cr^{6+}]^{1.7} [Fe^{2+}]^2 [H^+]^2}{[Fe^{3+}]} \quad (1.24)$$

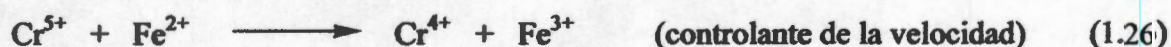
La velocidad es directamente proporcional al cuadrado de la concentración del ión ferroso e inversamente a la primera potencia de la concentración del ión férrico. La dependencia inversa de la velocidad de reacción en la concentración del ión férrico es además soportada por Cortner [62]. Cortner encontró que el fluor (el cual forma un complejo con el ión férrico pero no con el ión ferroso [63]) acelera grandemente la oxidación, probablemente por la disminución de la concentración del ión férrico. Pero todos estos trabajos no establecieron completamente la dependencia cuantitativa de la velocidad con el inverso de la primera potencia de la concentración del ión férrico.

Wagner [64] interpretó la disminución de la velocidad de reacción observada con el incremento de la concentración de los iones férricos de la siguiente forma:

El primer paso es una reacción reversible en la cual se produce el ión férrico.



Subsecuentemente reacciona el cromo pentavalente, en un paso controlante de la velocidad, con el ión ferroso. Ambas reacciones conducen a la dependencia observada de la velocidad de reacción sobre la concentración de iones férrico y ferroso. Wagner sugirió el esquema alternativo para el segundo paso (controlante de la velocidad).



En 1903 Benson [61] realizó el estudio cuantitativo de la oxidación inducida del ión ferroso-yoduro por ácido crómico. El factor de inducción fue 2, es decir, dos iones yoduro son oxidados por cada ión ferroso. Este hecho sugiere fuertemente que los iones yoduro son oxidados por algún compuesto de cromo pentavalente.

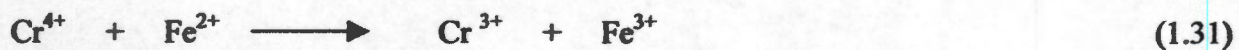
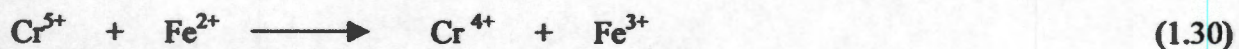
A concentraciones altas de yoduro, la ecuación para la velocidad de formación del yodo es:

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k[H^+]^2 [CrO_3]^{1.5} \frac{[I^-][Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad (1.28)$$

Esta ecuación indica que el yoduro compite exitosamente con el ión ferroso por el cromo pentavalente. Además, a concentraciones altas de yoduro, el ácido crómico desaparece varias veces más rápido que en ausencia de yoduro. Este hecho soporta la hipótesis que el yoduro reacciona con el cromo pentavalente.

Eary y Rai [46,47] han investigado la estequiometría de la reducción de Cr (VI) por Fe (II) en el intervalo de pH de 2 a 13 y Schroeder y Lee [65], en el intervalo de pH de 7 a 9. Extensos estudios cinéticos se llevaron a cabo bajo condiciones fuertemente ácidas $pH < 2$ [66,67]. Fendorf y Li [68] publicaron una expresión de velocidad dependiente del pH, de primer orden para Cr (VI) y orden fraccionario para Fe (III) a valores de pH entre 6 y 8.

La reducción del Cr (VI) con Fe (II) puede ser formulada en términos de pasos sucesivos de la transferencia de un electrón (ecuaciones 1.29-1.31) [69].



Este esquema de reacción no considera la especiación de los reactivos y el balance de protones, pero es útil para discutir el paso que determina la velocidad. Puesto que con la conversión de Cr (V) a Cr (IV) el ligando expande su coordinación de tetraédrica en Cr (V) a octaédrica en Cr (IV), muchos autores atribuyen a este paso como el determinante de la velocidad en el proceso.

1.2.5 REACCIÓN DEL Cr (VI) CON DPCI

La reacción entre la DPCI y el Cr (VI) produce una especie de color rojo violeta con un máximo de absorción a 540 nm; pero poco se sabe acerca de la naturaleza de esta sustancia, por ejemplo, Cazeneuve [14] fue el primero en proponer que en la reacción de la DPCI y Cr (VI) se forma un compuesto organometálico de color magenta; sin embargo Babko y Paulii [15] concluyeron que el material coloreado es únicamente un producto de oxidación orgánica de la DPCI y que no es necesario que esté presente el ión cromo.

Más tarde Bose [16] al realizar una serie de estudios postuló que, entre la DPCI y el Cr (VI) se lleva a cabo una reacción de óxido-reducción dando como resultado la formación de un complejo neutro de DPCO y Cr (III) con un máximo de absorción a 540 nm; no obstante, Pflaum y Howichl [17] al estudiar esta reacción encontraron que la relación estequiométrica es de 3:2 (DPCI:Cr(VI)), y que el compuesto coloreado es un complejo de DPCO y Cr (III) con un máximo de absorción a 540 nm en el intervalo de pH de 1-1.4 y que existe como una especie catiónica en solución acuosa. Además observaron que en solución neutra o básica el complejo no se forma.

En 1977 Willems et al [18] también proponen que la composición del complejo colorido es DPCO-Cr (III) y que en la solución ocurre una reacción de óxido-reducción acompañada de la formación de un complejo de color rojo-violeta. Estas contradicciones son debidas a que no se conoce el comportamiento químico de la DPCI, y no se sabe con certeza si la coloración es producida por la oxidación o degradación de la DPCI.

CAPITULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

La solución estándar de Difenilcarbocida (5×10^{-3} M) fue preparada a partir de DPCI (Merck) en agua desionizada y libre de O_2 . Las soluciones de trabajo se prepararon por dilución de la solución estándar.

Solución stock de cromo (VI). El cromo utilizado se preparó a partir de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) a concentración 1N. Las soluciones de trabajo se obtuvieron por dilución de la solución stock con la solución de HCl 1M. El dicromato de potasio fue previamente estandarizado potenciométricamente con sulfato ferroso amoniacal.

Solución stock de cromo (III). El Cr (III) se obtuvo del $CrCl_3$ a concentración 1.0 N.

Ácido clorhídrico (HCl) concentrado (37%, Merck)

Hidróxido de sodio (1M, Merck).

Las mediciones de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro UV/vis Lambda 20 Perkin-Elmer (± 0.001 unidades de absorbancia), utilizando una celda de cuarzo para flujo continuo, de un centímetro de longitud de paso óptico, y agua desionizada en la celda de referencia. La temperatura se controló con un baño termostataado a $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ (Polystat, Cole & Parmer). El pH se determinó mediante un potenciómetro Tacussel LPH430T, utilizando un electrodo de vidrio (Tacussel, XG-210, construido para medir el pH en el intervalo de 0 a 14) como electrodo indicador y un electrodo de calomel saturado (ECS-Tacussel XR160) como referencia.

El potencial se obtuvo con un electrodo de platino como electrodo de trabajo y el electrodo de calomel saturado como referencia.

2.2 PROCEDIMIENTO.

2.2.1 ESTUDIO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO DE LA DIFENILCARBACIDA (DPCI).

Para determinar las condiciones de trabajo se realizó un estudio cualitativo de la DPCI a concentración de 1×10^{-4} M a diferentes valores de pH. Con este análisis se determinó que en el intervalo de pH de 0-9 la solución de la DPCI es transparente y a partir de pH 10 presenta una coloración rojiza la cual aumenta de intensidad conforme pasa el tiempo; razón por lo que se realizó un estudio cuantitativo de la DPCI; el cual se dividió en tres partes:

2.2.1.1 Estudio Cinético

Este análisis se realizó a concentración de 1×10^{-4} M de la DPCI y pH en el intervalo de 0 a 12 durante 3 horas de reacción. Se obtuvieron los espectros de absorción a intervalos de tiempo de 5 minutos durante la primera hora de reacción, posteriormente cada diez minutos. Una vez obtenidos los espectros se corrigieron con el blanco respectivo. El pH se registró al inicio y al final de la reacción. Los datos de absorción utilizados en los cálculos cinéticos se obtuvieron a una longitud de onda de 490 nm.

2.2.1.2 Estudio Termodinámico

Los espectros de absorción se obtuvieron a las 3 horas de reacción en el intervalo de pH de 0 a 12 y concentración de 1×10^{-4} M de DPCI. Los experimentos se realizaron inmediatamente después de preparadas las soluciones en atmósfera de N_2 para evitar la oxidación de la DPCI debido al O_2 del medio ambiente.

2.2.1.3 Estudio Voltamperométrico

La voltamperometría cíclica se inició en la dirección catódica a partir de un potencial de corriente nula, a una velocidad de 100 mV s^{-1} , con un potenciostato BAS 100-B (BAS-100 electrochemical analyzer). Se utilizó una celda de vidrio con tres electrodos bajo atmósfera de nitrógeno. El electrodo de trabajo fue un electrodo de pasta de carbono (EPC); una barra de grafito como auxiliar y un electrodo de calomel saturado (SCE) como referencia.

Los electrodos de pasta de carbono fueron construidos mezclando polvo de grafito con el aglomerante (nujol) hasta obtener una pasta. Ésta se introduce en un tubo de polietileno de 10 cm de longitud por 3 mm de diámetro interno, utilizando un pistón para la compactación de la pasta. El contacto eléctrico se hace con un alambre de cobre.[70].

2.2.2 ESPECIACIÓN DEL CROMO (VI).

La especiación del Cr (VI) se realizó teórica y experimentalmente.

En la parte teórica se realizó una serie de diagramas de distribución de especies del cromo, el pH se vario en el intervalo de 0 a 2.5. Para cada uno de los valores de pH la concentración del cromo se vario de $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ a $6 \times 10^{-4} \text{ M}$.

En la parte experimental se obtuvieron los espectros de absorción del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a los mismos valores de pH y concentración que los trabajados teóricamente.

2.2.3 ESTUDIO DE LA REACCIÓN DEL Cr (VI), Cr (III) Y CR(II) CON DIFENILCARBACIDA, DIFENILCARBAZONA Y DIFENILCARBADIAZONA.

Este estudio se realizó a través de valoraciones de las diferentes especies involucradas, en ausencia de oxígeno.

Todos los procesos se realizaron de la siguiente forma: Se colocan 50 ml de la solución estándar de Cr (VI), Cr (III) o Cr (II), o de DPCI, o DPCO, o DPCDO según el caso, de concentración determinada en un medio de ácido clorhídrico, en dicha solución se introducen los electrodos de calomel, de vidrio y platino, se le agrega solución de DPCI o de cromo (VI) a determinada concentración para realizar la titulación. Al adicionar el titulante, la solución de cromo empieza a reaccionar y tanto el potencial como los espectros de absorbancia se tomaron a intervalos de tiempo regulares (hasta que el potencial alcanza un valor prácticamente constante).

2.2.4 ESTUDIO DE LA REACCIÓN DEL Cr (VI) CON DPCI.

Este estudio se llevó a cabo mediante titulaciones potenciométricas y espectrofotométricas; para ello se realizaron varias series de experimentos para estudiar la influencia de la concentración del Cr (VI) en el intervalo de 4×10^{-5} a 3.2×10^{-4} M, en presencia de oxígeno y de 8×10^{-5} a 2×10^{-4} M en ausencia de oxígeno; la concentración de la DPCI la cual se varió en el intervalo de 2×10^{-3} a 5×10^{-3} M, del pH de 0 a 2.0, de la temperatura desde 25 hasta 60 °C en presencia y ausencia de oxígeno en el medio de reacción.

2.2.4.1- Efecto de la concentración del Cr (VI) y DPCI.

Se realizaron tres series de experimentos para determinar el efecto de la concentración del Cr (VI) y DPCI en la reacción.

Serie A. Se varió la concentración del $K_2Cr_2O_7$ y se mantuvo constante la concentración de la DPCI (5×10^{-3} M) a pH = 0, T = 25 °C, con y sin oxígeno en el medio. Las concentraciones del cromo utilizadas se enlistan en la Tabla 6.1 en ausencia de oxígeno y en la Tabla 6.2 en presencia de oxígeno.

Serie B. Se varió la concentración de la DPCI (2×10^{-3} , 5×10^{-3} M) y se mantuvo constante la concentración del $K_2Cr_2O_7$ (1.2×10^{-4} M) a pH = 0, T = 25 °C, en medio ambiente.

2.2.4.2 Efecto del pH en la reacción de Cr (VI) con DPCI

Se Varió el pH en el intervalo de 0 a 2, se mantuvo constante la concentración del Cr (VI) (1×10^{-4} M) y de la DPCI 5×10^{-3} M, a T = 25 °C en ausencia de oxígeno.

2.2.4.3. Efecto de la temperatura en la reacción

En esta serie de experimentos se varió la temperatura de 25 a 60 °C mediante un baño termostático y se mantuvo constante la concentración del Cr (VI) (1×10^{-4} M) y de la DPCI (5×10^{-3} M), a pH = 0 en presencia de oxígeno.

Todos los procesos se realizaron de la siguiente forma: Se colocan 50 ml de la solución estándar de cromo de concentración determinada en un medio de ácido clorhídrico, en dicha solución se introducen los electrodos de calomel, de vidrio y platino, se le agrega solución de DPCI a determinada concentración para realizar la titulación. Como al adicionar el titulante la solución de dicromato de potasio empieza a reaccionar el potencial y los espectros de absorbancia se tomaron a intervalos de tiempo regulares hasta que el potencial alcanza un valor prácticamente constante.

Para las diferentes titulaciones, los espectros de absorción se corrigieron sustrayendo la absorbancia de la solución del blanco (solución de HCl) y posteriormente haciendo la corrección por la dilución producida al agregar el titulante mediante la siguiente ecuación:

$$A_{cor} = [(V+v)/V] * A_{obs}$$

donde:

$V \equiv$ es el volumen inicial

$v \equiv$ es el volumen de titulante agregado en cualquier momento de la titulación

$A_{cor} \equiv$ es la absorbancia corregida

$A_{obs} \equiv$ es la absorbancia observada.

2.2.5. ESTUDIO DEL INTERMEDIARIO EN LA REACCIÓN DE Cr (VI) CON DPCI.

De la solución stock de dicromato de potasio (1 N) se prepararon las soluciones de Cr (VI) a concentración de 1.2×10^{-4} M a pH = 0 y T = 25 °C. La solución de DPCI se preparó a una concentración de 5×10^{-3} M.

Este estudio se realizó de la siguiente manera, a 50 ml de la solución de Cr (VI) (1.2×10^{-4} M) se le adicionó diferentes cantidades de DPCI, inmediatamente se tomaron los espectros a intervalos regulares de tiempo.

CAPÍTULO 3

ESTUDIO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO DE LA DIFENILCARBACIDA Y SUS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN.

En este capítulo, se analizarán los resultados espectrofotométricos y voltamperométricos en función del pH, para la difenilcarbocida (DPCI). El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento químico y electroquímico de la DPCI en soluciones ácidas y básicas, así como determinar su constante de acidez.

De igual manera se muestra el estudio correspondiente a la especiación química de la difenilcarbazona (DPCO), con el fin de determinar su comportamiento tanto químico como electroquímico, en soluciones ácidas y básicas.

3.1.-Estudio cinético y termodinámico de la difenilcarbocida (DPCI)

3.1.1 Estudio Cinético

Para analizar la estabilidad de la DPCI en los diferentes valores de pH en estudio, se obtuvieron los espectros de absorción para la solución de DPCI en el intervalo de pH de 0 a 9 a diferentes tiempos.

En la Figura 3.1 se muestran los espectros de absorción de la DPCI a concentración de 1×10^{-4} M y pH de 0.103 a diferentes tiempos, el comportamiento de la DPCI exhibe las mismas características que los espectros reportados previamente en la literatura [71], estos espectros muestran dos bandas de absorción cuyos máximos se encuentran a 232 y 280 nm; éste último corresponde a la banda de absorción característica de la DPCI, cabe mencionar que en el intervalo de 400 a 600 nm después de una hora de reacción, no se observó la aparición de alguna otra banda de absorción.

La absorbancia de la banda que se presenta a 280 nm fue monitoreada durante una hora, y se observa un incremento de absorbancia $\Delta A = .0033$ (ΔA es la diferencia de la absorbancia del tiempo final menos la absorbancia del tiempo inicial), que corresponde a un 3.2 % lo que es un incremento despreciable, por lo que se puede decir que las curvas de absorción no cambian con el tiempo; lo que implica que la DPCI es estable en el intervalo de pH de 0-9.

A valores de pH mayores a 9, el comportamiento de la DPCI varía con el tiempo, como ejemplo, en la Figura 3.2 se muestran los espectros de absorción de la solución de DPCI a pH 11.50, tomados cada 5 minutos durante la primera hora, después de este tiempo se tomaron cada 10 minutos.

Los espectros de absorción muestran tres bandas; las dos primeras bandas son muy angostas, las cuales están situadas en 232 y 280 nm. La tercera corresponde a una banda ancha, localizada entre 400 y 600 nm, con un máximo de adsorción a 490 nm aproximadamente; en particular, la absorbancia de esta última banda de absorción aumenta con el tiempo, entre 0 y 60 minutos se incrementa un 77%, obteniéndose un $\Delta A = 0.3701$, después de 60 minutos el $\Delta A = 0.1716$ el cual corresponde a un 16.5 %, lo que implica que el incremento de la absorbancia después de una hora es más lento.

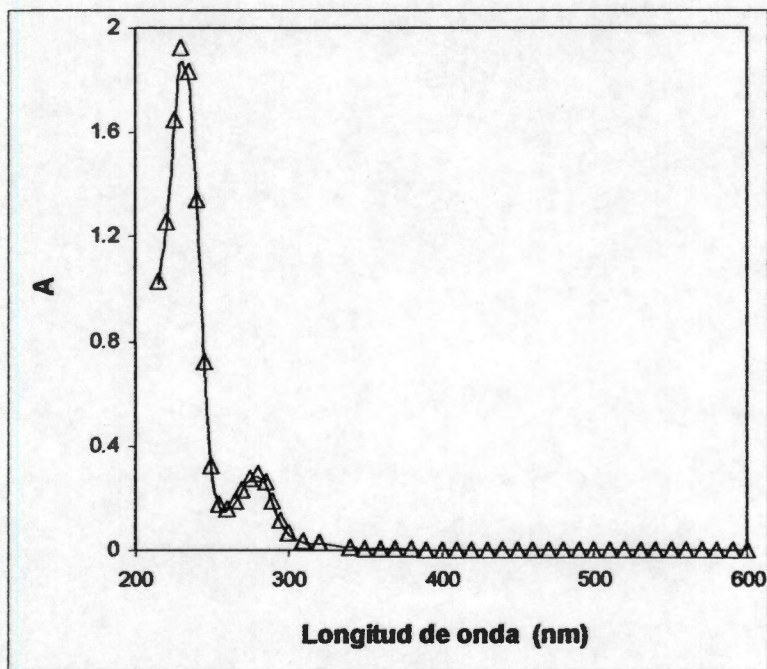


Figura 3.1. Espectros de la DPCI a concentración de 1×10^{-4} M y pH = 0.103, en ausencia de oxígeno. Los espectros se tomaron a intervalos de tiempo de 10 minutos. Donde la línea corresponde al espectro tomado a los 10 minutos y Δ a los 60 minutos.

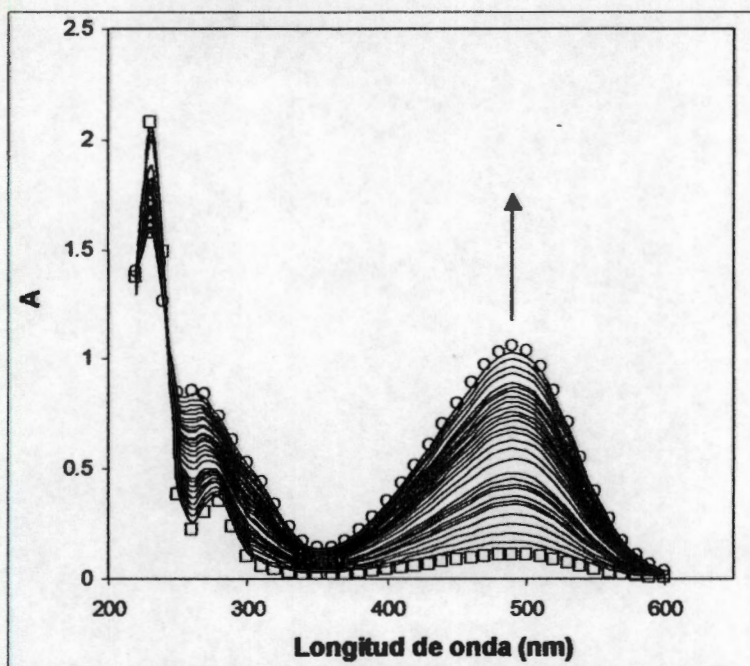


Figura 3.2. Espectros de la DPCI a concentración de 1×10^{-4} M y pH = 11.50. Los espectros se tomaron cada 5 minutos los primeros 60 minutos, después de los 60 minutos se tomaron cada 10 minutos. □ espectro tomado a los 5 min. O espectro tomado a los 270 min.

El incremento de absorbancia observado en los espectros de absorción a diferentes valores de pH básicos, sugiere una reacción química asociada a la DPCI, con una velocidad lenta. Para caracterizar el tipo de reacción que se lleva a cabo, se procede a realizar el estudio cinético en el intervalo de pH de 10 a 12 y el cálculo asociado al orden de la reacción, así como la constante de velocidad de reacción.

En la Figura 3.3 se muestran las curvas de la cinética de la DPCI 1×10^{-4} M obtenidas a diferentes valores de pH (10.06, 10.50, 11.00, 11.60 y 12.00), manteniendo la temperatura constante a 25 °C, como se puede apreciar el valor de la absorbancia ($\lambda = 490$ nm) en los primeros 2000 segundos para cada valor de pH, incrementa su valor de manera progresiva en función del tiempo, después de este tiempo su incremento es más lento y aproximadamente a las tres horas de reacción la absorbancia permanece prácticamente constante, lo que indica que se ha llegado a un equilibrio.

El incremento de la absorbancia sigue una tendencia lineal, este comportamiento sugiere una cinética de primer orden, a partir de estas gráficas, se determinó la velocidad de reacción para cada proceso, por medio del método de la velocidad inicial [72-74], el cual consiste en medir la velocidad en la etapa inicial de la reacción obteniendo la pendiente de cada curva de la cinética de la reacción, por medio de un ajuste a una línea recta. Los resultados se muestran en la Tabla 3.1.

Para determinar el orden y la constante de velocidad aparentes de la reacción, se utilizó el método integral, debido a que el uso de la expresión integrada para ensayar el orden de una reacción es comúnmente el mejor procedimiento y da el valor más exacto para la constante de velocidad [72-74]. Este método consiste en medir la concentración del reactivo a varios intervalos de tiempo de una reacción y sustituir los datos en las ecuaciones reportadas en la literatura [72-74]. Cabe mencionar que el avance de la reacción se siguió midiendo la absorbancia de la DPCI a 490 nm, la cual es una propiedad física directamente relacionada con la concentración [72,73].

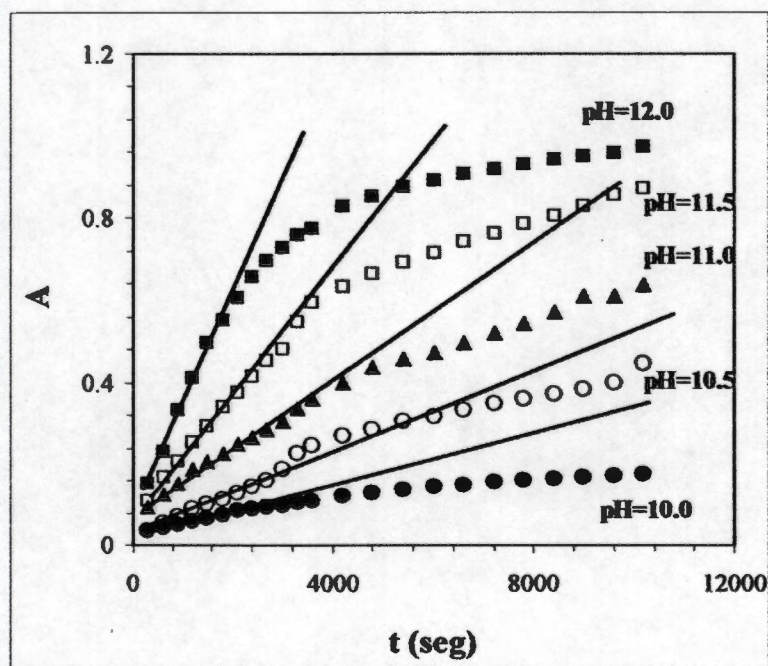


Figura 3.3. Gráficos para la cinética de la hidroxilación de la DPCI como una función del tiempo a varios valores de pH. La concentración DPCI de 1×10^{-4} M, $T = 25$ °C y $\lambda = 490$ nm.

Como la ley de Beer esta en función de la absorbancia y la concentración, se puede establecer lo siguiente:

Al tiempo $t = 0$ la absorbancia (A) es igual a A_0 , ($A_0 = 0$ a 490 nm para las soluciones de DPCI), al tiempo t es A_t y cuando $t \rightarrow \infty$ (tiempo suficientemente largo para que la reacción se haya completado) es igual a A_∞ .

Debido a que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración, las ecuaciones para una reacción de orden cero, primero y segundo pueden ser expresadas como:

$$t = \frac{1}{k} [(A_\infty - A_0) - (A_\infty - A_t)] \quad (\text{orden cero}) \quad (3.1)$$

$$\ln \left\{ \frac{(A_\infty - A_t)}{(A_\infty - A_0)} \right\} = -kt \quad (\text{primer orden}) \quad (3.2)$$

$$t = \frac{1}{k} \left[\left(\frac{1}{A_\infty - A_t} \right) - \left(\frac{1}{A_\infty - A_0} \right) \right] \quad (\text{segundo orden}) \quad (3.3)$$

De esta forma se puede graficar $A_\infty - A_t$ para orden cero en función de t , lo cual se ajusta a una línea recta con pendiente de $-k$ y ordenada al origen igual a $A_\infty - A_0$. Por otro lado, para n igual a 1 el gráfico de $\ln \left\{ \frac{(A_\infty - A_t)}{(A_\infty - A_0)} \right\}$ en función del tiempo, dará una línea recta con pendiente igual a $-k$; mientras que para n igual a 2, el gráfico de $1/(A_\infty - A_t)$ en función del tiempo será una línea recta con pendiente igual a k .

En la Figura 3.4 se muestran estas gráficas para $\text{pH} = 10$, para los otros valores de pH el comportamiento es similar.

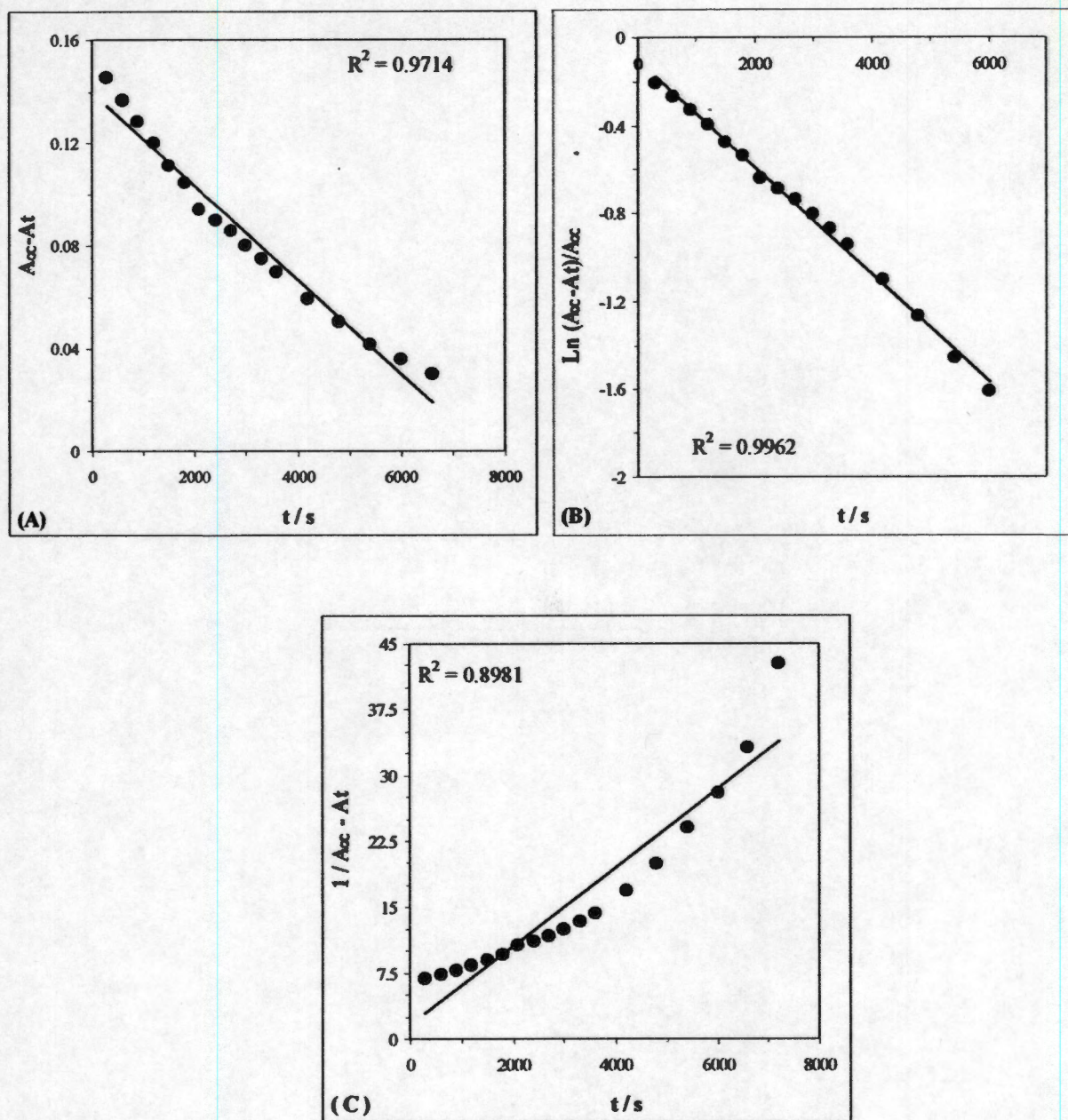


Figura 3.4. Gráficos correspondientes a pH 10.0, para determinar el orden de la hidroxilación de la DPCI, las líneas rectas corresponden al ajuste lineal y los símbolos a los datos experimentales. (A) para orden cero, (B) para orden uno y (C) para orden dos.

La ecuación con mejor ajuste de los datos experimentales resultó ser la correspondiente a primer orden ($R^2 = 0.9962$). Los valores de la velocidad inicial y la regresión lineal (R^2) se muestran en la Tabla 3.1; así como los valores de la constante de velocidad aparente.

La ecuación de velocidad es la siguiente:

$$v = k[DPCI - OH] \quad (3.4)$$

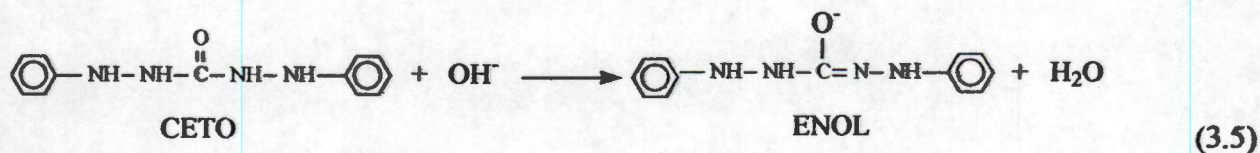
Tabla 3.1. Velocidades y constantes de velocidad para la reacción de orden 1, de la hidroxilación de la DPCI.

pH	Velocidad inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹)*	R ²	k/s ⁻¹ *	R ²
10.0	(2.5820 ± 0.0092) x 10 ⁻⁵	0.9955	(1.85 ± 0.13) x 10 ⁻⁴	0.9985
10.5	(5.11 ± 0.12) x 10 ⁻⁵	0.9979	(1.67 ± 0.22) x 10 ⁻⁴	0.9947
11.0	(7.93 ± 0.33) x 10 ⁻⁵	0.9937	(1.63 ± 0.13) x 10 ⁻⁴	0.9980
11.6	(14.09 ± 0.25) x 10 ⁻⁵	0.9985	(2.16 ± 0.16) x 10 ⁻⁴	0.9984
12.0	(23.0 ± 1.2) x 10 ⁻⁵	0.9901	(4.37 ± 0.58) x 10 ⁻⁴	0.9948

- Intervalos de confianza al 95 % del nivel de significancia

Analizando los resultados de la Tabla 3.1, se puede apreciar que la velocidad de reacción aumenta conforme se incrementa el pH, por lo tanto, la intensidad del color de la solución también se incrementa con el aumento del pH.

En el intervalo de pH de 10-12, la velocidad de reacción es controlada por un ataque nucleofílico del hidroxilo (OH⁻) a la DPCI, obteniéndose la forma enol de la DPCI.



A partir de la ecuación cinética de orden uno y de las constantes de velocidad obtenidas, se calcularon datos teóricos de absorbancia en función del tiempo. En la Figura 3.5 se representa el $\ln\{(A_\infty - A_t)/(A_\infty - A_o)\}$ en función del tiempo de los datos experimentales y teóricos.

A partir de dicha Figura, se puede observar que los datos obtenidos experimentalmente están en buen acuerdo con los datos teóricos en los primeros 60 min. de reacción, lo cual puede ser atribuido a que el orden de reacción y la constante de velocidad fueron calculados en éste intervalo de tiempo.

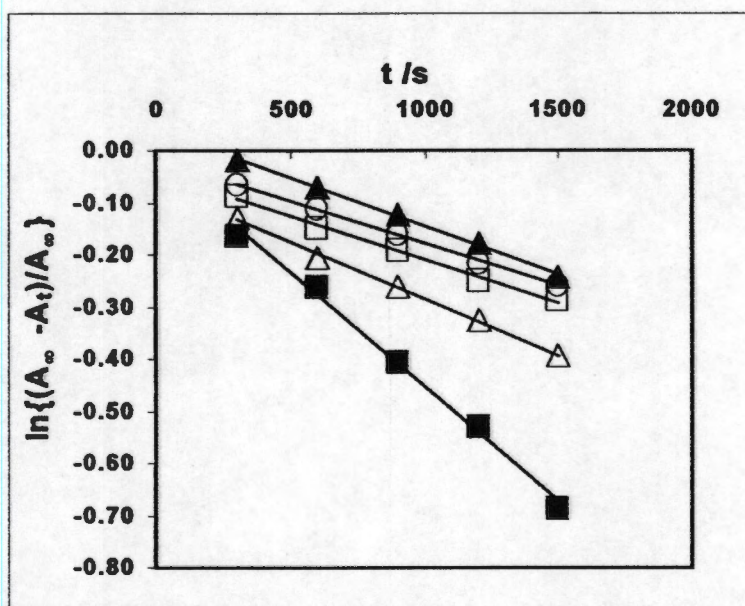


Figura 3.5. $\ln\{(A_\infty - A_t)/(A_\infty - A_o)\}$ en función del tiempo. Las líneas rectas corresponden a la función ajustada y los símbolos a los valores experimentales. La absorbancia fue medida a $\lambda = 490$ nm. ▲ pH 10.0, ● pH 10.5, □ pH 11.0, △ pH 11.6, ■ pH 12.0

3.1.2 Estudio Termodinámico

Una vez obtenida la cinética de reacción se realizó el estudio espectrofotométrico de la hidroxilación de la DPCI a una concentración de 1×10^{-4} M en el intervalo de pH de 0 a 12.

En la Figura 3.6 se muestran los espectros de absorción en función de la longitud de onda de la DPCI a los diferentes valores de pH, cabe mencionar que los espectros se tomaron hasta que el sistema alcanzó el equilibrio, a las tres horas de reacción. De esta Figura se observa que el comportamiento de la DPCI en el intervalo $0 < \text{pH} < 9$ es similar al observado en la Figura 3.1.

A partir de pH 10 la solución presenta una coloración de naranja a rojiza, dependiendo del pH. Los espectros en el intervalo de 200 a 350 nm son similares a los obtenidos en el intervalo de $0 < \text{pH} < 9$, mientras que de 400 a 600 nm presentan una banda ancha con un máximo aproximadamente a 490 nm.

Además, se observa que todas las curvas se interceptan en un punto, aproximadamente a 245 nm, este punto pone de manifiesto la existencia de dos especies, las cuales no son producto de la degradación de la DPCI, por lo tanto, hay un equilibrio ácido-base asociado.

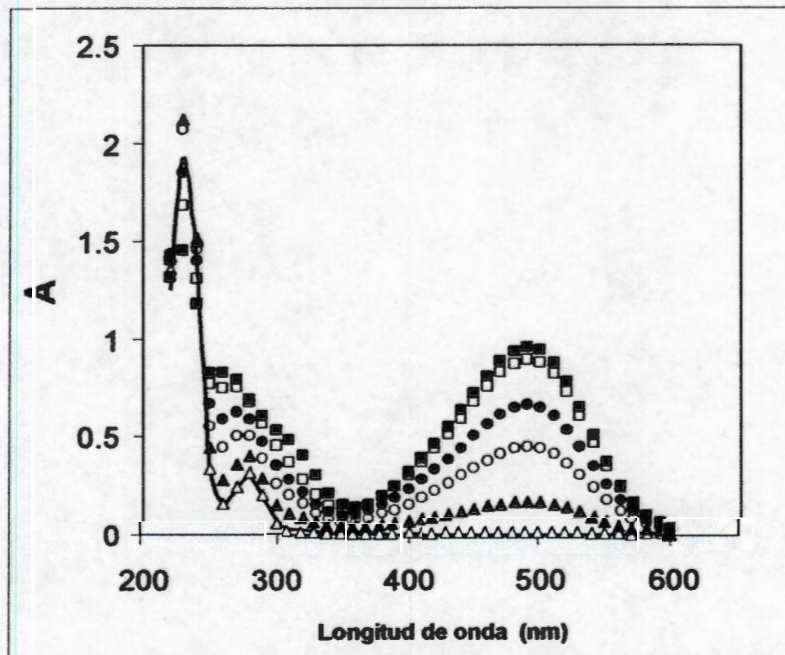


Figura 3.6. Espectros de absorción en equilibrio de la DPCI a concentración de 1×10^{-4} M y diferentes valores de pH, tomados a las tres horas de reacción. Línea pH=0.103, Δ pH=9.22 \blacktriangle pH=10.06 \circ pH=10.50, \bullet pH=11.00, \square pH=11.60 y \blacksquare pH=12.00. Es notable la similitud de estos espectros con los mostrados en la Figura 3.2.

Al realizar un gráfico de la absorbancia tomada a 490 nm en función del pH (Figura 3.7), se observa claramente que a pH menor de 9 la absorbancia es prácticamente cero, mientras que a pH mayor de 10 se incrementa conforme aumenta el pH.

Por otro lado, la coloración de la solución de la DPCI a pH 10 tarda unos minutos en percibirse y conforme el pH aumenta el tiempo de aparición del color disminuye. En esta Figura se muestra que se tienen dos especies ácido base, la ácida es incolora y la básica es color rojizo, de tal manera que existe una constante de acidez asociada con este equilibrio.

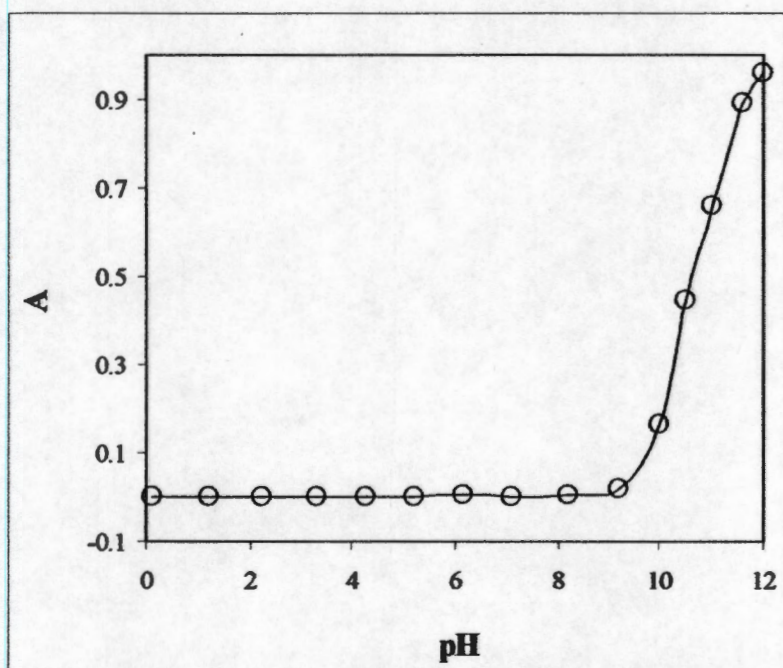


Figura 3.7. Absorbancia en el equilibrio tomada a 490 nm en función del pH, y concentración de 1×10^{-4} M de DPCI, tomada a las tres horas de reacción.

En resumen, del presente estudio se sabe que la hidroxilación de la DPCI sigue una cinética de primer orden debido a que la ecuación con mejor ajuste de los datos experimentales resultó ser la de orden uno; que tiene a cada valor de pH después de 10 una constante de velocidad que aumenta con el incremento de pH. Y que la velocidad de reacción es controlada por un ataque nucleofílico del hidroxilo a la DPCI.

Sobre la base del estudio termodinámico, es claro que la DPCI es estable en el intervalo de pH de 0 a 9, ya que la solución no presenta ninguna coloración, además los espectros de absorción, no cambia con respecto al tiempo. Por arriba de dicho intervalo, es decir de 10 a 12, la solución presenta una coloración roja.

A partir de los resultados obtenidos se propone que la reacción que se lleva a cabo es ácido-base y que tiene una cinética lenta, para corroborar que no es una descomposición de la molécula se regresa a pH ácido (Figura 3.8) obteniéndose el mismo espectro de absorción de pH ácido, considerando los estudios anteriores se propone realizar el cálculo de la constante de equilibrio, esperando 3 horas de reacción para cada valor de pH asegurando el equilibrio del sistema.

