

Tesis de Posgrado

Estudio de reacciones catalíticas en el análisis de trazas de Vanadio

Cid, Néstor Pablo

1988

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Cid, Néstor Pablo. (1988). Estudio de reacciones catalíticas en el análisis de trazas de Vanadio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2137_Cid.pdf

Cita tipo Chicago:

Cid, Néstor Pablo. "Estudio de reacciones catalíticas en el análisis de trazas de Vanadio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1988.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2137_Cid.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DE REACCIONES CATALITICAS EN EL
ANALISIS DE TRAZAS DE VANADIO

Autor
Néstor Pablo Cid
Director de Tesis
Dr. Luis Oscar García Vior.

Lugar de Trabajo
Departamento de Química Inorgánica,
Analítica y Química-Física

2.137
Ej. 2.

Tesis presentada para optar al título de

Doctor en Ciencias Químicas

1988

A mi esposa.

A mis padres.

Agradezco al Dr. Luis Oscar García Vior,
Consejero de Estudios y Director de esta
Tesis, sus enseñanzas y la dedicación
brindada durante todas las etapas de este
trabajo.

Agradezco también:

- Al Laboratorio de Análisis de Trazas del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires donde desarrollé la mayor parte de este trabajo
- A la Biblioteca de esta Facultad por el aporte de la información bibliográfica.
- A la Comisión Nacional de Energía Atómica por facilitar la lámpara de cátodo hueco de vanadio.
- A la Dra. H. Pezzano y al Lic. J. Berardi por su dedicación y por haberme permitido utilizar el equipo de Resonancia Paramagnética electrónica.
- A la Dra. J. F. Possidoni de Albinati por las sugerencias que me ha proporcionado.
- Al Lic. J. Liuszyc por haber desarrollado los programas de regresión.
- Al la Lic. C. M. R. Quinteros por su eficiencia en la transcripción de los originales.
- Al personal del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química-Física y en especial a mis compañeros del Laboratorio de Análisis de trazas que de una u otra manera han contribuido a la realización de este trabajo.

INDICE

	pág.
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1	
Conceptos generales sobre cinética-química y catálisis	3
1.1 - Velocidad de reacción	3
1.2 - Orden de reacción. Su determinación	5
1.3 - Determinación de velocidades iniciales	7
1.4 - Catálisis	9
1.5 - Clasificación de los catalizadores. Tipos de catálisis	14
CAPITULO 2	
Reacciones catalíticas homogéneas en solución	16
2.1 - Reacciones catalizadas por iones que cambian su estado de oxidación en el curso de las mismas ...	16
2.2 - Reacciones catalizadas por iones que no cambian su estado de oxidación durante el curso de la reacción	31
CAPITULO 3	
Influencia de variables en la catálisis homogénea	38
3.1 - Inhibidores	38
3.2 - Activadores	41
3.3 - Fuerza iónica	55
3.4 - Temperatura	58
3.5 - Efecto del fondo ("background")	62
CAPITULO 4	
Método para la valoración cinética de especies	63
4.1 - Generalidades	63
4.2 - Descripción de los métodos	64
4.3 - Las reacciones de Landolt en el análisis químico cuantitativo	67

CAPITULO 5

Valoración de especies por métodos cinéticos	77
5.1 - Iones metálicos	77
5.2 - Especies no metálicas	88
5.3 - Compuestos orgánicos	92

CAPITULO 6

Importancia del Vanadio en distintos campos	106
6.1 - Descubrimiento y preparación del elemento	106
6.2 - Distribución del Vanadio en la naturaleza	107
6.3 - Importancia del Vanadio en la vida de las plantas	110
6.4 - Efectos del Vanadio en diferentes metabolismos del organismo humano	112
6.5 - Aplicación del Vanadio en la industria	114

CAPITULO 7

Métodos analíticos para la valoración de Vanadio	118
7.1 - Determinación cinética de Vanadio con Solochrom Violet R S	119
7.2 - Investigación analítica y cinética de la oxidación de Bordeaux por bromato catalizada por Vanadio(V)	123
7.3 - Determinación cinética de vanadio con amidol	129
7.4 - Determinación cinética de Vanadio con ácido gálico	131
7.5 - Otros métodos catalíticos para la valoración de Vanadio	135
7.6 - Determinación de Vanadio por espectrometría de absorción atómica	136
7.7 - Otros métodos para la valoración de Vanadio	138

CAPITULO 8

Oxidación de Mordant Blue 9 con Bromato catalizada por Vanadio (V)-I	142
Parte experimental	142
Resultados y discusión	144
1 - Interacción vanadio-colorante	144
2 - Oxidación del Mordant Blue 9	149

CAPITULO 9

Oxidación del Mordant Blue 9 con bromato catalizada por Vanadio (V)-II	159
Parte experimental	159
Resultados y discusión	159
1 - Reacción no catalizada	159
2 - Reacción catalizada	167
3 - Reacción global	172
4 - Productos de reacción	172

CAPITULO 10

Valoración cinética de Vanadio con Mordant Blue 9	175
Introducción	175
Parte experimental	175
Resultados y discusión	176
Efecto de interferencias	182
Precisión	184

CAPITULO 11

Oxidación de Amaranto con Bromato de Potasio	
Estudio cinético y valoración catalítica de Vanadio (V)	188
Parte experimental	189
Resultados y discusión	190
1 - Influencia de variables	192
2 - Cinética y mecanismo	199
3 - Valoración de Vanadio	205

CAPITULO 12

Degradación oxidativa de Calmagite y Pontachrom Blue Black con Bromato de Potasio catalizada por Vanadio (V)	209
Resultados y discusión	210
12.1 - FBBR	210
12.2 - Calmagite	217
12.3 - Estabilidad de los colorantes azoicos	229

CAPITULO 13

Valoración catalítica de vanadio en orina y en agua mineral 231

- Materiales y reactivos** 231
- Procedimiento** 231
 - 1 - Agua Mineral 231
 - 2 - Orina 232
- Resultados y discusión** 233
 - 1 - Agua Mineral 233
 - 2 - Orina 238

CAPITULO 14

Influencia de Molibdeno (VI) y Titanio (IV) en la oxidación de Mordant Blue 9 con Bromato de Potasio catalizada por Vanadio (V) 244

- 14.1 - Influencia del Mo(VI) 244
- 14.2 - Influencia del Ti(IV) 254

CONCLUSIONES 258

BIBLIOGRAFIA 261

INTRODUCCION

En los ultimos años se ha producido un intenso desarrollo de los métodos cinéticos de análisis, como resultado de su alta sensibilidad en combinación con la utilización de procedimientos relativamente simples.

El objetivo fundamental de este trabajo consiste en valorar vestigios de vanadio y su aplicación en distintas matrices mediante la oxidación de colorantes azoicos con bromato de potasio, sobre la cual el vanadio ejerce acción catalítica. A tal efecto, se realiza un estudio de la influencia de distintas variables sobre la cinética de las reacciones catalizada y no catalizada, para distintos azocolorantes, con el fin de encontrar las condiciones óptimas para valorar el catalizador.

La dependencia de la señal medida (la velocidad de reacción o alguna magnitud relacionada con ella) con diversas variables cinéticas se presenta de tal manera que en algunos casos es posible obtener conclusiones sobre el mecanismo de la oxidación catalítica. Los detalles que se dan sobre posibles mecanismos, si bien pueden no ser completos, aparecen con dos intenciones fundamentales:

- a) completar el panorama que ofrece en general la literatura, donde en la mayoría de los casos se presenta el reactivo a utilizar y las condiciones óptimas para valorar al catalizador, sin investigar las distintas etapas en que se lleva a cabo el proceso catalítico y
- b) predecir la influencia de ciertas especies que puedan actuar de

activadores o inhibidores, así como de otras variables que permitan mejorar los límites de detección con un dado reactivo.

CAPITULO 1
CONCEPTOS GENERALES SOBRE CINETICA QUIMICA Y CATALISIS

1.1 - Velocidad de reacción

La velocidad de reacción se define usualmente como la variación por unidad de tiempo de la concentración de una sustancia involucrada en la misma. Depende de la concentración de los reactivos y en ciertos casos también de los productos. Al avanzar la reacción se modifican las concentraciones y la velocidad varía. En consecuencia, conviene referirse a velocidades instantáneas, considerando para ello intervalos de tiempo infinitamente pequeños, definiendo entonces la velocidad de reacción como la derivada de la concentración respecto del tiempo.