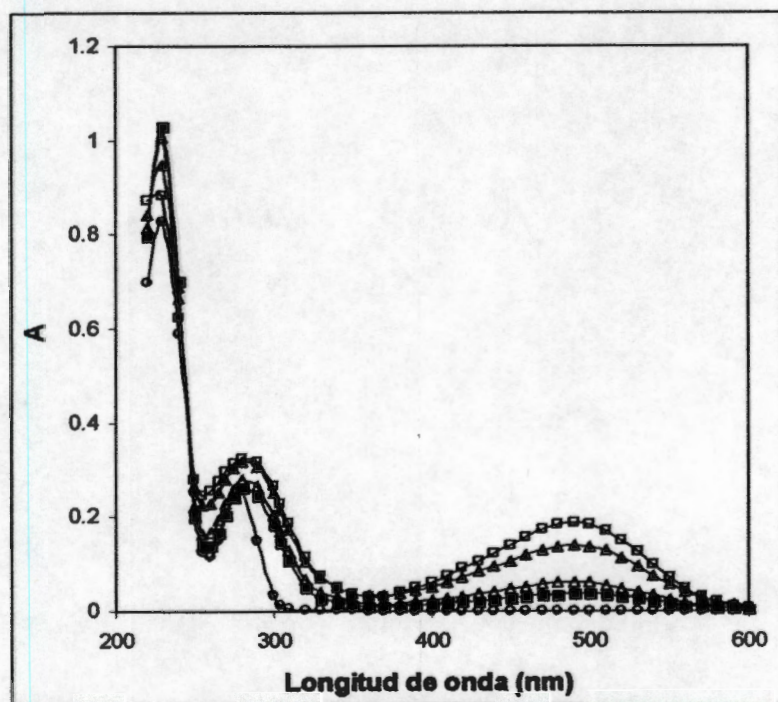


Figura 3.8. Espectros de absorción en equilibrio de la DPCI a concentración de 1×10^{-4} M y diferentes valores de pH, el primer espectro se toma a pH básico y la solución se llevo hasta pH ácido. □ pH=12.45, ▲ pH=12.09, △ pH=11.55, ■ pH=10.73 y ○ pH=0.03

3.2 CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE ACIDEZ.

3.2.1 Determinación de la constante de acidez por el método gráfico, utilizando datos espectrofotométricos.

El método gráfico para determinar el valor de las constantes de acidez se basa en la ecuación de Henderson-Hasselbach y en la ley de Beer. (Anexo A)

A partir de los espectros tomados a diferentes valores de pH mostrados en la Figura 3.9, se obtienen las absorbancias a $\lambda = 490 \text{ nm}$ y se construye el gráfico de pH en función de $\log \{A/(A-A_{\text{DPCI-OH}})\}$

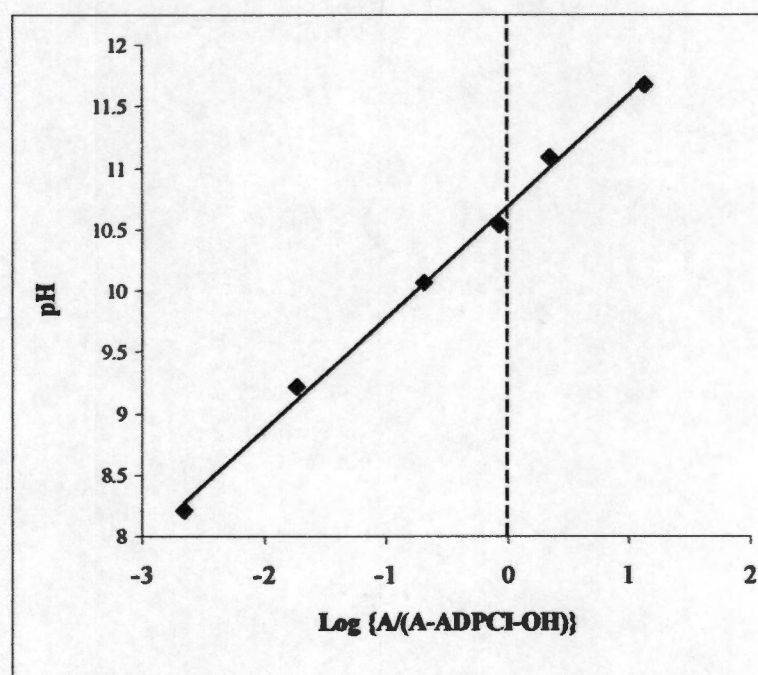


Figura 3.9. pH en función de $\log \{A/(A-A_{\text{DPCI-OH}})\}$ para determinar la constante de acidez de la DPCI, por el método gráfico típico a $\lambda = 490 \text{ nm}$, para un sistema que representa sólo un equilibrio ácido-base y absorbancia únicamente debida a DPCI-OH

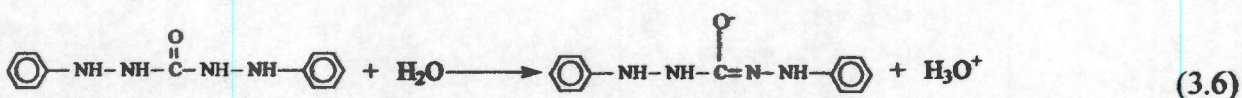
En base al gráfico se determinó que la pendiente tiene un valor cercano a la unidad (0.9955). La intersección del gráfico con la ordenada presenta un valor de 10.7 ± 0.043 .

3.2.2 Método computacional SQUAD.

Sobre la base de los resultados obtenidos del estudio cinético, se calculó la constante de la DPCI mediante el programa de SQUAD (Anexo A).

De los espectros de absorción obtenidos de la DPCI, se alimentan los valores de absorbancia para cada uno de los diferentes valores de pH como datos al programa SQUAD. Cabe mencionar que los espectros utilizados en este cálculo se tomaron cuando el sistema alcanzó el equilibrio (aproximadamente 3 horas de reacción).

El modelo aceptado y refinado por el programa es el siguiente:



El valor de la constante obtenida es: $\log \beta = -10.7175 \pm 0.027$

De los coeficientes de absorptividad molar obtenidos por SQUAD y la concentración de la DPCI (1×10^{-4} M), se calculó la absorbancia de esta especie en función de las longitudes de onda utilizadas en el cálculo para cada uno de los diferentes valores de pH. En la Figura 3.10 se muestran varios espectros obtenidos experimental y teóricamente a pH de 0, 10 y 12, donde se observa que el comportamiento de estos espectros es similar entre sí.

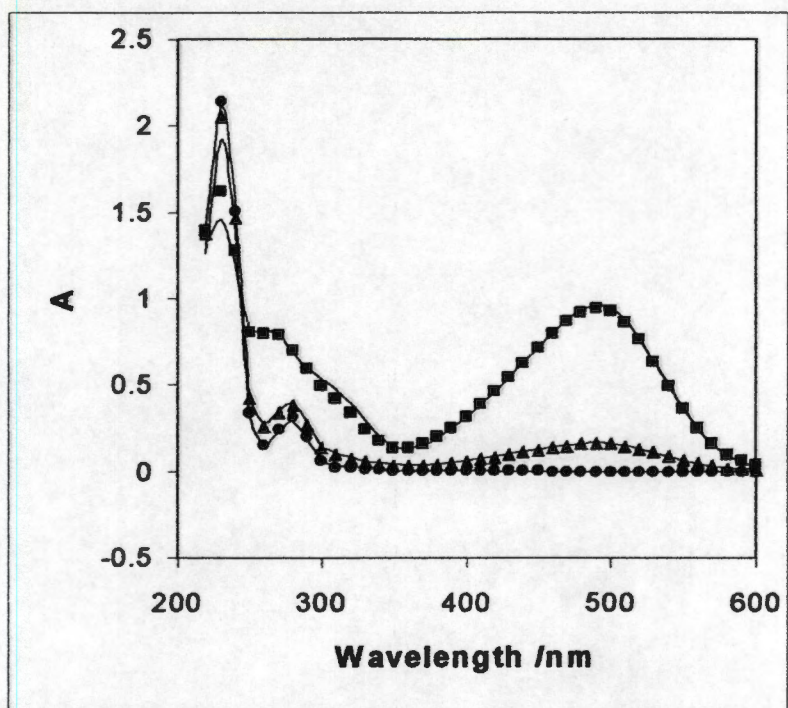


Figura 3.10. Espectros de absorción de la DPCI a diferentes valores de pH. Las líneas representa el espectro experimental y los símbolos el espectro calculado con el pKa y los coeficientes de absorción molar para DPCI-OH- refinados por SQUAD . ● pH=0.10, ▲ pH=10.06 y ■ pH=12.00

3.2.3 Programa ACD/pKa predictor CHEMSKETCH versión 4.04

Para corroborar la existencia de esta constante, también se obtuvo mediante el programa ACD/pKa predictor CHEMSKETCH, versión 4.04 (Anexo A)

Con este programa el valor de la constante obtenida es: $\log * \beta = -9.98 \pm 0.43$
 Este valor es 0.74 unidades de pKa menor al valor obtenido por SQUAD (10.7175 ± 0.027) y el método gráfico 10.7 ± 0.043 ; esta pequeña diferencia es debida a que el programa ACD/pKa predictor obtiene la constante de acidez sin tomar en cuenta la cinética asociada a la DPCI a pH mayor de 9.

A partir del valor de la constante ($\log * \beta$) obtenido, refinado por el programa computacional SQUAD, se construye el diagrama de distribución (DD) para las especies de la DPCI (Figura 3.11). En este diagrama se puede observar que en el intervalo de pH de 0 a 10.7 la

especie que predomina es la DPCI y en el intervalo de 10.7 a 14 la especie que predomina es la DPCI-OH.

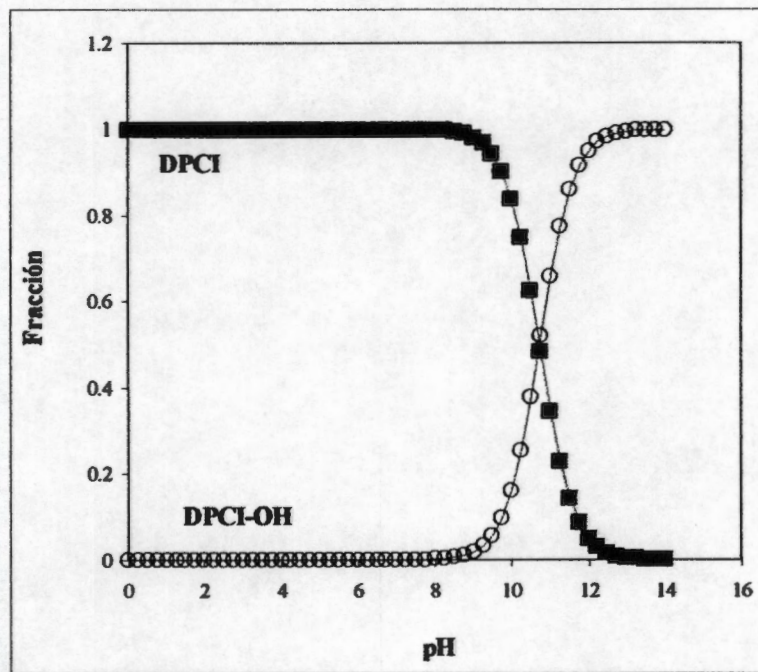
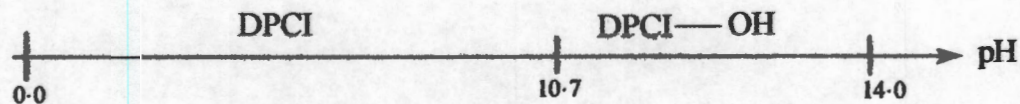


Figura 3.11. Diagrama de distribución de la DPCI en función del pH.

Con el diagrama de zonas de predominio, se puede observar más claramente que la DPCI predomina en el intervalo de $0 < \text{pH} < 10.7$, y la DPCI-OH predomina a pH mayores de 10.7.



3.3 Estudio Voltamperométrico.

Con el fin de analizar el comportamiento voltamperométrico de la DPCI se prepararon soluciones de DPCI a diferentes valores de pH.

Los voltamperogramas fueron obtenidos con un electrodo de pasta de carbono (EPC), utilizando ácido clorhídrico 1.0 M como electrolito soporte y una velocidad de barrido de 200 mV s^{-1} . La Figura 3.12 muestra un voltamperograma típico para el sistema EPC | DPCI (1×10^{-4} M) a $\text{pH} = 0$.

El barrido de potencial en dirección catódica, se inició a un potencial de corriente nula de $E_0 = 300$ mV, se puede observar que en el primer segmento de barrido no presenta ningún pico en la región de la reducción; este comportamiento indica que no existe en solución ninguna de las especies oxidadas de la DPCI, mientras que en el segundo segmento, se observa un pico de oxidación O_2 , a un potencial de +675.1 mV.

Cuando el barrido de potencial se inicia en dirección anódica, a un potencial de corriente nula ($E_0 = 302$ mV), se obtiene un pico de oxidación (O_1) a un potencial de +628 mV y uno de reducción (R_2) al potencial de -514 mV

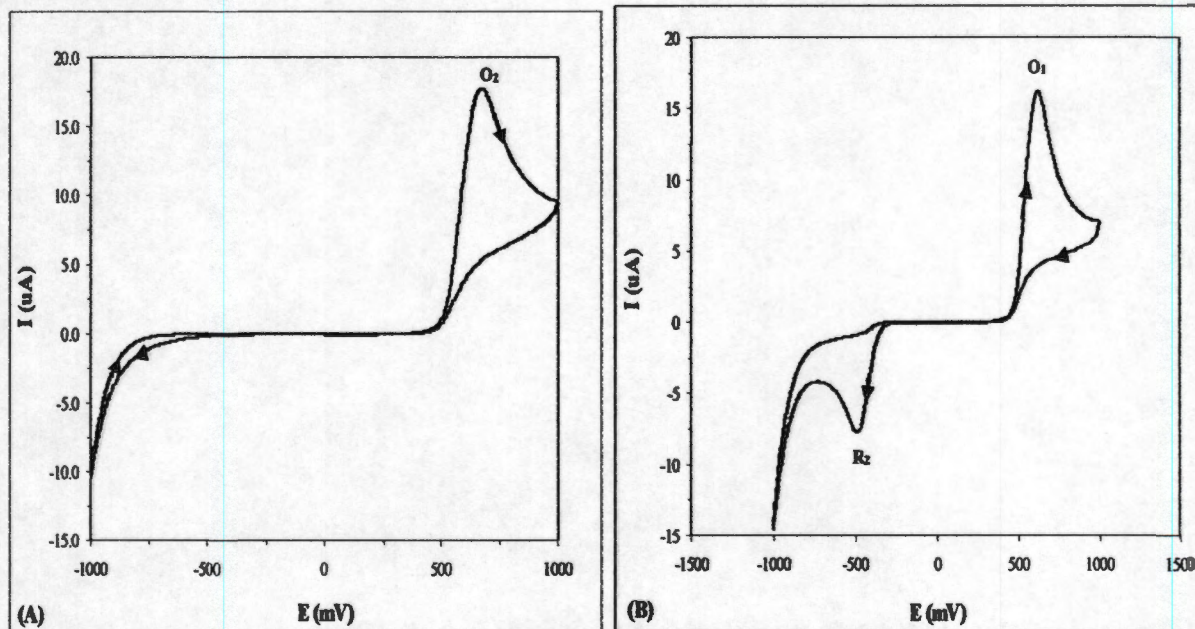
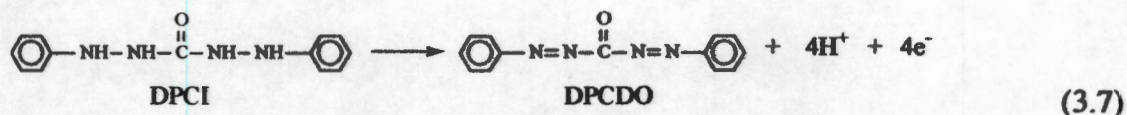
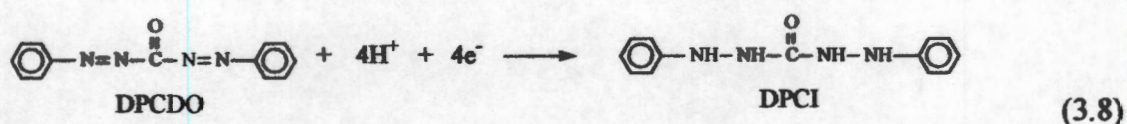


Figura 3.12 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenido para el sistema EPC | DPCI (1×10^{-4} M), HCl (1M), $\text{pH} = 0$, a 200 mVs^{-1} . (A) El barrido de potencial comenzó a $E_0 = 300$ mV en dirección catódica (B) En dirección anódica, $E_0 = 302$ mV

Los picos O₁ y O₂ corresponden al pico de oxidación característico de la DPCI, la DPCI se oxida a difenilcarbadiazona (DPCDO) [76] con un intercambio de cuatro electrones.



El pico R₂ corresponde a la reducción de la DPCDO a DPCI [76].



Estos picos de oxidación y reducción se observan en el intervalo de pH de 0 a 3, aunque con diferentes potenciales e intensidad de corriente, en la Tabla 3.2 se pueden apreciar los valores de potencial para los diferentes valores de pH.

El voltamperograma a pH 4.0 en dirección catódica (Figura 3.13A) muestra en el primer segmento del barrido de potencial el pico R₁, el cual se encuentra a un potencial de -1249.8 mV, en el segundo segmento del barrido se observa el pico de oxidación O₂, mientras que en dirección anódica (Figura 3.13B) se observan tres picos, uno de oxidación O₁ en +802 mV, y dos de reducción R₂ y R_{2a}, los cuales se encuentran a -764 y -1296 mV respectivamente.

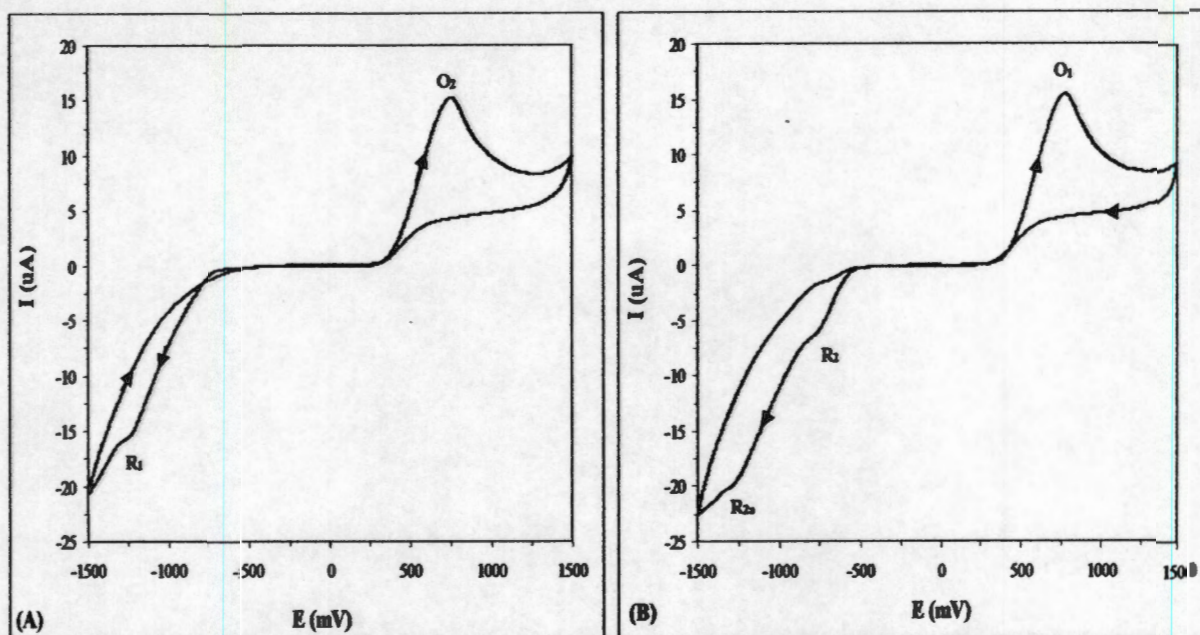


Figura 3.13 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenido para el sistema EPC | DPCI (1×10^{-4} M), HCl (1×10^{-4} M), pH = 4. El barrido de potencial comenzó a $E_0 = 130$ mV en dirección catódica a 200 mV s^{-1} .

Los voltamperogramas obtenidos en el intervalo de pH de 5.00 a 8.50 presentan las mismas características entre sí. En la Figura 3.14A se muestra el voltamperograma cíclico de la DPCI de concentración 1×10^{-4} M y pH 5, cuando el barrido de potencial se inicia hacia potenciales negativos.

En el primer segmento de barrido no se observan picos de reducción, en el segundo segmento se observa el pico de oxidación O_2 característico de la DPCI. Cuando el barrido de potencial se inicia hacia potenciales positivos (Figura 3.14 B), se observa el pico de oxidación O_1 y el pico de reducción R_2 , los potenciales de estos picos son enlistados en la Tabla 3.2

En el intervalo de pH de 9.88 a 11.41 los voltamperogramas nuevamente presentan solo dos picos, uno en la región anódica y el otro en la región catódica, como se puede observar en la Figura 3.15A, en dirección catódica se presenta el pico de oxidación O_2 , y en dirección anódica (Figura 3.15B), el voltamperograma muestra dos picos, uno de oxidación O_1 y el otro de reducción R_2 ; los valores de los picos de reducción y oxidación se muestran en la Tabla 3.2.

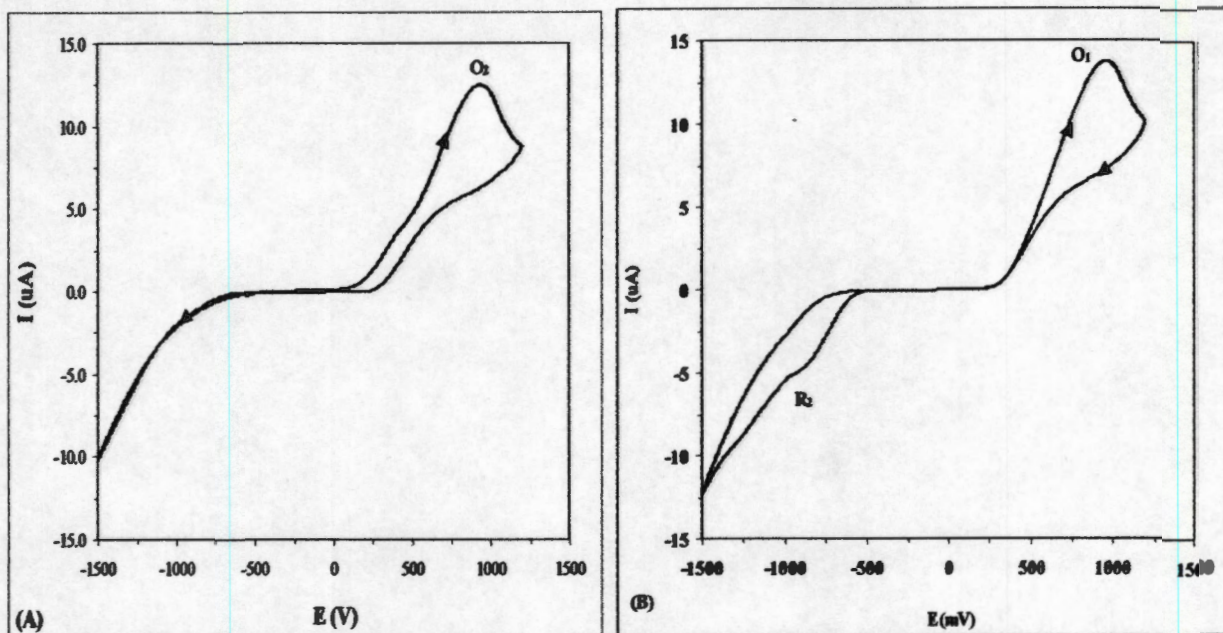


Figura 3.14 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenido para el sistema EPC | DPCI (1×10^{-4} M), HCl (1×10^{-3} M), pH = 5. (A) El barrido de potencial comenzó a $E_0 = 78$ mV en dirección catódica a 200 mV s^{-1} . (B) (A) El barrido de potencial comenzó a $E_0 = 202$ mV en dirección catódica a 200 mV s^{-1}

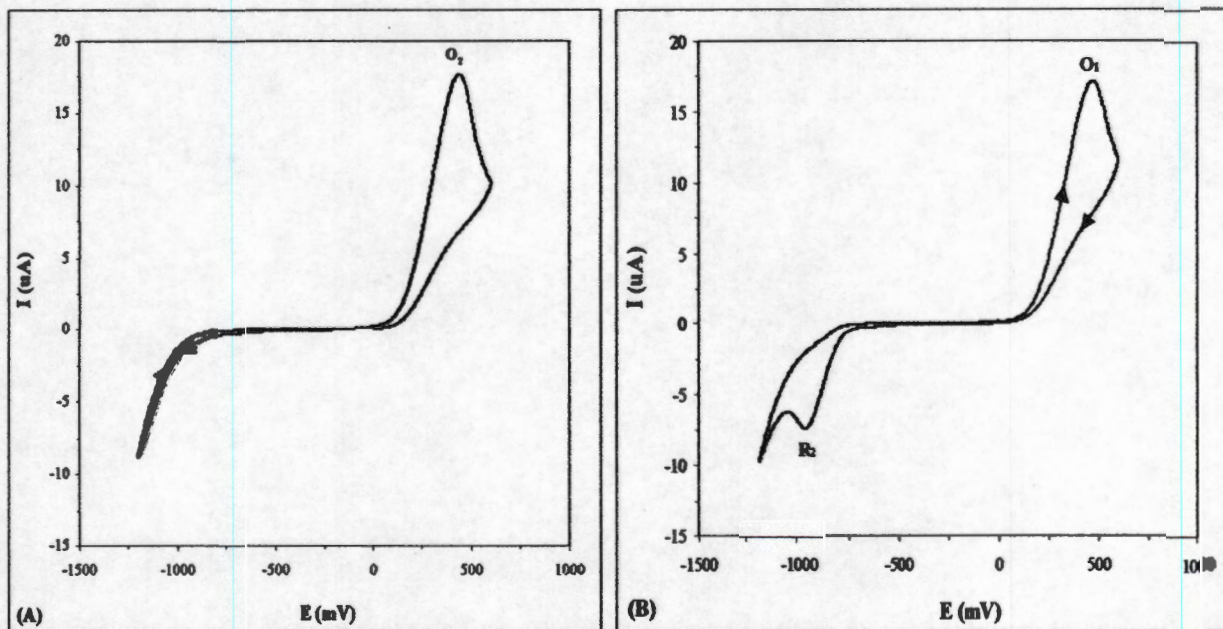


Figura 3.15. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenido para el sistema EPC | DPCI (1×10^{-4} M), HCl (3.3×10^{-11} M), pH = 10.48 a 200 mV s^{-1} (A) El barrido de potencial comenzó a $E_0 = -189$ mV en dirección catódica, (B) El barrido de potencial comenzó a $E_0 = -187$ mV en dirección catódica

Comparando el comportamiento de la DPCI a pH 0.00 y 11.41 (Figura 3.16) se observa que los picos A y B conforme se va variando el pH de 0.00 a 11.50, se van desplazando hacia potenciales más negativos; a pH = 0 el pico I aparece a 675.1 mV y el pico II a -522.8 mV, mientras que a pH = 11.50 el pico I se encuentra a 371.1 mV y el pico II a -928.7 mV.

Este desplazamiento de potenciales en los picos de oxidación y reducción implica la existencia de la constante de la DPCI, sin embargo también pueden estar involucrados otros equilibrios asociados a la DPCO y a la DPCDO, como por ejemplo la dismutación de la DPCO o la formación de radicales, entre otros [76].

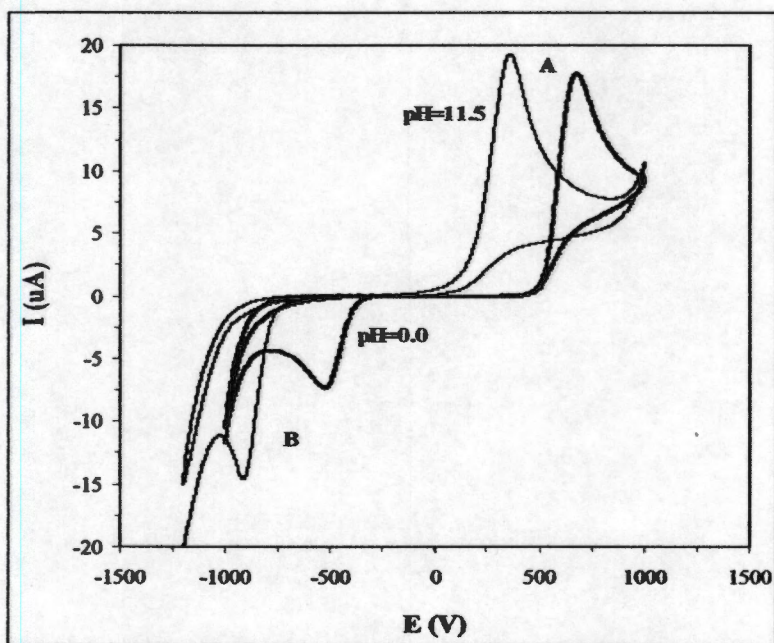


Figura 3.16.- Voltamperogramas cíclicos del sistema EPC | DPCI (1×10^{-4} M). A diferentes valores de pH.

Tabla 3.2. Potencial estándar para los picos de oxidación y reducción de la DPCI a diferentes valores de pH.

pH	O ₁ E /mV	O ₂ E /mV	R ₂ E /mV
0.00	628.0	675.1	-514.0
1.00	588.1	620.0	-534.0
2.00	584.0	535.4	-616.0
3.00	783.6	492.0	-758.6
4.00	802.0	752.9	-764.0
5.00	984.0	932.5	-960.0
6.00	844.1	817.3	-804.2
7.00	806.8	813.5	-787.1
8.00	872.6	820.7	-809.9
9.88	765.8	641.0	-1124.5
10.12	581.0	470.3	-529.3
10.48	483.0	378.7	-999.0
11.41	429.7	371.5	-920.2

3.4.- ESTUDIO TERMODINÁMICO Y CINÉTICO DE LA DIFENILCARBAZONA (DPCO).

El estudio termodinámico y cinético del comportamiento de la difenilcarbazona se realizó en el intervalo de pH de 0 a 12, a la concentración de 1×10^{-4} M y temperatura de 25 °C; cabe mencionar que la DPCO utilizada es una mezcla de DPCI: DPCO (40:60) Merk.

En la Figura 3.17 se puede observar los espectros de la DPCO a concentración de 1×10^{-4} M en medio ácido (HCl, 1M), estos espectros muestran que al igual que la DPCI [19], la DPCO es estable a estas condiciones; el espectro obtenido es similar al reportado por Willemis y De Ranter [71], observándose dos máximos de absorción uno en 230 nm y el otro a 290 nm; el máximo de absorción de 290 es el pico característico de la DPCO.

La absorbancia a 290 nm durante una hora, se incrementa con un $\Delta A = 0.000471$, lo cual es un incremento despreciable, por lo que se puede decir que las curvas de absorción no

cambian con el tiempo; lo que implica que la DPCO es estable. Este comportamiento se observa en el intervalo de $0 < \text{pH} > 6$.

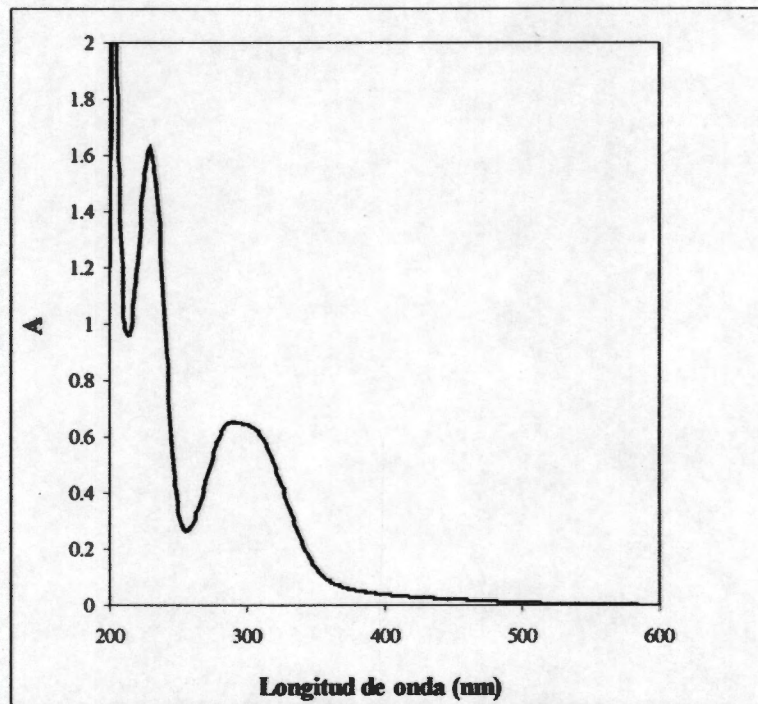


Figura 3.17. Espectros de la DPCO a concentración de 1×10^{-4} M y $\text{pH} = 0.02$. Los espectros se tomaron a intervalos de tiempo de 10 minutos durante 1 hr, cada espectro se sobrepone con los otros.

A partir de $\text{pH} 7.0$ el comportamiento de la DPCO varía, como se observa en la Figura 3.18, en la que se representan los espectros de la DPCO a $\text{pH} = 9.0$ y concentración 1×10^{-4} M, las curvas de absorción de 230 y 290 nm, una banda ancha de absorción con un máximo a 490 nm, además se observa que en la longitud de onda de 287 y 380 nm, todas las curvas de absorción se interceptan.

En contraste con el comportamiento de la DPCI la absorbancia de la DPCO a 490 nm disminuye, a pesar de que se trata de la mezcla DPCI:DPCO.

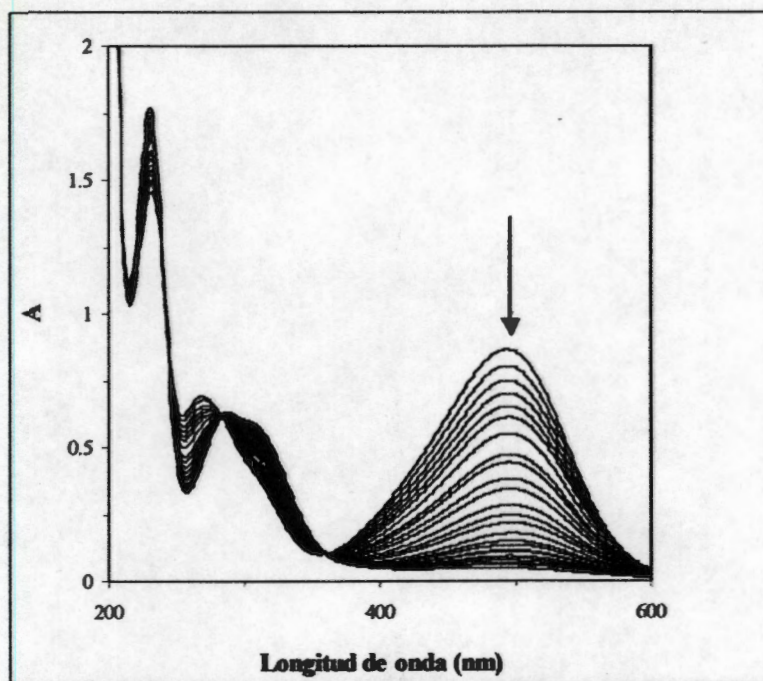


Figura 3.18 Espectros de absorción de la DPCO (1×10^{-4} M), a pH = 9.00 y T = 25 °C. Cada espectro fue tomado en intervalos de tiempo de 5 minutos.

El comportamiento de la DPCO a los diferentes valores de pH se puede apreciar más claramente en la Figura 3.19; la cual representa la absorbancia en función de la longitud de onda para la DPCO a los diferentes valores de pH. Analizando esta Figura se ve que el comportamiento de la DPCO desde pH 0 hasta pH 6.0 es similar al observado en la Figura 3.2. A partir de pH 7.0 la solución presenta un cambio de coloración de amarilla a naranja, dependiendo del pH; dicha coloración va desapareciendo conforme transcurre el tiempo. Se puede observar que todas las curvas se interceptan en un punto, aproximadamente a 290 nm, este punto pone de manifiesto la existencia de dos especies, así como de un equilibrio ácido-base.

De los resultados obtenidos se observa que la DPCI y la DPCO, presentan un comportamiento casi similar, la solución de la DPCI presenta una coloración naranja-rojiza a partir de pH 9, mientras que la solución de la DPCO se observa de color naranja a partir de pH 7.0 y los espectros de absorción presentan la banda ancha de absorción con el máximo a 450 nm. Pero, presentan procesos cinéticos muy diferentes, la absorbancia a 490 nm de la DPCI

aumenta con respecto al tiempo hasta llegar a un equilibrio, la absorbancia de la DPCO a la misma longitud de onda disminuye con respecto al tiempo, motivo por el cual no se pudo obtener la constante de acidez de la DPCO.

La complejidad de la DPCO por una parte se debe a que se trabajó con una mezcla DPCI:DPCO (40:60) y por otra a la misma naturaleza de la DPCO, la cual puede dismutar a DPCI y a difenilcarbadiazona (DPCDO) [76].

Sin embargo, con los resultados obtenidos se puede concluir que tanto la DPCI como la DPCO son estables a pH ácidos, lo cual es muy interesante debido a que es importante saber que especies están presentes en medio ácido, ya que el objetivo es determinar el mecanismo de reacción entre el Cr (VI) y la DPCI, la cual se lleva a cabo en dicho medio [14-18].

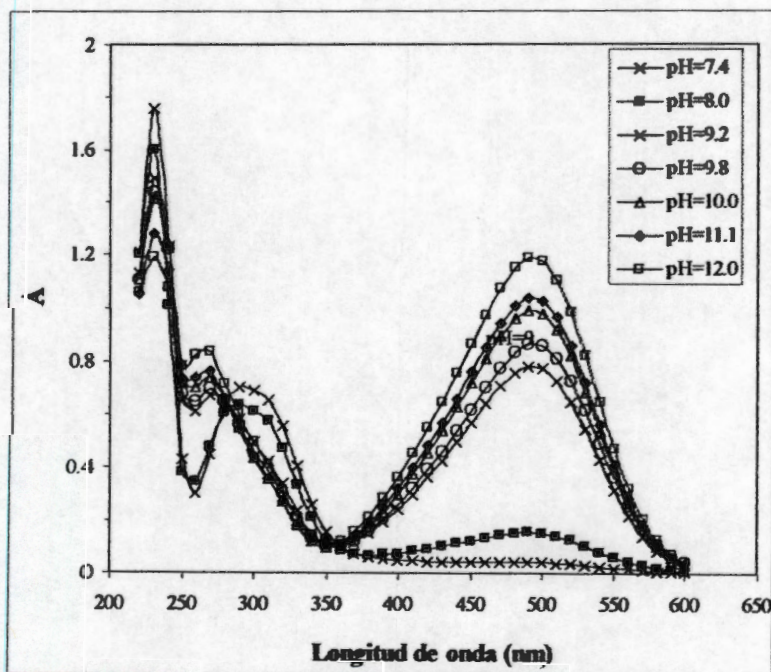


Figura 3.19.- Espectros de absorción de la DPCO a concentración de 1×10^{-4} M y diferentes valores de pH, tomados a las tres horas de reacción

Como se mencionó anteriormente la DPCI y la DPCO presentan procesos cinéticos diferentes. La Figura 3.20 representa la absorbancia tomada a 490 nm en función del tiempo

para la DPCO, se puede observar que en el intervalo de $0 < \text{pH} > 7.00$ la absorbancia permanece prácticamente constante y cercana a cero, mientras que a valores de pH mayor de 7.4 para cada proceso la absorbancia disminuye gradualmente conforme pasa el tiempo; mientras que para la DPCI sola, a partir de $\text{pH} = 10$ la absorbancia aumenta con respecto al tiempo, para cada experimento.

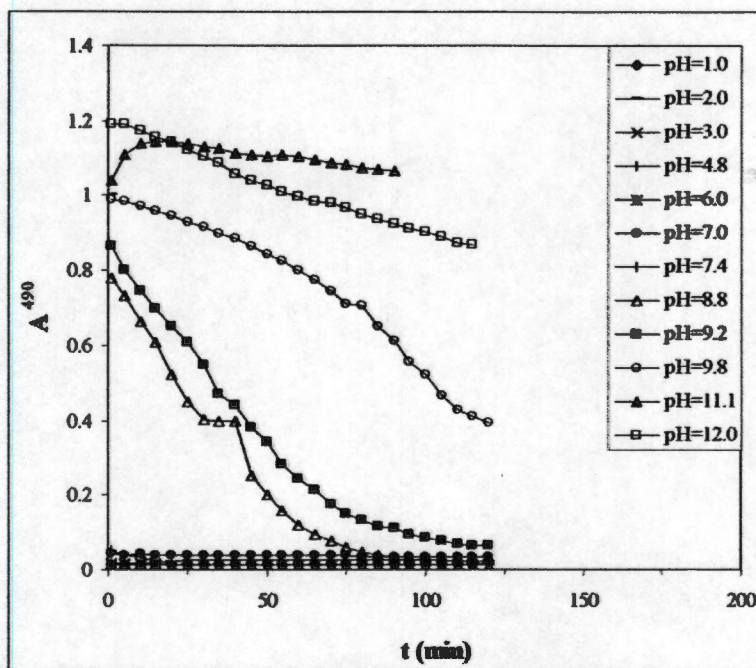


Figura 3.20. Absorbancia tomada a la longitud de onda de 490 nm en función del tiempo para la DPCO a diferentes valores de pH.

3.5 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LA DPCO.

Este estudio se realizó en el intervalo de pH de 0 a 11.0 a concentración de DPCO de 1×10^{-4} M, se evacuó el O_2 disuelto con N_2 y se obtuvieron los voltamperogramas.

En el intervalo de pH de 0.05 a 5.00, los voltamperogramas presentan las mismas características, se observan tres picos uno de oxidación y dos de reducción, por ejemplo, en la Figura 3.21 se muestra el voltamperograma para $\text{pH} = 0.05$ correspondiente al sistema

EPC/DPCO (1×10^{-4} M), HCl (1M), el barrido se realizó hacia potenciales negativos (Figura 3.21A), se observó que en la región de reducción durante el primer segmento aparece un pico de reducción, R_1 , alrededor de 188 mV, en el segundo segmento en dirección positiva se observa un pico de oxidación, O_2 , a 588 mV.

Cuando el barrido de potencial se inició hacia dirección anódica se obtuvieron tres picos, uno de oxidación O_1 , y los otros dos de reducción R_2 y R_{2a} . En la Tabla 3.3, se presentan los valores del potencial para los picos de oxidación y reducción de la DPCO, para cada valor de pH.

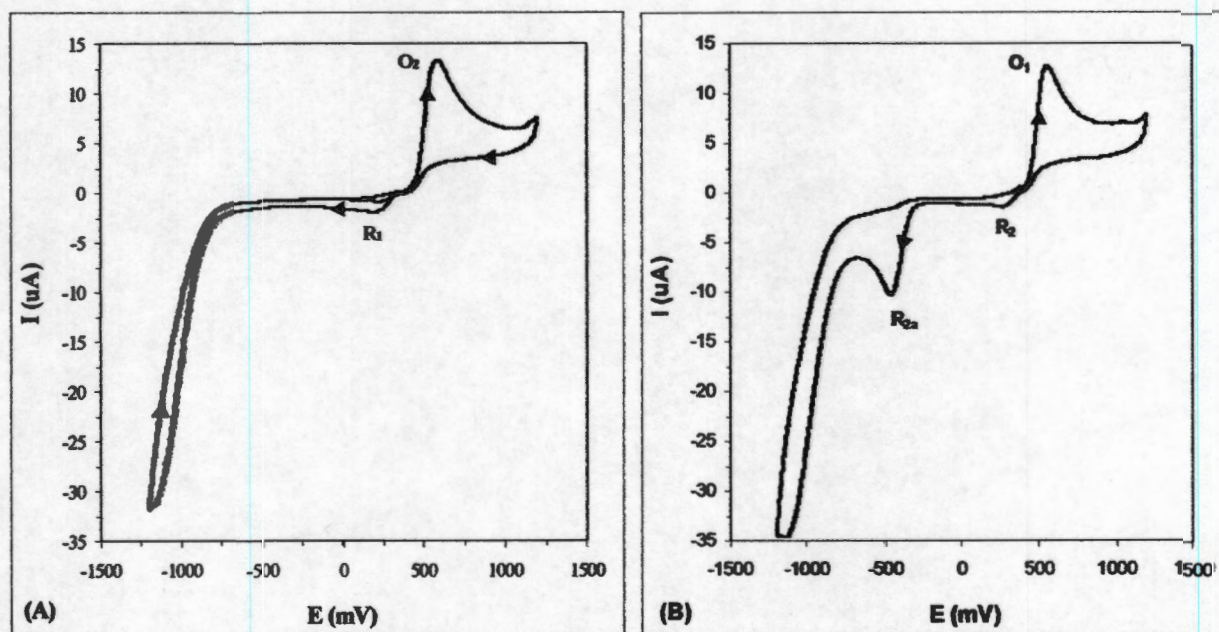
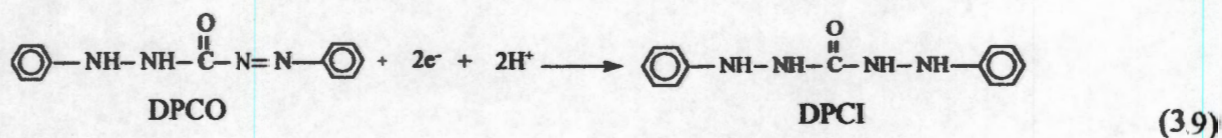


Figura 3.21.- Voltamperogramas cíclicos típicos obtenido para el sistema EPC/DPCO (1×10^{-4} M), HCl (1M) a pH 0.05. (A) El barrido de potencial comenzó a $E_0 = 383$ mV en dirección catódica a 200 mV s^{-1} . (B) En dirección anódica, el barrido de potencial se inició en 381 mV a 200 mV s^{-1} .

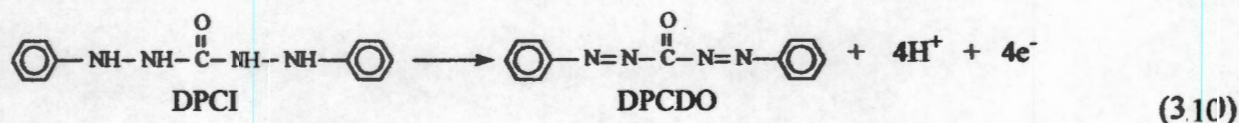
Los picos R_1 y R_2 representan el mismo proceso de reducción, se reduce DPCO a DPCI con un intercambio de dos electrones, los picos O_1 y O_2 corresponde a la oxidación de DPCI a DPCDO y el pico R_{2a} corresponde a la reducción de DPCDO a DPCI [76].

En el siguiente esquema se presentan las reacciones que se llevan a cabo:

Para R₁ y R₂



Para O₁ y O₂



Para R_{2a}



Los voltamperogramas obtenidos en el intervalo de pH de 6.0 a 9.0, muestran en el segundo segmento dos picos más de oxidación, O_{2a} y O_{2b}, para el caso de pH = 6.0 (Figura 3.22A) en dirección catódica, estos picos se encuentran a potenciales de 62.0 y 181.4 mV respectivamente, mientras que en dirección anódica (Figura 3.22B), los mismos picos de oxidación se presentan en +101.1 mV para O_{1a} y O_{2b} aparece en +370.3 mV

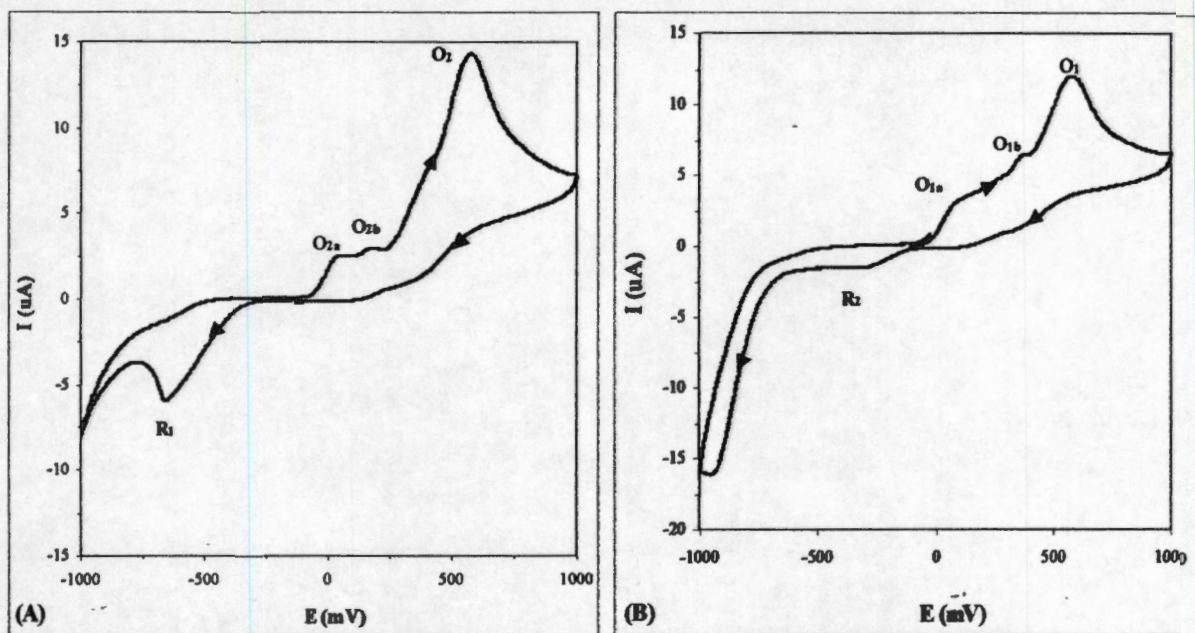


Figura 3.22. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenido para el sistema EPC/DPCO (1×10^{-4} M), HCl (1M) a pH 6.0. El barrido de potencial comenzó a $E_0 = -114$ mV en dirección catódica a 200 mV s^{-1} .

Tabla 3.3.- Valores de potenciales para los picos de oxidación y reducción de la DPCO a diferentes valores de pH, obtenidos con un electrodo de pasta de carbono.

pH	R_1 E (mV)	O_{1a} E (mV)	O_{1b} E (mV)	O_2 E (mV)	R_{2a} E (mV)	O_1 E (mV)
0	190.1	-	-	587.4	-457.4	553.8
1	55.9	-	-	592.4	-531.7	604.0
2	10.2	-	-	535.4	-593.2	581.7
3	-57.8	-	-	498.1	-608.4	501.9
4	-194.7	-	-	725.7	-	730.9
5	-688.9	-	-	754.1	-	730.0
6	-654.4	95	368.8	577.9	-	574.1
8	-743.7	44.7	319.4	679.1	-1089.9	678.7
9	-671.7	108.4	255.0	465.8	-676.0	501.5
10	-810.3	-	-	701.7	-684.4	604.6
11	-764.6	-	-	450.2	-950.2	459.7

Para pH 10 y 11.0 (Figura 3.23A), en dirección catódica el pico de oxidación O_{2a} desaparece y O_{2b} se define mejor, mientras que en dirección anódica (Figura 3.23B) se observan dos picos de oxidación O_{1a} y O_1 y uno de reducción R_2 , los potenciales de estos picos se enlistan en la Tabla 3.3.

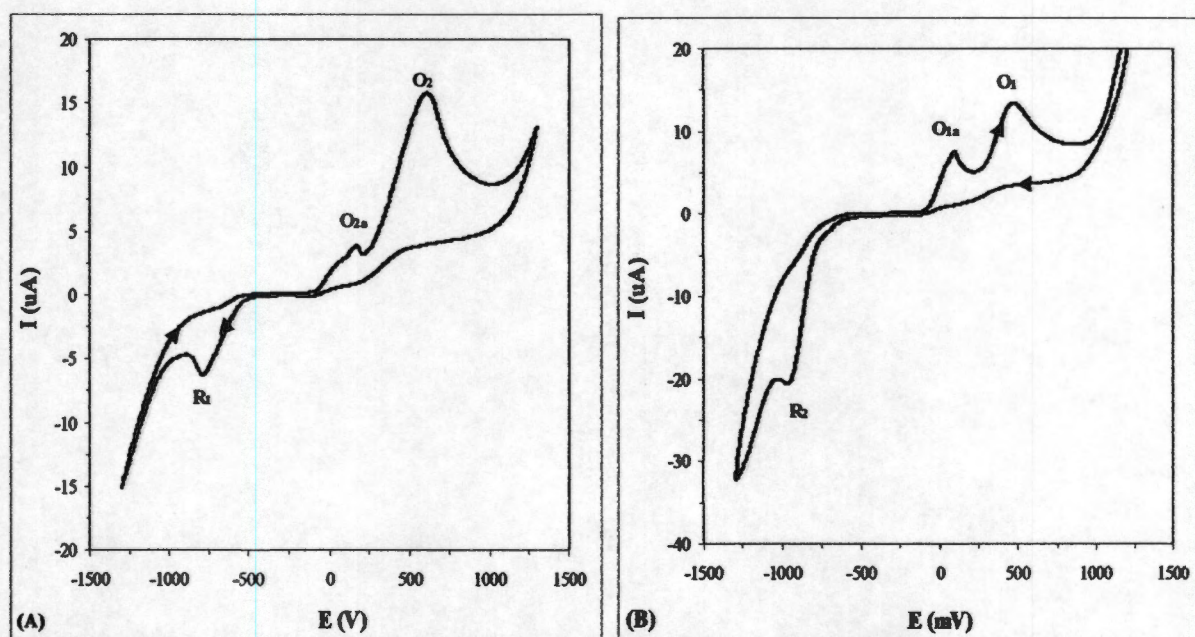


Figura 3.23. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenido para el sistema EPC/DPCO (1×10^{-4} M), HCl (1M) a pH 11.03. El barrido de potencial comenzó a $E_0 = -227$ mV en dirección catódica a 300 mV s^{-1} .

3.6 DIFENILCARBADIAZONA (DPCDO).

La difenilcarbadiazona comercialmente no se encuentra disponible, por lo que se obtuvo a través de una coulombimetría de la DPCI de concentración 1×10^{-4} M, utilizándose una malla de platino. El potencial aplicado a la malla de platino fue de 800 mV durante un tiempo de 1200 s.

El espectro de absorción obtenido antes de la electrólisis corresponde al espectro de absorción de la DPCI y después de la electrólisis se obtiene un espectro de absorción que

corresponde a la DPCDO con un máximo característico en 310 nm (Figura 3.24). Willems y Ramírez [71,76] reportan un espectro similar para la DPCDO.

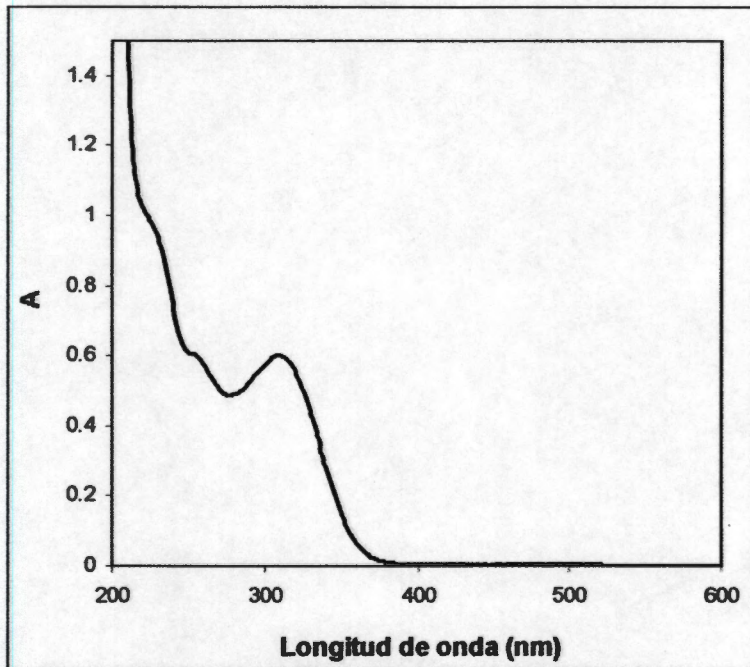


Figura 3.24.- Espectro de absorción de la DPCDO a concentración de 1×10^{-4} M, pH = 0.

En la Figura 3.25 se presentan los espectros de la DPCI, DPCO y DPCDO, las bandas de absorción de la DPCI y DPCDO están bien definidas, mientras que la banda correspondiente a la DPCDO, es una banda ancha, debido a que se tiene la mezcla de DPCO y DPCI

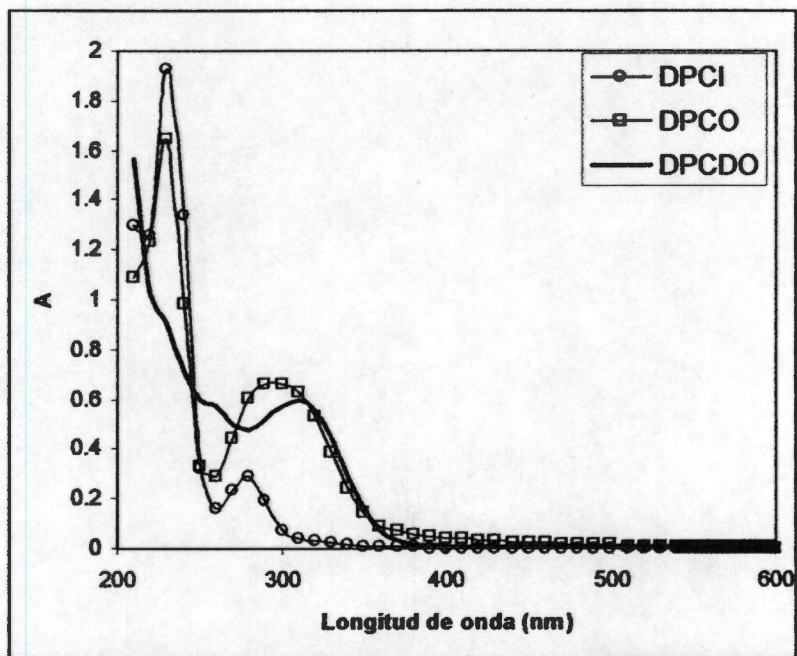


Figura 3.25 Espectro de absorción de la DPCI, DPCO y DPCDO en HCl
 $[HCl] = 1M$, $[DPCI] = [DPCO] = [DPCDO] = 1 \times 10^{-4} M$, $pH = 0$, $T = 25 \text{ }^\circ C$, en ausencia de oxígeno

CAPITULO 4

ESPECIACIÓN DEL CROMO

4.1 DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES PARA EL CROMO .

El comportamiento espectrofotométrico del cromo (VI) depende de la especie que este presente en el sistema, la existencia de estas especies depende de la concentración del Cr (VI) y del pH, así como del ácido utilizado [77,78].

Debido a la importancia de conocer las especies que están presentes en el sistema a las condiciones de trabajo; se realizaron diagramas de distribución de especies a diferentes valores de pH y concentraciones de cromo. Los diagramas de distribución de especies, permiten determinar la estabilidad y el comportamiento químico general de las diferentes especies en un sistema dado.

Para realizar los diagramas de distribución de especies se utilizaron las constantes termodinámicas enlistadas en la Tabla 4.1, tomadas de la literatura [79,80]. La concentración de Cr (VI) se vario en el intervalo de 4×10^{-5} a 2.5×10^{-4} M y el pH en el intervalo de 0 a 2.5.

Tabla 4.1. Equilibrios de formación global y valores logarítmicos de sus constantes de equilibrio para el sistema de Cr (VI) [79,80].

Sistema	Equilibrio	log β
Cr (VI)-H	$H^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons HCrO_4^-$	6.55
	$2H^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2CrO_4$	6.35
	$2H^+ + 2CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$	14.69
Cr (VI)-Cl	$2H^+ + Cr_2O_4^{2-} + Cl^- \rightleftharpoons CrO_3Cl + H_2O$	7.3(9)

La fuente de obtención del Cr (VI) para la parte experimental será dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), por lo que es importante determinar si el cromo estará presente como dímero o monómero en los diferentes sistemas de trabajo, debido a que las especies químicas de Cr (VI) en solución acuosa presentan una dependencia del pH del medio así como de la concentración de este ión; para ello se realizó un diagrama de zona de predominio, el cual se muestra en la Figura 4.1. A través de esta Figura podemos observar que en el intervalo de $0 < pH < 2.5$ y concentraciones de Cr (VI) menores de 3×10^{-2} M el Cr se encuentra como monómero.

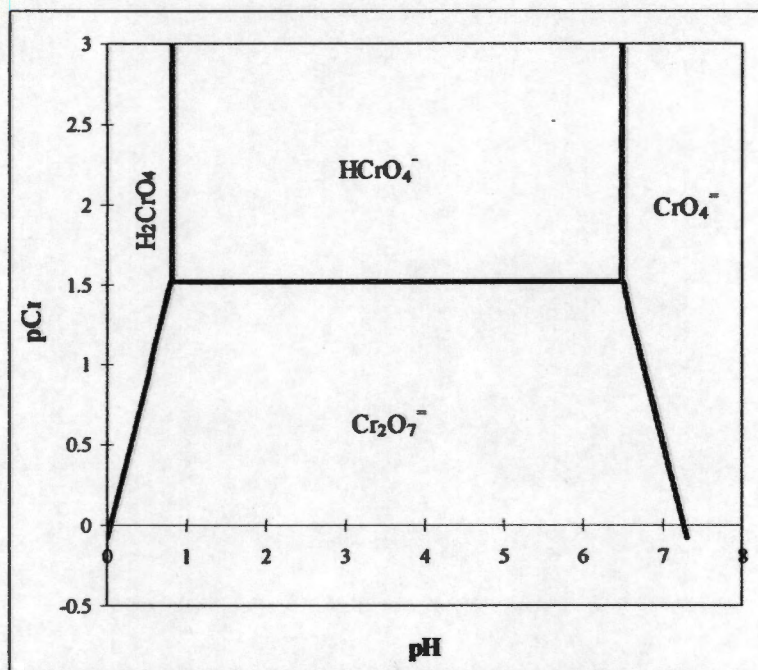


Figura 4.1.-Diagrama de zonas de predominio para el Cr (VI) en función del pH. Las líneas sólidas en el diagrama separan las áreas en el cual predominan las especies indicadas en el mismo.

Debido a que en los diferentes sistemas de trabajo el pH se impondrá con HCL, es importante realizar un estudio del comportamiento del cromo bajo estas condiciones; para ello se realizó lo siguiente:

Primero se analizaron los diagramas de distribución a un solo valor de pH y diferentes concentraciones de cromo, posteriormente se realizó el análisis para los diferentes valores de pH y concentraciones de cromo. Al analizar los diagramas para $\text{pH} = 0$ se encontró que el comportamiento de las especies del cromo es similar en el intervalo de concentración de 4×10^{-5} a 4.0×10^{-4} M, que es el intervalo de concentración de interés, debido a que es el que se utilizará en la parte experimental.

En la Figura 4.2 se muestra el diagrama correspondiente a la concentración de cromato de 1.0×10^{-5} M y $[\text{Cl}] = 1\text{M}$, en ella se puede apreciar que están presentes tres especies H_2CrO_4 , HCrO_4^- , y CrO_3Cl , los porcentajes de cada una de ellas son 8.75, 13.75 y 77.50 respectivamente.

Los valores de los porcentajes de cada especie se enlistan en la Tabla 4.2, en la cual se observa que los porcentajes son iguales para cada especie independientemente de la concentración de Cr (VI).

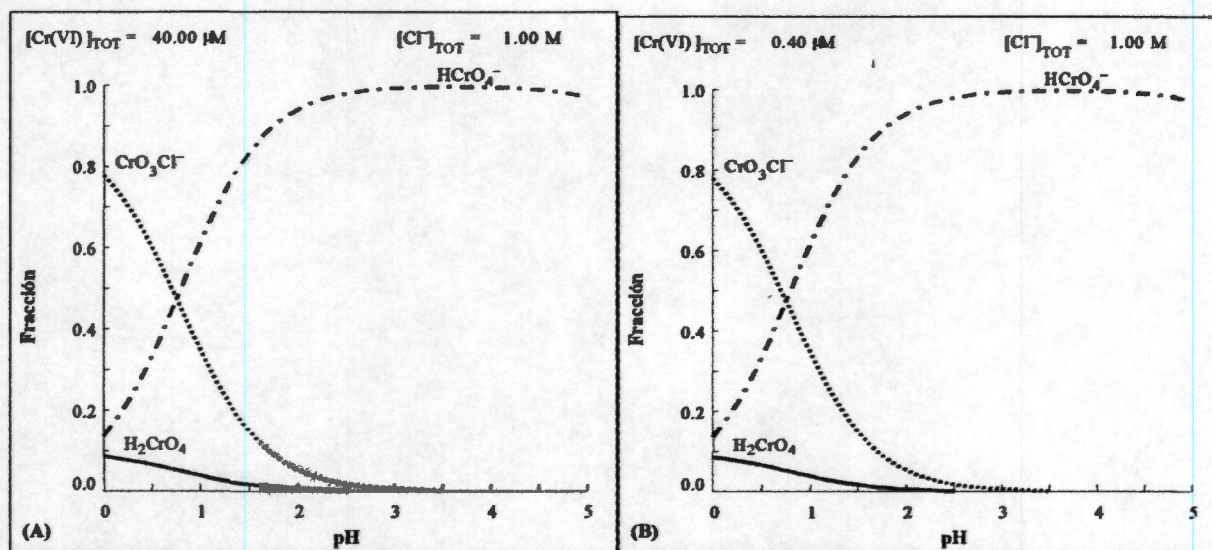


Figura 4.2. Diagrama de distribución de especies químicas para Cr (VI) en función del pH, $[Cl] = 1.0 M$. (A) $[Cr(VI)] = 4.0 \times 10^{-5} M$ y, (B) $[Cr(VI)] = 4.0 \times 10^{-4} M$.

Tabla 4.2.- Porcentaje de las especies presentes en el sistema a pH = 0, HCl 1.0M y diferentes concentraciones de cromo.

$[HCrO_4^-] M$	H_2CrO_4	$HCrO_4^-$	CrO_3Cl^-
	%	%	%
4.00×10^{-5}	8.75	13.75	77.50
8.0×10^{-5}	8.75	13.75	77.50
1.0×10^{-4}	8.75	13.75	77.50
1.5×10^{-4}	8.75	13.75	77.50
2.0×10^{-4}	8.75	13.75	77.50
2.5×10^{-4}	8.75	13.75	77.50
3.00×10^{-4}	8.75	13.75	77.50
4.00×10^{-4}	8.75	13.75	77.50
1.50×10^{-3}	8.75	13.75	77.50

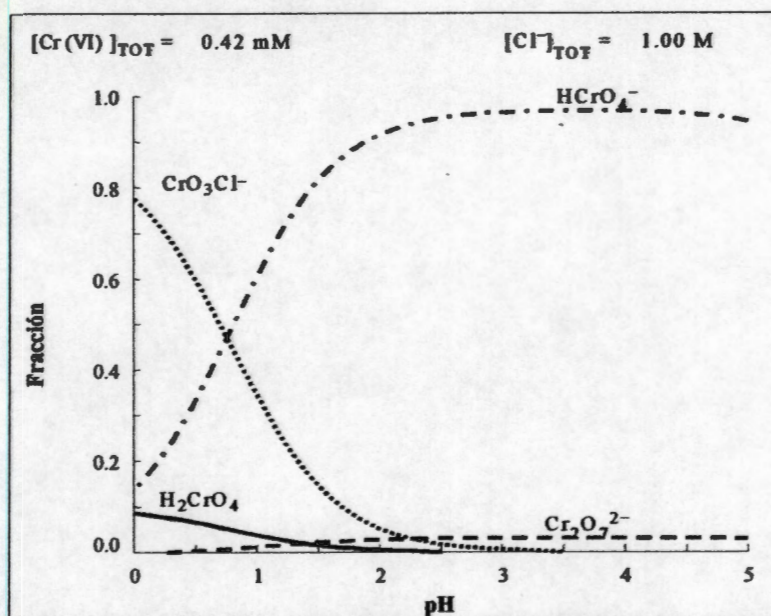


Figura 4.3. Diagramas de distribución de especies químicas para Cr (VI) en función del pH y $[Cl^-] = 1.0$ M y $[Cr(VI)] = 4.2 \times 10^{-4}$ M.

Para analizar el comportamiento de las especies de cromo a diferentes valores de pH, se obtuvieron diagramas en el intervalo de $0 < \text{pH} < 2.5$, y la concentración del cromo se cambió de 4×10^{-5} a 4.0×10^{-4} M, debido a que es el intervalo de concentración a utilizar en la parte experimental.

Los diagramas en el intervalo de concentración de HCl de 1×10^{-2} a 1.0 M ($0 < \text{pH} < 2$) muestran las mismas especies, pero con diferentes porcentajes; en la Figura 4.4 se muestra el diagrama de distribución correspondiente a HCl 1×10^{-2} M ($\text{pH} = 2$), y concentración de cromato de 3×10^{-4} M, en el se observa la existencia de las mismas tres especies que en el caso de HCl 1 M ($\text{pH} = 0$); HCrO_4^- , H_2CrO_4 y CrO_3Cl^- , con la diferencia que ahora la especie predominante es el cromato ácido, mientras que a $[\text{HCl}] = 3 \times 10^{-4}$ M ($\text{pH} = 2.5$) sólo se observa la existencia de dos especies H_2CrO_4 y HCrO_4^- , el CrO_3Cl^- desaparece, predominando al 100 % el HCrO_4^- como lo podemos apreciar en la Figura 4.5.

En la Tabla 4.3 se enlistan los porcentajes de cada especie en función del pH y concentración de HCl.

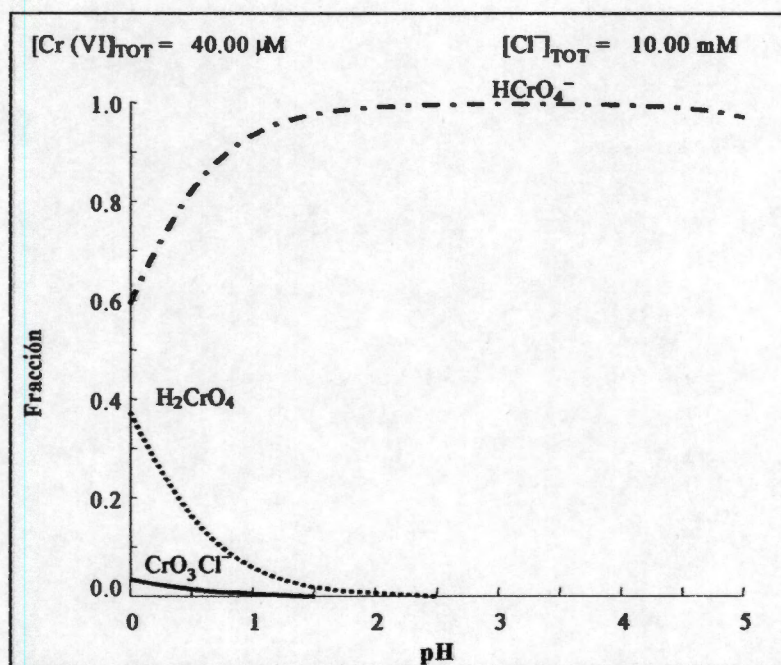


Figura 4.4. Diagrama de distribución de especies químicas para el Cr (VI) en función del pH. $[\text{Cr(VI)}] = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$, y $[\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Tabla 4.3.- Porcentaje de las especies presentes en el sistema a los diferentes valores de pH

pH	HCl (M)	H_2CrO_4	HCrO_4^-	CrO_3Cl
	%	%	%	%
0.00	1.000	8.75	13.75	77.50
0.50	0.316	11.25	56.25	32.50
1.0	0.100	6.25	88.75	5.00
1.50	0.031	2.50	96.25	1.25
2.00	0.010	1.25	98.75	0.00
2.50	0.003	0.00	100.0	-

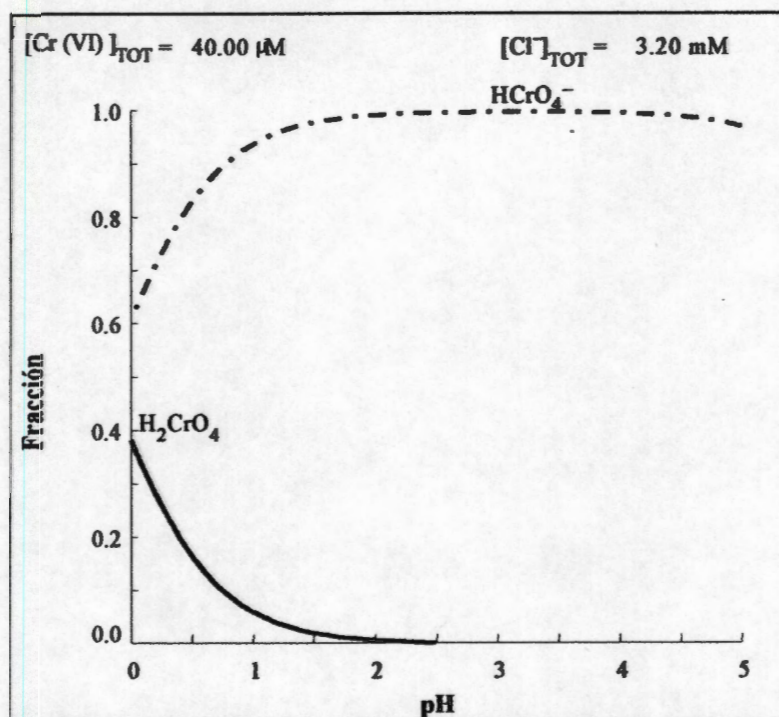


Figura 4.5. Diagrama de distribución de especies químicas para el Cr (VI) en función del pH $[Cr(VI)] = 4 \times 10^{-5} M$, y $[Cl^-] = 3.1 \times 10^{-3} M$.

4.2 ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO DEL CROMO

Una vez determinada la especie presente en el sistema de trabajo, se obtuvieron los espectros de absorción del cromo. Los espectros de absorción del Cr (VI) se obtuvieron variando el pH en el intervalo de $0 < pH < 2.50$ y variando la concentración de Cr (VI), con el objeto de estudiar el comportamiento espectrofotométrico del cromo, así como obtener el coeficiente de absorptividad molar (ϵ) bajo estas condiciones.

En la Figura 4.6 se muestran los espectros del Cr (VI) a diferentes concentraciones (de 8.3×10^{-6} a $2 \times 10^{-3} M$), $pH = 0$ y HCL 1.0 M, los cuales presentan tres picos de máxima absorción; los máximos corresponden a las longitudes de onda de 252, 355 y 443 nm y también se observa un hombro junto a la banda de 252 nm.

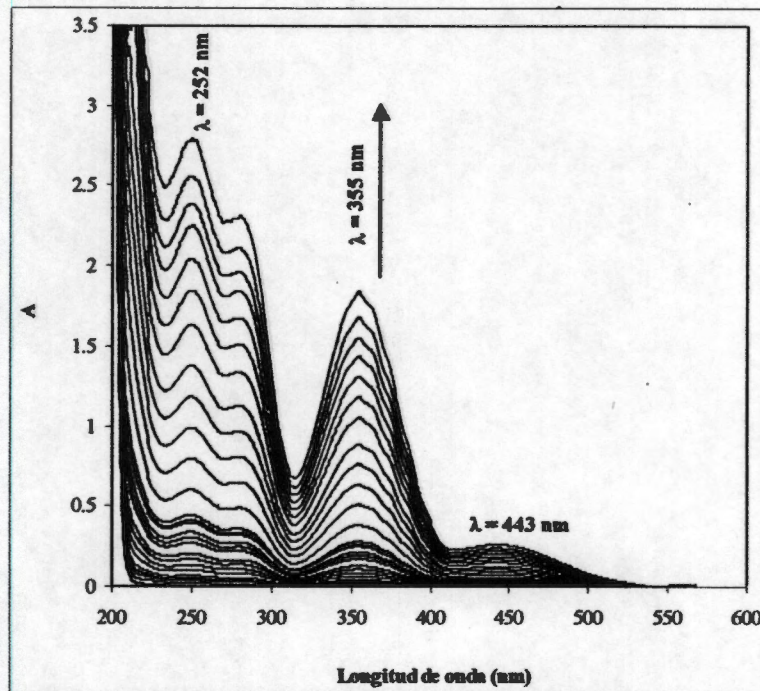


Figura 4.6. Espectros de absorción del Cr (VI) a pH = 0, HCl 1.0 M y concentraciones de Cr (VI) en el intervalo de 8.3×10^{-6} a 2×10^{-3} M .

La Figura 4.7 representa un gráfico de la absorbancia en función de la concentración del Cr (VI) para las tres longitudes de onda correspondientes a los máximos, en ella se muestra que la ley de Beer se cumple en el intervalo de concentración de 8.34×10^{-6} a 1.62×10^{-3} M; debido a que los datos se ajustan a una ecuación lineal. Las ecuaciones correspondientes a esta Figura son:

$$A^{252} = 1842 [\text{Cr (VI)}] \pm 18.40 - 0.03 \quad (R^2 = 0.9974)$$

$$A^{355} = 1209.75 [\text{Cr (VI)}] \pm 12.45 - 0.027 \quad (R^2 = 0.9973)$$

$$A^{443} = 171 [\text{Cr (VI)}] \pm 1.94 - 0.004 \quad (R^2 = 0.9966)$$

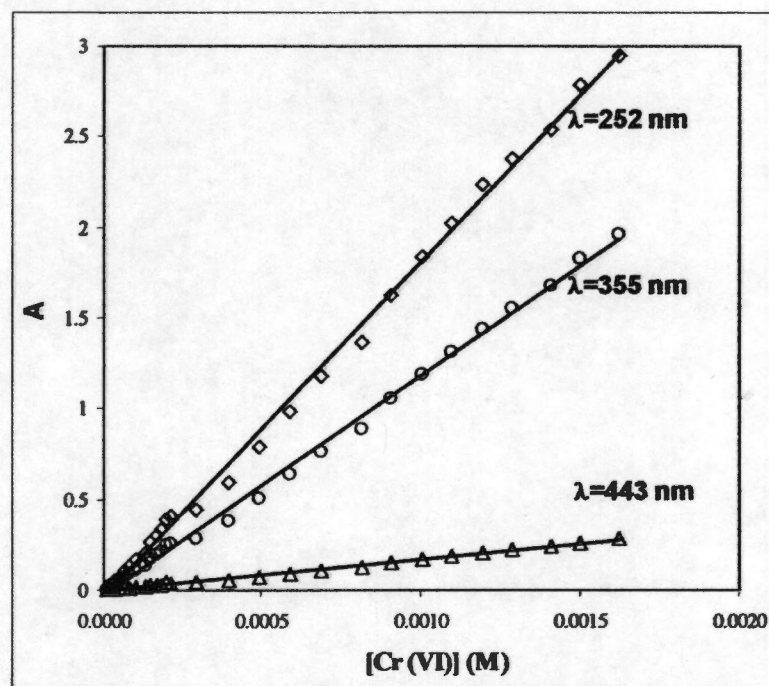


Figura 4.7. Gráfico de la absorbancia en función de la concentración del Cr (VI).

Los espectros de absorción obtenidos a concentración de $[HCl] = 0.316 M$ y $pH = 0.50$ son mostrados en la Figura 4.8. En la gráfica se observan tres picos, los máximos corresponden a las longitudes de onda de 262, 355 y 440 nm. El hombro que se observaba junto a la banda de 252 nm a pH cero ha desaparecido y la banda se desplaza 10 nm, de 252 a 262 nm.

Este comportamiento es similar hasta $pH = 2.00$. Los espectros de absorción obtenidos a $pH = 2.50$ solo muestran dos bandas de absorción con los máximos correspondientes a 355 nm y 260 nm, éste último comparado con los anteriores se ha recorrido 2 nm

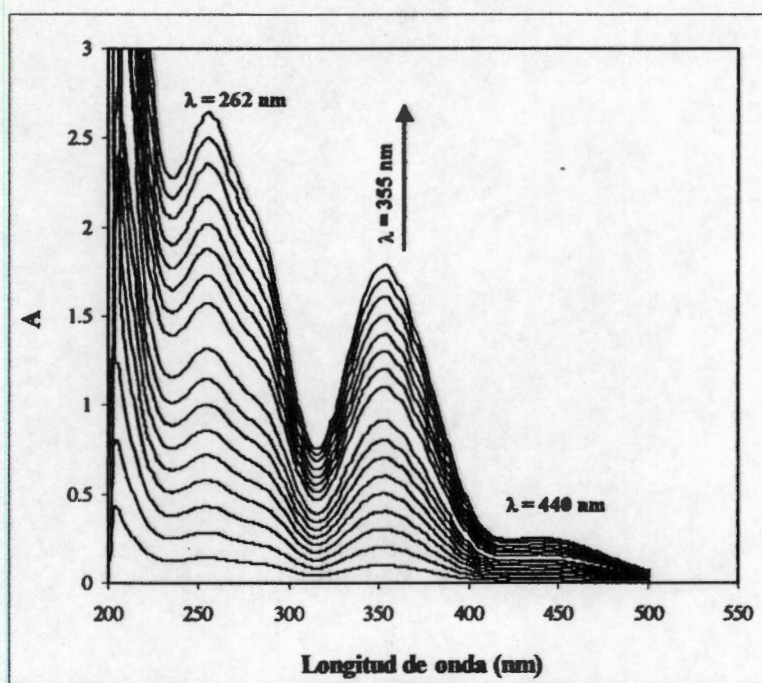


Figura 4.8. Espectros de absorción del Cr (VI) a pH = 0.50, HCl = 0.316 M y concentraciones de Cr (VI) en el intervalo de 8.3×10^{-6} a 2×10^{-3} M.

En la Tabla 4.4 se enlistan los coeficientes de absortividad molar del Cr (VI) para cada uno de los valores de pH utilizados, a la longitud de onda de 355 nm, debido a que en esta longitud de onda el cromo no presenta interferencias con otras especies, ya que la DPCI ni la DPCO absorben a 355 nm.

Tabla 4.4.- Coeficientes de absortividad molar para el Cr (VI) a la longitud de onda de 355 nm.

pH	[HCl] / M	$\epsilon(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$
0.00	1.000	1209 ± 12
0.50	0.316	1608 ± 24
1.0	0.100	1864 ± 24
1.50	0.031	1830 ± 12
2.00	0.010	1758 ± 7.0
2.50	0.003	1770 ± 13

Para la especiación del Cr (VI) se partió del dicromato de potasio, llegándose a la conclusión que el cromo está como monómero y no como dímero, para comprobar esto se obtuvieron los espectros de absorción a partir de cromato de potasio en el intervalo de concentración de 1.6×10^{-5} a 3.3×10^{-4} M, pH = 0.06 y [HCl] = 1.0 M

En la Figura 4.9 se muestran estos experimentos, los espectros presentan tres picos de máxima absorción y un hombro; los máximos corresponden a las longitudes de onda de 252, 355 y 443 nm, lo que concuerda con los espectros obtenidos a partir de dicromato de potasio a pH = 0 y [HCl] = 1.0 M.

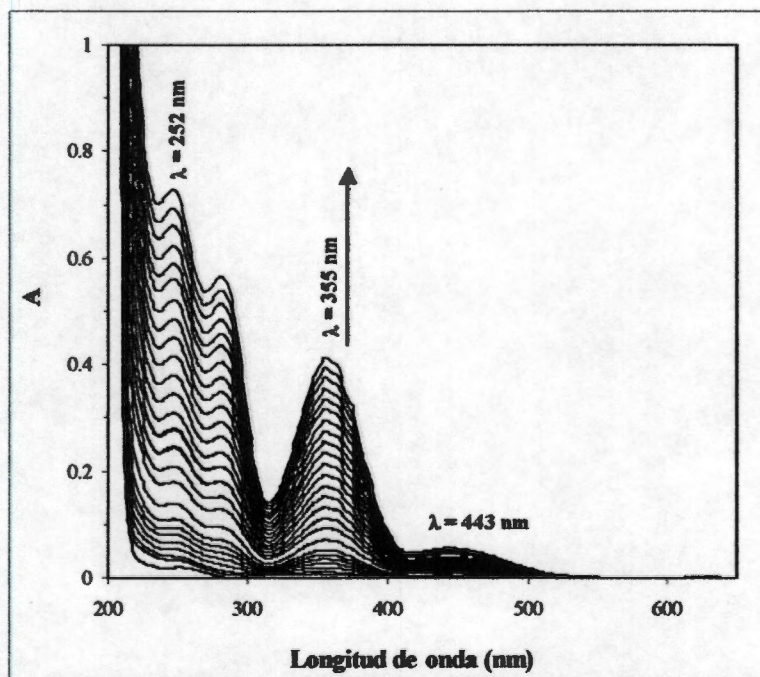


Figura 4.9. Espectros de absorción del K_2CrO_4 en el intervalo de concentración de 1.6×10^{-5} a 3.3×10^{-4} M, pH = 0.06 y HCl 1.0 M

En la mayoría de los trabajos de investigación que se han realizado con cromo el ácido utilizado es ácido perclórico, para hacer una comparación del comportamiento del cromo en éste ácido y el ácido clorhídrico se obtuvieron los espectros del dicromato de potasio en ácido perclórico 1.0 M en el intervalo de concentración de cromo de 1.6×10^{-5} a 3.5×10^{-4} M, las

curvas obtenidas se muestran en la Figura 4.10, se puede apreciar tres bandas de absorción, con el máximo de absorción a 270, 350 y 443 nm.