En general, para una reacción del tipo:



la velocidad, v , puede expresarse por:

$$v = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} \quad (1.2)$$

donde el signo negativo se incluye para que esta magnitud tenga siempre valores positivos, teniendo en cuenta que la concentración de los reactivos disminuye con el transcurso del tiempo.

Cuando el volumen cambia durante la reacción, la variación de la concentración en función del tiempo dependerá del avance de la reacción y de la variación de volumen. Por lo tanto es más apropiado definir la velocidad de la reacción como la variación del número de moles de una especie por unidad de tiempo y de volumen (1a,2).

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d(n_i/V)}{dt} \quad (1.3)$$

desarrollando (1.3) se llega a

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} + \frac{C_i}{\nu_i V} \frac{dV}{dt} \quad (1.4)$$

donde ν_i : coeficiente estequiométrico del componente i, y c_i es su concentración molar.

1.2 - Orden de reacción. Su determinación

En muchos casos se puede hallar experimentalmente que la velocidad de reacción se ajusta a una expresión matemática del tipo:

$$v = k [A]^a [B]^b \dots \quad (1.5)$$

Solamente para expresiones cinéticas de este tipo, se define como **orden** de reacción respecto a una de las especies, el exponente al cual está elevada la concentración de dicha especie en la ecuación de la velocidad. Por ejemplo en (1.5) la reacción es de orden a respecto de A, de orden b respecto de B y así sucesivamente. La suma de los exponentes es el orden total de reacción: $n = a + b + c \dots$ donde a , b , c y n pueden ser números enteros o fraccionarios.

Cuando las expresiones cinéticas tienen una forma matemática más compleja, no puede definirse un orden de reacción.

La constante k de la ecuación (1.5) representa la **velocidad específica**, también denominada constante de velocidad de reacción; cuyo valor, salvo en casos especiales, es independiente de la concentración de los reactivos y productos.

Si las condiciones para una dada reacción son tales que una o más concentraciones se mantienen constantes o aproximadamente constantes, en el transcurso de la misma, pueden incluirse como factores en la constante k . En estos casos se dice que la reacción es de pseudo orden n , donde n es la suma de los exponentes de aquellos factores de concentración que sufrieron modificación en el tiempo. Esta situación suele presentarse en los casos siguientes (1):

- a) Cuando algún reactivo se encuentra en un gran exceso con respecto a otro, de tal manera que el cambio experimentado en la concentración del primero es prácticamente despreciable.
- b) En las reacciones catalíticas, donde la concentración del catalizador permanece constante durante el proceso.
- c) Si existe un efecto "buffer" o de regulación que mantiene una cierta concentración, como la de iones hidrógeno, aproximadamente constante (1,2)

El método más simple para determinar el orden de una reacción es comparar los datos de concentración y tiempo con alguna de las ecuaciones integradas de velocidad.

El orden de reacción puede ser también determinado encontrando qué función de la concentración depende linealmente del tiempo. Estas funciones son: la concentración, el logaritmo de la concentración, la recíproca de la concentración y la recíproca del cuadrado de la concentración para reacciones de orden cero, uno, dos y tres, respectivamente. Generalmente se emplea el método gráfico o se aplica regresión lineal (método de los cuadrados mínimos). Este procedimiento no es consecuentemente aplicado a reacciones en las cuales las velocidades se ven influenciadas por más de un reactivo.

Alternativamente puede evaluarse el orden de una reacción en términos de su vida media. La vida media se define como el tiempo requerido para que la concentración de un dado reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial. Cuando se sigue este camino, es necesario llevar a cabo medidas de las vidas medias correspondientes a distintas concentraciones iniciales de reactivo y determinar a partir de estos resultados la relación funcional entre vida media y concentración inicial. El orden de reacción puede hallarse comparando la función empírica con las expresiones de la vida media para cada tipo de reacción.

Este método puede aplicarse para determinar órdenes parciales para reacciones cuyas velocidades dependen de las concentraciones de más de una sustancia.

No es conveniente cuando la reacción es compleja (3a).

Por otra parte es posible determinar el orden de una reacción en base a un experimento simple, sin comparar los datos directamente con la ecuación de velocidad integrada. Uno de tales procedimientos

fue sugerido por van't Hoff (1,2,3): la expresión diferencial de la velocidad para una reacción implicando solamente un reactivo, puede ser escrita en la siguiente forma:

$$\log (dx/dt)_i = \log k + j \log (A_0 - X_i) \quad (1.6)$$

donde j es el orden de la reacción, x la concentración del producto, y el subíndice i se refiere a algún valor particular de t y x .

Los valores de $(A_0 - X_i)$ son medidos a los tiempos sucesivos t_i . Los correspondientes valores de velocidad $(dx/dt)_i$ y $\log (A_0 - X_i)$ da una línea recta con una pendiente j (3a).

Al comienzo de una reacción se puede tener la certeza de lo que hay presente en el sistema reaccionante; por el contrario, en etapas posteriores pueden aparecer productos intermedios que interfieren en el curso de aquélla. Por lo tanto, el procedimiento de las velocidades iniciales elimina posibles complicaciones debidas a interferencias de los productos, y conduce a un orden de reacción que corresponde a la situación más sencilla (4). Debido a ello, Letort (5) ha denominado al orden determinado de esta manera: orden respecto a la concentración u orden verdadero, el cual puede representarse por el símbolo n .

La segunda manera de aplicar el método diferencial sólo emplea una curva concentración vs tiempo y mide las pendientes a diversos tiempos, correspondientes a varios valores de la concentración de reactivo. Se representan entonces los logaritmos de las velocidades frente a los logaritmos de las concentraciones de reactivo correspondientes. La pendiente es el orden; como ahora el tiempo es una variable, Letort califica este orden de orden respecto al tiempo "nt".

Ambos órdenes no coinciden necesariamente para una reacción determinada.

1.3 - Determinación de velocidades iniciales

La determinación de la ley de velocidad, o la ecuación diferencial de velocidad (6) de una reacción compleja es más difícil y requiere muchas más medidas que en el caso de una reacción simple.

Un método conveniente y generalmente aplicado para resolver este problema requiere la estimación de la velocidad inicial de los reactivos.

La ecuación diferencial puede ser determinada directamente de esos datos. Como las velocidades no son directamente medibles, la velocidad inicial deberá estimarse a partir de medidas de concentración y tiempo por métodos gráficos o numéricos (3).

La velocidad inicial puede evaluarse gráficamente a través del siguiente procedimiento: se representan gráficamente los valores experimentales de concentración y tiempo, usando escalas consistentes con la precisión de los datos (7). Con los puntos experimentales se traza una curva y se determina la tangente a dicha curva. Este valor de la tangente, en unidades apropiadas, es una estimación de la velocidad al tiempo correspondiente al punto elegido.

Si bien este método incluye dos pasos subjetivos, sus resultados son razonablemente reproducibles, si las distintas etapas son llevadas a cabo cuidadosamente. Desafortunadamente, la velocidad inicial que surge de la pendiente al comienzo de la curva ($t \rightarrow 0$), es más difícil de estimar que las velocidades a tiempos posteriores.

Una aproximación analítica, que evita la subjetividad del método gráfico, consiste en tomar a x_1/t_1 como igual a $(dx/dt)_0$. Esta aproximación es equivalente a suponer que la concentración es una función lineal del tiempo, en el primer intervalo t_1 (3a). El error que se comete con esta aproximación, puede ser disminuido acortando el intervalo de tiempo. Pero al ser pequeño este intervalo, aumenta el efecto de errores aleatorios en x_1 y t_1 , sobre la relación entre ellos, disminuyendo entonces la confiabilidad de la determinación.

Una forma de resolver este problema es hacer variar la medida de la concentración a tiempos crecientes, representar estos datos, y usar valores de x_1 y de t_1 tomados desde una curva que se traza ajustándose a los puntos experimentales. Este método semigráfico tiene la desventaja que introduce un paso subjetivo: la construcción de la curva (3a).