En la Tabla 4.5 se enlistan los máximos de absorción de los espectros del $K_2Cr_2O_7$ y K_2CrO_4 a $pH = 0$, se puede observar que los valores correspondientes a los máximos de absorción para el dicromato y cromato son los mismos, mientras que para el dicromato en HCl y $HClO_4$ son diferentes.

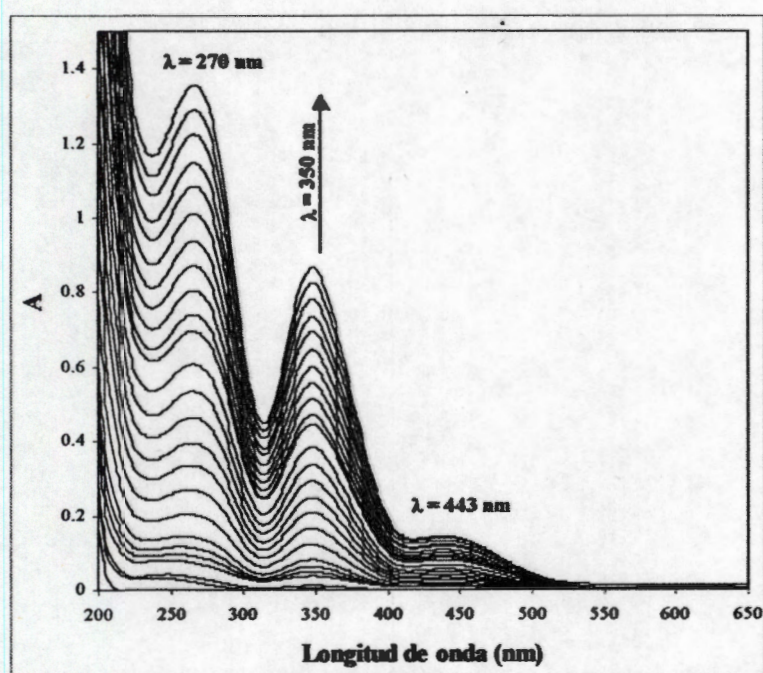


Figura 4.10.-. Espectros de absorción del Cr (VI) en el intervalo de concentración de 1.6×10^{-5} a 3.5×10^{-4} M, $[HClO_4] = 1.0$ M.

Tabla 4.5. λ correspondientes a los máximos de absorción para el $K_2Cr_2O_7$ y K_2CrO_4

pH	λ (nm)	λ (nm)	λ (nm)
0.00*	252	355	443
0.06**	252	355	443
0.00***	270	350	-

* Espectros obtenidos a partir de $K_2Cr_2O_7$ en $[HCl] = 1.0$ M **Espectros obtenidos a partir de K_2CrO_4 en $[HCl] = 1.0$ M ***Espectros obtenidos a partir de $K_2Cr_2O_7$ en $[HClO_4] = 1.0$ M.

4.3 CROMO TRIVALENTE Y DIVALENTE.

Otras especies de cromo que también son importantes caracterizar son el Cr (III) y el Cr (II), debido a que la especie coloreada que se forma al reaccionar el Cr (VI) con la DPCI probablemente involucra uno de estos estados de oxidación del cromo. Se realizará el estudio tanto teórico como experimental. En la parte teórica se realizaron diagramas de distribución para el Cr (III) y Cr (II), en el intervalo de concentración de 4×10^{-5} a 4×10^{-4} M y $[Cl] = 1.0$ M tanto para el Cr (III) como para el Cr (II).

Con respecto al Cr (III) los diagramas muestran la existencia de seis especies: $Cr_2O_3(s)$, Cr^{3+} , $Cr(OH)^{2+}$, $CrCl^{2+}$, $CrCl_2^+$, $Cr_3(OH)_4^{5+}$; como se muestra en la Figura 4.11, éste diagrama corresponde a $[Cr(III)] = 4 \times 10^{-4}$ M y $[Cl] = 1.0$ M. En todos los diagramas a $pH = 0$ las especies que predominan son Cr^{3+} , $CrCl^{2+}$, y $CrCl_2^+$, las fracciones de cada una de ellas son 60, 33 y 7 % respectivamente.

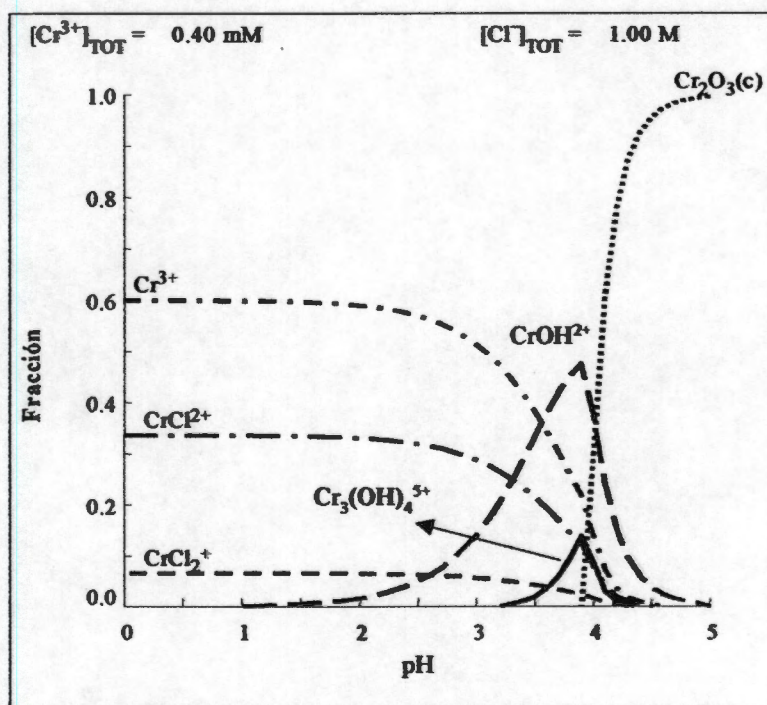


Figura 4.11.- Diagrama de distribución de especies químicas para Cr (III) en función del pH. $[Cr(III)] = 4 \times 10^{-4}$ M, $[Cl] = 1.0$ M

En cuanto al Cr (II), no existen especies con cloruro, el cromo se encuentra como Cr^{2+} , en el intervalo de concentración de 4×10^{-5} a 4×10^{-4} M.

En la Figura 4.12 se reportan los espectros de absorción del Cr (III) en el intervalo de concentración de 4×10^{-5} a 3×10^{-4} M y $\text{pH} = 0$. Éste gráfico muestra una banda ancha de absorción en el intervalo de 200 a 300 nm, con el máximo a 215 nm, mientras que de 300 a 650 nm no se observa ninguna banda de absorción, como se muestra en el inserto de la Figura. El valor de la absorbancia del máximo aumenta conforme se incrementa la concentración del Cr (III).

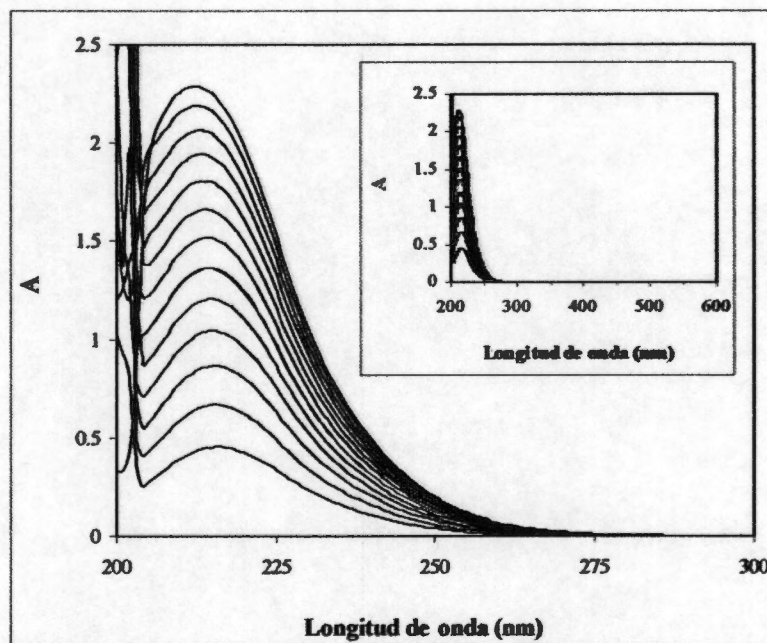


Figura 4.12. Espectros de absorción del Cr (III) a diferentes concentraciones y $[\text{Cl}] = 1.0$ M. En el inserto se amplió el intervalo de la longitud de onda hasta 600 nm.

En la Figura 4.13 se muestra el espectro del Cr (II) a concentración de 1×10^{-3} M y $\text{pH} = 0$. Los espectros de ambas especies solo muestran un máximo de absorción, para el Cr (III) el máximo se observa a la longitud de onda de 215 nm mientras que el Cr (II) presenta el máximo a 206 nm y a diferencia del Cr (III) la banda de absorción esta mejor definida.

En la tabla 4.6 se muestran los valores para los máximos de absorción para los tres estados de oxidación del cromo, el Cr (VI) presenta tres máximos de absorción, mientras el Cr (III) y Cr (II) sólo presentan un máximo de absorción a pH = 0; estos máximos son distintos para cada estado de oxidación.

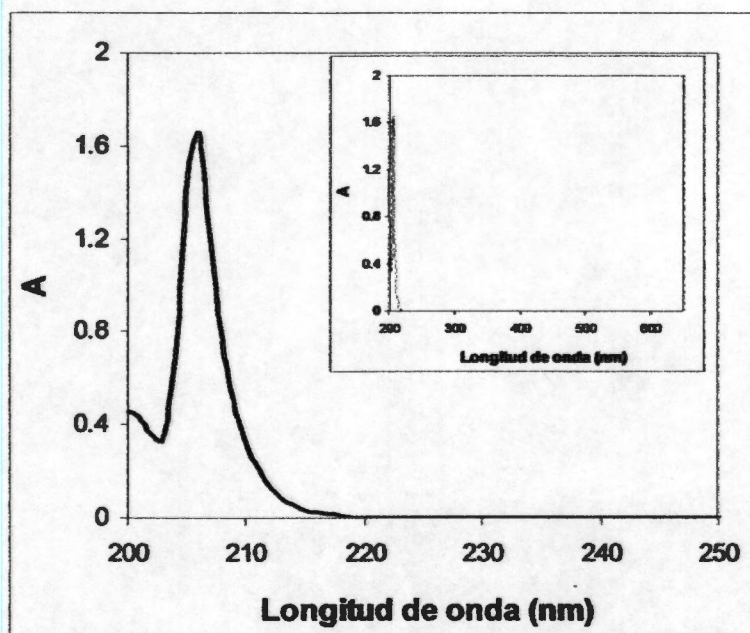


Figura 4.13 Espectros de absorción del Cr (II) con HCl. $[Cr(II)] = 1 \times 10^{-3} M$ y $[Cl] = 1.0 M$. En el inserto se amplió el intervalo de la longitud de onda hasta 600 nm.

Tabla 4.6. Longitudes de ondas correspondientes a los máximos de absorción para los diferentes estados de oxidación del cromo.

Especie	λ (nm)	λ (nm)	λ (nm)
$K_2Cr_2O_7$	252	355	443
$CrCl_3$	215	-	-
$CrCl_2$	206	-	-

4.4.- VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DEL Cr (VI) Y Cr (III).

Para conocer el comportamiento electroquímico del cromo se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica de Cr (VI) y Cr (III), utilizando un electrodo de pasta de carbono.

4.4.1 Comportamiento electroquímico del Cr (VI)

Para el estudio voltamperométrico del Cr (VI) se utilizó ácido clorhídrico 1 M como electrolito soporte, el barrido de potencial se hizo a 100mV/s. Los voltamperogramas se obtuvieron a concentración de 4.0×10^{-5} , 8×10^{-5} , 1.2×10^{-4} y 1.6×10^{-4} M, pH = 0.06, con un electrodo de pasta de carbono.

En la Figura 4.14 se muestran los voltamperogramas del electrolito soporte (HCl 1.0M), en el voltamperograma se observa que hay dos picos de reducción, uno a 1122 mV (R_1) y el otro a -1148 mV (R_2).

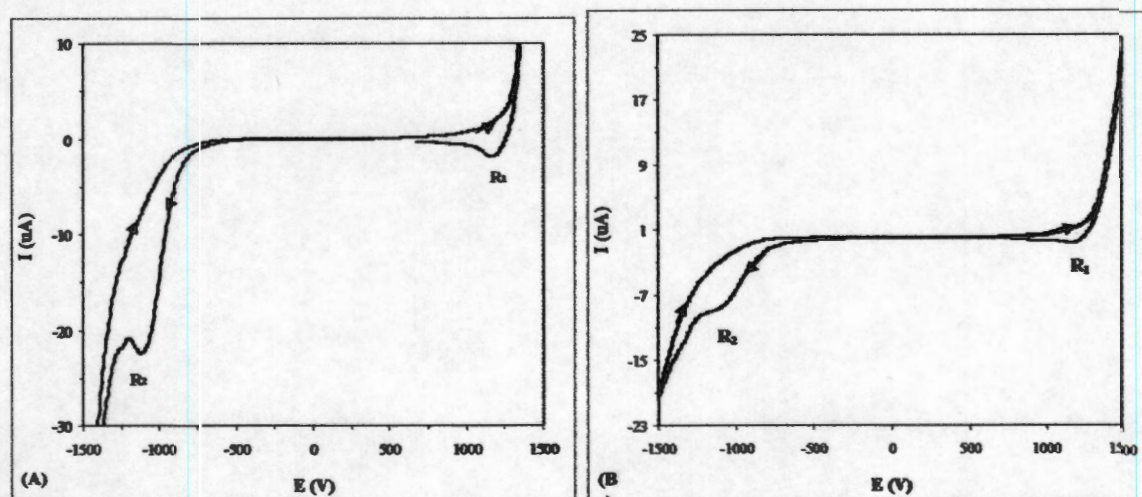


Figura 4.14.- Voltamperogramas cíclicos para el EPC/HCl (1M), pH = 0. (A) El barrido de potencial comenzó en dirección catódica a $E_o = 423 \text{ mV}$ y 50 mVs^{-1} (B) El barrido de potencial comenzó en dirección anódica a $E_o = 527 \text{ mV}$ y 50 mVs^{-1} .

En la Figura 4.15A se presentan los voltamperogramas cuando el barrido se inicia en dirección catódica, se observan dos picos de reducción I y II; el pico I se encuentra aproximadamente a -630.7 mV y el pico II en -1140.0 mV; para ambos picos de reducción la intensidad de corriente se vuelve más negativa conforme la concentración del Cr (VI) aumenta.

El proceso de reducción I se le podría atribuir a la reducción del Cr (VI) a Cr (III) o probablemente sea la reducción del Cr (VI) a un estado de oxidación intermedio, en este caso Cr (V) o Cr (IV), mientras que el pico de reducción II podría atribuirse al electrolito soporte.

Cuando el barrido del potencial se inicia en dirección anódica (Figura 4.15B), se obtiene el mismo comportamiento electroquímico; se observan los dos picos de reducción I y II y la intensidad de corriente se vuelve más negativa conforme aumenta la concentración del cromo.

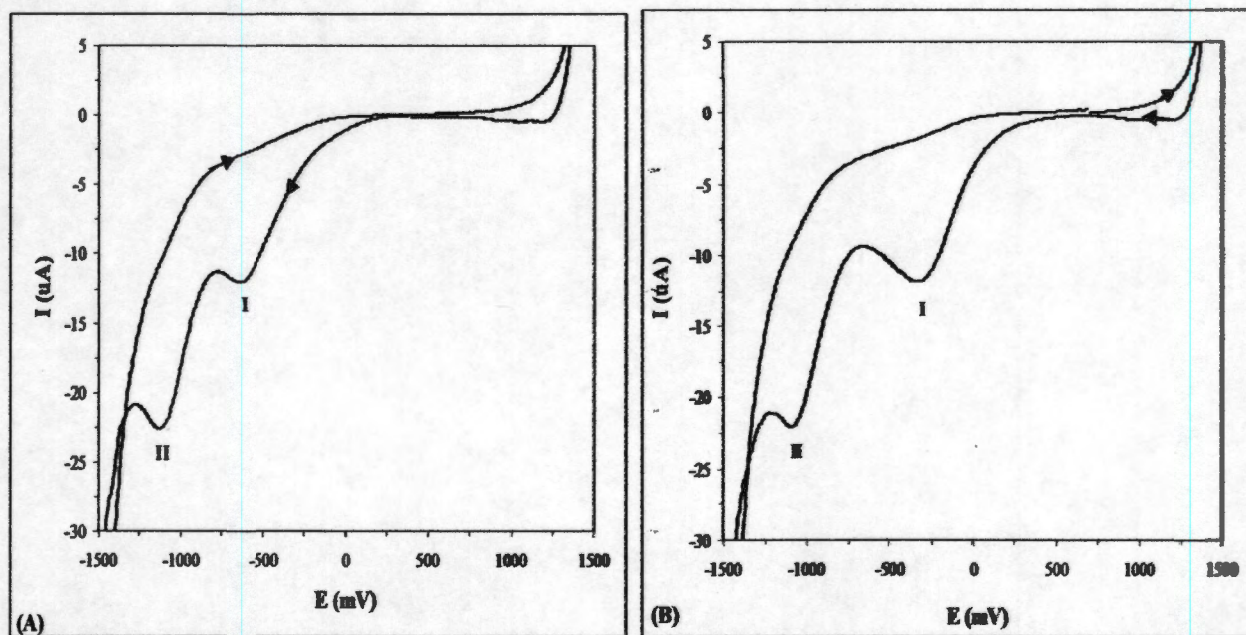


Figura 4.15.- Comportamiento electroquímico obtenido por VC para el sistema EPC/Cr (VI) (1.2×10^{-4} M), HCl. (1.0 M) y pH = 0. (A) en dirección catódica; (B) en dirección anódica.

4.4.2 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO PARA Cr (III)

Los voltamperogramas del Cr (III) se obtuvieron a las concentraciones de 4.0×10^{-5} , y 1.2×10^{-4} , pH = 0.06, en HCl 1.0 M, con un electrodo de pasta de carbono.

El comportamiento electroquímico del electrolito soporte (HCl), es similar al mostrado en la Figura 4.14, presenta los dos picos de reducción R_1 y R_2 .

Con respecto al Cr (III), cuando el barrido de potencial se inicia en dirección catódica (Figura 4.16A), se observan dos picos de reducción R_1 y R_3 . El pico R_1 corresponde al electrolito soporte y R_3 a un nuevo proceso de reducción. Al realizar el barrido de potencial en dirección anódica (Figura 4.16B), se obtienen los picos de reducción (R_1 y R_2) correspondiente al electrolito soporte, y el proceso de reducción R_3 que se encuentra a -51.3 mV, este proceso de reducción podría ser atribuido a la reducción del Cr (III) a Cr (II).

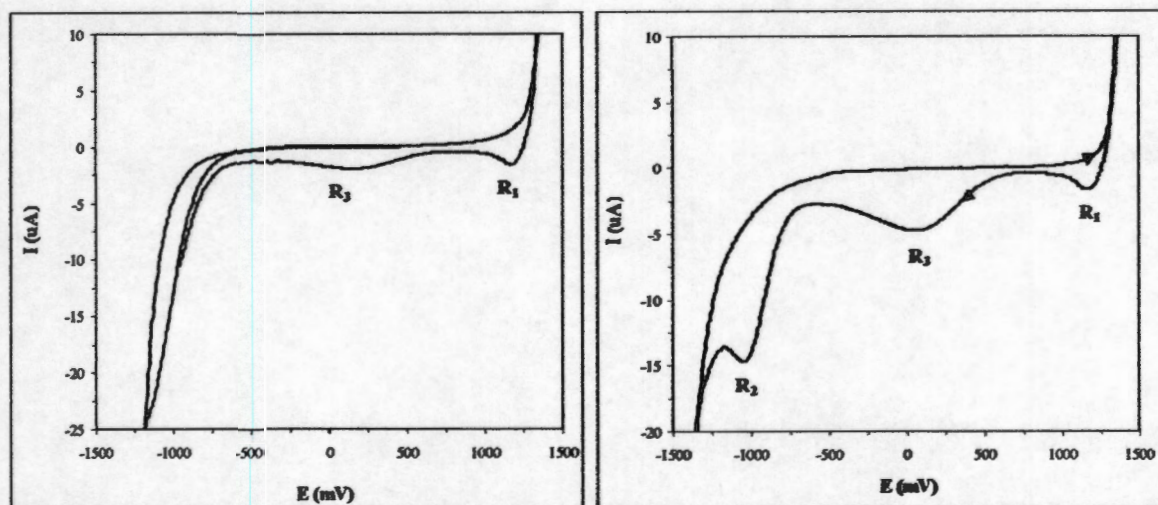


Figura 4.16 Comportamiento electroquímico obtenido por VC para el sistema EPC/Cr (III) (1.2×10^{-4} M), HCl (1.0 M) y pH = 0.06. (A) en dirección catódica. (B) en dirección anódica.

Con respecto al Cr (II) no se realizó el estudio voltamperométrico debido a que todos los compuestos de cromo (II) son inestables. En solución originan el catión Cr^{2+} , muy reductor, que reduce lentamente al hidrógeno del agua, desprendiendo hidrógeno elemental [77,78].

En la Tabla 4.7 se enlista el potencial de reducción para el HCl, Cr (VI) y Cr (III).

Tabla 4.7. Potencial de reducción para el HCl, Cr (VI) y Cr (III).

Especie	E (mV)	E_{R2} (mV)	E_{R3} (mV)
HCl	1122	-1148	
Cr (VI)	-630.7	-1140.0	-
Cr (III)			-51.3

En resumen, de los diagramas de distribución de especies, encontramos que a pH cero predomina el ion clorocromato, mientras que en el intervalo de pH de 0.5 a 2.5 la especie predominante es el cromato ácido.

Del estudio espectrofotométrico se encontró que el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a pH = 0 en HCl presenta tres bandas de absorción, mientras que en HClO_4 presenta dos bandas de absorción, cuyos máximos de absorción no coinciden. Al comparar los espectros obtenidos del dicromato y cromato en HCl, se determinó que éstos presentan las mismas bandas de absorción y los valores de los máximos coinciden, por lo que el dicromato, se encuentra como cromato en solución; también se observó que los diferentes estados de oxidación del cromo presentan bandas de absorción a diferentes longitudes de ondas.

Por otra parte, de la voltamperometría realizada se observó que el Cr (VI) presenta un pico de reducción a -630.7 mV la cual podría ser atribuida al proceso de reducción del Cr (VI) a Cr (III), y el Cr (III) presenta un pico de reducción a -51.3 mV el cual probablemente sea la reducción del Cr (III) a Cr (II).

CAPITULO 5

**ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE LA DPCI CON CROMO Y DE SUS PRODUCTOS DE
OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN**

Una vez realizado el estudio de la DPCI y del Cr (VI), así como de sus productos de oxidación y reducción respectivamente, se procedió a realizar el estudio de la reacción entre la DPCI y el cromo en sus diferentes estados de oxidación.

5.1- Reacción de la DPCI con Cr (VI), Cr(III) y Cr(II).

5.1.1 Reacción de DPCI con Cr (VI)

La titulación de la DPCI se realizó a pH 0.02 y concentración de 6×10^{-5} M (volumen = 50 ml), y $[Cl^-] = 1.0$ M en ausencia de oxígeno, utilizando como titulante una solución estándar de Cr (VI) a una concentración de 1.0×10^{-2} M.

Las curvas de absorción para la titulación de la DPCI con Cr(VI) se muestra en la Figura 5.1, cada espectro corresponde a diferentes adiciones de titulante, analizando esta Figura se observa que el pico de absorción de 232 nm de la DPCI va disminuyendo mientras que el máximo de 280 nm va aumentando hasta perderse por la aparición de un hombro alrededor de 310 nm, este hombro corresponde al pico característico de la DPCDO. Por otra parte se observa una banda ancha de absorción entre 450 y 650 nm, con un máximo de absorción a 540nm, este pico corresponde al complejo coloreado (Cr (VI)-DPCI).

La Figura 5.2 representa la curva de absorbancia en función de la relación molar del titulante y la DPCI, podemos observar que la absorbancia va aumentando conforme se le agrega el titulante hasta llegar a un máximo donde la relación molar de Cr (VI) y DPCI es 1 y posterior a este punto empieza a disminuir. Antes de la relación molar igual a 1, hay un exceso de la DPCI y poco Cr (VI), pero al reaccionar se forma el complejo coloreado; sin embargo, cuando la relación molar es mayor de 1, no hay DPCI, pero está el complejo y al ir adicionando el exceso de Cr (VI) éste reacciona con el complejo, oxidando la especie presente en el complejo por lo que la coloración va desapareciendo. Cuando la relación molar es 1 la DPCI ha reaccionado por completo, para lo cual se necesitó la misma cantidad de moles de Cr (VI), obteniéndose una relación estequiométrica de 1:1 (Cr (VI):DPCI).

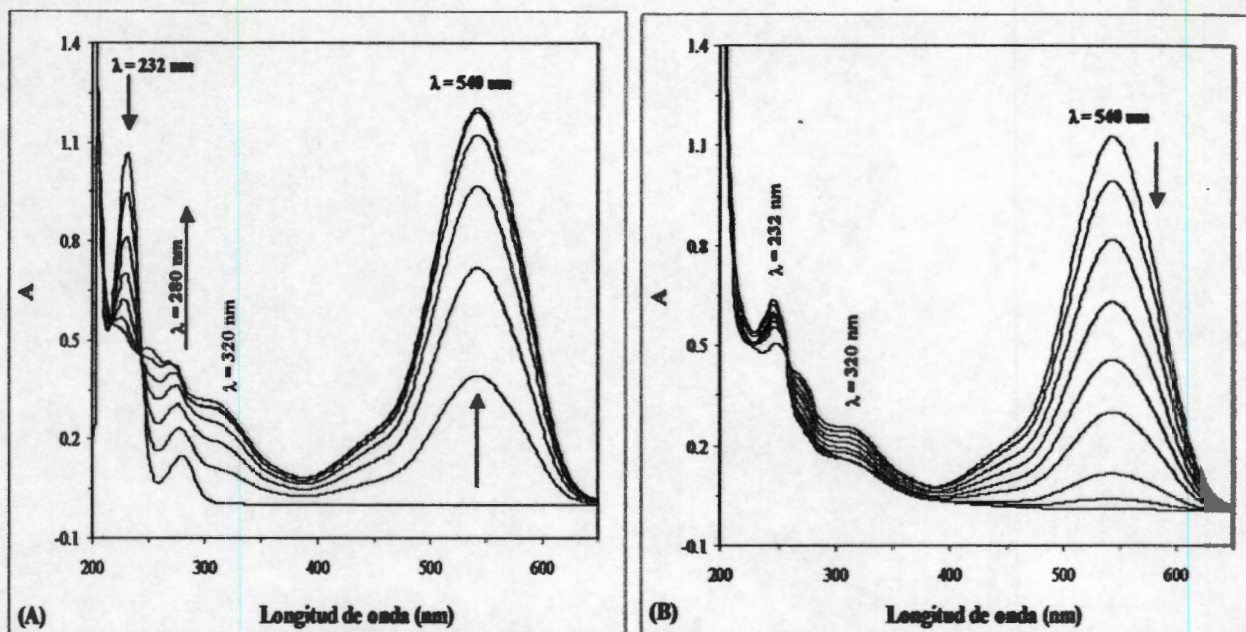


Figura 5.1. Espectros de absorción de la titulación de $[DPCI] = 6 \times 10^{-5} M$ ($V = 50 ml$) con $[Cr(VI)] = 1.0 \times 10^{-2} M$, $[Cl^-] = 1.0 M$ y $pH = 0.02$ en ausencia de oxígeno. Cada espectro corresponde a una adición de 0.05 ml del cromo. (a) Antes del punto de equivalencia y (b) Después del punto de equivalencia.

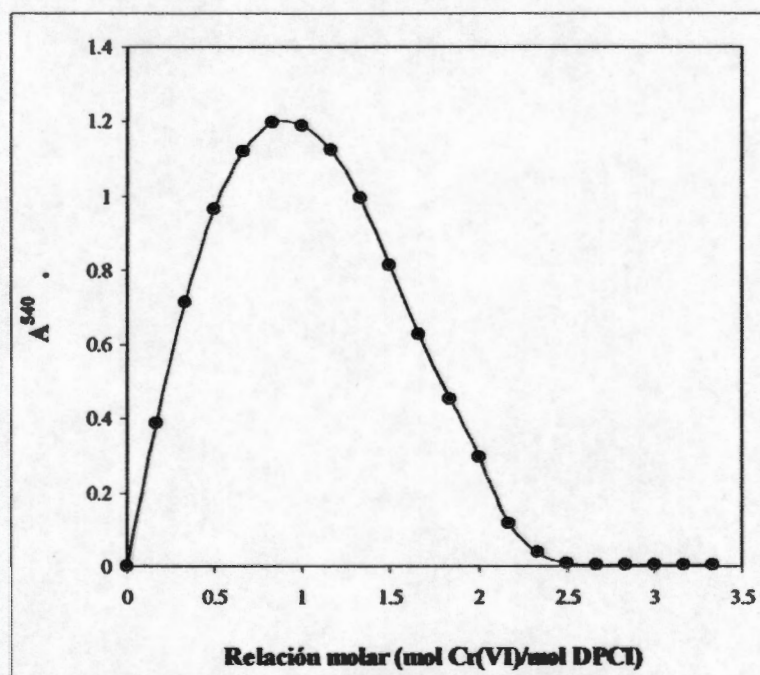


Figura 5.2. Absorbancia ($\lambda = 540 nm$) en función de la relación molar Cr (VI)/DPCI para la titulación de DPCI con Cr (VI)., $[DPCI] = 6 \times 10^{-5} M$ ($V = 50 ml$), con, $[Cr(VI)] = 1.0 \times 10^{-2} M$, $[Cl^-] = 1.0 M$ y $pH = 0.02$ en ausencia de oxígeno.

5.1.2 Reacción de la DPCI con Cr (III) y Cr (II)

Al hacer reaccionar la DPCI (6×10^{-5} M) con el Cr (III) a concentración de 1×10^{-2} M, se obtuvieron los espectros de la Figura 5.3. Claramente se puede observar que no se forma el complejo coloreado; sólo se observa un aumento de la absorbancia de los máximos de absorción de la DPCI, este aumento es debido al efecto del Cr (III). Con respecto al Cr (II), tampoco se forma sustancia coloreada (Figura 5.4).

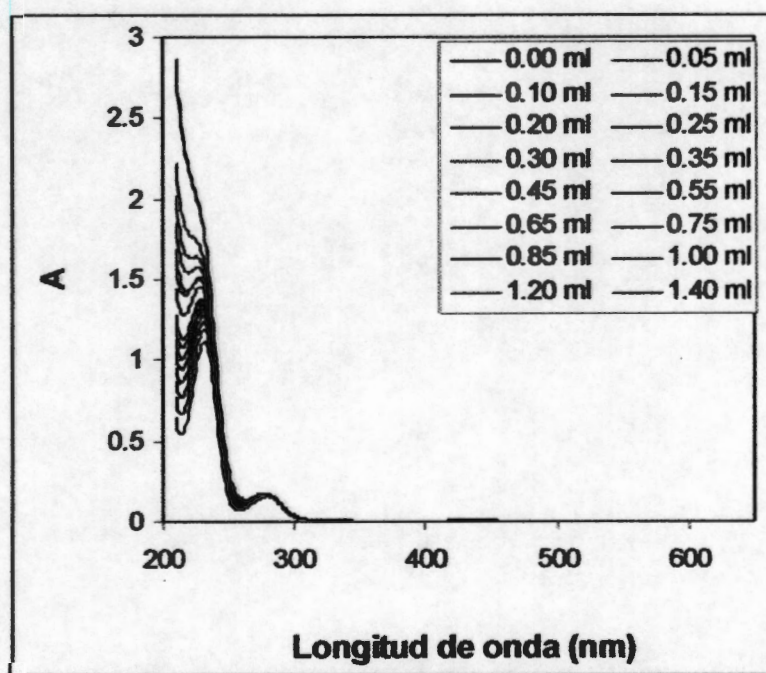


Figura 5.3. Espectros de absorción de la titulación de DPCI con Cr (III) $[DPCI] = 6 \times 10^{-5}$ M con $[Cr(III)] = 1 \times 10^{-2}$ M y $pH = 0.02$ en ausencia de oxígeno.

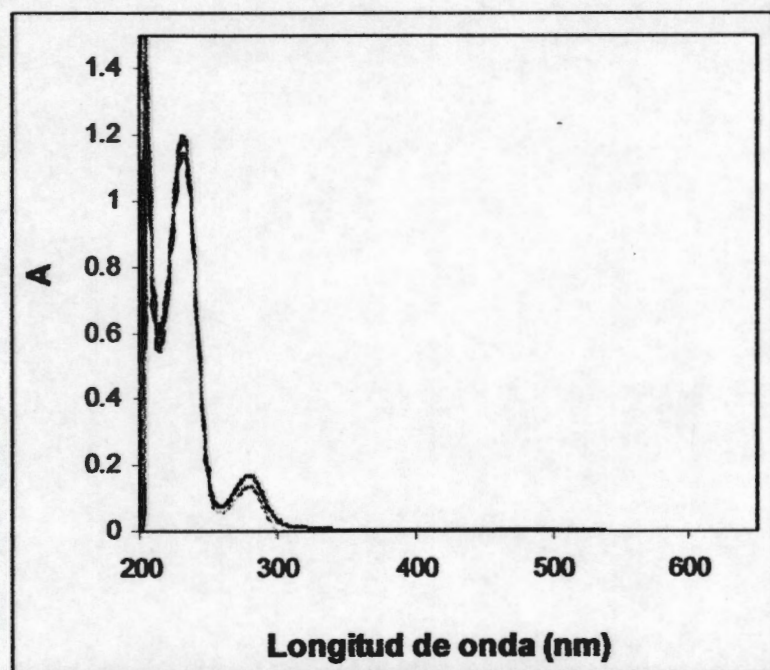


Figura 5.4. Espectros de absorción de la titulación de DPCI con Cr (II).
 $[DPCI] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[Cr (II)] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ y $\text{pH} = 0.02$ en ausencia de oxígeno.

5.2 Reacción de la difenilcarbazona (DPCO) con Cr (VI), Cr(III) y Cr(II).

La valoración de la DPCO se realizó a las mismas condiciones que la titulación de la DPCI con las tres especies de cromo ($[Cr] = 1.0 \text{ M}$, $\text{pH} = 0.02$ y concentración de $6 \times 10^{-5} \text{ M}$, en ausencia de oxígeno).

La Figura 5.5 representa las curvas de la titulación de DPCO con Cr(VI), las cuales muestran un comportamiento igual al de la DPCI, presenta dos máximos de absorción uno a 230 y el otro a 540 nm, la absorbancia del máximo de 230 nm disminuye, mientras que la absorbancia de 540 nm va aumentando hasta llegar a un máximo (Figura 5.6) que corresponde al punto de equivalencia, posteriormente disminuye.

La formación del complejo es debida a que la DPCO no es completamente pura, es una mezcla de DPCI y DPCO (60:40, DPCO:DPCI) por lo tanto, la sustancia coloreada probablemente, es el producto de la reacción de la DPCI y Cr(VI), puesto que al comparar las absorbancias correspondientes al complejo formado en la reacción de DPCI y Cr(VI) es

aproximadamente el doble de la formada en la reacción de DPCO con Cr(VI) y el volumen del punto de equivalencia también es el doble, 0.4 ml en la titulación de la DPCI y 0.2 ml para la titulación de la DPCO.

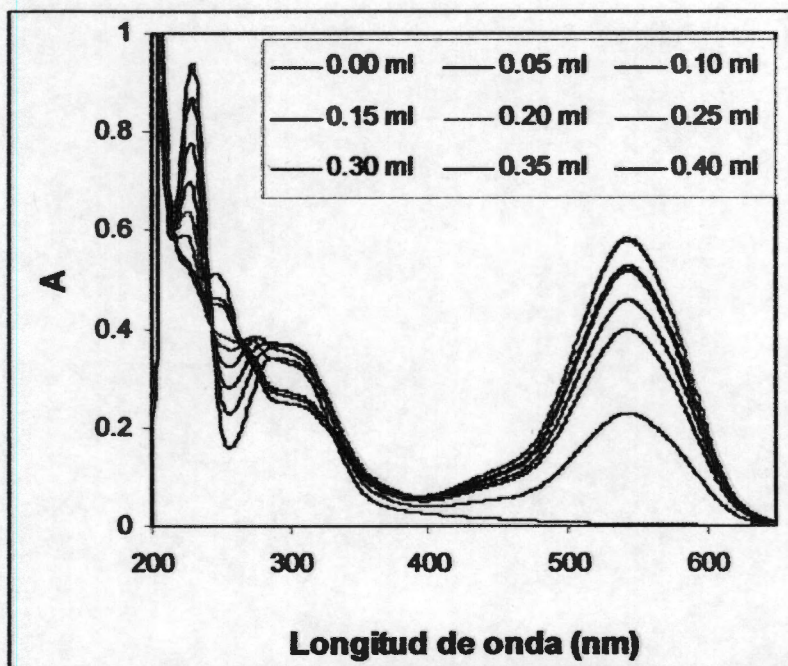


Figura 5.5. Espectros de absorción de la titulación de DPCO con Cr (VI).
[DPCO] = 6×10^{-5} M, [Cr(VI)] = 4.8×10^{-3} M y pH = 0.02 en ausencia de oxígeno.

En las valoraciones de la DPCO con Cr (III) no se observa la formación de las especie coloreada; tal como se muestra en la Figura 5.7; solo hay un desplazamiento de la banda de absorción de la DPCO de 230 nm.

Con respecto al Cr (II) no se observa la formación de la especie coloreada, este comportamiento se muestra en la Figura 5.8.

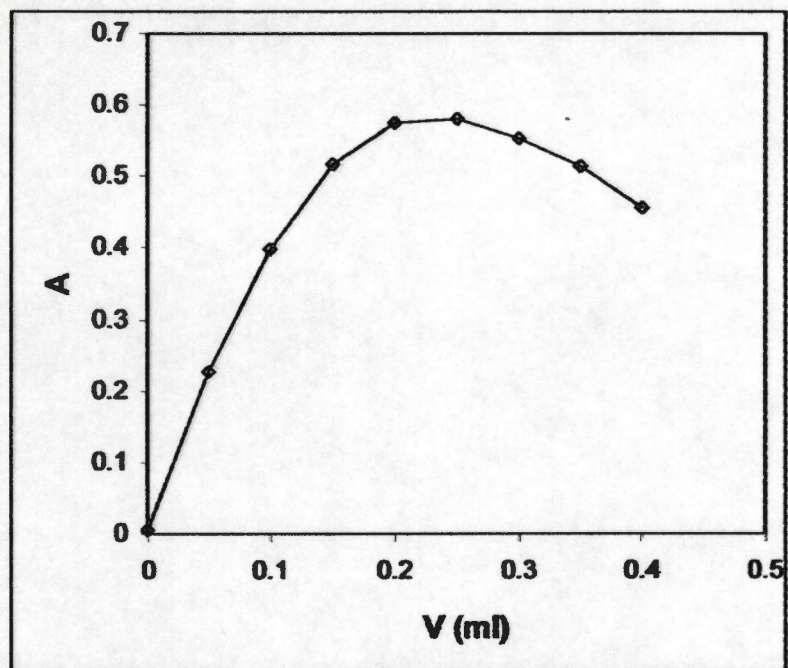


Figura 5.6. Absorbancia ($\lambda = 540\text{nm}$) en función del volumen para la titulación de DPCO con Cr (VI) $[\text{DPCO}] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Cr (VI)}] = 4.8 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $\text{pH} = 0.02$ en ausencia de oxígeno.

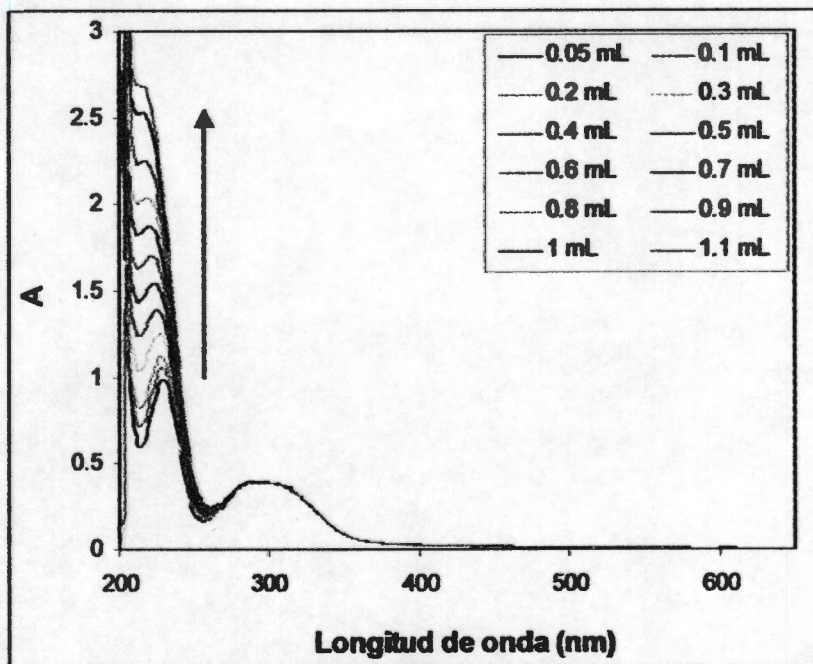


Figura 5.7. Espectros de absorción de la titulación de DPCO con Cr (III). $[\text{DPCO}] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Cr (III)}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ y $\text{pH} = 0.02$ en ausencia de oxígeno.

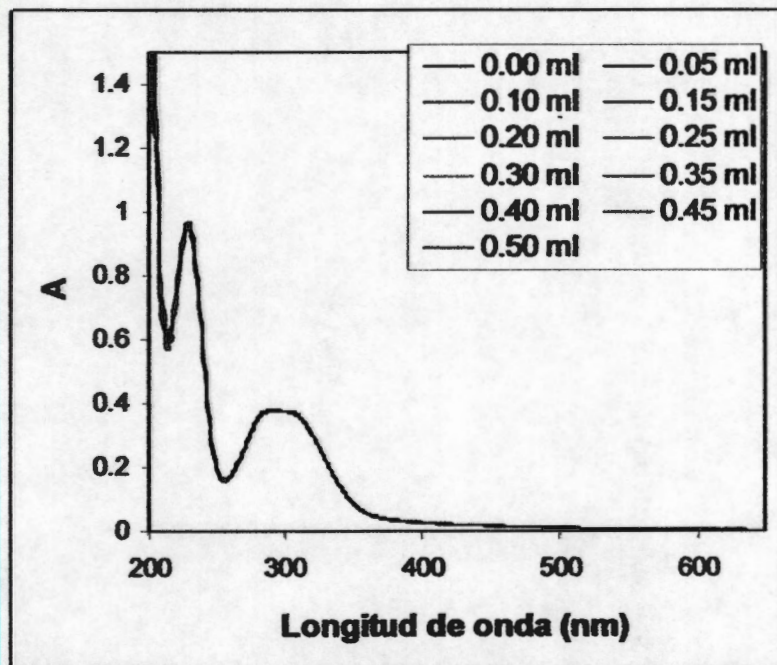


Figura 5.8. Espectros de absorción de la titulación de DPCO con Cr (VI) $[DPCO] = 6 \times 10^{-5} M$ con $[Cr (II)] = 1 \times 10^{-2} M$ y $pH = 0.02$ en ausencia de oxígeno.

5.3 Reacción de la difenilcarbadiazona (DPCDO) con Cr (VI), Cr(III) y Cr(II).

Los espectros obtenidos durante la reacción de la difenilcarbadiazona (DPCDO) con Cr (VI) se representan en la Figura 5.9, en esta reacción se observa una coloración rosa muy tenue, esta coloración es debida a la reacción de la DPCI con el Cr (VI), puesto que la DPCDO se obtuvo por oxidación de la DPCI y lo más probable es que la oxidación de la DPCI no fue total, quedando un pequeño residuo. Esto lo corroboramos al graficar la absorbancia del máximo de absorción del complejo (540 nm) en función del volumen de titulante; como se observa en la Figura 5.10, la absorbancia va aumentando al ir incrementando el volumen del titulante, hasta volverse constante, el incremento de la absorbancia es de 0.032; podría decirse que es un incremento insignificante, por lo que la coloración es el producto de la reacción de la DPCI con Cr (VI) y no de la reacción de DPCDO con Cr (VI).

Con respecto a las valoraciones de la DPCDO con Cr (III) y Cr (II) no se observa la coloración característica del complejo, tal como se muestra en la Figura 5.11.

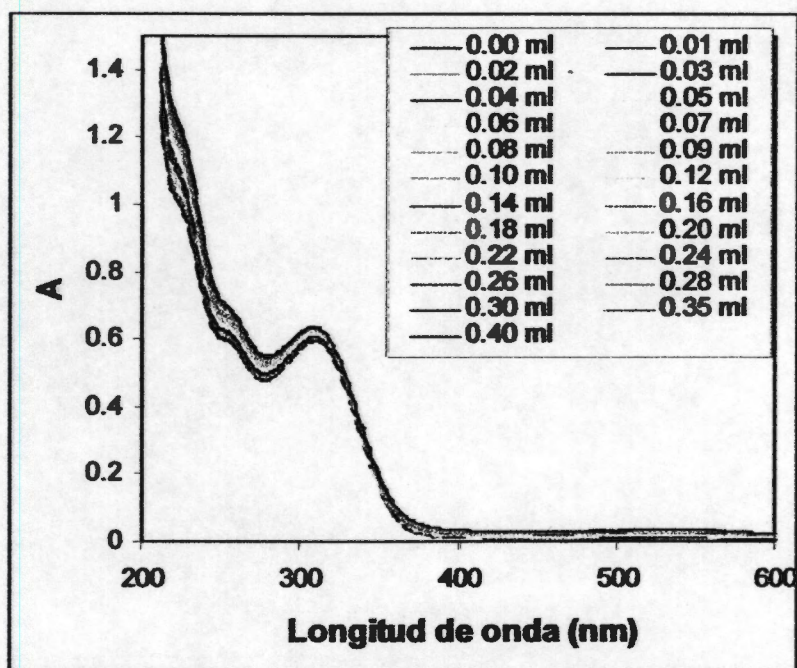


Figura 5.9. Curvas de titulación de la DPCDO con Cr (VI)
 [DPCDO] = 1×10^{-4} M con [Cr (VI)] = 1×10^{-4} M a pH = 0 en ausencia de oxígeno.

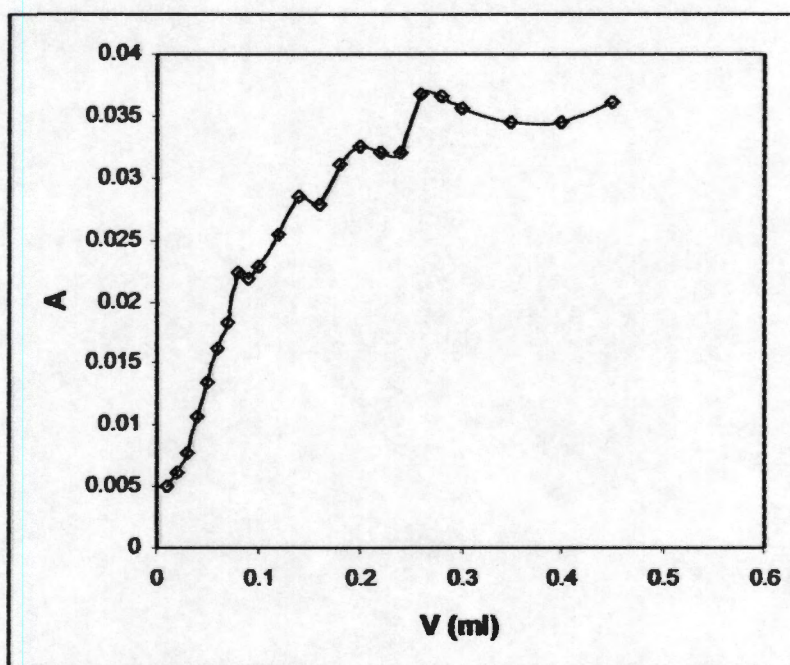


Figura 5.10 Absorbancia ($\lambda=540$ nm) en función del volumen para la de titulación de la DPCDO con Cr (VI). [DPCDO] = 1×10^{-4} M, [Cr (VI)] = 1×10^{-4} M a pH = 0 en ausencia de oxígeno.

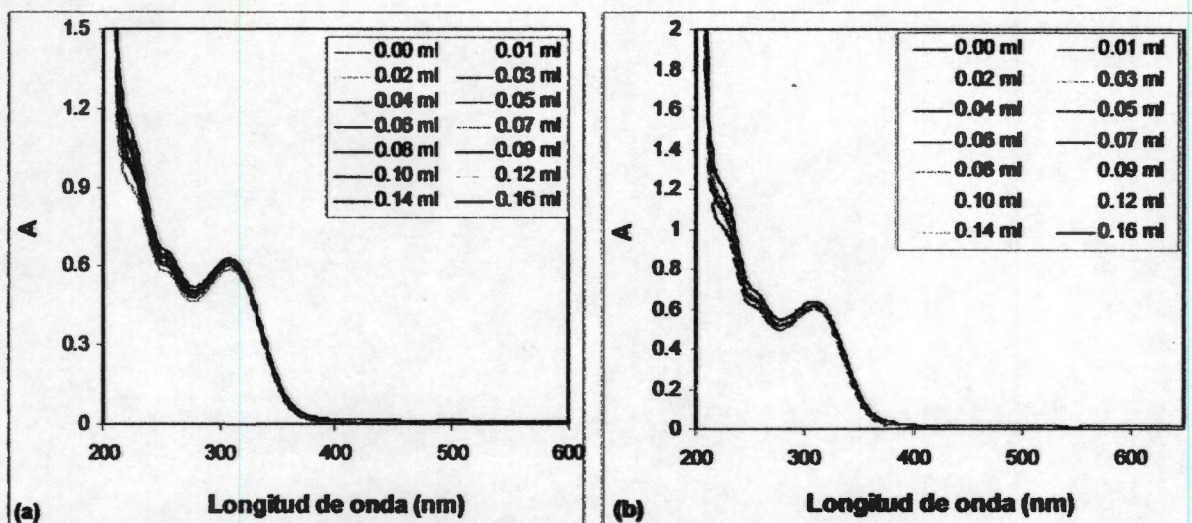


Figura 5.11 Curvas de titulación de la DPCDO (1×10^{-4} M) a pH = 0 en ausencia de oxígeno con: (a) $[\text{Cr (III)}] = 1 \times 10^{-4}$ M, (b) $[\text{Cr (II)}] = 1 \times 10^{-4}$ M.

Los resultados de las diferentes valoraciones se resumen en la Tabla 5.1. El signo + significa que se observó la coloración del complejo, mientras que el signo - implica que no se observó la coloración.

Tabla 5.2. Valoraciones de DPCI, DPCO y DPCDO con cromo en diferentes estados de oxidación, a pH = 0.02 en ausencia de oxígeno.

Ligando	Metal	Formación del color
DPCI	Cr (VI)	+
	Cr (III)	-
	Cr(II)	-
DPCO	Cr (VI)	+
	Cr (III)	-
	Cr(II)	-
DPCDO	Cr (VI)	+
	Cr (III)	-
	Cr(II)	-

El signo + significa que se observó la coloración del complejo, mientras que el signo - implica que no se formó la coloración.

De los resultados anteriores se concluye que el complejo colorido se forma en la reacción de DPCI con Cr (VI), pero no es posible conocer las especies involucradas en la reacción o las que forman el complejo colorido, de la literatura se sabe que en la reacción están involucradas dos tipos de reacciones una de oxido-reducción y la otra de complejación [18], además que los productos de oxidación de la DPCI son difenilcarbazona y difenilcarbadiazona (DPCDO).

Por otra parte, el cromo puede reducirse a Cr (III) o Cr (II) pasando por los estados inusuales de oxidación de Cr (IV) y Cr (V) como intermediarios. Con el propósito de analizar las especies involucradas, se realizó un estudio electroquímico utilizando electrodo de pasta de carbono y ácido clorhídrico 1.00 M como electrolito soporte.

5.4.- ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DE LA REACCIÓN DE LA DPCI CON Cr (VI).

Este estudio se llevó a cabo realizando una valoración de la DPCI con Cr (VI), las concentraciones utilizadas son de 6×10^{-5} M de DPCI y 5×10^{-3} M de $K_2Cr_2O_7$ a pH = 0.09 y 25 °C. El barrido de potencial se inició a corriente nula.

En la Figura 5.12 se muestran los voltamperogramas cíclicos del electrolito soporte (HCl), obtenidos a concentración 1.00 M de HCl, con un electrodo de pasta de carbono, cuando se inicia el barrido del potencial en dirección catódica no se observan picos de reducción ni de oxidación, mientras que cuando se inicia hacia potenciales positivos se observa en el segundo segmento de barrido un pico de reducción a un potencial de -1249.0 mV.

Como el electrolito soporte muestra un pico de reducción en -1249.0 mV, los voltamperogramas para la reacción de la DPCI con el Cr (VI) se obtuvieron en el intervalo de -1200 y 1200 mV; además los voltamperogramas de la DPCI y DPCO no muestran picos de oxidación o reducción fuera de este intervalo, así se evita la interferencia del electrolito soporte sin perder información.

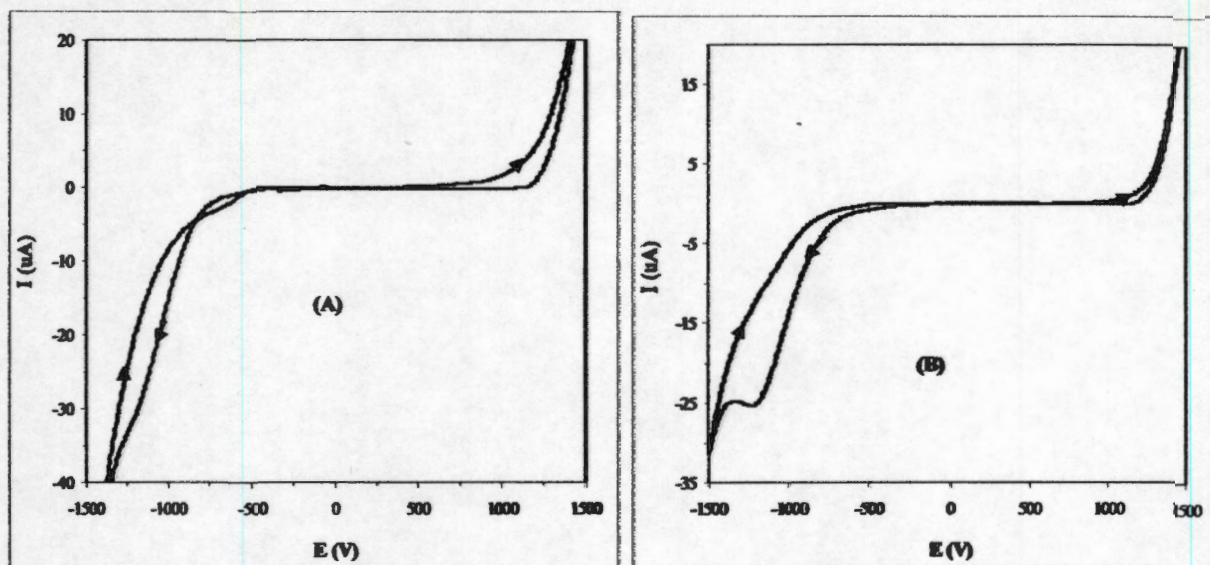


Figura 5.12.- Voltamperograma cíclico del sistema EPC/HCl (1M), a 100 mVs^{-1} . (A) en dirección catódica, (B) en dirección anódica.

La Figura 5.13 muestra el comportamiento electroquímico típico de la DPCI, cuando el barrido se inicia hacia potenciales negativos (Figura 5.13A) en el segundo segmento se observa el pico de oxidación característico de la DPCI (O_2) a 673.0 mV , y en el tercer segmento se observa un pico de reducción (R_3) a -513.2 mV . Si el barrido de potencial se inicia en dirección anódica (Figura 5.13B) un pico de oxidación O_1 aparece en un potencial de 714.4 mV , y cuando el barrido de potencial se invierte, un proceso de reducción aparece a -516.7 mV (pico R_2).

Los picos de oxidación O_2 y O_1 corresponden a la oxidación de la DPCI a DPCDO [76]; y los picos de reducción R_2 y R_3 son asociados al proceso de reducción de la DPCDO a DPCI [76]. Los potenciales y la intensidad de corriente se enlistan en la Tabla 5.2 y 5.3

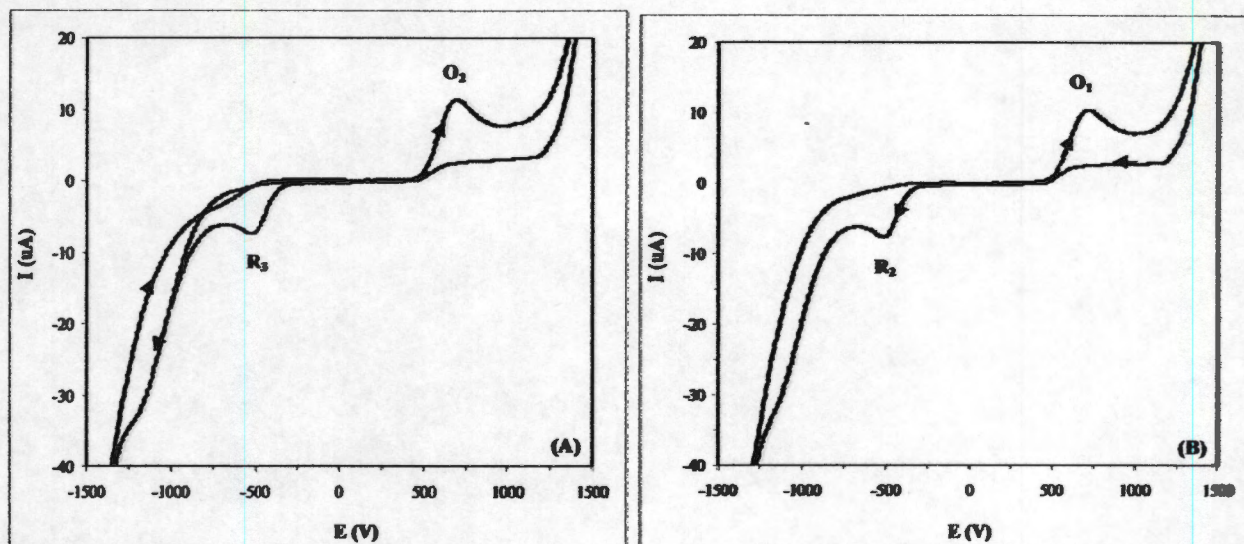


Figura 5.13.- Voltamperograma cíclico típico obtenido para el sistema EPC/ DPCI (6×10^{-5} M), HCl (1.00 M) a 100 mVs^{-1} . O y R significa oxidación y reducción respectivamente, los subíndices indican el número de segmentos. (A) Dirección catódica (B) Dirección anódica.

Tabla 5.2 Potenciales y corriente para los picos O1 y O1' cuando el barrido del potencial se inicia en dirección anódica

V (ml) Cr (VI)	n Cr(VI)/mmol	O ₁ E (mV)	O ₁ I (µA)	O ₁ ' E (mV)	O ₁ ' I (µA)
0.00	0.0	714.4	10.40	-	-
0.05	2.5×10^{-4}	712.9	6.53	1011.0	5.74
0.10	5.0×10^{-4}	746.00	6.28	1047.1	6.25
0.15	7.50×10^{-4}	707.2	5.41	1020.9	6.56
0.20	1.0×10^{-3}	704.90	4.67	1019.4	7.07
0.25	1.2×10^{-3}	709.10	4.33	998.4	8.38
0.30	1.5×10^{-3}	711.60	2.57	1001.7	5.97
0.35	1.8×10^{-3}	699.60	2.82	988.4	7.91
0.40	2.0×10^{-3}	695.10	2.34	1005.9	7.75
0.45	2.3×10^{-3}	697.30	1.56	987.3	4.80
0.50	2.5×10^{-3}	697.30	1.78	976.3	1.78
0.60	3.0×10^{-3}	683.10	1.56	979.7	5.32

Tabla 5.3 Potenciales y corriente para los picos R_1 , O_2 y O_2' cuando el barrido del potencial se inicia en dirección catódica.

V (ml) Cr (VI)	R_1 E (mV)	R_1 I (μ A)	O_2 E (mV)	O_2 I (μ A)	O_2' E (mV)	O_2' I (μ A)
0	-	-	693.4	11.0	-	-
0.05	-374.9	-0.95	700	8.5	1050.2	6.7
0.1	-374.9	-1.6	667.3	8.0	1050.2	7.2
0.15	-394.3	-2.3	678.3	7.2	1047	7.6
0.2	-391.3	-2.9	682.1	6.4	1057.4	8.0
0.25	-391.4	-3.4	676.4	6.0	1048.3	8.7
0.3	-562	-4.0	700.4	5.5	1033.2	8.5
0.35	-584.3	-4.1	701.9	4.6	1020.2	7.4
0.4	-587.5	-4.8	708.4	4.6	1008.6	7.1
0.45	-526.2	-4.3	693.3	4.0	999.6	6.4
0.5	-517.9	-5.5	696.2	3.6	997.1	7.1
0.6	-484.4	-5.6	681	3.6	1114.1	11.0
0.7	-517.9	-5.9	685	3.0	1129.5	11.0
0.8	-490.5	-6.9	685.6	2.5	1137.3	11.0
0.9	-482.9	-9.9	654.8	2.0	1112.2	12.0

Para la adición de 0.05 ml de dicromato de potasio en dirección catódica (Figura 5.14 A) además de los picos observados O_2 y R_3 , en la solución de DPCI se observan tres pequeños picos dos de reducción y el otro de oxidación, el pico de reducción (R_1) aparece en el primer segmento de barrido de potencial a -374.9 mV y corriente de -9.56×10^{-7} A, como en la solución solo había DPCI implica que al adicionar la solución de Cr (VI) reacciona con la DPCI formando un producto, además de los voltamperogramas de la DPCI se observo que existe un pico de reducción alrededor de -513 mV el cual corresponde a la reducción de la DPCDO a DPCI; este pico de reducción (R_1) probablemente corresponde a la DPCDO formando el complejo con el cromo, debido a que el pico de reducción se encuentra en -374.9 mV y no en -513 mV; o a la DPCO también formando el complejo con el cromo.

El pico de oxidación (O_2') aparece a un potencial de 1020.3 mV, de los voltamperogramas de la DPCI y DPCO sabemos que este pico no corresponde a ninguna de las dos o a la DPCDO; con respecto al voltamperograma del Cr (VI) tampoco se observa pico de oxidación en esa región, por lo tanto, debe corresponder a la oxidación del complejo formado en la reacción.

El pico O_2 aparece casi al mismo potencial que en la solución de DPCI sola, pero a una corriente menor, lo que implica que la DPCI se está oxidando, por lo tanto hay menor cantidad en la solución. Por otro lado, cuando el barrido de potencial se inicia en dirección anódica (Figura 5.14B), en el primer segmento aparece el pico O_1 , correspondiente a la oxidación de la DPCI a DPCDO, además de otro pico a 1020.3 mV lo que implica que el cromo (VI) se reduce con la DPCI y forma el complejo colorido, el cual posteriormente se oxida originando este proceso de oxidación.

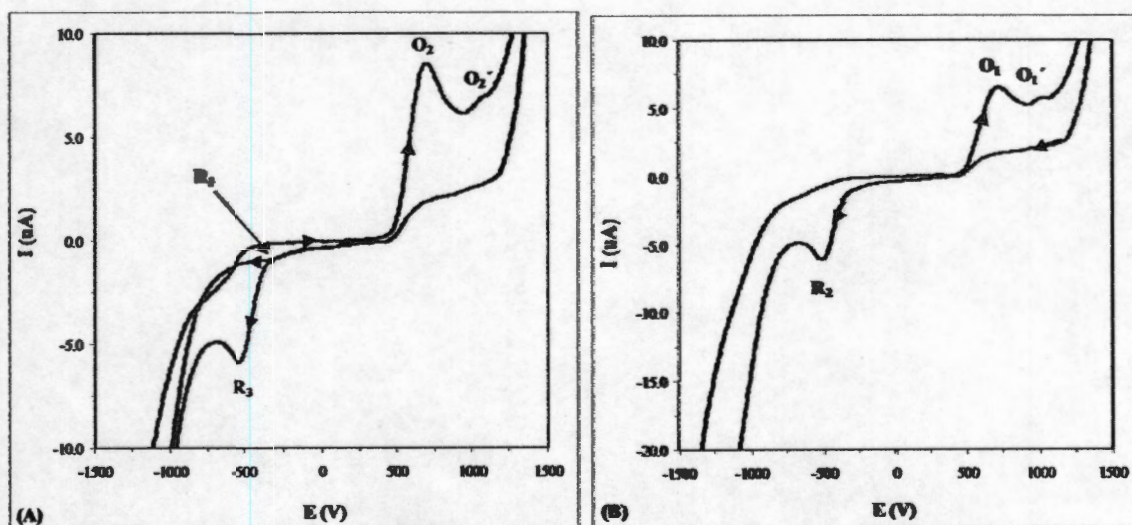


Figura 5.14.- Voltamperogramas cíclicos correspondiente a la adición de 0.05 ml de Cr (VI) (1.0×10^{-2} M) a la solución de la DPCI 6×10^{-5} M en ácido clorhídrico 1.00 M obtenidos con un electrodo de pasta de carbono a 100 mVs^{-1} . (A) Dirección catódica (B) Dirección anódica.

En las adiciones sucesivas de 0.05 ml de dicromato de potasio, los voltamperogramas presentan los mismos picos tanto de reducción como de oxidación.

Por ejemplo para la adición de 0.30 ml de dicromato de potasio, Figura 5.15; cuando el barrido de potencial se inicia hacia el cátodo, la intensidad de corriente del pico R_1 se vuelve más negativa lo que implica que en cada adición del titulante se forma más cantidad del complejo, mientras que la intensidad de corriente del pico O_2 disminuye en cada adición de cromo, por lo que la concentración de la DPCI disminuye. El pico O_2' asociado al proceso de oxidación del complejo formado en la reacción de la DPCI con Cr (VI) se va definiendo mejor en cada adición (Figura 5.15), al inicio su intensidad de corriente aumenta hasta la adición de 0.25 ml, a partir de 0.30 y hasta 0.50 ml la intensidad disminuye, y a los 0.60 ml adicionados nuevamente se incrementa. Los valores del potencial para cada pico se observan en la Tabla 5.3

Analizando esta Tabla se aprecia que el potencial del pico de reducción R_1 que con la primer adición del titulante aparece en -374.9 mV se va desplazando en dirección catódica, después de agregar 0.30 ml (3×10^{-3} mmol) de Cr (VI) el pico R_1 aparece alrededor de los -500 mV, este potencial corresponde a la reducción de la DPCDO a DPCI.

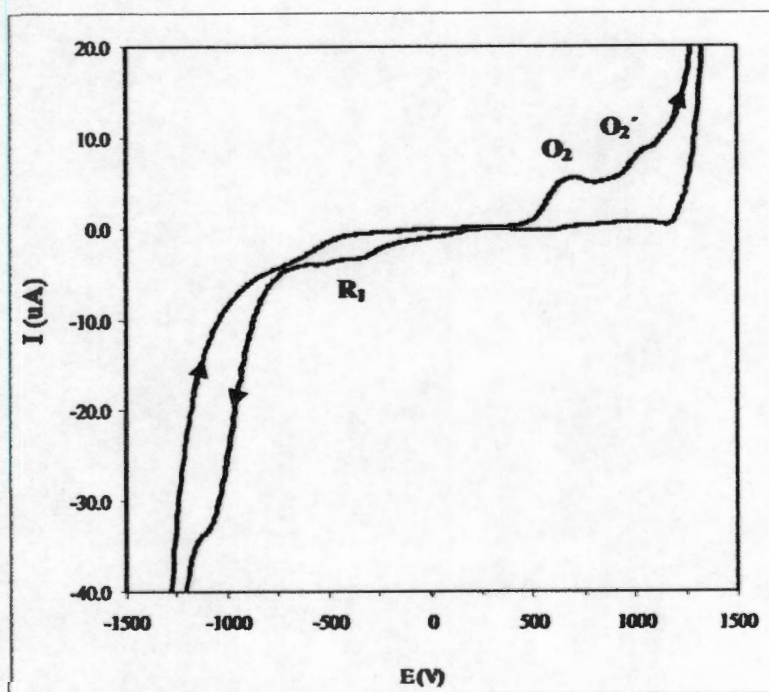


Figura 5.15.- Voltamperogramas cíclicos correspondiente a la adición de 0.30 ml de Cr (VI) (1.0×10^{-2} M) a la solución de la DPCI 6×10^{-5} M en ácido clorhídrico 1.00 M obtenidos con un electrodo de pasta de carbono a 100 mVs^{-1} , en dirección catódica.

En la Figura 5.16 se muestra el voltamperograma correspondiente a la adición de 0.70 ml de dicromato, cuando el barrido se inicia hacia dirección catódica, podemos observar que aparte de los picos de oxidación descritos anteriormente, aparece otro proceso de oxidación a un potencial de 557.2 mV (pico O_2''), y el pico O_2' desaparece.

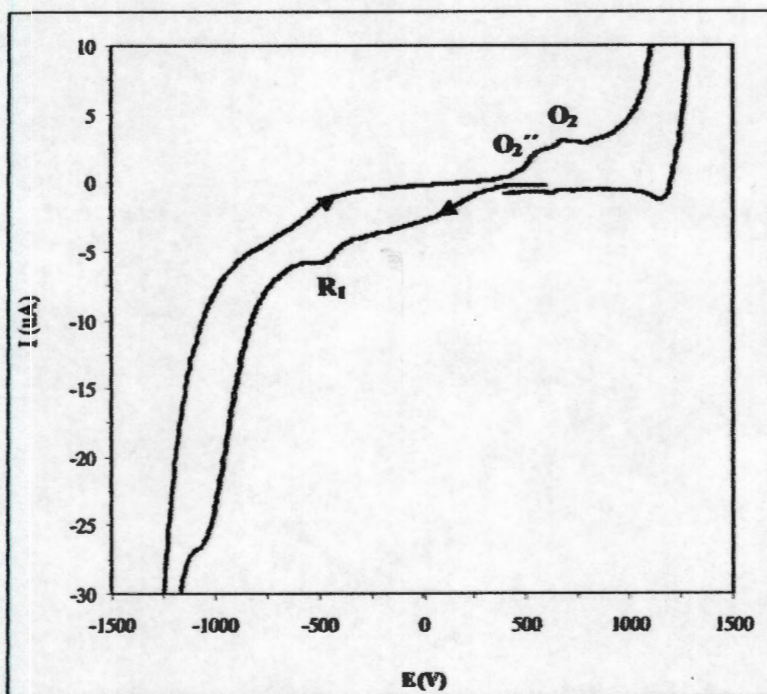


Figura 5.16.- Voltamperogramas cíclicos correspondiente a la adición de 0.70 ml (0.035 mmol) de Cr (VI) (1.0×10^{-2} M) a la solución de la DPCI 6×10^{-5} M en ácido clorhídrico 1.00 M obtenidos con un electrodo de pasta de carbono a 100 mVs^{-1} . (A) Dirección catódica

Tomando la corriente del proceso de oxidación de la DPCI (pico O_1) cuando el barrido de potencial se inicia hacia dirección anódica el proceso de oxidación corresponde a la DPCI que se encuentra en la solución, y al realizar un gráfico (Figura 5.17) de esta corriente en función del volumen (Figura 5.17 A) y los milimoles de Cr (VI) adicionados (Figura 5.17B), se observó que la intensidad del pico va disminuyendo conforme se le agrega el titulante, esto indica que al reaccionar el Cr (VI) con la DPCI, el cromo se reduce y la DPCI se oxida, esto pone de manifiesto que se están llevando a cabo dos reacciones, una de oxido-reducción y la otra de complejación.

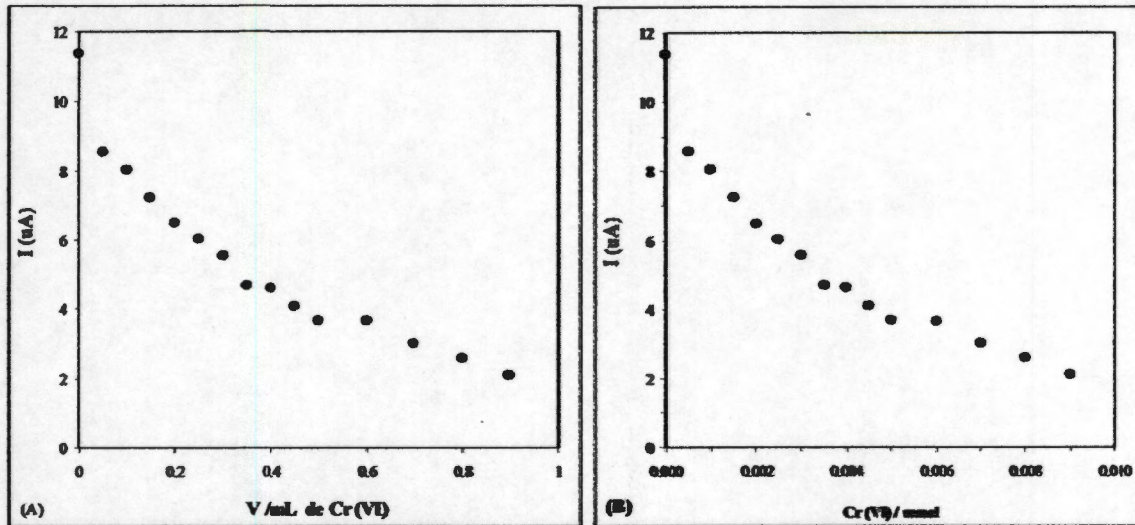


Figura 5.17.-(A) Corriente en función del volumen adicionado de Cr (VI) para el pico de oxidación (O_1) de la DPCI. (B) Corriente en función de los milimoles de Cr (VI) para el pico de oxidación (O_1) de la DPCI.

El gráfico (Figura 5.18) de la corriente del pico R_1 en función de los milimoles del Cr (VI) agregado, muestra que la corriente se vuelve más negativa, lo que implica que en cada adición del titulante se forma más cantidad del producto DPCDO complejoado con cromo o DPCO complejoado con cromo.

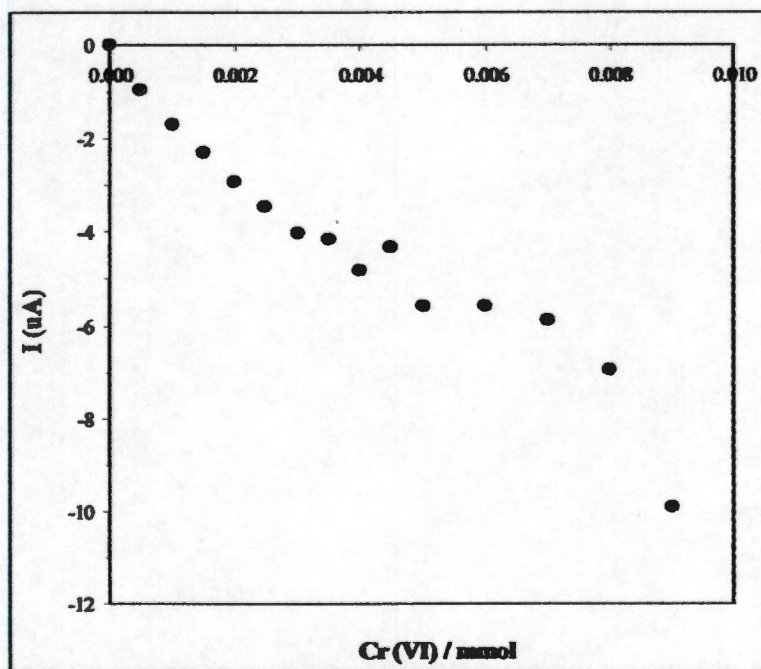


Figura 5.18.- Corriente en función del volumen para el pico de reducción (R_1) de la DPCDO a DPCI

De los resultados encontrados en este estudio, se tiene que:

La interacción de la DPCI y el Cr (VI) se lleva a cabo a través de dos tipos de reacciones una de oxido-reducción y la otra de complejación.

De la titulación de la DPCI con Cr (VI) se observó que cuando la relación molar de Cr (VI) y DPCI es mayor de 1, la absorbancia correspondiente al complejo empieza a disminuir, mientras que aparece una banda de absorción alrededor de los 318 nm, la cual corresponde a la DPCDO.

De la voltamperometria también observamos que cuando la relación molar es mayor de 1 se obtiene un pico de reducción alrededor de los -500 mV, el cual se ha asociado con la reducción de la DPCDO a DPCI, estas observaciones nos da un indicio de que el complejo está formado por la DPCI o DPCO con cromo, debido a que al adicionar más cromo, éste reacciona con la DPCI o DPCO oxidándola a DPCDO.

CAPITULO 6

ESTUDIO DE LA REACCIÓN DEL Cr(VI) CON DPCI

Del estudio de la reacción de la DPCI con Cr (VI) se determinó que se llevan a cabo dos tipos de reacciones una de oxido-reducción y la otra de complejación; al realizar un análisis cualitativo del proceso inverso, valorando el cromo con la DPCI se observó que los dos tipos de reacciones se realizan por separado, primero se reduce el cromo y posteriormente se forma el complejo.

Además de la literatura se sabe que la determinación del cromo con DPCI se realiza en presencia de oxígeno, por lo que es importante realizar un estudio a estas condiciones, para evaluar como afecta el oxígeno del medio a la reacción del cromo con la DPCI. Por tal motivo se realizaron titulaciones potenciométricas y espectrofotométricas del cromo a diferentes condiciones, con el objetivo de elucidar las especies que participan en cada una de las reacciones; así como, para estudiar la influencia de la concentración, pH, temperatura y el medio donde se lleva a cabo la reacción del Cr (VI) con DPCI.

6.1.- Efecto de la concentración del Cr (VI) y DPCI.

Se realizaron tres series de experimentos para determinar el efecto de la concentración del Cr (VI) y la DPCI en la reacción.

6.1.1- Serie A. Se varió la concentración del $K_2Cr_2O_7$ y se mantuvo constante la concentración de la DPCI a $pH = 0$, $T = 25\text{ }^\circ C$, en presencia y ausencia de oxígeno. Las concentraciones del cromo utilizadas se enlistan en la Tabla 6.1 en ausencia de oxígeno y en la Tabla 6.2 en presencia de oxígeno.

6.1.1.1 Estudio potenciométrico

La solución del Cr (VI) presenta una coloración amarilla, mientras que la DPCI es incolora, en la titulación del Cr (VI) con la DPCI, al entrar en contacto ambas soluciones, instantáneamente aparece una coloración rojiza, la cual desaparece en menos de un minuto, simultáneamente se observa que el potencial baja y gradualmente aumenta su valor.

En la Figura 6.1, se muestra una gráfica representativa del potencial en función del tiempo para las titulaciones, la curva corresponde a la concentración de 1.8×10^{-4} M del Cr (VI), las flechas indican las adiciones sucesivas de 0.05 ml de la solución de la DPCI, del gráfico podemos observar que antes del punto de equivalencia en cada adición del titulante el potencial baja y posteriormente con el tiempo empieza a subir hasta alcanzar un valor prácticamente constante; en el punto de equivalencia la solución presenta la coloración rojo-violeta la cual ya no desaparece y el potencial baja en cada adición de titulante, pero ya no cambia con respecto al tiempo.

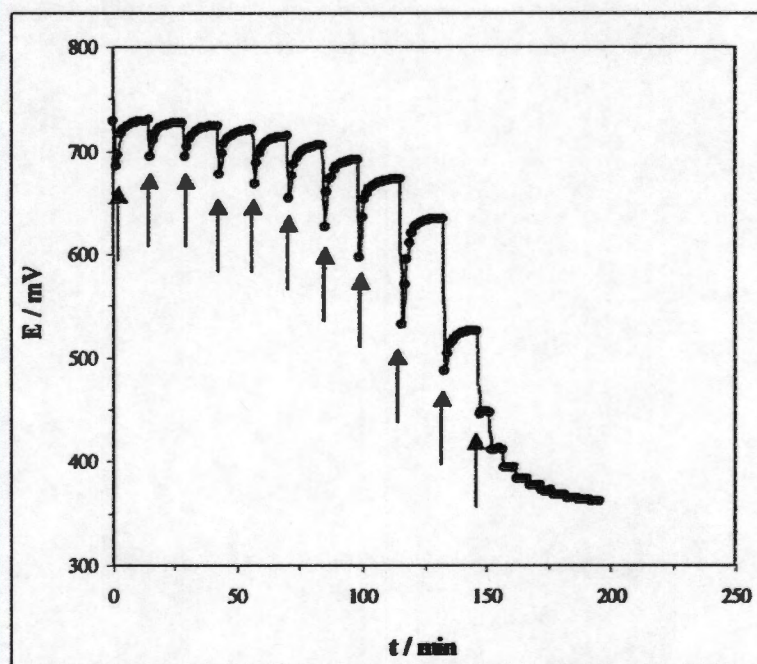


Figura 6.1 Gráfico del potencial en función del tiempo para la titulación de Cr (VI) con DPCI. $[\text{Cr (VI)}] = 1.8 \times 10^{-4}$ M, $[\text{DPCI}] = 5 \times 10^{-3}$ M, $\text{pH} = 0$, $[\text{Cl}^-] = 1.0\text{M}$ y $T = 25$ °C en ausencia de oxígeno. Las flechas indican las adiciones de titulante.

Una vez obtenidos los potenciales a valor constante se realiza el gráfico de dichos potenciales en función del volumen de titulante (Figura 6.2), esta gráfica corresponde a una curva típica de titulación de óxido-reducción en la cual podemos ver un punto de inflexión que corresponde al punto de equivalencia, el cual coincide con el cambio de coloración de la

solución de amarillo a rojo-violeta, esta coloración algunos autores [14-18] se la atribuyen al complejo formado por Cr (III)-DPCO.