La velocidad inicial puede hallarse por medio de una función empírica de la concentración con el tiempo, a partir de los datos experimentales y evaluando su primera derivada a tiempo cero, en términos de las constantes de la ecuación. Si estas medidas se

restringen a un avance del 10 - 20% de la reacción, los datos pueden ser ajustados por una ecuación cúbica con razonable exactitud (3a):

$$x = Bt + Ct^2 + Dt^3 \quad (1.7)$$

donde x es la medida del cambio en la concentración de un reactivo y t es el tiempo medido desde el comienzo de la reacción. Hallando dx/dt a partir de (1.5):

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow 0} \frac{dx}{dt} &= \left(\frac{dx}{dt} \right)_0 = \lim_{t \rightarrow 0} (B + 2Ct + 3Dt^2) = \\ &= B \end{aligned} \quad (1.8)$$

1.4 - Catálisis

La comprensión de la catálisis, es uno de los mayores desafíos de la química moderna. Los fenómenos catalíticos se manifiestan desde la escala microscópica de los procesos vitales que ocurren dentro de las células de plantas y animales, hasta operaciones industriales que implican enormes cantidades de material; desde reacciones entre moléculas simples hasta aquellas entre moléculas muy complejas (8).

En 1836, Berzelius utilizó el concepto de fuerza catalítica (9), y agrupó bajo la denominación de procesos catalizados, una serie de reacciones ya conocidas en la época, cuya velocidad era sensiblemente afectada por la presencia de ciertos compuestos llamados catalizadores. Estas sustancias aparecían sin alteración al terminar la reacción, lo que llevó a definir un catalizador como cualquier sustancia que modifica la velocidad actuando "por mera presencia" sin intervenir en el proceso. A la luz de los conocimientos actuales, esta concepción es errónea, pues en realidad el catalizador interviene en la reacción y su actuación no es meramente pasiva, aún en las reacciones en fase heterogénea, donde el catalizador pareciera aportar un efecto de superficie, se demostró que hay interacción química entre él y los reactivos (2b).

Una de las definiciones más acertadas de catalizador es debida a Ostwald (9) quien lo considera como "una sustancia que altera la velocidad de reacción sin aparecer entre sus productos", es decir, que no forma parte de las sustancias transformadas. Esta definición es lo bastante amplia como para implicar una extensa gama de efectos catalíticos. Sin embargo, no comprende algunos casos en que los productos pueden, a su vez, producir catálisis o, en los que el catalizador no queda estrictamente inalterado al terminar la reacción, sino, por ejemplo formando parte de un complejo o participando en un equilibrio (2b).

Según Bell (10) un catalizador es "una sustancia que aparece en la expresión de la velocidad de reacción elevada a una potencia mayor que la que corresponde a la ecuación estequiométrica". Esta definición abarca también el caso en que un producto o reactivo es a la vez catalizador. Probablemente una combinación de esta definición y la sugerida por Ostwald es la mejor forma de que la mayor parte de las acciones catalíticas queden consideradas (2b).

El efecto de un catalizador es cambiar el mecanismo de una reacción, de modo que esta transcurra por otro distinto, que tenga energía libre de activación diferente (ΔG^\ddagger) (2b, 2c).

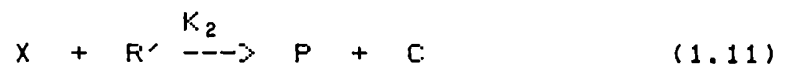
Mecanismo general de la catálisis

Si se consideran los conceptos anteriores sobre el efecto de un catalizador en la velocidad de una reacción y si se supone un proceso del tipo:



donde R y R' son los reactivos, C es el catalizador, y P es el producto; se puede esquematizar un mecanismo general de la catálisis de la siguiente manera (8):





donde X es el intermediario. Para muchos sistemas representados por las ecuaciones (1.10) y (1.11) es posible deducir las expresiones cinéticas empleando la aproximación del estado estacionario (1c), es decir, tomando como hipótesis que [X] es pequeña y se mantiene prácticamente constante en el curso de la reacción.

Para el mencionado sistema, esta aproximación adquiere la forma:

$$\frac{d[X]}{dt} = K_1[R][C] - K_{-1}[X] - K_2[X][R'] = \quad (1.12)$$

Entonces

$$[X] = \frac{K_1[R][C]}{K_{-1} + K_2[R']} \quad (1.13)$$

Si K_{-1} es mucho mayor que K_1 o $K_2[R']$, X existirá en una concentración muy baja, alcanzándose virtualmente el equilibrio entre R y C. En estas condiciones al complejo intermedio X se lo denomina intermediario de Arrhenius (8,2b).

Si K_1 y $K_2[R']$ son comparables y mucho más grandes que K_{-1} , la concentración de X será baja, pero no alcanzará el equilibrio entre R y C, en este caso X es llamado intermediario de van't Hoff (8,2b).

A partir de la ecuación (1.13)

$$\frac{d[P]}{dt} = K_2[X][R'] = \frac{K_1 K_2 [R][R'][C]}{K_{-1} + K_2 [R']} \quad (1.14)$$

En general es más conveniente considerar solamente el comienzo de la reacción, cuando son válidas las aproximaciones (11):

$$[C] = [C]_0 - [X] \quad \text{y} \quad [R] = [R]_0 - [X]$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (1.12) y despreciando el término en $[X]^2$ ([X] se supuso pequeña), se obtiene la velocidad

inicial, v :

$$v = \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{t=0} = \frac{K_1 K_2 [R]_0 [R']_0 [C]_0}{K_{-1} + K_1 ([C]_0 + [R]_0 + K_2 [R']_0)} \quad (1.15)$$

Para una reacción catalizada, la concentración de catalizador es gradualmente mucho menor que la concentración de reactivo; de manera que $[C]_0 \ll [R]_0 \sim [R']$; y así $K_1 [C]_0 \ll K_1 [R]_0$.

Luego

$$v_0 = \frac{K_1 K_2 [R]_0 [R']_0 [C]_0}{K_{-1} + K_1 [R]_0 + K_2 [R']_0} \quad (1.16)$$

Si $K_2 [R']_0 \ll K_{-1} \sim K_1 [R]_0$, el intermediario X será un complejo de Arrhenius y

$$v_0 = \frac{K_1 K_2 [R]_0 [R']_0 [C]_0}{K_{-1} + K_1 [R]_0} \quad (1.17)$$

Definiendo $K = K_{-1}/K_1$;

$$v_0 = \frac{K_2 [R]_0 [R']_0 [C]_0}{K + [R]_0} \quad (1.18)$$

La ecuación (1.18) tiene la forma de la ecuación de Michaelis-Menten (12) para las reacciones catalizadas por enzimas, en las cuales se supone la formación inicial de un complejo entre la enzima y el sustrato. Al igual que la ecuación de Michaelis-Menten la (1.18) indica que la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración inicial del catalizador y $[R']_0$, pero que es de orden variable con respecto a $[R]_0$. Una representación gráfica de V_0 vs $[R]_0$ (figura 1) aclara estos conceptos

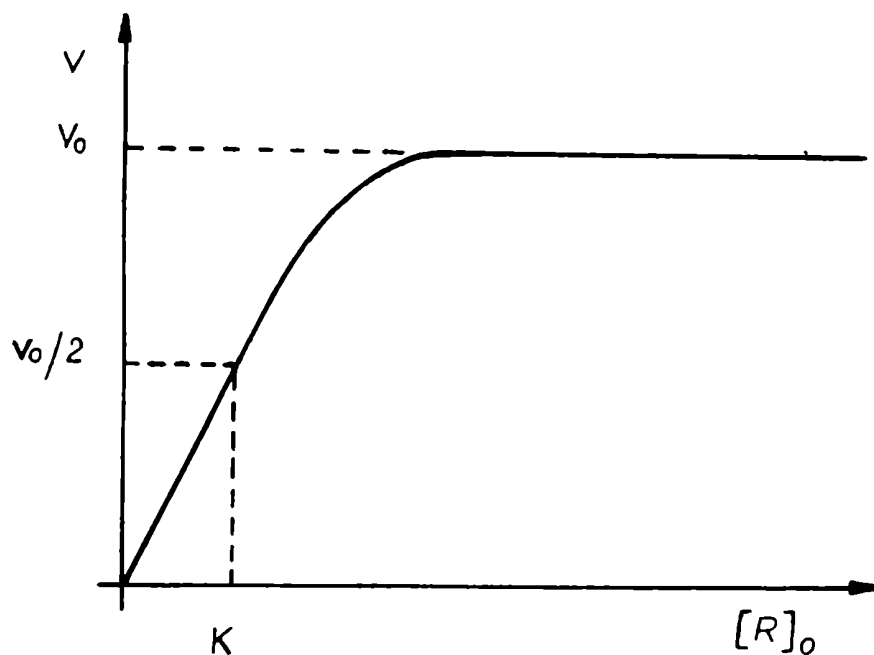


fig.1.1 - Representación de la velocidad inicial en función de la concentración inicial de reactivo.