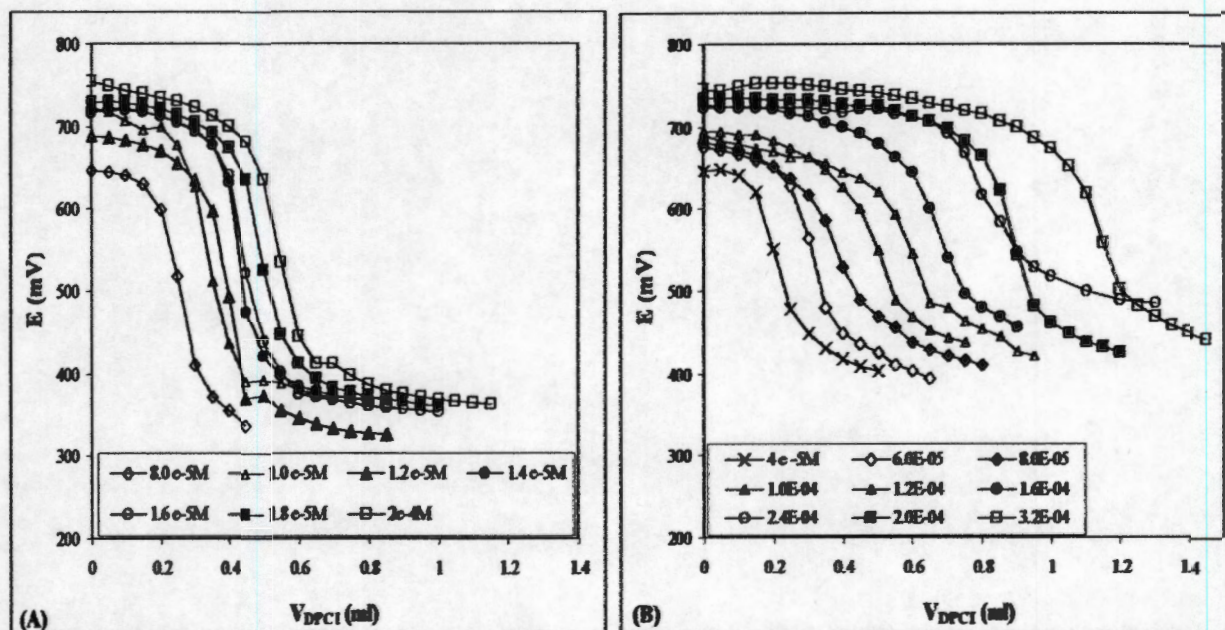


Figura 6.2 Potencial en función del volumen para la titulación del Cr (VI) con DPCI. [DPCI] = $(5 \times 10^{-3} \text{ M})$. A pH = 0, T = 25 °C. (A) en ausencia de oxígeno (B) en presencia de oxígeno.

Sobre la base de éste estudio potenciométrico se determinó el volumen del punto de equivalencia para todas las titulaciones, los valores de éste volumen en el punto de equivalencia se muestran en la Tabla 6.1 y 6.2; analizando los resultados se encontró que la relación molar Cr : DPCI depende de la concentración del cromo.

En ausencia de oxígeno la relación molar es 3 : 1 (Cr : DPCI) en el intervalo de concentración de 8×10^{-5} a 1.4×10^{-4} M, y de 4 : 1 (Cr : DPCI) desde 1.6×10^{-4} hasta 2×10^{-4} M; en presencia de oxígeno se tiene que la relación molar es 2 : 1 en el intervalo de 4×10^{-5} a 1.2×10^{-4} M.

Tabla 6.1. Concentraciones de Cr (VI) utilizadas en las titulaciones en ausencia de oxígeno, volumen del punto de equivalencia y relación molar

[Cr (VI)] (M)	nCr (mmol)	V _{PE:} (ml)*	n _{DPCI} (mmol)	Relación n _{Cr} : n _{DPCI}	V _{PE:} (ml)+	n _{DPCI} (mmol)	Relación n _{Cr} : n _{DPCI}
8.0×10^{-5}	4.0×10^{-3}	0.25	0.0013	3 : 1	0.23	0.0012	3 : 1
1.0×10^{-4}	5.0×10^{-3}	0.30	0.0017	3 : 1	0.37	0.0019	3 : 1
1.2×10^{-4}	6.0×10^{-3}	0.35	0.0020	3 : 1	0.35	0.0020	3 : 1
1.4×10^{-4}	7.0×10^{-3}	0.40	0.0021	3 : 1	0.43	0.0022	3 : 1
1.6×10^{-4}	8.0×10^{-3}	0.45	0.0022	4 : 1	0.44	0.0022	4 : 1
1.8×10^{-4}	9.0×10^{-3}	0.50	0.0025	4 : 1	0.48	0.0024	4 : 1
2.0×10^{-4}	1.0×10^{-2}	0.55	0.0028	4 : 1	0.54	0.0027	4 : 1

* potenciométrico, + espectrofotométrico.

Tabla 6.2. Concentraciones de Cr (VI) utilizadas en las titulaciones en presencia de oxígeno, volumen del punto de equivalencia y relación molar

[Cr (VI)] (M)	nCr(VI) (mmol)	V _{PE:} (ml)*	n _{DPCI} (mmol)	Relación n _{Cr} : n _{DPCI}	V _{PE:} (ml)+	n _{DPCI} (mmol)	Relación n _{Cr} /n _{DPCI}
4.00×10^{-5}	0.0019	0.2	0.0011	2 : 1	0.2	0.0011	2 : 1
6.0×10^{-5}	0.0032	0.30	0.0015	2 : 1	0.30	0.0015	2 : 1
8.0×10^{-5}	0.0042	0.4	0.0019	2 : 1	0.4	0.0019	2 : 1
1.0×10^{-4}	0.0054	0.50	0.0025	2 : 1	0.50	0.0025	2 : 1
1.2×10^{-4}	0.0061	0.55	0.0029	2 : 1	0.6	0.0028	2 : 1
1.6×10^{-4}	0.0081	0.7	0.0033	2 : 1	0.7	0.0037	2 : 1
2.0×10^{-4}	0.0095	0.8	0.0036	2 : 1	0.8	0.0042	2 : 1
2.4×10^{-4}	0.0115	0.9	0.0044	2 : 1	0.9	0.0045	2 : 1
2.8×10^{-4}	0.0137	1.05	0.0055	2 : 1	1.05	0.0050	2 : 1
3.20×10^{-4}	0.0163	1.15	0.0055	2 : 1	1.15	0.0055	2 : 1

*potenciométrico, + espectrofotométrico.

6.1.1.2.- Estudio espectrofotométrico.

Una gráfica de la absorbancia en función de la longitud de onda representativa de estas titulaciones se muestra en la Figura 6.3, cada espectro corresponde a cada una de las adiciones de DPCI tomado cuando el potencial alcanza un valor prácticamente constante; antes del punto de equivalencia (Figura 6.3A) los espectros presentan los picos característicos del cromo, la banda que se tomó como representativa del Cr (VI) ($\lambda = 355 \text{ nm}$), va desapareciendo conforme se agrega el titulante y al llegar al punto de equivalencia la solución presenta una coloración rojo-violeta y en el espectro aparece una banda de absorción entre 500 y 600 nm con un pico máximo a 540 nm (Figura 6.3B), éste máximo se le ha asociado a la absorbancia del complejo colorido DPCO-Cr(III) [14-18]. Además, hay un punto isobéptico alrededor de 330 nm, este punto pone de manifiesto la presencia de dos especies de cromo.

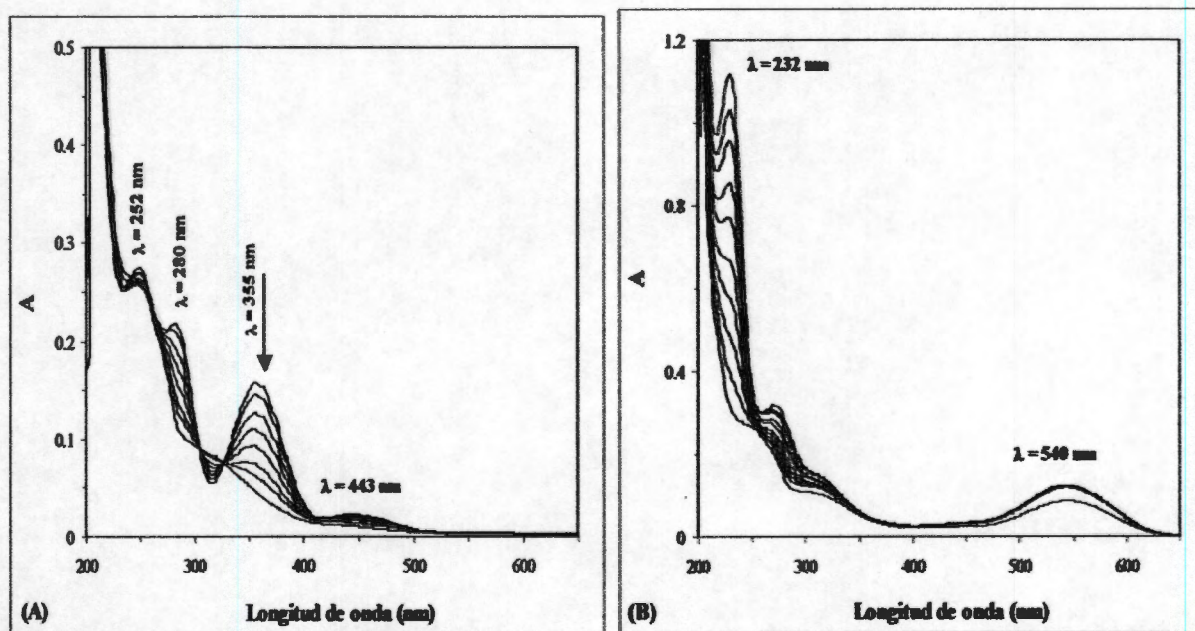


Figura 6.3. Espectros de absorción de la titulación de Cr (VI) con DPCL $[\text{Cr (VI)}] = 1.20 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{DPCI}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ M}$ $\text{pH} = 0.10$ en ausencia de oxígeno. (A) Espectros tomados antes de alcanzar el punto de equivalencia, (B) Espectros tomados después del punto de equivalencia.

Con respecto a las titulaciones realizadas en medio ambiente, en la Figura 6.4 se pueden observar las curvas de absorbancia para la titulación de Cr (VI) = $2 \times 10^{-4} \text{ M}$, cada

espectro corresponde a la adición de 0.05 ml de titulante, tomado cuando el potencial alcanza un valor prácticamente constante; cuando no se ha agregado titulante el espectro muestra tres máximos de absorción a 360, 289, 252 nm, al agregar 0.05 ml la absorbancia del pico de 252 nm aumenta, mientras que el de 360 nm disminuye al igual que el pico de 289 nm, pero al agregar 0.10 ml de titulante el máximo de 289 nm desaparece y los otros dos se comportan igual, uno aumenta y el otro disminuye respectivamente, este comportamiento permanece hasta 0.70 ml.

Al adicionar 0.75 ml de titulante el pico de 360 nm desaparece y el de 252 aumenta. A los 0.85 ml aparece un pico en 320 nm y una banda ancha de absorción entre 500 y 600 nm, con un máximo a 540 nm. El máximo de 320 nm corresponde al pico característico de la DPCDO [71,76] y el de 540 nm al pico del complejo formado DPCO-Cr (III), en la reacción de DPCI con Cr (VI) [14-18]. A partir de los 0.9 ml en adelante los espectros muestran el máximo de 540 nm y el máximo que se observaba a los 252 nm se va moviendo hasta llegar a 233 nm, el pico de 320 nm se observa como un hombro; este comportamiento se observa hasta la adición de 1.30 ml de titulante.

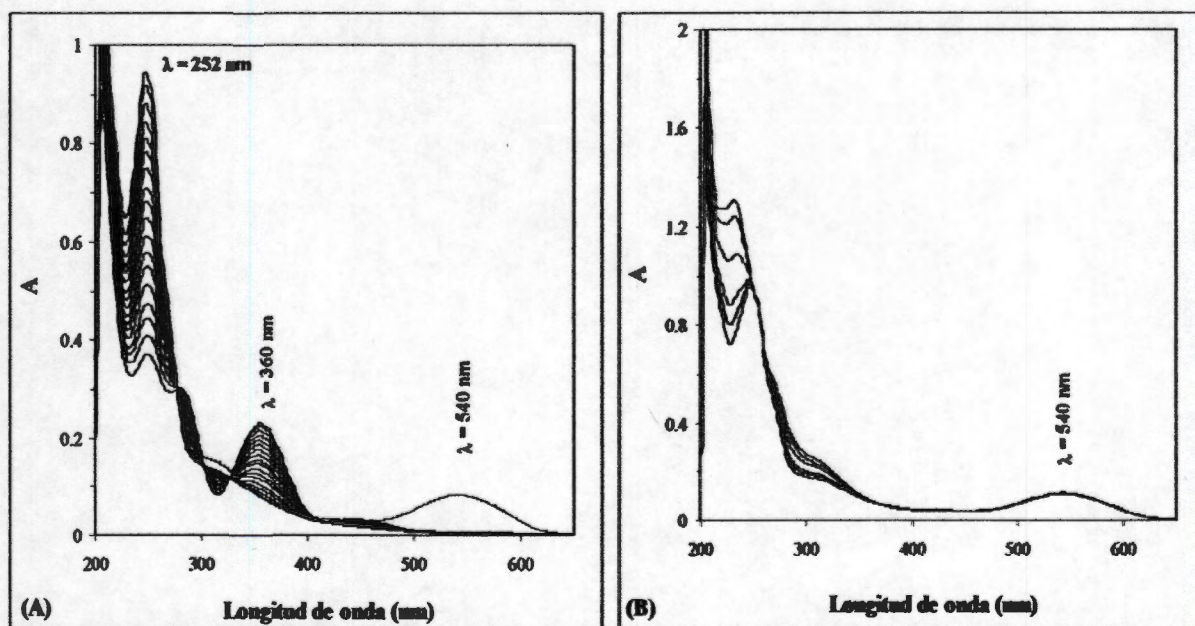


Figura 6.4. Espectros de absorción de la titulación de (VI) con DPCI. $[Cr(VI)] = 2 \times 10^{-4} M$, $[DPCI] = 5 \times 10^{-3} M$, $[Cl] = 1 M$ y $pH = 0.10$ en presencia de oxígeno. (A) antes del punto de equivalencia, (B) después del punto de equivalencia.

Las absorbancias obtenidas a 355 nm, en función del volumen del titulante, se muestra en la Figura 6.5, en esta Figura podemos observar que la absorbancia correspondiente al Cr (VI) ($\lambda=355$ nm) va disminuyendo conforme se va incrementando el volumen de titulante, hasta llegar al punto de equivalencia.

Antes del punto de equivalencia al agregar la solución de DPCI al cromo se observa una coloración "rojiza" la cual, en cuestión de segundos desaparece, quedando el color amarillo del cromo, en el punto de equivalencia hay un cambio de coloración de la solución de amarillo a rojo; este comportamiento indica que se están llevando a cabo dos tipos de reacciones, una de oxido-reducción y la otra de complejación y antes del punto de equivalencia la reacción que predomina es del tipo oxido-reducción, mientras que en el punto de equivalencia predomina la de complejación del Cr (VI) con la DPCI.

La coloración rojiza que se observa pone en evidencia que además de las dos reacciones anteriores, también se lleva a cabo otro tipo de reacción, probablemente la formación de compuestos intermediarios, que en el caso del cromo serían, compuestos con estados de oxidación IV o V.

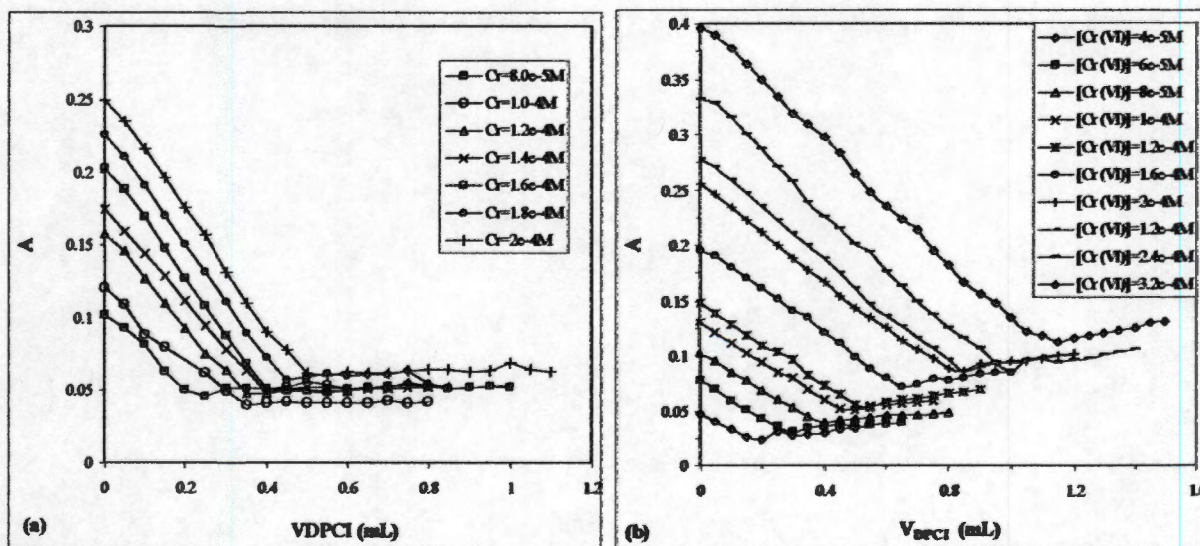


Figura 6.5. Absorbancia ($\lambda=355$ nm) en función del volumen para la titulación del Cr (VI) con $[DPCI] = 5 \times 10^{-3}$ M y $pH = 0.10$. (a) en ausencia de oxígeno, (b) en presencia de oxígeno.

El volumen en el punto de equivalencia obtenido en las titulaciones espectrofotométricas es igual al volumen obtenido en las titulaciones potenciométricas, como se observa en la Figura 6.6, las curvas corresponden a la titulación del Cr (VI) ($8 \times 10^{-4} \text{M}$), con DPCI ($5 \times 10^{-5} \text{M}$) en presencia de oxígeno, obteniéndose la misma relación molar de cromo (VI)- DPCI.

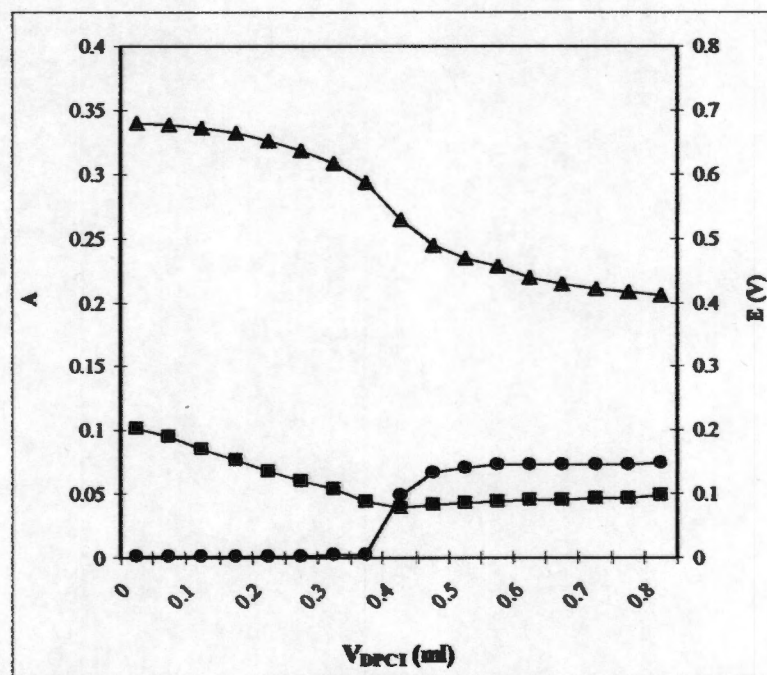
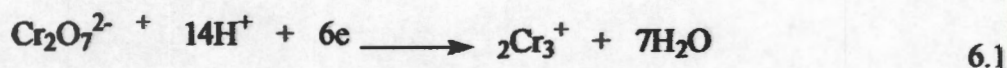


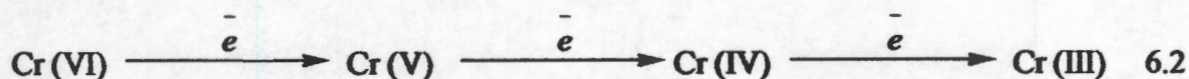
Figura 6.6.- Potencial y absorbancia en función del volumen de titulante, para la titulación de Cr (VI) con DPCI. [DPCI]= $5 \times 10^{-5} \text{M}$, [Cr (VI)]= $8 \times 10^{-5} \text{M}$, pH=0 [Cl] = 1.0M.

Sin embargo, con las relaciones molares obtenidas no es posible establecer un mecanismo de reacción, debido a que la reacción del cromo y la DPCI es muy compleja, como se mencionó anteriormente existen dos tipos de reacciones que ocurren simultáneamente, una de oxido-reducción y la otra de complejación.

Por otra parte, de la literatura [81] sabemos que la reducción del Cr (VI) al estado de oxidación más estable Cr (III) (ec. 6.1), involucra un cambio de tres electrones el cual tiene una probabilidad muy baja de que ocurra en un solo paso.

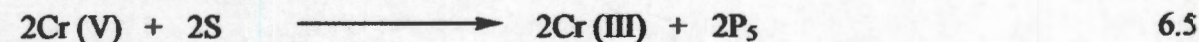
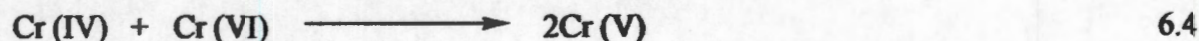
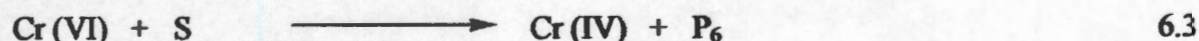


A pH = 0, esta reacción es termodinámicamente posible ($\Delta G_{298}^\circ = -115.8\text{kJ}$), si bien el dicromato es cinéticamente estable en soluciones acuosas ácidas debido al elevado sobrepotencial de la reacción de oxidación del agua. La literatura documenta que el mecanismo de la reducción de cromo (VI) con agentes reductores orgánicos [82-85], incluye etapas sucesivas de transferencia de un electrón al cromo, con formación de las especies intermediarias cromo (V) y cromo (IV) y del producto final estable cromo (III) [96-94].



Para la reducción del cromo por etapas se han propuestos diferentes mecanismos, por ejemplo, en el esquema I, representa el más simple y por muchos el mecanismo más popular que puede ser escrito, en donde, dos terceras partes de los productos formados en la oxidación de cromo no son originados de la acción directa del cromo (VI), pero si de la reacción con cromo tetra y/o pentavalente [77].

Esquema I



Donde:

S es el sustrato orgánico y

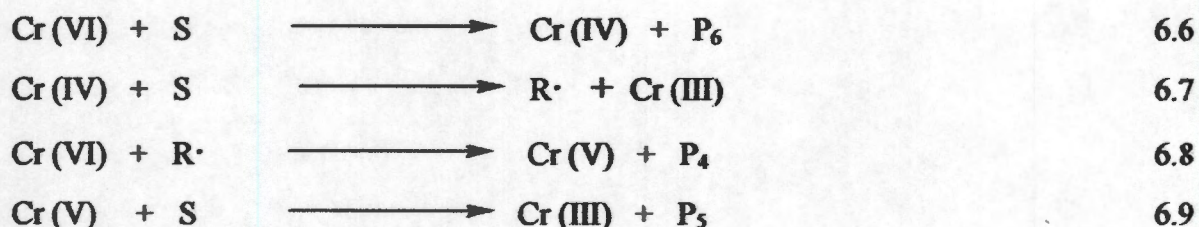
P₆ y P₅ son los productos formados de la reacción del sustrato S con las especies de cromo.

De acuerdo a este mecanismo el sustrato puede ser oxidado en principio a dos diferentes productos [88]. Este mecanismo es caracterizado por la ausencia de alguna reacción entre el cromo (IV) y el sustrato orgánico, implicando que tal reacción debe ser lenta

comparada con la reacción de cromo (IV) y cromo (VI). El mecanismo, además requiere cromo (V) que es un agente oxidante para sustratos orgánicos.

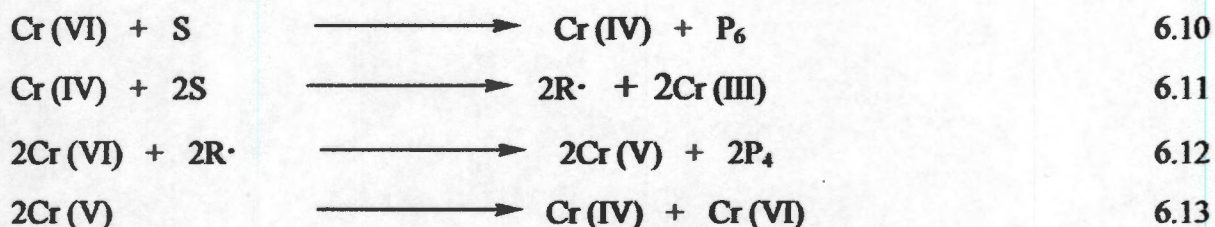
Un mecanismo que ha sido considerado por Westheimer [91] (esquema II), involucra las oxidaciones de cromo (V) y cromo (IV) de los compuestos orgánicos, donde R es un radical libre intermediario y P₆, P₅ y P₄ son los productos originados de la reacción del sustrato S con las especies de cromo hexa-, penta- o tetravalentes, respectivamente.

Esquema II



Varios mecanismos pueden también ser escritos involucrando solamente cromo (VI) y cromo (IV) con la oxidación del sustrato, un ejemplo se da en el esquema III, donde se postula la dismutación de cromo (V).

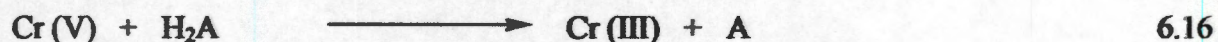
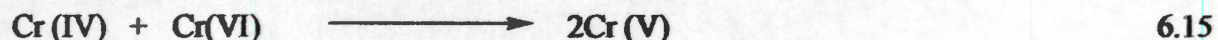
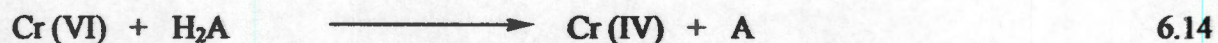
Esquema III



Recientemente, Espenson y col. [89,90] han revisado el mecanismo general para la reacción de cromo (VI) con muchos sustratos orgánicos en soluciones acuosas ácidas, mostrando que, a pesar de que muchos químicos interesados en esta reacción desecharon el mecanismo originalmente propuesto por Westheimer [91], es actualmente la ruta de reacción

predominante. En este mecanismo el sustrato orgánico se comporta como un reductor de 2-electrones tanto para cromo (VI) como para cromo (IV).

Esquema VI



La formación de cromo en estados de oxidación intermediarios tales como Cr (V) y Cr (IV) esta implicada prácticamente en cada reacción de oxidación.

Por otra parte, la molécula de DPCI en su proceso de oxidación debe cambiar dos o cuatro electrones.

Analizando los resultados y lo reportado en la literatura, no podemos proponer directamente una estequiometría de ésta reacción, por lo que probablemente algún ión o molécula conteniendo cromo en un estado de valencia intermedio (Cr^{4+} o Cr^{5+}) debe tomar parte en esta reacción. Este hecho puede ser reforzado en base a la coloración rojiza que se observa cuando se adiciona la DPCI a la solución del cromo y en cuestión de segundos desaparece.

Con respecto a la absorbancia a la longitud de onda de 540 nm la cual corresponde al complejo formado, al realizar un grafico en función del titulante, observamos que su valor es muy próximo a cero antes del punto de equivalencia, posterior a este la absorbancia aumenta y se mantiene constante; tal como se aprecia en la Figura 6.7, este comportamiento se observa tanto en ausencia como en presencia de oxígeno.

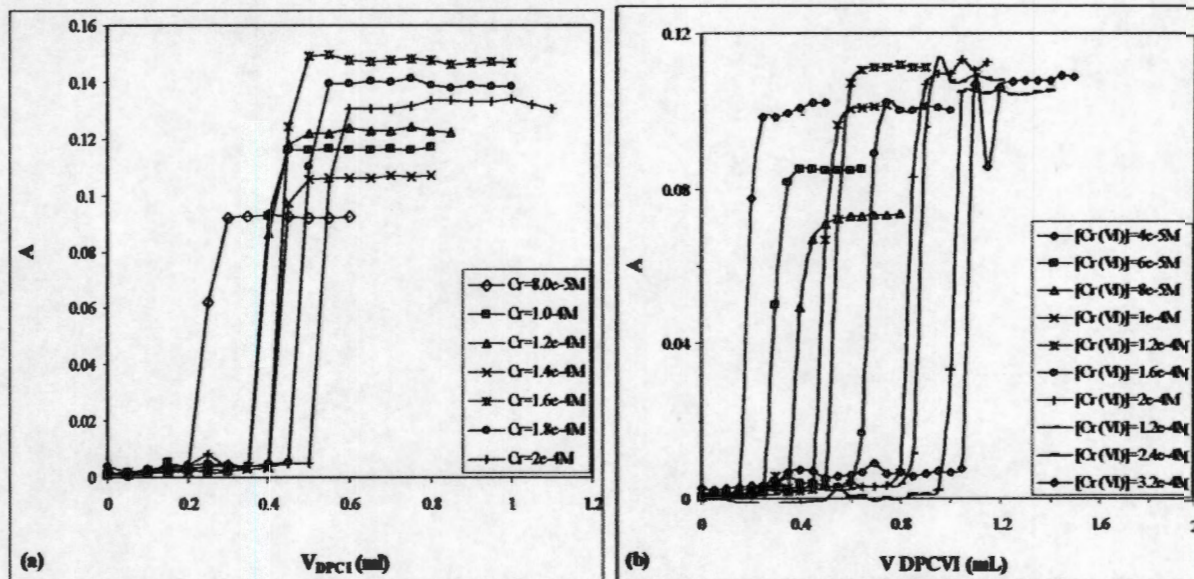


Figura 6.7 Absorbancias correspondientes al complejo que se forma en la reacción de Cr (VI) con DPCI = 5×10^{-3} M y pH = 0.10. (a) en ausencia de oxígeno, (b) en presencia de oxígeno.

Al comparar la absorbancia obtenidas a una longitud de onda de 355 nm (Figura 5.8) en función del volumen de titulante para la titulación del Cr (VI) a concentración de 1.6×10^{-4} M en presencia y ausencia de oxígeno, podemos observar el efecto del oxígeno durante la titulación.

La tendencia de las curvas es similar, la absorbancia que corresponde al cromo va disminuyendo conforme se adiciona el titulante, hasta llegar al punto de equivalencia. Sin embargo, en presencia de oxígeno la disminución de la absorbancia es más lento, esto probablemente se debe a la influencia del oxígeno en el sistema. La concentración del oxígeno es de 2.81×10^{-4} M a 20 °C, conforme aumenta la temperatura la concentración del oxígeno disuelto en el agua disminuye.

Al existir oxígeno en el sistema se establece una competencia entre el cromo y el oxígeno para oxidar a la DPCI; esto lo podemos comprobar al observar que el punto de equivalencia en ausencia de oxígeno se alcanza a los 0.50 ml de titulante, mientras que si no oxígeno se obtiene a los 0.80 ml de titulante, casi el doble de volumen lo que implica que parte

de la DPCI reacciona con el oxígeno formando DPCO, por lo que se necesita una cantidad mayor para reducir la misma cantidad de Cr (VI) cuando no está presente el oxígeno.

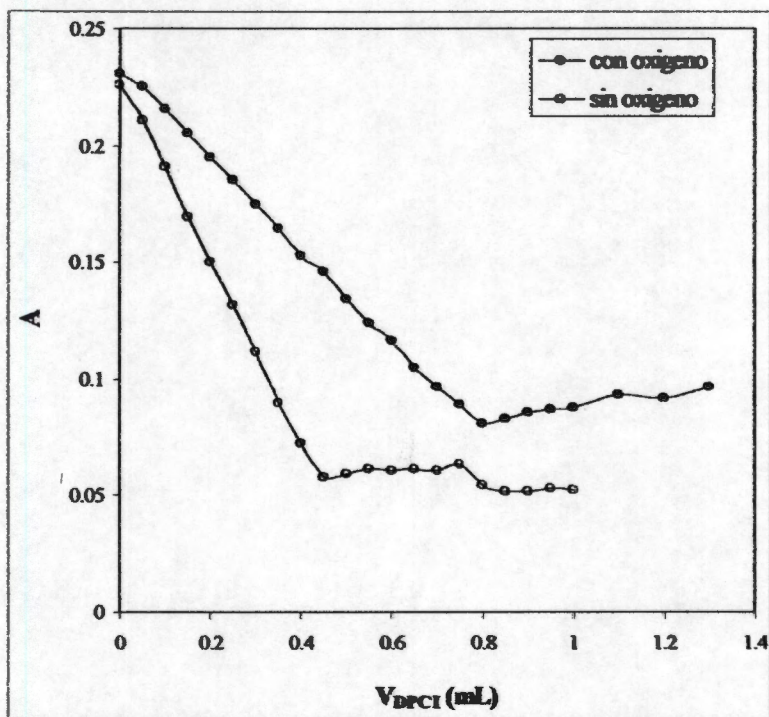


Figura 6.8. Influencia del oxígeno en la titulación del Cr (VI) con DPCI
 $[\text{Cr (VI)}] = 1.6 \times 10^{-4} \text{M}$ con $[\text{DPCI}] = 5 \times 10^{-3} \text{M}$ y $\text{pH} = 0$

6.1.2.- Serie B. Se varió la concentración de la DPCI y se mantuvo constante la concentración del Cr (VI) ($1.2 \times 10^{-4} \text{M}$) a $\text{pH} = 0$, $[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{M}$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, en presencia de oxígeno. Las concentraciones de la DPCI utilizadas se enlistan en la Tabla 6.3.

6.1.2.1 Titulación potenciométrica

El comportamiento del potencial es similar a las titulaciones anteriores (Figura 6.9), los resultados del volumen del punto de equivalencia y la relación molar de cromo a DPCI se muestran en la Tabla 6.3. Con respecto a la estequiometría, se encontró que la relación molar es 2 : 1 (Cr : DPCI).

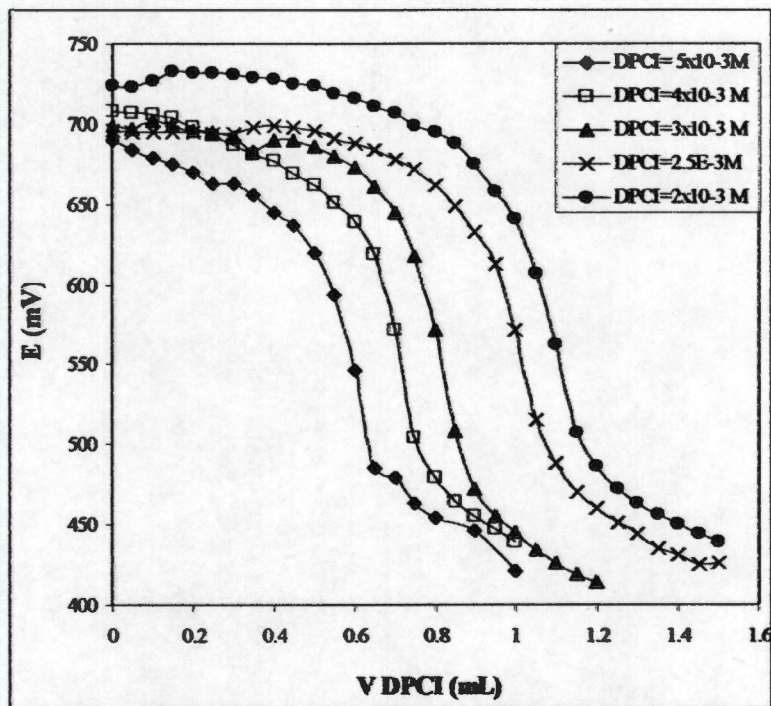


Figura 6.9. Potencial en función del volumen para la titulación del Cr (VI) con DPCI a diferentes concentraciones. $[Cr(VI)] = 1.2 \times 10^{-4} M$, $pH = 0$, $[Cl^-] = 1 M$, $T = 25^\circ C$, en presencia de oxígeno.

Tabla 6.3. $[Cr(VI)] = 1.2 \times 10^{-4} M$, $V = 50 ml$, $nCr = 0.006 mmol$

[DPCI (M)]	$V_{P.E.}(ml)^*$	n_{DPCI}	$nCr : n_{DPCI}$	$V_{P.E.}(ml)^+$	n_{DPCI}	$nCr : n_{DPCI}$
2.0×10^{-3}	1.1	2.2×10^{-3}	2 : 1	1.0	2.2×10^{-3}	2 : 1
2.5×10^{-3}	1.1	2.5×10^{-3}	2 : 1	1.0	2.5×10^{-3}	2 : 1
3.0×10^{-3}	0.8	2.4×10^{-3}	2 : 1	0.8	2.4×10^{-3}	2 : 1
4.0×10^{-3}	0.7	2.8×10^{-3}	2 : 1	0.7	2.8×10^{-3}	2 : 1
5.0×10^{-3}	0.60	3.0×10^{-3}	2 : 1	0.55	2.7×10^{-3}	2 : 1

*potenciométrico, + espectrofotométrico.

6.1.2.2 titulación espectrofotométrica.

El comportamiento espectrofotométrico de estas muestras es similar a las anteriores. En la Figura 6.10 se gráfica la absorbancia a 355 nm correspondiente al cromo en función del tiempo.

En la Figura 6.11 muestra la absorbancia a 540 nm correspondiente al complejo formado, al inicio la absorbancia es prácticamente cero, al llegar al punto de equivalencia aumenta y se mantiene constante.

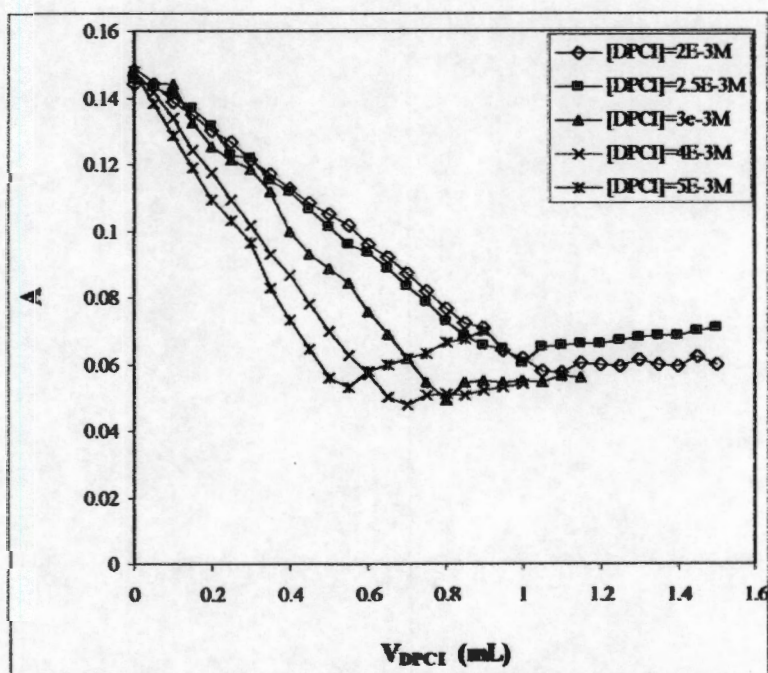


Figura 6.10 Absorbancia en función del volumen de titulante para el Cr (VI) ($\lambda=355\text{nm}$). . [Cr (VI)] = 1.2×10^{-4} M, pH = 0, [Cl⁻] = 1 M, T = 25 °C, en presencia de oxígeno.

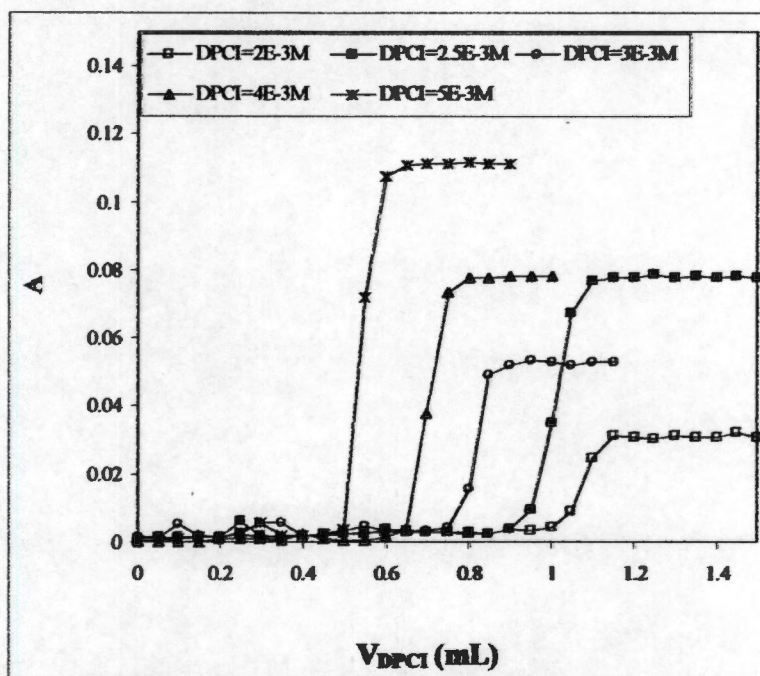


Figura 6.11 absorción en función del volumen de titulante para el complejo formado. La absorción corresponde a la longitud de onda de 540 nm. $[Cr(VI)] = 1.2 \times 10^{-4} M$, $pH = 0$, $[Cl^-] = 1 M$, $T = 25^\circ C$, en presencia de oxígeno.

6.2 Efecto del pH en la reacción de Cr (VI) con DPCI

Las titulaciones del Cr (VI) se realizaron con DPCI a diferentes valores de pH (Tabla 6.4), y concentración constante tanto del Cr (VI) ($1.2 \times 10^{-4} M$) como de la DPCI ($5 \times 10^{-3} M$) a $25^\circ C$ en presencia de oxígeno.

6.2.1 Valoración potenciométrica

Al adicionar el titulante a la solución de Cr (VI), se observa una coloración rojiza, la cual aproximadamente al minuto desaparece, el potencial baja drásticamente y conforme transcurre el tiempo va aumentando hasta alcanzar un valor prácticamente constante, este comportamiento se observa en la Figura 6.12, al estabilizarse el potencial nuevamente se vuelve a agregar el titulante.

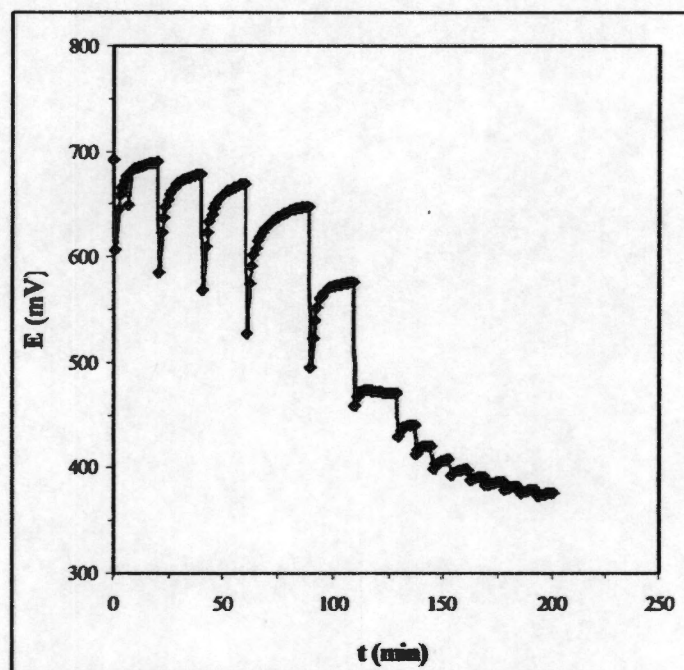


Figura 6.12. Potencial en función del tiempo para la titulación del Cr (VI) con DPCL $[\text{Cr (VI)}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{DPCL}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.y $\text{pH} = 0$, en presencia de oxígeno.

La Figura 6.13 muestra el potencial cuando éste alcanza su valor prácticamente constante en función del volumen, esta gráfica corresponde al $\text{pH} = 0$ la cual también es una curva típica de titulación de óxido-reducción en la cual podemos ver un punto de inflexión que corresponde al punto de equivalencia.

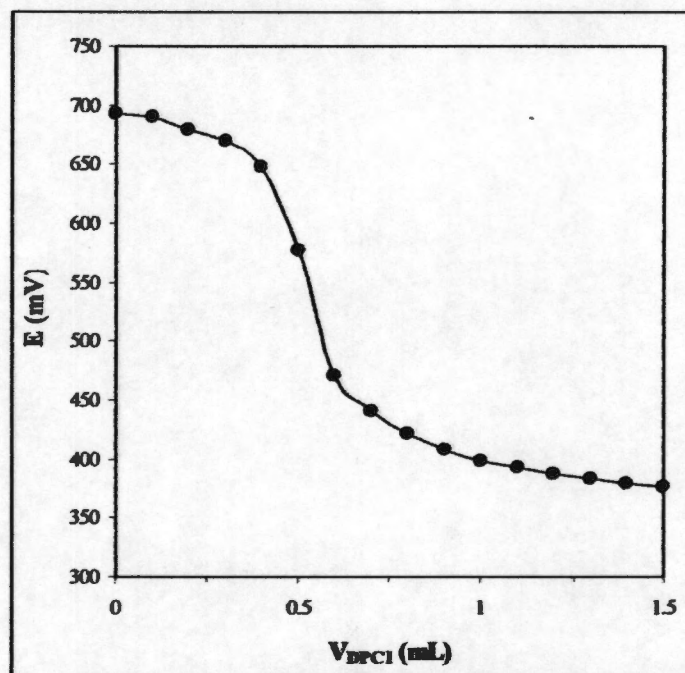


Figura 6.13. Potencial en función del volumen para la titulación del Cr (VI) 1.2×10^{-4} M a pH = 0, T = 25° C [Cl⁻] = 1.0M y [DPCI] = 5×10^{-3} M en presencia de oxígeno.

Sobre la base de ésta titulación potenciométrica se determinó el volumen del punto de equivalencia para todas las titulaciones (estos valores del volumen se muestran en la Tabla 6.5) para de esta forma determinar la estequiometría de la reacción. Con los resultados se encontró que en el intervalo de pH de 0 a 0.5 la relación Cr (VI):DPCI es de 2:1, mientras que a pH 1.0 y 2.0 la relación es de 3:2.

Tabla 6.5.- Volumen del punto de equivalencia y relación molar para la valoración del Cr (VI) (1.2×10^{-4} M) a los diferentes valores de pH.*

pH	V (ml)	n Cr(VI) (mmol)	n DPCI (mmol)	nCr (VI)/nDPCI
0.00	0.5	0.006	2.5×10^{-3}	2 : 1
0.50	0.5	0.006	2.5×10^{-3}	2 : 1
1.00	0.7	0.006	3.5×10^{-3}	3 : 2
1.50	0.7	0.006	3.5×10^{-3}	3 : 2
2.00	0.8	0.006	4.0×10^{-3}	3 : 2

6.2.2 Valoración espectrofotométrica

Una gráfica de la absorbancia en función de la longitud de onda representativa de estas titulaciones se muestra en la Figura 6.14, las curvas de absorción son de la titulación a $\text{pH} = 0.50$, cada espectro corresponde a cada una de las adiciones de DPCI tomado cuando el potencial alcanza un valor prácticamente constante; antes del punto de equivalencia los espectros presentan dos bandas de absorción una en 254 y la otra a 355nm las cuales corresponde al Cr(VI) , el pico de absorción de 355 nm va desapareciendo conforme se agrega el titulante y al llegar al punto de equivalencia la solución presenta una coloración rojo-violeta y en el espectro aparecen dos bandas de absorción a 254 y la otra entre 500 y 600 nm con un máximo a 540 nm, este pico corresponde a la absorbancia del complejo coloreado. Después del punto de equivalencia el pico de 254 se recorre a 234 nm, el pico de 355 nm desaparece por completo y el máximo de absorción de 540 nm permanece.

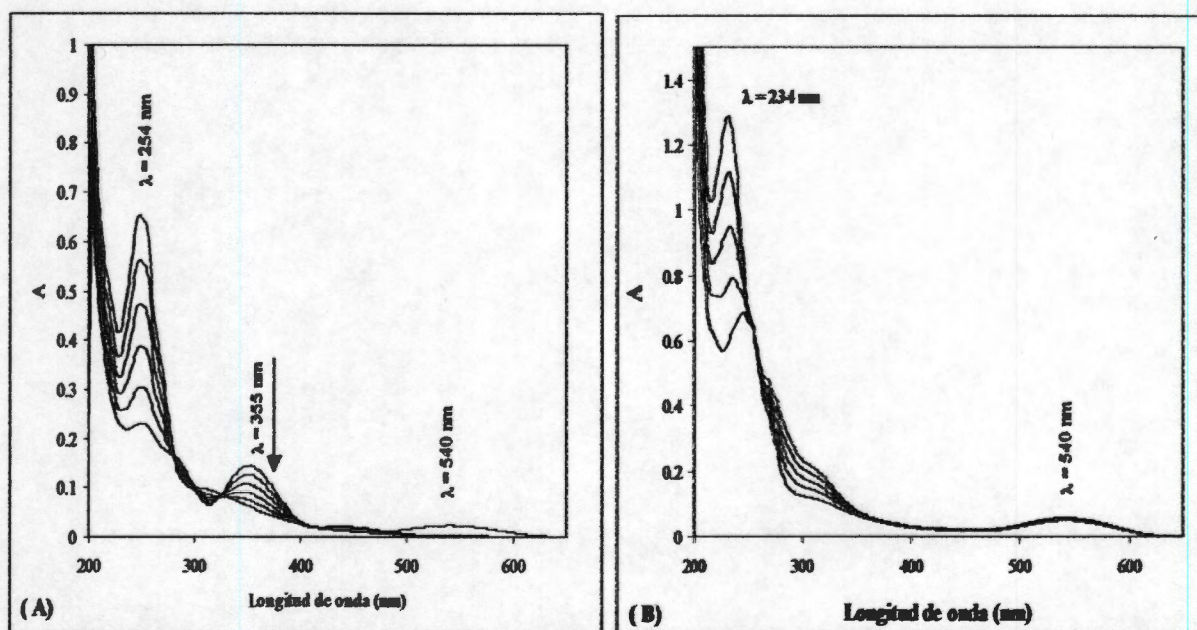


Figura 6.14. Espectros de la titulación de Cr(VI) con DPCI. $[\text{Cr(VI)}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{DPCI}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 0.50$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. (A) antes del punto de equivalencia, (B) Después del punto de equivalencia

La absorbancia a 355 nm, la cual corresponde al Cr (VI) conforme se va adicionando el titulante va disminuyendo, mientras que a 540 nm, es prácticamente cero antes del punto de equivalencia, posterior a este la absorbancia aumenta y se mantienen constante (Figura 6.15).

Este comportamiento, aunado al potenciométrico, implica que antes del punto de equivalencia la reacción es del tipo óxido-reducción, puesto que el complejo se forma , pero rápidamente desaparece, y en el punto de equivalencia se forma el complejo del Cr (VI) con la DPCI.

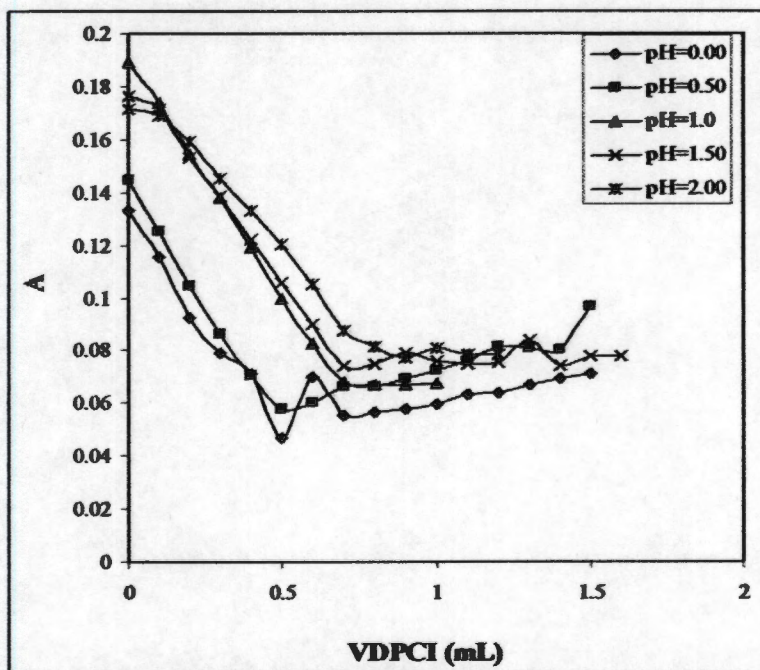


Figura 6.15 Absorbancia tomada a $\lambda=355\text{nm}$ para la titulación del Cr (VI) en función del volumen de titulante. $[\text{Cr (VI)}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{DPCI}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.3 Efecto de la temperatura en la reacción de Cr (VI) con DPCL

En esta serie de experimentos se varió la temperatura de 25 a 60 °C mediante un baño termostático y se mantuvo constante la concentración del $[\text{Cr (VI)}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ y de la $[\text{DPCI}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, a $\text{pH} = 0$ en presencia de oxígeno, con la finalidad de estudiar la estabilidad del complejo formado con respecto a la temperatura.

6.3.1 Estudio espectrofotométrico.

En la Figura 6.16 presentamos la absorbancia en función del tiempo para las titulaciones del cromo, analizando la Figura podemos ver que conforme pasa el tiempo la absorbancia va disminuyendo hasta llegar al punto de equivalencia después de este punto de equivalencia la absorbancia empieza a aumentar, lo que implica que el complejo formado se va degradando quedando nuevamente libre el cromo.

La absorbancia del complejo formado ($\lambda=540$ nm) se muestra en la Figura 6.17. Como podemos observar al inicio de la reacción la absorbancia prácticamente es igual a cero hasta llegar al punto de equivalencia, después del punto de equivalencia la absorbancia a temperatura de 25 °C permanece constante mientras que a temperatura de 40° 50° y 60 °C la absorbancia correspondiente al complejo formado va disminuyendo conforme pasa el tiempo; lo que implica que con el aumento de temperatura el complejo se degrada.

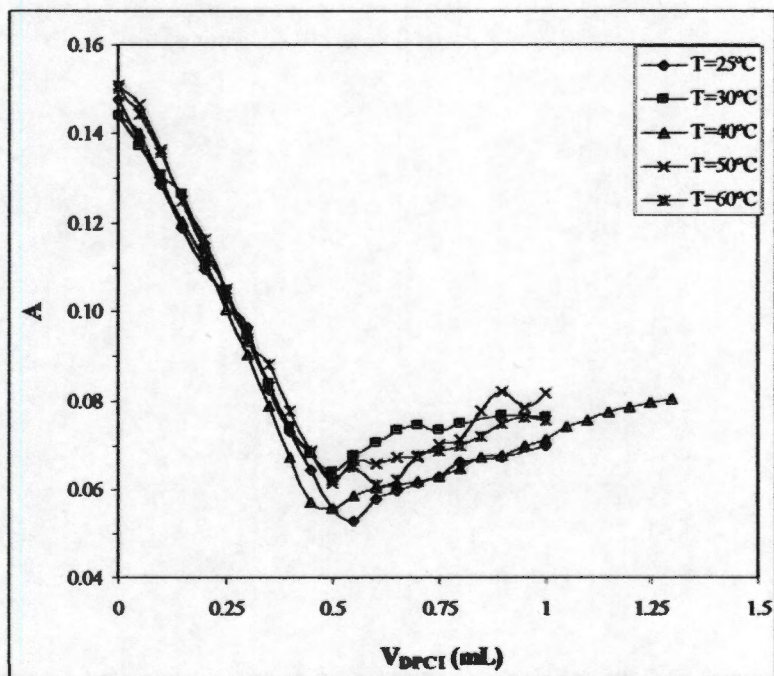


Figura 6.16.- Absorbancia en función del tiempo para la titulación de Cr (VI) con DPCI. [Cr (VI)] = 1×10^{-4} M con [DPCI] = 5×10^{-3} M, a pH = 0 y diferentes temperaturas en medio ambiente. La absorbancia corresponde al Cr (VI) a la longitud de onda de 355 nm.

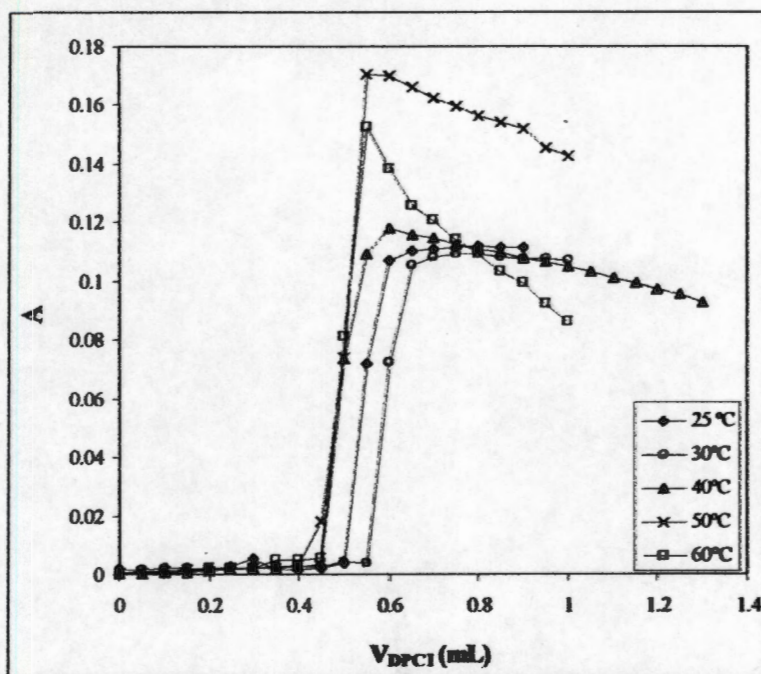


Gráfico 6.17 Absorbancia en función del volumen para la titulación del Cr (VI) con DPCI. $[Cr(VI)] = 1.0 \times 10^{-4} M$ con DPCI $5 \times 10^{-3} M$, a $pH = 0$ a diferentes temperaturas en presencia de oxígeno. La absorbancia corresponde al complejo formado ($\lambda = 540 nm$).

6.4 Estudio del intermediario en la reacción del Cr (VI) con la DPCI

Como se mencionó anteriormente al adicionar la DPCI a la solución de cromo se forma una coloración "rojiza" la cual aproximadamente al minuto de reacción desaparece, esta coloración es diferente al rojo-magenta del complejo, además de la literatura sabemos que la reducción del Cr (VI) se lleva a cabo a través de la formación de intermediarios, los cuales son el cromo en sus estados de oxidación inusuales tetravalente y pentavalente; lo que dio indicio de que la reacción del Cr (VI) y la DPCI también se puede llevar a cabo a través de algún o algunos de estos intermediarios.

Por tal motivo se realizó un estudio espectrofotométrico más detallado de la reacción del Cr (VI) con la DPCI a una sola concentración del Cr (VI) ($1.2 \times 10^{-4} M$), variando la concentración de la DPCI (Tabla 6.4).

Tabla 6.4.- Volúmenes y milimoles de la DPCI adicionados al Cr (VI). [DPCI] = 5×10^{-3} M, [Cr (VI)] = 1.2×10^{-4} M

V_{DPCI} / ml	n_{DPCI} / mmol	$\lambda=510$ nm	$\lambda=540$ nm
0.05	2.5×10^{-4}	+	-
0.10	5.0×10^{-4}	+	-
0.20	1.0×10^{-3}	+	-
0.30	1.5×10^{-3}	+	-
0.40	2.0×10^{-3}	+	-
0.45	2.3×10^{-3}	+	-
0.50	2.5×10^{-3}	+	+
0.60	3.0×10^{-3}	+	+
0.70	3.5×10^{-3}	+	+
0.80	4.0×10^{-3}	-	+
0.90	4.5×10^{-3}	-	+
1.0	5.0×10^{-3}	-	+
1.1	5.5×10^{-3}	-	+
1.2	6.0×10^{-3}	-	+

+ significa que en el espectro se observa esta banda de absorción

- significa que en el espectro se observa esta banda de absorción

En la Figura 6.18 se muestran los espectros correspondientes a la adición de 2.5×10^{-4} mmol de DPCI de dicha Figura, el espectro número 1 corresponde al Cr (VI) el cual presenta cuatro bandas de absorción, cuyos máximos se encuentran a 252, 282, 355 y 445 nm, este último se observa como una banda ancha.

El espectro 2 corresponde a la adición de la DPCI, en él podemos observar las bandas a 252, 282, 355, y la banda de 445 nm pero ahora más definida, además de una banda ancha entre 500 y 600 nm, con el máximo centrado alrededor de 540 nm, la cual corresponde al complejo formado.

Del tercer espectro en adelante, la banda con el máximo a 540 nm desaparece y en su lugar se observa otra con el máximo a 510 nm, esta banda de absorción corresponde a un

intermediario formado en la reacción, algunos autores le atribuyen este máximo al cromo (V) [87,88], y otros dicen que se trata de cromo tetravalente [89,90].

Este comportamiento es similar al observado en la adición de 5×10^{-4} mmol de DPCI. Para 1 y 1.5×10^{-3} mmol, la única diferencia en los espectros de absorción es que el pico de 282 nm desaparece conforme transcurre el tiempo.

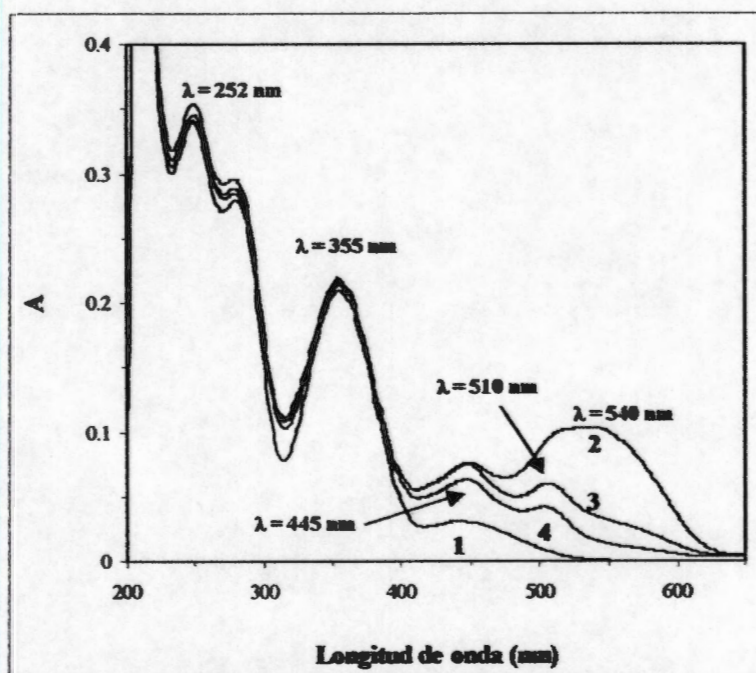


Figura 6.18.- Espectros de absorción correspondiente a la adición de 0.050 ml de DPCI (2.5×10^{-4} mmol) a la solución de Cr (VI). $[\text{Cr (VI)}] = 1.2 \times 10^{-4}$ M a pH = 0.09, $[\text{Cl}^-] = 1.0\text{M}$ y $T = 25$ °C.

Los espectros de absorción correspondientes a la adición de 2×10^{-3} mmol ($V = 0.4$ ml) de DPCI (Figura 6. 19) muestran solo dos bandas de absorción una a 452 nm y la otra aparece primero a 515 nm y conforme transcurre el tiempo se va desplazando hacia la izquierda hasta llegar a 510 nm.

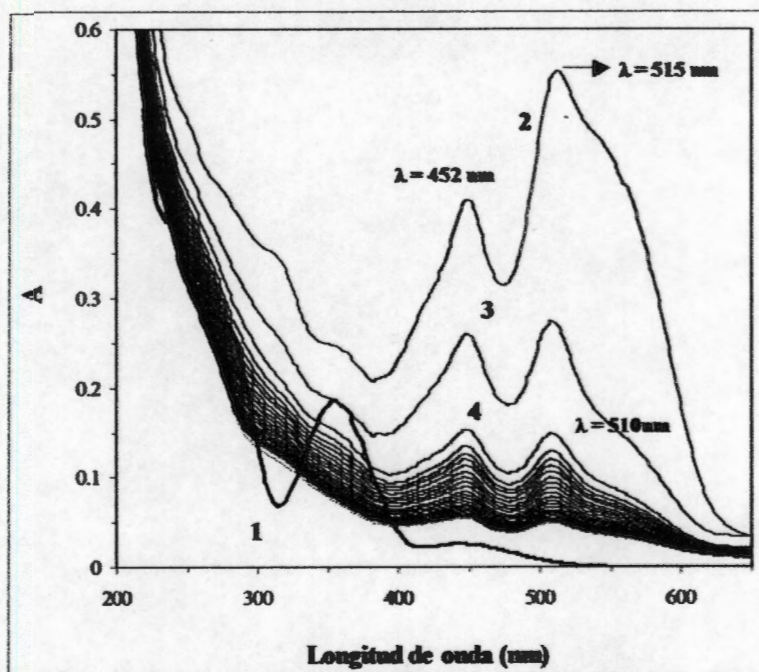


Figura 6.19.- Espectros de absorción para la solución de $[Cr(VI)] = 1.2 \times 10^{-4} M$ a $pH = 0$, $T = 25^\circ C$; correspondientes a las adiciones de DPCI de $2 \times 10^{-3} mmol$.

En el intervalo de 2.25 hasta $3.5 \times 10^{-3} mmol$ los espectros de absorción presentan las mismas características, por ejemplo para la adición de $2.25 \times 10^{-3} mmol$ de DPCI (Figura 5.20) de DPCI, los espectros muestran las dos bandas cuyos máximos se encuentran en $452 nm$ y $515 nm$; a los tres minutos de reacción el máximo de $515 nm$ se desplaza a $510 nm$; y conforme pasa el tiempo las absorbancia de estos máximos va disminuyendo; alrededor de los 20 minutos nuevamente se observa el desplazamiento de una de las bandas, el pico a $510 nm$ se desplaza hasta los $540 nm$, lo que implica que el complejo se forma nuevamente; además se observa un hombro alrededor de los $310 nm$ y un punto isobéptico en $520 nm$, lo que nos indica que tenemos dos especies diferentes de cromo. Cabe mencionar que al ir aumentando el número de moles de la DPCI el intermediario desaparece más rápidamente.

El punto isobéptico, pone de manifiesto la existencia de dos especies, en estos experimentos este punto se encuentra justo entre el estado de oxidación intermediario de cromo que puede ser $Cr(IV)$ o $Cr(V)$ y el complejo formado, esto nos indica que se forma el intermediario y al continuar la reacción, éste desaparece, al mismo tiempo que desaparece vuelve a formarse el complejo; esto puede ser debido a que tanto el cromo tetra como

pentavalente dismutan para formar cromo hexa y trivalente, tal como se ejemplifica a continuación.

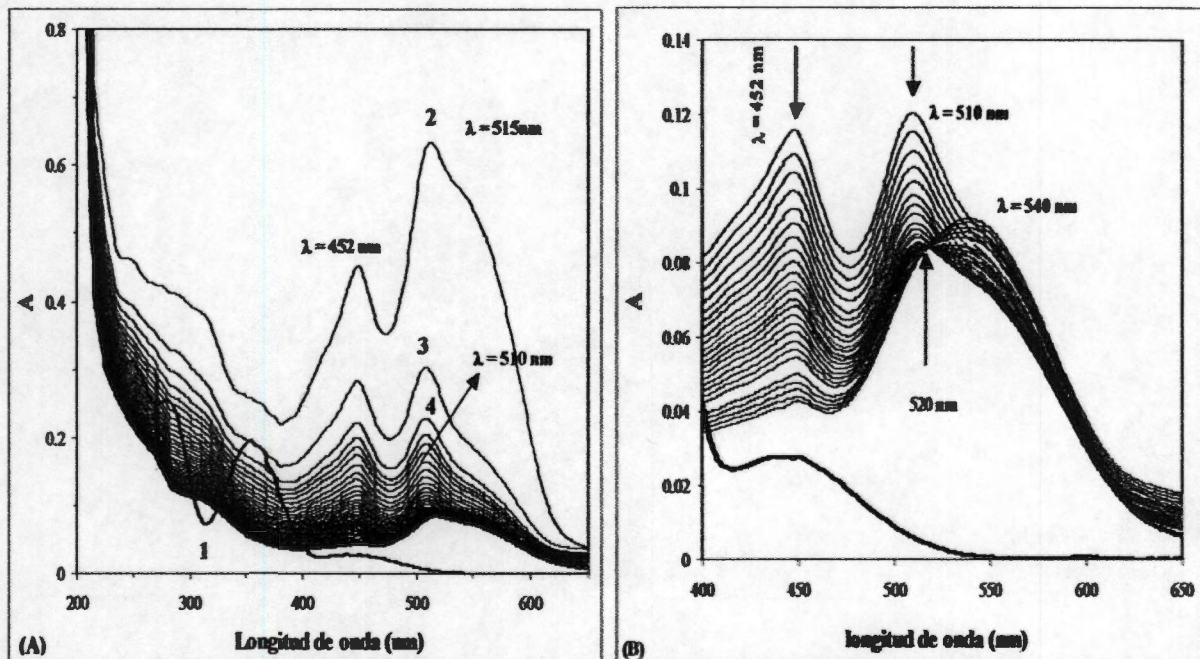
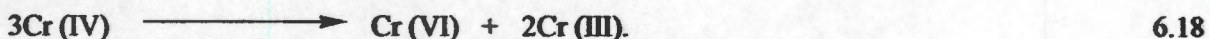
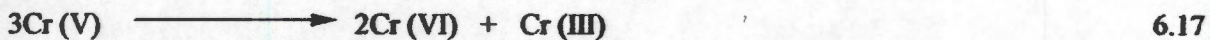


Figura 6.20.- Espectros de absorción para la solución de $[\text{Cr (VI)}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $\text{pH} = 0$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; correspondientes a las adiciones de DPCI de $2.25 \times 10^{-3} \text{ mmol}$. En (A) se muestran todos los espectros y en (B) se observa el punto isobéptico.

A partir de $4 \times 10^{-3} \text{ mmol}$ (0.8 ml) y hasta $6 \times 10^{-3} \text{ mmol}$ (1.2 ml), no se observa la formación del intermediario y también presentan las mismas características entre sí.

En la Figura 6.21 se muestran los espectros para la adición de $4 \times 10^{-3} \text{ mmol}$ de DPCI a la solución de cromo; el primer espectro corresponde al Cr (VI), el segundo espectro muestra cuatro bandas de absorción y un hombro, las bandas se encuentran a 250, 272, 310 nm y 545 nm, el hombro se observa a 455 nm el pico a 545 nm es el característico del complejo coloreado y la banda de 310 corresponde a la DPCDO.

Conforme pasa el tiempo la banda a 310 nm se define mejor, mientras que el máximo de 455 nm va desapareciendo; la absorbancia a 545 nm durante los tres primeros minutos de reacción va disminuyendo, posterior a este tiempo se incrementa.

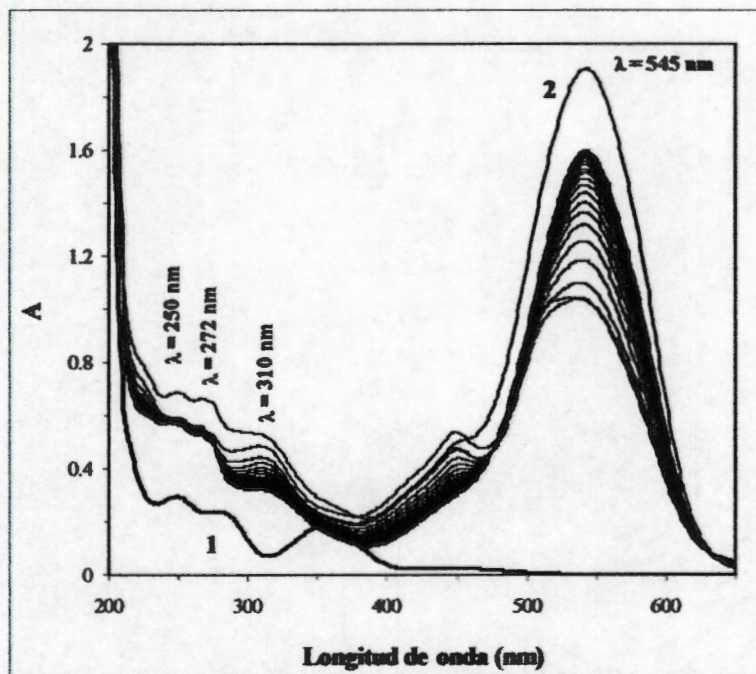


Figura 6.21.- Espectros de absorción para la solución de $[Cr(VI)] = 1.2 \times 10^{-4} M$ a $pH = 0$, $T = 25 \text{ }^\circ C$; correspondientes a las adiciones de DPCI de $4 \times 10^{-3} \text{ mmol}$.

La Figura 6.22 muestra la familia del primer espectro tomado para cada adición de DPCI al Cr (VI). Los espectros corresponden a cada volumen adicionado de DPCI, los volúmenes y los milimoles utilizados se enlistan en la Tabla 6.4. De la Figura se puede observar que los primeros 8 espectros presentan la banda de absorción de 510 nm, la cual corresponde al intermediario formado en la reacción del Cr (VI) y la DPCI.

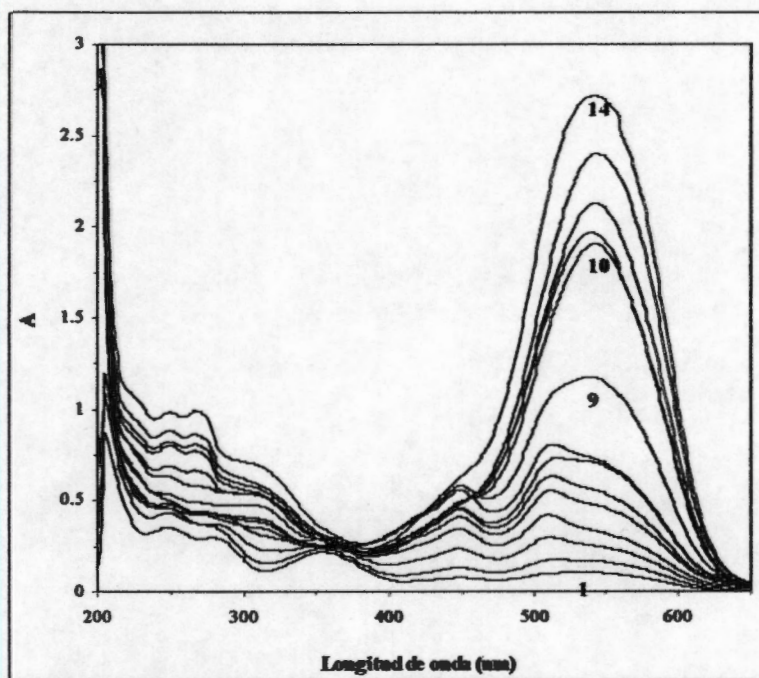


Figura 6.22.- Familia de espectros para el sistema Cr (VI)/DPCL $[\text{Cr (VI)}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{DPCL}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, a $\text{pH} = 0$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; cada curva de absorción corresponde a cada adición de DPCL.

En las Figuras 6.23, 6.24 y 6.25 se muestra la absorbancia en función del tiempo para cada sistema de Cr (VI)/ DPCL, para tres diferentes longitudes de onda 355, 510 y 540 nm, se observa que la absorbancia a $\lambda = 355 \text{ nm}$ disminuye con respecto al tiempo hasta un valor prácticamente constante; mientras que para $\lambda = 540 \text{ nm}$ a bajas concentraciones ($2.5 \times 10^{-3} \text{ mmol}$) de DPCL la absorbancia es prácticamente cero, es decir el complejo colorido no se forma.

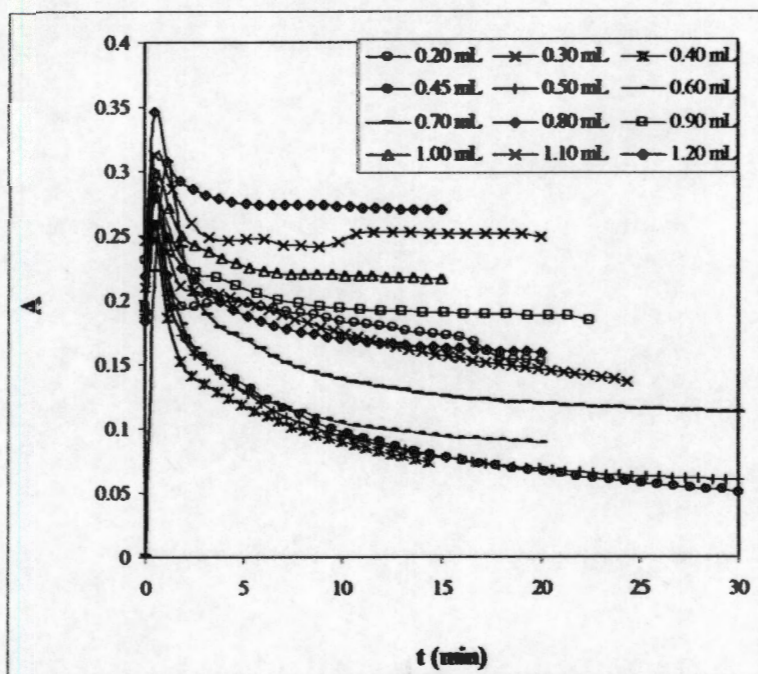


Figura 6.23 Absorbancia con respecto al tiempo de cada adición de DPCI a la solución de Cr (VI).
 $[Cr(VI)] = 1.2 \times 10^{-4} M$, $[DPCI] = 5 \times 10^{-3} M$, a pH = 0, T = 25 °C.
 La absorbancia se tomó a $\lambda = 355 \text{ nm}$, que corresponde al Cr (VI).

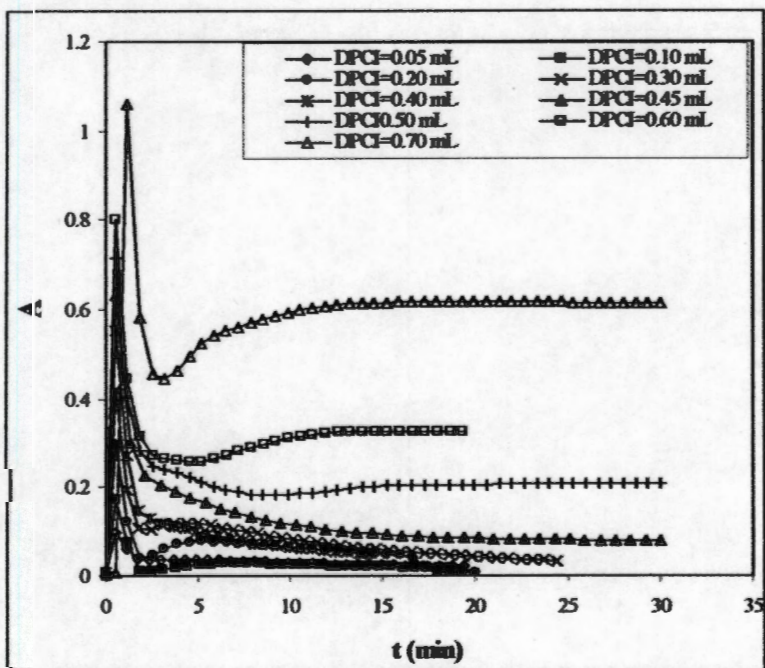


Figura 6.24.- Absorbancia con respecto al tiempo para el sistema Cr (VI)/DPCI $[Cr(VI)] = 1.2 \times 10^{-4} M$, $[DPCI] = 5 \times 10^{-3} M$ a pH = 0, T = 25 °C. La absorbancia se tomó a $\lambda = 510 \text{ nm}$, que corresponde al intermediario formado en la reacción.

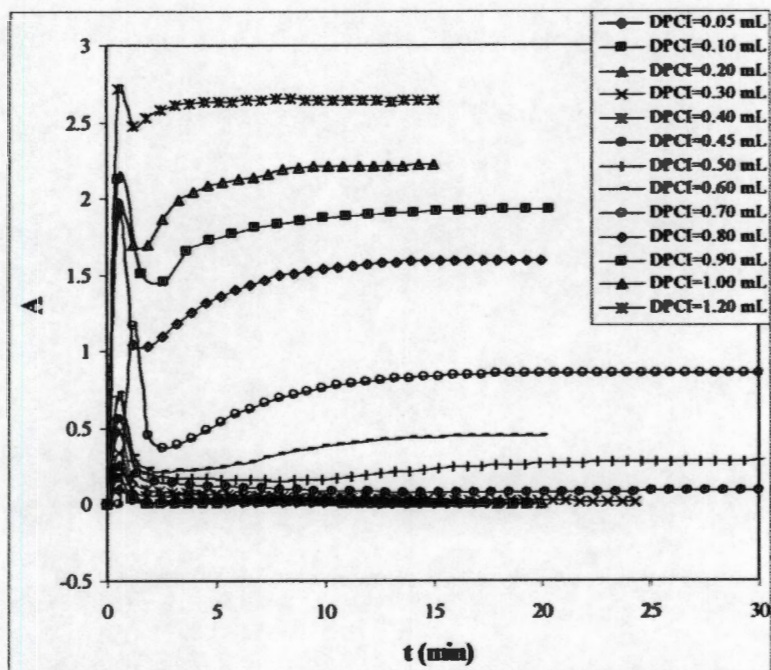


Figura 6.25.- Absorbancia con respecto al tiempo para el sistema Cr (VI)/DPCI. $[Cr(VI)] = 1.2 \times 10^{-4}$ M, $[DPCI] = 5 \times 10^{-3}$ M) a pH = 0, T = 25 °C. La absorbancia se tomó a $\lambda = 540$ nm, que corresponde al complejo formado.

Al realizar un gráfico de la absorbancia tomada a 540 nm en función de los milimoles adicionados de la DPCI (Figura 6.26), se observa claramente que antes de los 2.00×10^{-3} mmol la absorbancia es prácticamente cero, lo que implica que el complejo no se forma, mientras que a partir de 2.25×10^{-3} mmol se observa que la absorbancia empieza a incrementarse, lo que nos indica que el complejo se forma.

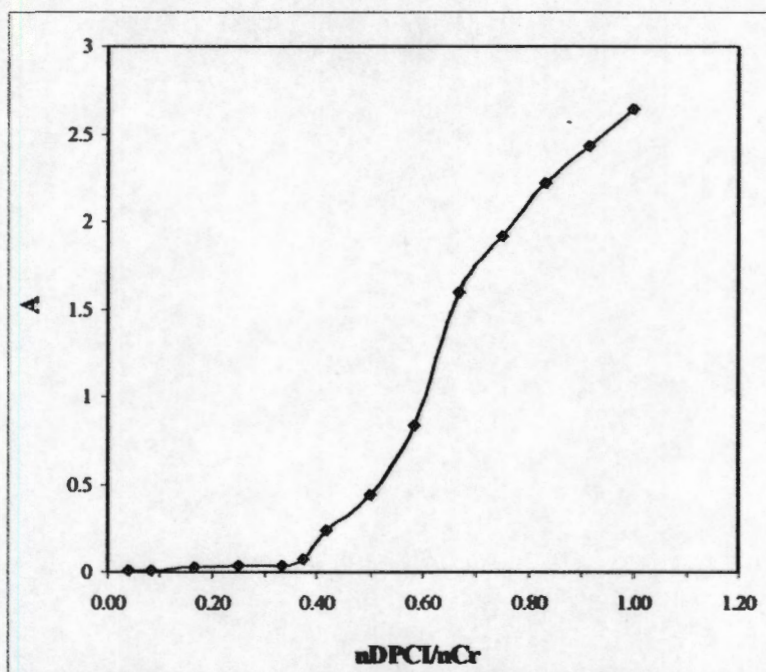


Figura 6.26. Absorbancia en función de la relación molar DPCI/Cr (VI), para el estudio del intermediario de la reacción del Cr (VI) con DPCI. La absorbancia corresponde a $\lambda=540$ nm.

6.5 Estudio electroquímico de la reacción de Cr(VI) con DPCI.

Para establecer las especies involucradas en la reacción del Cr (VI) con la DPCI, se realiza un estudio voltamperométrico utilizando un electrodo de pasta de carbono como electrodo de trabajo. Los voltamperogramas fueron obtenidos con un electrodo de pasta de carbono, a $\text{pH} = 0$, utilizando ácido clorhídrico 1.0 M como electrolito soporte; el barrido de potencial se inició a corriente nula a una velocidad de 100 mV s^{-1} . El comportamiento electroquímico del proceso es diferente cuando se inicia el barrido hacia dirección catódica o anódica, por tal motivo los resultados se analizan por separado.

En dirección catódica.

Antes de iniciar la titulación del Cr (VI) se obtienen los voltamperogramas del electrolito soporte (HCL, 1.0M). Si el barrido del potencial se inicia hacia potenciales negativos (Figura 6.27A), aparece solamente un pico de reducción R_1 a un potencial de -1348.9 mV con una corriente de $-1.638 \times 10^{-5} \text{ A}$. Si se inicia hacia potenciales positivos (Figura 6.27B) se observa

un pico de reducción en el segundo segmento (R_2), el cual se encuentra a -1163.3 mV y -1.64×10^{-5} A.