A muy bajas concentraciones iniciales de R ($\ll K$), la reacción es de orden cero en $[R]_0$.

Este fenómeno es descrito frecuentemente como una "saturación" del catalizador por el sustrato. Alternativamente puede ocurrir que $[C]_0 \gg [R]_0 \sim [R']_0$ y que $K_2[R']_0 \ll K_{-1}$. Luego la ecuación (1.16) se transforma en:

$$v_0 = \frac{K_2[R]_0 [R']_0 [C]_0}{K + [C]_0} \quad (1.19)$$

Esta expresión de V_0 tiene la misma forma que la ecuación (1.18). Así, a muy bajos valores de $[C]_0$ ($\ll K$) la reacción es de primer orden en $[C]_0$; a muy altas concentraciones iniciales de catalizador ($\gg K$) la reacción es de orden cero en $[C]_0$. En este caso se observa una "saturación" del sustrato por el catalizador (fig. 1.2)

Por lo tanto el fenómeno de "saturación" no es específico del catalizador, y puede ocurrir cuando este o el reactivo (sustrato) forman en alguna reacción un intermediario inestable en equilibrio con el reactivo (8).

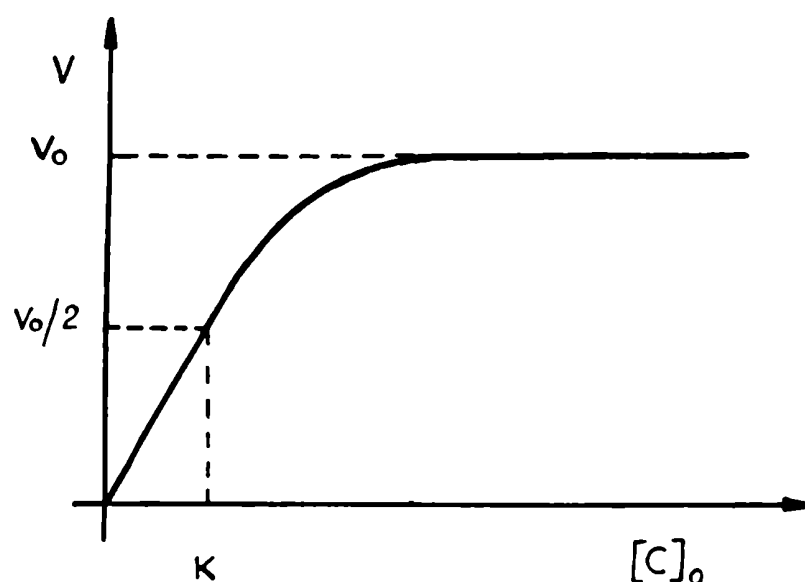


fig.1.2 - Velocidad inicial en función de la concentración de catalizador

El tratamiento anterior permite interpretar que un proceso catalítico no puede tener lugar más rápidamente que el primer paso. Pero, por otra parte, el catalizador debe reaccionar con el reactivo a mayor velocidad que la descomposición normal de este último (8).

1.5 - Clasificación de los catalizadores. Tipos de catálisis.

De acuerdo con lo expresado en párrafos anteriores, un catalizador permite que la reacción tenga lugar por un mecanismo diferente con una energía libre de activación distinta. Según la teoría de las velocidades absolutas (1d, 2e, 4b) una disminución en la energía libre de activación se traduce en un incremento de la velocidad de reacción y viceversa. Por lo tanto, los catalizadores pueden dividirse en positivos y negativos; los primeros provocan un aumento de la velocidad de la reacción (disminuye ΔG^\ddagger) y los segundos la disminuyen (aumenta ΔG^\ddagger). Estos últimos actúan con frecuencia eliminando un catalizador positivo, o destruyendo los productos intermedios (4c).

En muchas oportunidades el término "catalizador" se reserva para aquellas especies que dan lugar a un aumento de la velocidad de la reacción, mientras que la expresión "catalizador negativo" se reemplaza por el término "inhibidor"; el cual tal vez resulte más adecuado, por cuanto contempla el caso de la eliminación total o parcial del catalizador del medio de reacción.

Existen diferentes clases de catalizadores, pero en términos generales los procesos catalíticos pueden clasificarse en homogéneos y heterogéneos. En los primeros la reacción se produce en una interfase o superficie entre dos fases; por ejemplo, ciertas reacciones entre gases ocurren en la superficie del recipiente o sobre la superficie de un material que se introduce deliberadamente en el sistema reaccionante (4c).

En la catálisis homogénea la reacción se produce por completo en una fase, generalmente líquida o gaseosa (4c).

CAPITULO 2

REACCIONES CATALITICAS HOMOGENEAS EN SOLUCION

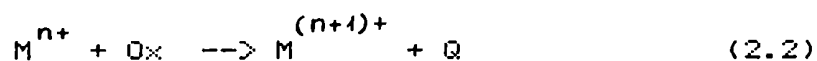
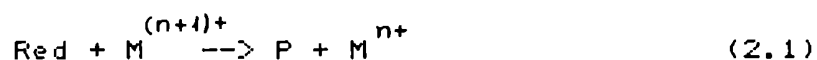
El intenso y reciente desarrollo de los métodos catalíticos de análisis surgió como resultado de su alta sensibilidad en combinación con procedimientos relativamente simples. Se conocen más de 250 de tales procedimientos para la determinación de aproximadamente 45 especies. Muchos trabajos sobre este tema han sido publicados (13-18) y varios de ellos se mencionan en las revisiones bienales del Analytical Chemistry.

Han sido usados diferentes tipos de reacciones catalíticas con propósitos analíticos, pero aquéllas aplicadas para la valoración de iones pueden dividirse en dos grupos según si el ion que actúa como catalizador cambia o no su estado de oxidación (19).

2.1 - Reacciones catalizadas por iones que cambian su estado de oxidación en el curso de las mismas.

La mayor parte de los métodos catalíticos utilizados se basan en reacciones incluidas en este grupo, que por lo general son las más sensibles: la sensibilidad alcanzada usualmente está comprendida entre 0,1 y 10^{-3} mg/L y en algunos casos más bajas que $1 \mu\text{g} / \text{L}$. Por este motivo son las más frecuentemente empleadas (19).

En la generalidad de los casos se observa un ciclo catalítico del tipo:



donde Red y Ox son los reactivos de la reacción redox, y P , Q son los productos de la misma.

La función del oxidante consiste simplemente en regenerar al catalizador a su estado de oxidación original, desde el estado de oxidación más bajo que alcanza en el proceso. Ejemplos típicos son los metales de transición como vanadio, manganeso, hierro, cobre, osmio, renio, o aniones de no metales como yoduro y bromuro.

Una reacción de este tipo será apropiada para fines analíticos si se satisfacen las siguientes dos condiciones:

a) El potencial de oxidación E_M de la cupla $M^{(n+1)+} / M^{n+}$ bajo las condiciones de reacción es más alto que el potencial E_{Red} de la cupla P/Red y más bajo que el potencial de oxidación de la cupla Ox/Q , es decir debe cumplirse la inecuación

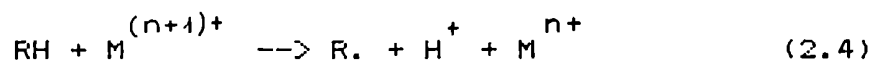
$$E_{Ox} \quad E_M > E_{Red} \quad (2.3)$$

b) La interacción directa de Red con Ox debe ser termodinámicamente permitida, pero cinéticamente impedida, mientras que la oxidación de M^{n+} por Ox debe proceder rápidamente (19).

2.1.1 - Reacciones con sustratos orgánicos.

Reacciones de este tipo generalmente involucran la oxidación de una arilamina, fenol o colorantes. La oxidación de arilaminas y fenoles conduce a la formación de productos coloreados, mientras que la oxidación de colorantes se traduce en una decoloración, de modo que la cinética de tales reacciones pueden seguirse colorimétricamente (19).

Estas oxidaciones son casi siempre lentas, pero pueden ser catalizadas por iones metálicos. Cuando se utiliza un ion de un metal de transición, la primera etapa de la oxidación de una arilamina o un fenol es homolítica (20,21):



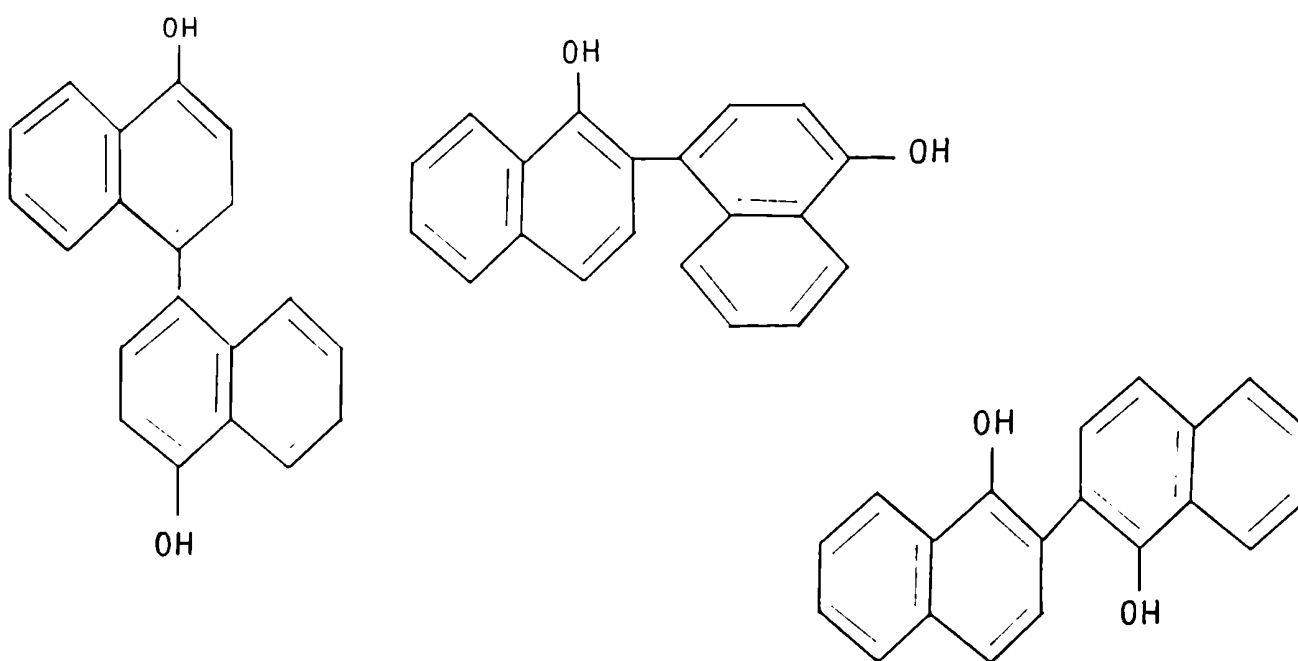
donde $R\cdot$ representa al radical libre arilamino $Ar-NH\cdot$ o al ariloxi

radical $ArO\cdot$. La baja energía de ionización de las arilaminas y fenoles permite la rápida remoción del electrón (22). Los radicales están también estabilizados por conjugación del electrón desapareado del orbital $2p_z$ del nitrógeno u oxígeno, con el sistema de electrones π del anillo aromático (32).

Por lo tanto los reactivos con sustituyentes que incrementan la densidad electrónica en el sistema conjugado, son oxidados más fácilmente que los compuestos no sustituidos o electrofílicamente sustituidos. Así la oxidación homolítica de polifenoles, arilaminas, aminofenoles y alquil o alcoxi fenoles, procede muy rápidamente (24-27).

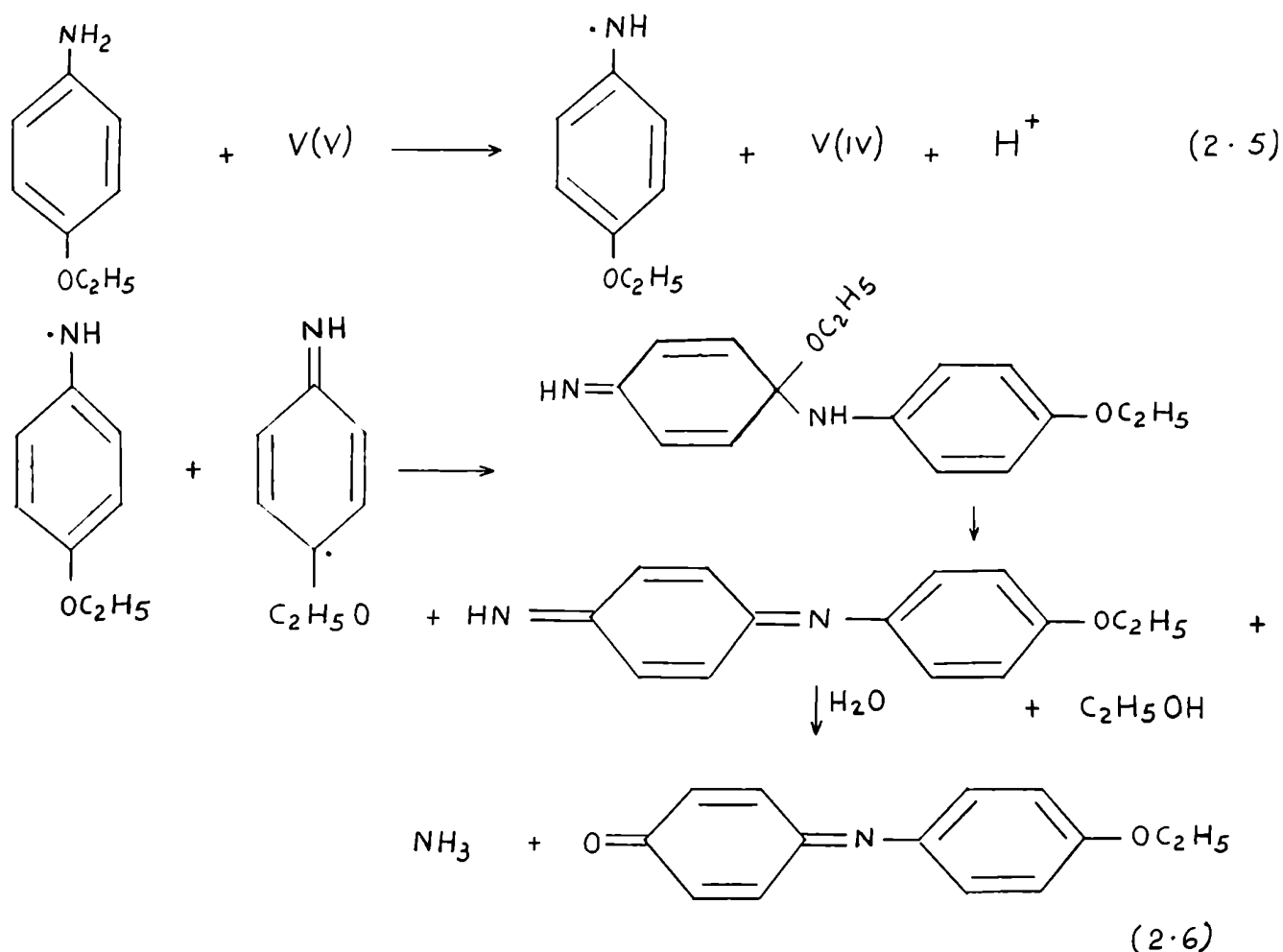
El mecanismo homolítico de oxidación de estos compuestos por un ion metálico, involucrando la transferencia de un electrón, ha sido confirmado a través de datos cinéticos, iniciación de procesos de polimerización, reducción de cloruro mercúrico, etc. (28-31). La evidencia directa de la formación de radicales libres fue provista por resonancia paramagnética electrónica (33, 34).

El gran número de posibles productos finales de reacción es causa de diferentes formas con que el radical libre R puede reaccionar luego de aparecer en el sistema. Esto depende de su estructura, reactividad, de las condiciones de reacción (20, 27, 35, 36) y especialmente de la localización del electrón desapareado. Por ejemplo, la localización del electrón en las posiciones 2 y 4 en el radical 1-naftol conduce a la formación de tres productos cuando el α -naftol es oxidado por cloruro de hierro (III) (37):

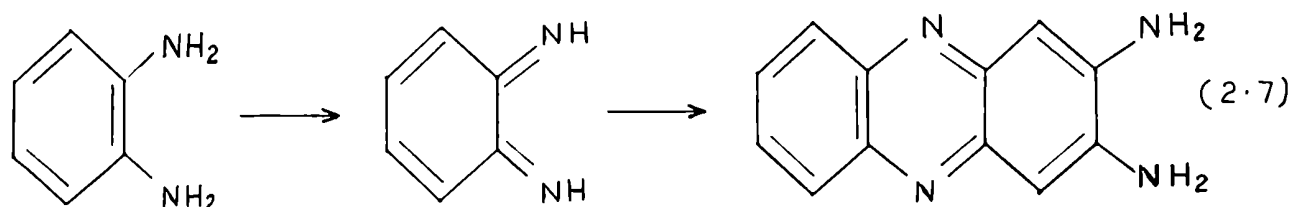


Si una posición está impedida por la presencia de un sustituyente voluminoso (tal como fenilo, naftilo, etc.), se reduce el número posible de productos relacionados con aquélla.