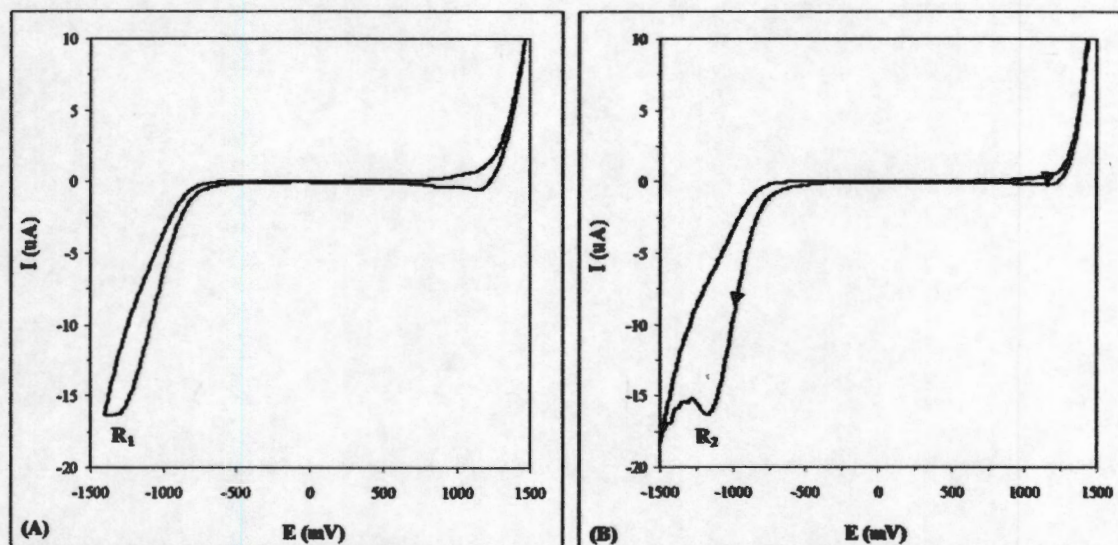


Figura 6.27 Voltamperogramas cíclicos para el electrolito soporte, EPC/HCl (1.0 M) $E_o = 448$ mV y 100 mV s^{-1} . (A) En dirección catódica, (B) en dirección anódica.

En la Figura 6.28 se presentan los voltamperogramas del Cr (VI) a concentración de 1.2×10^{-4} M, $\text{pH} = 0$, cuando el barrido se inicia en dirección catódica (Figura 6.28A), en el primer segmento de barrido aparece un pico de reducción R_1 a -833.5 mV y -1.11×10^{-6} A, cuando el potencial se invierte no se observa ningún pico de oxidación; y cuando se inicia el barrido en dirección anódica (Figura 6.28B), también se observa un pico de reducción R_2 a -484.3 mV y -1.14×10^{-5} A, este pico de reducción corresponde a la reducción del Cr (VI) a Cr (III).

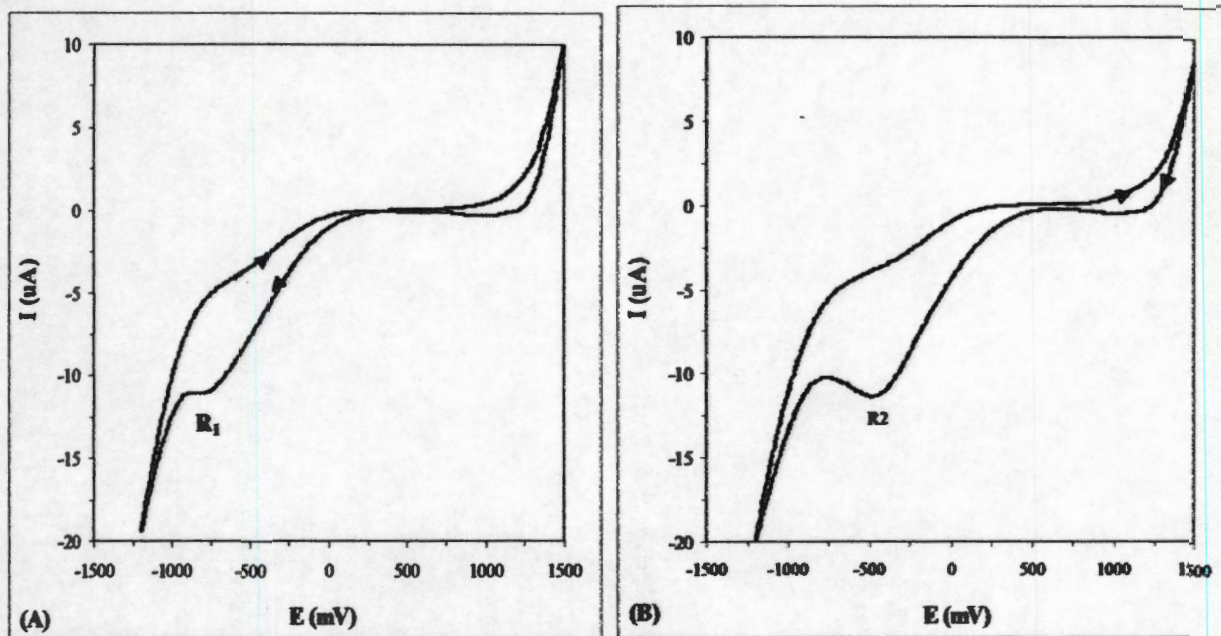


Figura 6.28. Voltamperogramas cíclicos para EPC/ Cr (VI) (1.2×10^{-4} M), HCl (1.0 M) pH = 0. (A) en dirección catódica y (B) en dirección anódica.

En la Figura 6.29 se muestran los voltamperogramas para la adición de 0.05 ml (2.5×10^{-4} mmol) de DPCI, independientemente hacia donde se inicie el barrido de potencial se observan dos picos uno de oxidación, O_1 y el otro de reducción, R_1 ; el pico de oxidación O_1 aparece alrededor de los 1152.0 mV con una intensidad de corriente de 2.5×10^{-6} A, este pico de oxidación es el mismo que se observó en la titulación de la DPCI con Cr (VI), descrita en el capítulo anterior, este pico se atribuye a la oxidación del producto de reducción del Cr (VI). El proceso de reducción R_1 , corresponde a la reducción del Cr (VI) a Cr (III).

Las adiciones del titulante se hicieron de 50 μ l en 50 μ l, y en el intervalo de 0.05 a 0.15 ml, se observa que los voltamperogramas presentan los mismos picos de reducción y oxidación, con la diferencia que la intensidad de corriente del pico R_1 va haciéndose más positiva, lo que indica que la concentración de Cr (VI) en la solución va disminuyendo, mientras que la intensidad de corriente para el pico de oxidación (O_1) se va incrementando.

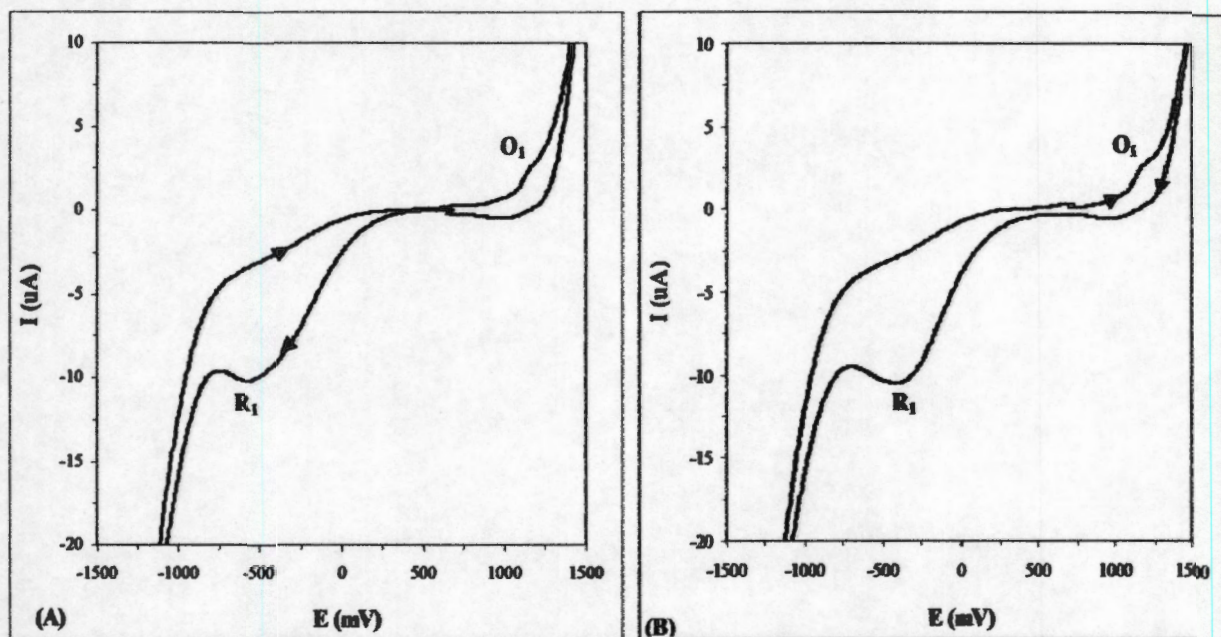


Figura 6.29. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a la adición de 0.05 ml de DPCI a la solución del Cr (VI) a concentración 1.2×10^{-4} M, pH = 0 obtenidos con un electrodo de pasta de carbono. (A) en dirección catódica y (B) en dirección anódica.

En la adición de 0.20 ml (Figura 6.30), los voltamperogramas correspondientes muestran además de los picos de reducción y oxidación ya descritos, otro pico de reducción R_{1a} , a -1139.2 mV y -2.65×10^{-5} A.

Para la adición de 0.30 ml (6×10^{-5} mol), los voltamperogramas (Figura 6.31) presenta los mismos procesos de oxidación y reducción que ocurren en las adiciones anteriores, excepto que en el tercer segmento aparece un pico de reducción, R_{3b} , este pico aparece en 160.2 mV y -3.92×10^{-6} A.

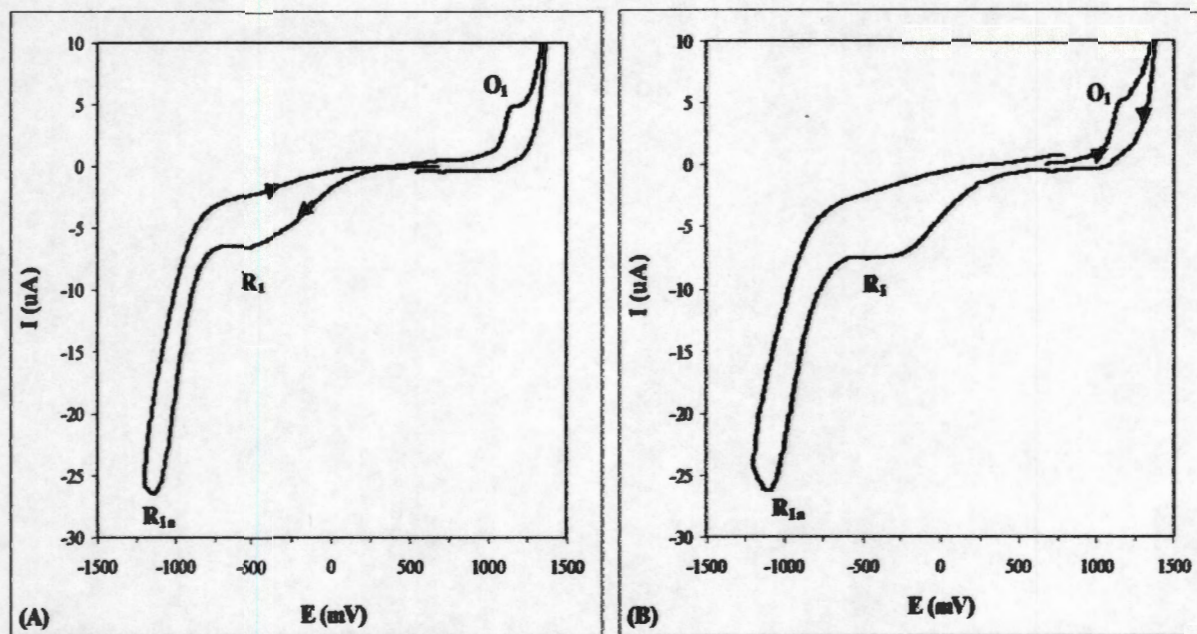


Figura 6.30. Voltampérogramas cíclicos correspondientes a la adición de 0.20 ml de DPCI a la solución del Cr (VI) a concentración 1.2×10^{-4} M, pH = 0 obtenidos con un electrodo de pasta de carbono. (A) en dirección catódica y (A) en dirección anódica.

Del comportamiento electroquímico del cromo sabemos que en el intervalo de 0 a 1500 mV no presenta ningún proceso de oxidación o reducción, mientras que en el mismo intervalo de potencial, el estudio electroquímico de la DPCO presenta un pico de reducción.

Teresa y colaboradores [76] reportaron que este proceso de reducción corresponde a la reducción de DPCO a DPCI a un potencial de 100 mV, a un pH de 0.52, utilizando ácido perclórico como electrolito soporte, en nuestro estudio realizado a pH 0.05 dicho proceso de reducción se obtuvo a un potencial de 188 mV; tomando en consideración estos resultados y que en la reacción de Cr (VI) con la DPCI se forma un complejo coloreado, por lo que se puede proponer que el pico de reducción R_{3b} , corresponde a la reducción de la DPCO a DPCI, y que la diferencia de potencial se debe a que la DPCO no está libre en la solución, sino que está formando el complejo.

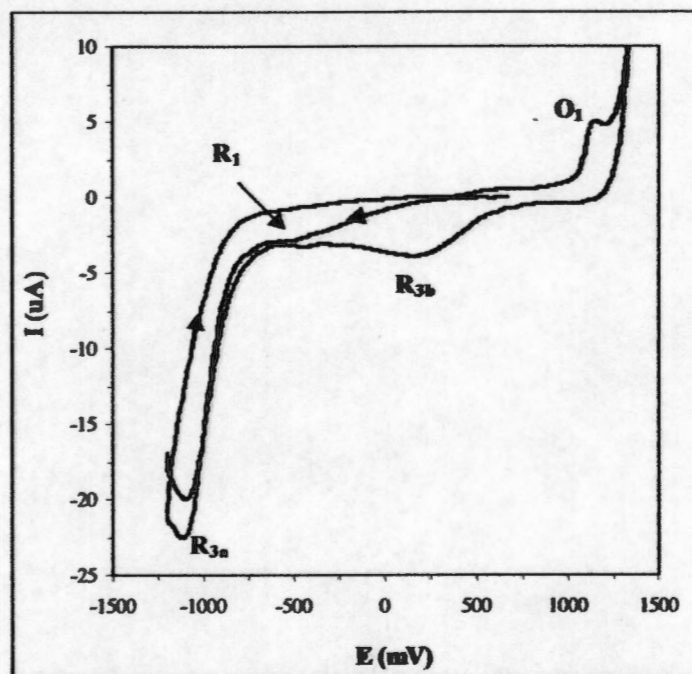


Figura 6.31. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a la adición de 0.30 ml de DPCI a la solución del Cr (VI) a concentración 1.2×10^{-4} M, pH = 0 obtenidos con un electrodo de pasta de carbono, en dirección catódica.

En el punto de equivalencia, cuando se inicia el barrido del potencial en dirección catódica, se observa que el voltamperograma cíclico (Figura 6.32A) muestra otros dos picos, uno de reducción, R_{3c} , y el otro de oxidación, O_{1a} . El pico de oxidación se encuentra a 649.5 mV y 1.09×10^{-6} A, este proceso corresponde a la oxidación de la DPCI a DPCDO, mientras que el pico R_{3c} , se encuentra a un potencial de -432.0 mV y -3.94×10^{-6} A, el cual corresponde a la reducción de DPCDO a DPCI. La intensidad del pico de reducción R_{3b} va aumentando, lo que implica que se va formando más cantidad del complejo colorido. Cuando el barrido de potencial se inicia hacia potenciales positivos, el voltamperograma cíclico (Figura 6.32A), muestra los mismo picos característicos que los anteriores, además de los picos O_{1a} y R_{3b} .

En las siguientes adiciones, los voltamperogramas muestran los mismos procesos de oxidación y reducción, la única diferencia es que la intensidad de corriente para los picos O_{1a} , R_{3c} , R_{3b} va aumentando con cada adición, por ejemplo en la adición de 0.60 ml de titulante (Figura 6.33) los picos O_{1a} y R_{3c} , se definen mejor, esto es debido a que se tiene exceso de DPCI, la cual se oxida para producir DPCDO.

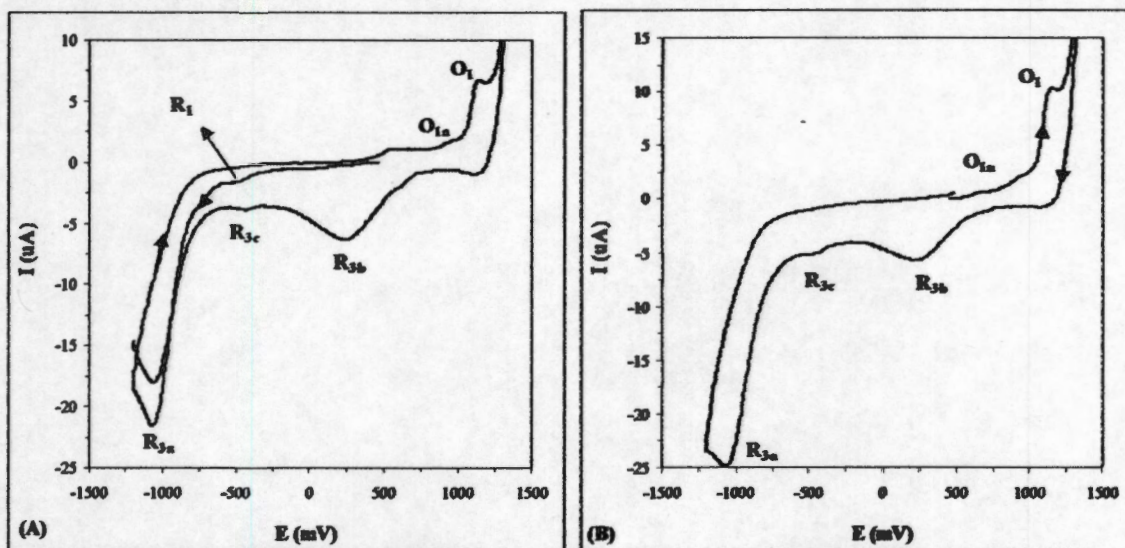


Figura 6.32. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a la adición de 0.40 ml de DPCI a la solución del Cr (VI) a concentración 1.2×10^{-4} M, pH = 0 obtenidos con un electrodo de pasta de carbono. (A) en dirección catódica y (A) en dirección anódica.

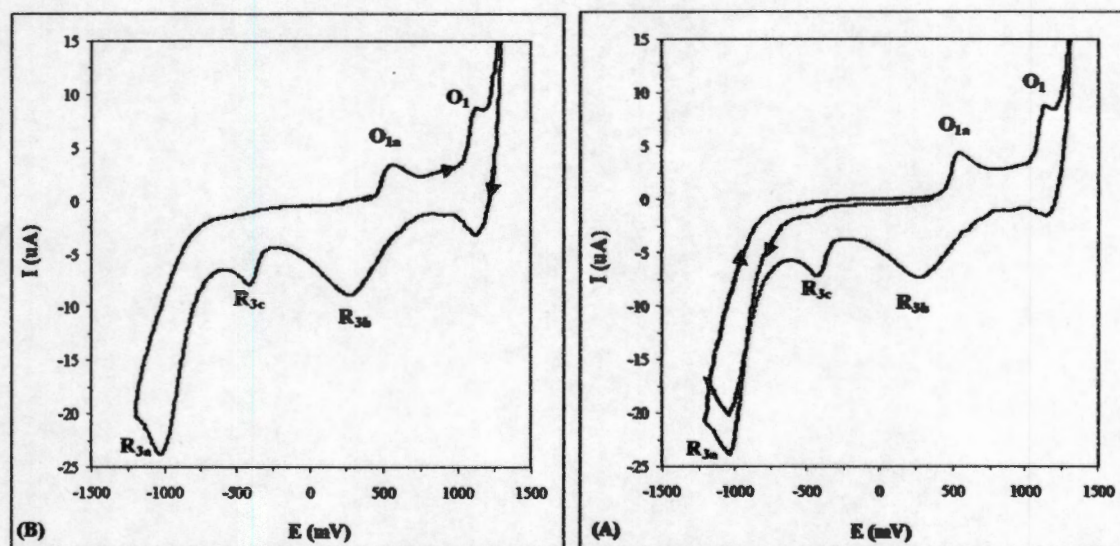


Figura 6.33. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a la adición de 0.60 ml de DPCI a la solución del Cr (VI) a concentración 1.2×10^{-4} M, pH = 0 obtenidos con un electrodo de pasta de carbono. (A) en dirección catódica y (A) en dirección anódica.

CONCLUSIONES

Del presente estudio se puede concluir, que la reacción de hidroxilación de la DPCI sigue una cinética de primer orden debido a que la ecuación con mejor ajuste de los datos experimentales resultó ser la de orden uno. Además al incrementar el pH la velocidad de dicha reacción también se incrementa.

Sobre la base del estudio termodinámico se encontró que la DPCI en el intervalo de pH de 0 a 9 la solución no presenta coloración, es decir, es transparente y como los espectros de absorción no cambian con el tiempo la DPCI es estable en este intervalo de pH, mientras que en el rango de pH de 10 a 12 la solución presenta una coloración rojiza cuya intensidad va aumentando gradualmente hasta volverse prácticamente constante. Por otro lado por primera vez se obtuvo el valor de la constante de acidez de la DPCI, dicha constante se determinó mediante el programa computacional SQUAD y ACD/pKa predictor. El valor de la constante obtenido por el refinamiento de SQUAD es $\log * \beta = -10.7175 \pm 0.027$ y el obtenido por ACD/pKa predictor es $\log * \beta = -9.98 \pm 0.43$, este valor difiere al obtenido por SQUAD, esta pequeña diferencia es debido a que ACD/pKa predictor no toma en cuenta la cinética asociada a la DPCI a pH mayor de 9.

Con respecto a las especies de Cr (VI) presentes en el sistema, se encontró que a pH cero predomina el ión clorocromato, mientras que en el intervalo de pH de 0.5 a 2 la especie predominante es el cromato ácido.

De los resultados del estudio de la reacción del cromo con DPCI, DPCO y DPCDO observamos que el complejo colorido se forma en la reacción de DPCI con Cr (VI), llevándose a cabo dos tipos de reacciones oxido-reducción y de complejación. Al realizar la titulación en forma inversa, es decir titulando el cromo con la DPCI, se observa que las reacciones se realizan por separado, primero se reduce el cromo y posteriormente se forma el complejo. En cuanto a la estequiometría esta depende de la concentración del cromo y del medio.

En el estudio de la reducción del cromo a diferentes temperaturas , se concluye que la difenilcarbocida, así como el complejo formado, se ve afectado con la temperatura, ya que a partir de 30 °C se empiezan a degradar.

Con respecto al mecanismo de reacción se encontró que se lleva a cabo a través de un intermediario, el cual puede ser cromo tetravalente o cromo pentavalente.

LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

- Utilizar técnicas experimentales como voltamperometría, coulombimetría y cronoamperometría, con la finalidad de estudiar la reducción de Cr (VI) a Cr (III).

- El estudio del intermediario de reacción entre el Cr (VI) y la DPCI en este trabajo fue una aportación muy importante, el cual debe realizarse más detalladamente, por lo que se recomienda, un estudio utilizando técnicas electroquímicas, así como espectrofotométricas, para determinar el estado de oxidación de dicho intermediario.

- Estudiar la cinética de reacción del Cr (VI) con la difenilcarbocida a diferentes valores de pH.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Calder, L.M. "Chromium in the Natural and Human Environments"; Nriagu, J. O., E., Eds. John Wiley & Sons: New York, 1988 Capítulo 8.
- 2.-O'Brien, P., Wang G. *Polyhedron* 2 (1993) 1409.
- 3.- Kats, S. A.; Salem H. "The Biological and Environmental Chemistry of Chromium"; VCH: New York, 1994.
- 4.- V. Kabasakalis., *Anal. Lett.* 119 (1994) 1537
- 5.- K. S. Subramanian, *Anal. Chem.* 60 (1988) 11.
- 6.- R. M. Milacic y j. Stupar, *Analyst*, 119 (1994) 627.
- 7.- C. Harzdorf y G. Janser, *Anal. Chim. Acta*, 165 (1984) 201
- 8.- J. Golimowski, P. Valente y H. W. Nuernberg, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 322(1985) 315
- 9.-C. H. Ngoc y A. R. Timerbaev, *Zavod, Lab.*, 56 (1990) 19; *Anal. Abst.*, (1991) 1086.
- 10.- N. I. Shcherbinina, G. R. Ishmiyarova, I. E. Nikitina, G. V. Myasoedova, L. A. Polosukhina , *Zh. Anal. Chem.*, 327 (1987) 170.
- 11.-S. A Katz y H. Salem, *J. Appl. Toxicol.*, 13 (1993) 217.
- 12.- J. C. de Andrade, J. C. Rocha y N. Baccan, *Analyst*, 109 (1984) 645; y 110 (1985) 197
- 13.- M. J. Arrabal, P. V: Gonzales, C. C. Gamez. A. S. Misiego y A. M. De la Peña , *Analyst* 119 (1994) 1537.
- 14.- M. P. Cazeneuve, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 23, (1900) 701.
- 15.- Babko A. K. y Paulii L. A, *zhur Anal. Khim.*, 5 (1950) 272.
- 16.- Bose Monisha, *Anal. Chim. Acta*, 10 (1954) 201 y 209
- 17.- Pflaum Ronald t y. Howick Lester C, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4862.
- 18.- Willems . G. J., Blaton N. M., Peeters O. M. y De Ranter C. J., *Anal. Chim. Acta*, 88, (1977)345.
- 19.- P. Salinas-Hernández, A. Rojas-Hernández y M. T. Ramírez-Silva, *Spectrochimica Acta* (parte A) 59 (2003) 2667-2675
20. Dubsky, J. V., Trtilek, J., *Mikrochemie* 12, (1933) 315.
21. Frank E. Clarke. *Analytical Chemistry*, Vol. 22 No 4, april 1950, 553.
22. John L. Gerlach y Robert G. Frazier, *Analytical. Chemistry*, Vol. 30 No 6, june 1958, 1143.
- 23.-Tadao Okutani, *Analytical. Cemistry*. Vol 41, No. 7, july 1968,

- 24.- Seiji Kawamoto, Yu Yokoyama, Shigero Ikeda; *Bull Chem. Soc. Jpn.*, **53:2** (1980) 391
- 25.- Gerald Goldstein, D. L., Manning, Oscar Menis, *Talanta*, **7** (1961) 301 y 307
- 26.- S. Jaya y T. V. Ramakrishna, *Talanta*, **29** (1982) 619
- 27.- Ramon E. Stoner, Waldemar Dasler, *Analytical. Chemistry*. Vol. **32** No 9 (1960) 1207
- 28- H. R. Geering y Hodgson, *Anal. Chim Acta.*, **36** (1966) 537.
- 29.- S. P. Arya, J. L. Malla, *J Indian Chem. Soc.* **64:4** /1987) 238.
- 30.- M. Jamaluddin Ahmed, Saera Banoo, *Talanta* **48**, (1999) 1085.
- 31.- A. R. Paniagua, M. D. Vazquez, M. C. Tascon y P. Sánchez Batanero, *Electroanalysis*, **5** (1993) 155.
- 32.- Suwaru Hoshi, Kiyotaka Konuma, Kazuharu Sugawara, Masayuki uto, Kunihiro Akatsuka, *Talanta* **47** (1998) 659.
- 33.-A. B. Farag, A. M. El-Wakil y M. S. El-Shahawi, *Analyst*, **106**, (1981) 810.
- 34.- S. Storgard Jorgensen y Marisa A. B. Regotano, *Analyst*, **105** (1980) 292.
- 35.- Girard Louise, Joseph Hubert, *Talanta*, **43** (1996) 1965.
- 36.- Andrade F. J., Tudino M. B. y Troccoli O. E., *Analyst*, **121**, (1996) 613.
- 37.- Yonejara Norinobu, Yuki Nishimoto Yasu, *Anal. Chim. Acta* **172** (1985) 183
- 38.- Joaquin F., Perez-Benito y Conchita Arias, *J. Phys. Chem. A.* **101** (1997) 4726.
- 39.- Jens E. T. Andersen *Anal Chim. Acta.* **361** (1998) 125.
- 40.- Lianbo Zhang y Peter A Lay, *Inorg. Chem.* **37** (998) 1729.
- 41.- Makos, J. D., Hrnecir, D. C. *Environ. Sci. Technol.* **29**, (1995) 2414.
- 42.- Elovitz, M. S.; W. *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 1933.
- 43.- Wittbrodt, P. R., C. D. *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 255.
- 44.- Saleh, F. Y., Parkerton, T. F., Lewis, R. V., Huang, J. H., Dickson, K. L., *Environ. Sci. Technol* **86** (1989) 25
- 45.- Ishibashi, Y., Cerantes, C., Silver, S. *Appl. Environ. Microbiol*, **56** (1990) 2268.
- 46.- Eary, L. E.; Rai, D. *Environ. Sci. Technol*, **22**, (1988) 972.
- 47.- Eary, L. E.; Rai, D. *Am. J. Sci*, **289** (1989) 180.
- 48.- Masscheleyn, P. H.; J. H.; Delaune, R. D.; Patck, W. H., Jr. *Environ. Sci. Technol* **26** (1992), 1217.
- 49.- Stoermer, R. : In Houben-Weyl's *Arbeitsmethoden Der Organischen Chemie*, Vol. 2, P 3 .

- 50.-A.J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, IUPAC (Marcel Dekker), New York, USA, 1985.
- 51.- N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1997.
- 52.-F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edition, John Wiley & Sons, New York, USA, 1988.
- 53.- B. Douglas, D.H. McDaniel, and J.J. Alexander, *Concepts and models of Inorganic Chemistry*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, USA, 1983.
- 54.- D.F. Shriver, P.W. Atkins, and C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Oxford University Press, Oxford, UK, 1999.
- 55.- J.E. Huheey, E.A. Keiter, and R.L. Keiter in *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity*, 4th edition, HarperCollins, New York, USA, 1993.
- 56.- Schonbein, C. F.: *J. Prakt. Chem.* 76, 108 (1858).
- 57.- Prud'homme, M.: *Bull. Soc. Chim.* [3]29, 306 (1903).
- 58.- Kessler, F. : *Pogg. Ann.* 119,218 (1863).
- 59.- Westheimer, F. H., And Novick, A.: *J. Chem. Phys.* 11,506 (1943).
- 60.- Watanabe, W., And Westheimer, F. H. : *J. Chem. Phys.* 17, 61 (1949).
- 61.- Benson, C.: *J. Phys. Chem.* 7, 1,356 (1903).
- 62.- Cortner, R. A.: *J. Phys. Chem.* 12,632 (1908).
- 63.- Gmelin's *Handbuch Der Anorganischen Chemie*, 8th Edition, Vol. 59b, P. 181.
- 64.- Wagner, C., And Preiss, W.: *2. Inorg. Chem.* 168, 265 (1928).
- 65.- Schroeder, D. C.; Lee, G. F., *Water Air Soil Pollut.*, 4, (1975)155.
- 66.- Esperson, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970)1880.
- 67.- Esperson, J. H. King, E., *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3328.
- 68.- Fendorf, S. E., Li, G. *Environ. Sci. Technol*, 30, (1996) 1614.
- 69.- Birk, J. P., *J Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3189.
- 70.- Bernabé Pineda Margarita, Roa Morales Gabriela y Sánchez Rivera Alma. Tesis de Licenciatura "Estudio y Caracterización de electrodos de grafito aglomerados con aceites y resinas para la cuantificación de metales pesados", Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán 1996
- 71.- G. J. Willems y C. J. Ranter, *Analytica Chimica Acta*, 68, (1974) 111.

- 72.- Konnors k. a, *Chemical Kinetics. The Study of Reaction Rates in solution*, VCH publisher, 1990.
- 73.- Sykes A.G., *Kinetics of Inorganic Reactions*, Pergamon Press, 1970.
- 74.- Dawson Bernard E. *Kinetics and Mechanisms of Reactions*, Pergamon Press, 1973.
- 75.- Leggett D. J.; *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*; Plenum Press., New York, 1985.
- 76.- Ramírez M. Teresa, Morales Pérez Adriana, Rojas Hernández Alberto e González Ignacio, *J. of Electroanalytical Chemistry*, **410**, (1996) 203.
- 77.- Cotton y Wilkinson *Química Inorgánica Avanzada* Ed. Noriega-Limusa 4ª edición Méx. 1993
- 78.- Gary Wilfsberg, *Inorganic Chemistry*. Ed. University Science, Sausalito, California 2000
- 79- C. Baes y R. Mesmer, *The Hidrólisis of cations*, 2nd Ed. Robert E. Krieger, Publising Co., Malabar Florida (1986).
- 80- W. Stumm y J. Morgan J., *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Qaters*, 3er Ed. John Wiley and Sons, New York, (1996).
- 81.- Cainelli, G., Cardillo, G. *Chromium oxidations in organic chemistry*, Springer-Verlag; Berlin, 1994; pp 1-7.
- 82.- Rocek Jan, Radkowsky Annette E. *Journal of American Chemical Society* mayo 22, 1968, 2986.
- 83.-Doyle, Michael P, Swedo Raymond J. y Rocek Jan; *Journal of American Chemical Society* December 30, 1970, 7599.
- 84.- Ghosh M. C. y Gould E. S., *Inorganic Chemistry*, Vol. 30, No. 3, 1991, 491.
- 85.- Codd Rachel, Lay Peter A., y Levina Aviva; *Inorganic Chemistry* Vol. 36, No. 24, 1997. 5440.
- 86.- W. Watanabe y F.H. Westheimer, *J. Chem. Phys.*, **17**, (1949) 61
- 87.- K. B. Wilberg y H. Schafer, *J. Am. Soc.*, **89**, (1967) 455
- 88.- W. Watanabe y F.H. Westheimer, *J. Chem. Phys.*, **17**, (1949) 61
- 89.- Scott, S. L.; Bakac, A; Espenson, J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **113**, (1991) 7787,
- 90.- Scott, S. L.; Bakac, A; Espenson, J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992) 4205
- 91.- Westheimer, F. H. *Chem. Rev.* **45**, 1949 419
- 92.- Pettine M., Campanella L., y Milleros F. J., *Environ Sci. Technol.*, **36** (2002) 901.

93.- Keith M. D. y Espenson J. H., *Journal of American Chemical Society*, abril 8, 1970, 1884.

94.- Pérez-Benito J. F. Y Arias C., *J. Phys. Chem.*, **101**, (1997) 4726

ANEXO A

CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE ACIDEZ DE LA DPCI

Determinación de la constante de acidez por el método gráfico, utilizando datos espectrofotométricos.

El método gráfico para determinar el valor de las constantes de acidez se basa en la ecuación de Henderson-Hasselbach y en la ley de Beer.

Sea el equilibrio $\text{HB} \rightarrow \text{B}^- + \text{H}^+$ cuya constante de acidez es

$$K_a = \frac{[\text{B}^-][\text{H}^+]}{[\text{HB}]} \quad (4)$$

Aplicando logaritmos y arreglando la ecuación se obtienen la ecuación de Henderson-Hasselbach

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \quad (5)$$

De la ecuación (5) se muestra que la concentración del ácido y de la base está determinada por el pH de la solución.

Por otra parte, si el ácido y la base tienen la capacidad de absorber luz monocromática en diferente proporción, entonces se debe cumplir la Ley de Beer, que indica que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente:

$$A_{\text{HB}} = \epsilon \ell [\text{HB}] \quad \text{y} \quad A_{\text{B}^-} = \epsilon \ell [\text{B}^-]$$

Además a cualquier valor de pH se debe cumplir que

$$(A_{\text{total}})_\lambda = A_{\text{HB}} + A_{\text{B}^-} \quad (6)$$

Considerando la ecuación de Henderson-Hasselbach y la ecuación 6 en condiciones donde el $\text{pH} \gg \text{p}K_a$ la concentración de $[\text{HB}] \approx 0.0$ entonces, $(A_{\text{total}})_\lambda = A_{\text{B}^-}$. Para $\text{pH} \ll \text{p}K_a$ la concentración de $[\text{B}^-] = 0.0$ por lo que $(A_{\text{total}})_\lambda = A_{\text{HB}}$. Rearreglando estas ecuaciones se determina la relación de pH en función de las absorbancias para un par ácido-base.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{Log} \frac{A_{\text{HB}} - A_\lambda}{A_\lambda - A_{\text{B}^-}}$$

Un gráfico de $\text{pH} = f\left(\text{Log} \frac{A_{\text{HB}} - A_{\lambda}}{A_{\lambda} - A_{\text{B}^-}}\right)$ debe dar una línea recta con pendiente igual a uno. El

valor del pH donde $\left(\text{Log} \frac{A_{\text{HB}} - A_{\lambda}}{A_{\lambda} - A_{\text{B}^-}}\right) = 0.0$ debe ser el valor del pK_a .

A partir de los espectros tomados a diferentes valores de pH mostrados en la figura A.1, se obtienen las absorbancias a $\lambda = 490\text{nm}$ y se construye el siguiente gráfico:

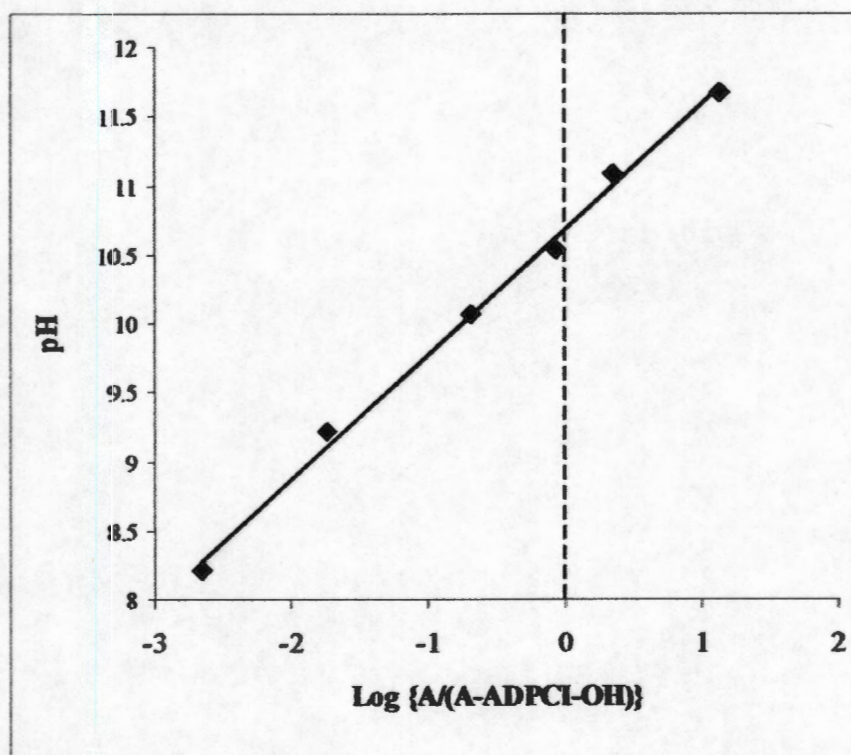


Figura A.1. Determinación del de la DPCI por el método gráfico típico a $\lambda = 490\text{ nm}$ para obtenerle valor de pK_a para un sistema que representa sólo un equilibrio ácido-base y absorbancia únicamente debida a DPCI-OH^-

A partir del gráfico se determino que la pendiente tiene un valor cercano a la unidad (0.9955). La intercepción del gráfico con la ordenada presenta un valor de 10.7 ± 0.043 .

Método computacional SQUAD.

Sobre la base de los resultados obtenidos del estudio cinético, se calculó la constante de la DPCI mediante el programa de SQUAD [75], el cual fue diseñado para procesar datos de absorbancia de soluciones acuosas y calcular los mejores valores de las constantes de estabilidad de los modelos de equilibrios propuestos, empleando una aproximación de mínimos cuadrados. Este programa tiene la capacidad de refinar la constante de estabilidad para el complejo general $M_m M'_l H_j L_n L'_q$, donde $m, l, n, q = 0$ y j es positiva (para protones), negativa (para iones hidróxidos), o cero. Además este mismo programa puede ser usado para estudiar equilibrios ácido-base para ligandos que son ácidos débiles (o bases).

De los espectros de absorción obtenidos de la DPCI, se alimentan los valores de absorbancia para cada uno de los diferentes valores de pH como datos al programa SQUAD. Cabe mencionar que los espectros utilizados en este cálculo se tomaron cuando el sistema alcanzó el equilibrio (aproximadamente 3 horas de reacción).

El modelo aceptado y refinado por el programa es el siguiente:



El valor de la constante obtenida es: $\log * \beta = -10.7175 \pm 0.027$

De los coeficientes de absorptividad molar obtenidos por SQUAD y la concentración de la DPCI (1×10^{-4} M), se calculó la absorbancia de esta especie en función de las longitudes de onda utilizadas en el cálculo para cada uno de los diferentes valores de pH. En la figura 3.10 se muestran varios espectros obtenidos experimental y teóricamente a pH de 0, 10 y 12, donde se observa que el comportamiento de estos espectros es similar entre sí.

ACD/pKa predictor CHEMSKETCH versión 4.04

Para corroborar la existencia de esta constante, también se obtuvo mediante el programa ACD/pKa predictor CHEMSKETCH versión 4.04, el cual calcula constantes de ionización ácido-base exactas (valores de pKa) en soluciones acuosas a 25 °C y fuerza iónica cero. Cada cálculo está provisto con un 95 % de límite de confianza. La exactitud de los cálculos es usualmente mejor que ± 0.2 unidades de pKa (para estructuras muy complejas, mejor que ± 0.5).

Con este programa el valor de la constante obtenida es: $\text{Log } \beta = -9.98 \pm 0.43$

Este valor es 0.74 unidades de pKa menor al valor obtenido por SQUAD (10.7175 ± 0.027), y el método gráfico 10.7 ± 0.043 ; esta pequeña diferencia es debida a que el programa ACD/pKa