De esta manera la oxidación catalítica de la p-fenetidina por halatos, en presencia de vanadio (V) como catalizador, procede de acuerdo con el siguiente mecanismo (38a):



La reacción del radical en la cual el electrón desapareado está localizado O- respecto del $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ó $-\text{NH}$ da lugar a la formación de compuestos heterocíclicos tales como



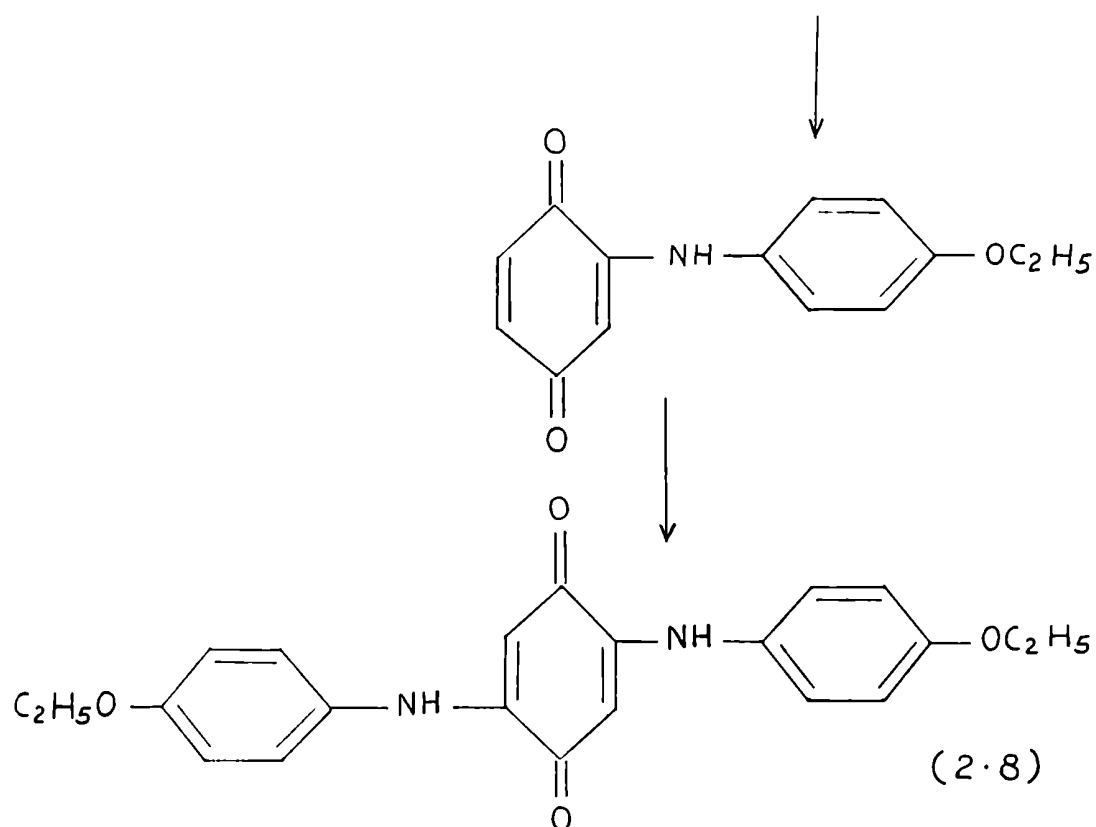
La formación de radicales primarios a partir de arilaminas o fenoles y sus reacciones ulteriores dependen en gran medida de la acidez del medio de reacción. En soluciones ácidas se obtiene, por lo general, un número pequeño de productos de reacción de peso molecular relativamente bajo (19).

La reacción (2.4) procede menos fácilmente en solución ácida y la coordinación del ion metálico con el par de electrones sin compartir de N o del O se ve muy dificultada en solución ácida, a causa de la competencia con el ion H^+ , de manera tal que la formación del radical se ve impedida.

La alta velocidad de formación del radical en solución alcalina incrementa la concentración de R. y por lo tanto aumenta el número de productos obtenidos.

Un medio alcalino estabiliza algunos tipos de radicales como semiquinonas, formados durante la oxidación de polifenoles.

La acidez puede afectar también a reacciones laterales tales como hidrólisis, condensaciones, etc..Las quinoniminas, formadas durante la oxidación de arilaminas en soluciones neutras o alcalinas, lentamente se hidrolizan a quinona y amina. Una ulterior interacción da lugar a mono y diarilidoquinonas, como productos finales. Así la oxidación de la p-fenetidina mostrada en las ecuaciones (2.5) y (2.6), en solución acuosa a $\text{pH} > 5$ procede de acuerdo con el siguiente esquema (39a):



Las arilidoquinonas no son productos convenientes para un procedimiento analítico basado en mediciones espectrofotométricas, debido a su baja solubilidad en agua. Forman finalmente precipitados marrón-rojizos. Esta es la razón por la cual se evita trabajar en medio alcalino en tales reacciones. No es conveniente operar a temperatura por encima de 40°C por cuanto la velocidad de hidrólisis, de la quinoneimidas (ecuación (2.8)) se ve fuertemente incrementada por acción del calor.

Yattsimirskii (18) demostró que la sensibilidad de un método catalítico depende de la sensibilidad de la técnica empleada para seguir la reacción. Cuando se utiliza un método espectrofotométrico, deben elegirse reactivos que den un producto de reacción con una alta absorptividad molar. Las quinoneimidas y arilidoquinonas son en general más intensamente coloreadas que las quinonas, y sus bandas de absorción aparecen en ámbitos espectrales donde es más alta la sensibilidad del detector (19). Estos datos combinados con la apreciable solubilidad de dichos compuestos, indican que las

quinoneimidas son los productos de reacción más apropiados para lograr una alta sensibilidad de análisis.

Por otra parte, el uso de productos altamente coloreados como sustancias indicadoras, permite que la reacción pueda ser seguida en instantes posteriores al de su inicio, cuando la concentración, x , del producto es despreciable comparada con la concentración inicial del reactivo, C_0

La ecuación cinética se simplifica entonces:

$$\frac{dx}{dt} = K C_0 \quad (2.9)$$

donde t es el tiempo y K es la constante de velocidad de pseudo primer orden.

Resolviendo la ecuación diferencial (2.9) se comprueba que existe una dependencia lineal entre la absorbancia (proporcional a x) y el tiempo, lo que permite emplear un instrumental simple para seguir el curso de la reacción.

Para que se cumpla la condición $C_0 \gg x$, en la generalidad de los casos, el tiempo necesario para la determinación analítica no debe superar los 4 minutos (40,41).

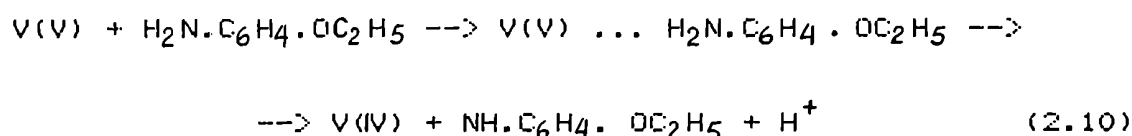
Cuando las posiciones orto y para en un fenol o arilamina están ambas impedidas por sustituyentes voluminosos, se forman radicales libre estables (19), que tienen una absorbitividad molar (en la zona del espectro visible) entre 3000 y 5000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Esto los hace adecuados para propósitos analíticos. La mayor ventaja consiste en que las reacciones en las que aparecen tales radicales dan lugar a la formación de un único producto. Aunque los radicales no son muy solubles en soluciones acuosas, pueden usarse mezclas de solventes orgánicos con el agua como medios de reacción. Sin embargo estas reacciones no han sido muy empleadas con fines analíticos aunque fueron estudiadas en detalle desde el punto de vista de la cinética y el mecanismo (19).

Naturaleza de la interacción catalizador-reactivo

Con frecuencia, la primera etapa de la reacción catalítica consiste en la sustitución del agua o algún otro ligando unido al ion metálico por la amina o el fenol. En muchos casos tiene lugar la formación de un complejo de transferencia de carga. El catalizador tiene orbitales d-libres y actúa como un ácido fuerte de Lewis, aceptando un electrón o un par de electrones desde el orbital poblado de más alta energía del O o del N.

La existencia de tales complejos fue mostrada en la oxidación catalítica de la p-fenetidina, discutida anteriormente (38b).

El complejo, cargado positivamente, formado entre el catalizador y la amina tiene una banda de absorción con un máximo a 540 nm y una absorptividad molar de 10^3 - 10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹. A temperaturas por debajo de 5°C el complejo es relativamente estable, pero a temperaturas más altas ocurre el proceso de oxidación, formándose un arilamino radical:



Esta oxidación se verifica de acuerdo con el esquema de reacción representado en las ecuaciones (2.5) y (2.6).

La formación de estos complejos permite comprender más fácilmente, por qué, por ejemplo, el Ti(IV) cataliza procesos de oxidación con ligandos conteniendo oxígeno pero no con los que contienen N, y por qué la Ag(I) preferentemente cataliza reacciones de oxidación con reactivos que contienen N. El pH del medio debe seleccionarse de manera tal que no disminuya el grado de complejamiento del catalizador.

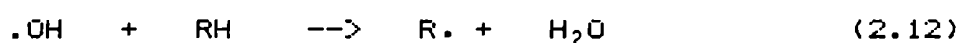
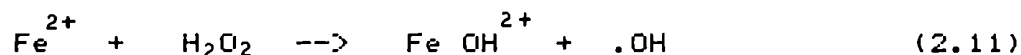
El Cu (II) en soluciones alcalinas cataliza la oxidación de arilaminas y fenoles, pero en soluciones ligeramente ácidas, solamente la de las primeras. Esto puede atribuirse a las diferencias de estabilidad de los complejos de Cu (II) con ligandos conteniendo oxígeno y nitrógeno.

La formación de complejos entre el catalizador y el reactivo

ofrece posibilidades para regular la selectividad de los métodos catalíticos. La tendencia de las aminas o fenoles a complejarse con iones metálicos puede modificarse si se introducen sustituyentes apropiados en la molécula del sustrato, o si se ajusta a valores convenientes la acidez del medio (19).

Oxidación catalítica indirecta

En este proceso el catalizador toma parte en una reacción que produce la oxidación real de otro reactivo. De esta manera compuestos del cobre, hierro y titanio catalizan la oxidación de muchas sustancias orgánicas por peróxido de hidrógeno. En la mayor parte de los casos el papel del catalizador consiste en producir radicales hidroxilo a partir del H_2O_2 , siendo éstos los verdaderos oxidantes. Por ejemplo el reactivo de Fenton actúa de la siguiente manera:



Estos sistemas catalíticos son muy usados por la oxidación de compuestos con átomos donores estéricamente impedidos, o que no presenten tendencia a formar complejos con el catalizador. En tales circunstancias, radicales pequeños (no cargados) con un alto potencial de oxidación (tales como el $\cdot OH$.) pueden ser generados por una reacción catalítica y utilizados para la oxidación del sustrato.

Otro ejemplo de este tipo está representado por la acción aceleradora de fenoles y ácidos carboxílicos hidroxilados en las oxidaciones de arilaminas catalizadas por vanadio(V) (38a, 38c, 39b).

La tendencia del átomo dador de oxígeno a complejarse con el V(V) es mayor que la del nitrógeno, con lo cual la oxidación de los fenoles procede más rápidamente que con arilaminas. Los radicales fenóxido producidos oxidan a la arilamina muy rápidamente, y por lo tanto se incrementa la velocidad de la reacción global. Estas reacciones son ejemplos de procesos catalíticos activados que serán

discutidos en detalle en el capítulo 3 (secc. 3.2).

La selección de un oxidante apropiado para una oxidación catalítica es tan importante como la elección del reductor, y está sujeta a las dos condiciones mencionadas al principio de este capítulo. Por lo general no es difícil encontrar un oxidante con un potencial de oxidación más alto que el del reductor. Sin embargo la condición $E_{Ox} > E_M$, restringe el número posible de oxidantes, especialmente cuando el potencial de oxidación de la cupla $M^{(n+1)+}/M^{n+}$ es alto. Por ejemplo, existen solamente dos oxidantes usados en las reacciones catalizadas por Ag(I): el ion peroxidisulfato y el ion cerio (IV) (43), los cuales pueden oxidar a la Ag(I) a Ag(II) ($E_M = 2,00$ V). Algunas veces esta restricción puede superarse utilizando un agente complejante adecuado para bajar el potencial de oxidación de la cupla $M^{(n+1)+}/M^{n+}$ (42). En tales circunstancias los complejos del ligando con la forma del catalizador que participa en la etapa limitante de la velocidad de la reacción, deben ser lábiles.

La mayoría de las dificultades en la elección de un oxidante adecuado surge de la segunda condición, es decir la existencia de obstáculos desde el punto de vista cinético para la interacción directa entre el reductor y el oxidante. Oxidantes tales como permanganato, cerio (IV), manganeso (III), y cobalto (III), que reaccionan rápidamente con compuestos orgánicos excepcionalmente son usados para procesos catalíticos de oxidación de sustancias orgánicas. Cuando se emplea peróxido de hidrógeno como oxidante, la principal dificultad radica en la purificación de los reactivos de iones metálicos comúnmente presentes tales como Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , los cuales catalizan las oxidaciones por peróxido de hidrógeno, cuando están presentes en pequeñas cantidades. Sin embargo estos efectos catalíticos pueden convertirse en una ventaja cuando dichos iones han de ser determinados. Se han desarrollado muchos procesos catalíticos sensibles para la valoración de esos iones usando H_2O_2 como oxidante (44,45).

Los halatos son muy útiles como oxidantes para oxidaciones catalíticas de sustratos orgánicos. A 20° - 50° C ellos usualmente reaccionan muy lentamente con compuestos orgánicos a pesar de su relativamente alto potencial de oxidación. Pero, bajo tales condi-

ciones, ellos pueden oxidar rápidamente muchos iones metálicos, especialmente los de más bajos estados de oxidación de molibdeno, wolframio, vanadio y osmio.

El peroxidisulfato es otro oxidante muchas veces usado en análisis catalítico. Oxida rápidamente Ag(I) y Cu(I) hasta más altos estados de oxidación, utilizándose de esta manera en métodos catalíticos para la determinación de estos elementos. Sin embargo la velocidad, perfectamente medible de la reacción no catalizada, constituye una seria desventaja. Esto se debe a la disociación del $S_2O_8^{2-}$ en solución acuosa, dando radicales sulfato:



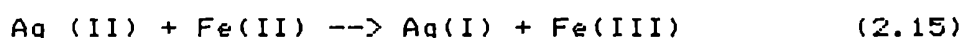
los cuales oxidan al compuesto orgánico. Otros autores (46) consideran que el peroxidisulfato actúa a través de la producción de radicales hidroxilo:

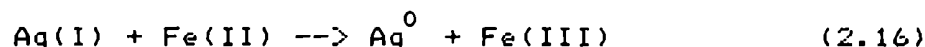


2.1.2 - Reacciones redox con sustratos inorgánicos.

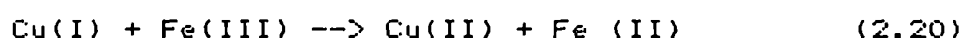
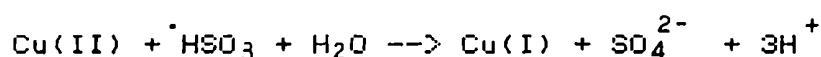
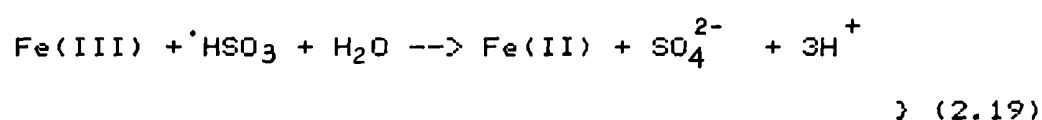
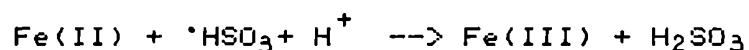
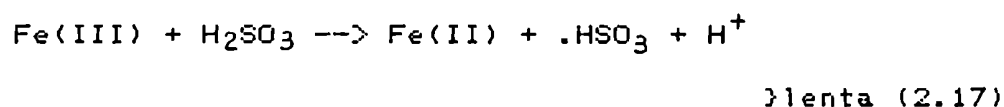
Los reductores inorgánicos usados en reacciones catalíticas son generalmente monodentados y cargados, y por supuesto más pequeños que las moléculas orgánicas antes discutidas. Ejemplos típicos son I^- , Cl^- , $S_2O_3^{2-}$, AsO_2^- y NH_3 .

Las reacciones en las cuales se transfiere más de un electrón, proceden a través de mecanismos de uno o dos electrones, es decir por varias etapas que involucren un electrón o por transferencia simultánea de dos o tal vez más electrones. El esquema de un electrón ha sido sostenido por numerosos datos experimentales conjuntamente con reacciones como:

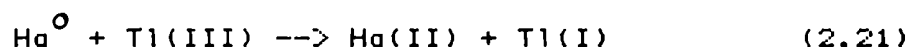




También para reacciones más complejas como, por ejemplo, la oxidación del ácido sulfuroso con Fe(III), catalizada por Cu(II)(47), se postulan esquemas mecanísticos de tipo similar:



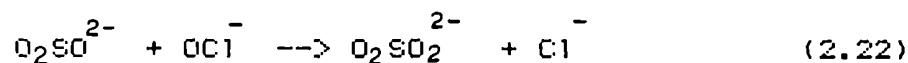
En algunas reacciones redox inorgánicas, como aquellas en las cuales participa Tl(III):



se supone que ocurre un mecanismo de dos electrones (48). Sin embargo Ashurt y Higginson (49), han demostrado a partir de los datos cinéticos que una reacción similar con Fe(II) se lleva a cabo por un mecanismo de un electrón.

Basolo y Pearson (50) destacan que en realidad no existe una muy buena evidencia de que ocurra una simultánea o "aproximadamente" simultánea transferencia de más de un electrón en este tipo de reacciones.

En varias oportunidades la existencia de un mecanismo de dos electrones está relacionada con la transferencia de un átomo o grupo de átomos desde un reactivo hacia otro, como por ejemplo (51)



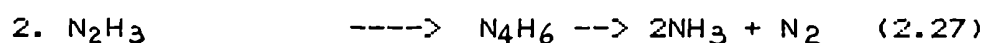
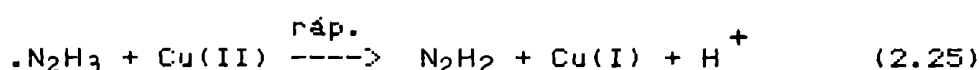
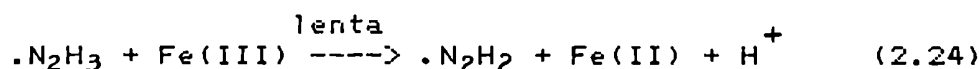
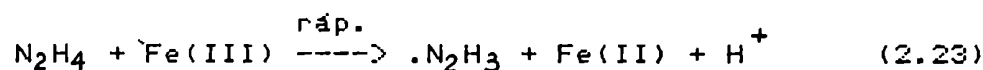
Luego de considerar el mecanismo de muchas reacciones redox Higginson (52) arribó a las siguientes importantes conclusiones:

- a) las especies procedentes de metales de transición reaccionan por un conjunto de pasos de un electrón cada uno.
- b) si ambas especies reaccionantes no provienen de elementos de transición, generalmente tiene lugar un mecanismo de dos electrones.
- c) si uno de los reactivos es un elemento de transición y el otro compuesto deriva de un elemento que no lo es, ocurre, la mayor parte de las veces un mecanismo de un electrón.
- d) si uno de los reactivos es un radical libre, siempre se espera que tenga lugar un mecanismo de un electrón.

En relación con el análisis catalítico es interesante notar que las reacciones en las que participa un elemento de transición por lo general proceden por mecanismos de un electrón. En los pocos ejemplos en los cuales se postulaba la transferencia directa de dos electrones, éste tiene validez debido a que no fue posible detectar con técnicas relativamente sencillas, los intermediarios correspondientes a etapas que involucren un solo electrón. Por esta razón ha cobrado una enorme importancia la aplicación en este campo de métodos físicos como la resonancia paramagnética electrónica o la resonancia magnética nuclear.

Los mecanismos de un electrón de muchas reacciones redox catalizadas por iones de elementos de transición, frecuentemente implican la aparición de intermediarios inestables, que pueden ser radicales libres ($\cdot\text{SO}_4^-$, $\cdot\text{OH}$), átomos (Cl, O) o especies en un estado de oxidación no muy común [Mn(V), Sn(III)]. Se conocen muchos ejemplos de la formación de este tipo de intermediarios en el curso de reacciones catalíticas, uno de ellos lo constituye el $\cdot\text{SO}_4^-$ o el $\cdot\text{OH}$ en las reacciones redox con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y H_2O_2 que ya han sido discutidas.

La oxidación de la hidracina por Fe(III), catalizada por Cu(II) (53), procede a través de la formación radical $\cdot\text{N}_2\text{H}_3$:

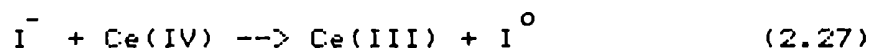


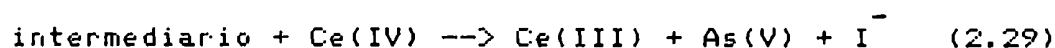
El efecto catalítico es así debido a la gran reactividad del Cu(II) en la oxidación de $\cdot\text{N}_2\text{H}_3$ comparada con la del Fe(III), lo que es posible como corolario de la fuerte tendencia del Cu(II) a complejarse con donores conteniendo nitrógeno. La oxidación de I^- por dicromato, catalizada por Fe(II), procede a través de la formación de Cr(V) y Cr(IV) como intermediarios en la reducción del Cr(VI) a Cr(III).

Los catalizadores de reacciones redox inorgánicas actúan con frecuencia por un mecanismo directo, alternando procesos de oxidación y reducción con el oxidante y el reductor. Así, en la oxidación de Cl^- por Ce(IV) la plata participa con los estados de oxidación (I) y (II) (43).

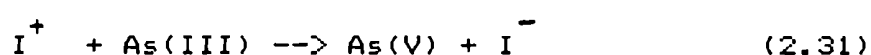
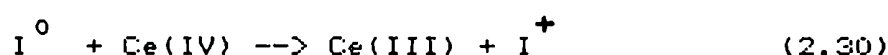
La oxidación de I^- por halatos en presencia de compuestos de vanadio se produce a través de la formación consecutiva de V(IV) y V(V).

Otro ejemplo de este tipo de mecanismo está dado por la oxidación del As(III) con Ce(IV), catalizada por I^- u Os(VIII). Así, una de las reacciones catalíticas más ampliamente usadas procede de acuerdo con (54):





o alternativamente



La acción catalítica del osmio también implica un proceso cíclico de oxidación y reducción (55).

Un mecanismo indirecto ocurre probablemente en la oxidación de I^- por peróxido de hidrógeno, catalizada por compuestos de cobre (56).

En otras circunstancias el catalizador se genera durante la reacción como un producto de la misma, con lo cual se tienen procesos autocatalíticos, como por ejemplo en la oxidación de arsenito por IO_3^- catalizada por I^- (57).

La formación de complejos entre catalizador y los reactivos en el curso de la reacción parece ser muy importante en reacciones catalíticas redox inorgánicas, pero existen muy pocos casos en los que hay evidencia experimental directa para la aparición de intermediarios de este tipo (58). Pero al mismo tiempo, muchas consideraciones indican la formación de dichos complejos; como por ejemplo, el agregado de ligandos que al complejar al catalizador dan lugar a una fuerte inhibición de la catálisis, como consecuencia de la formación de especies "inertes" que no pueden conducir a los productos de la reacción (19).

La oxidación de muchas especies inorgánicas usadas en análisis catalítico, tales como cloruro o amoníaco, necesitan oxidantes con más altos potenciales de oxidación que aquellos usados para oxidar arilaminas y fenoles. Por este motivo en reacciones de este tipo se emplean frecuentemente oxidantes como Ce(IV), permanganato, cromato, molibdato, yodo y bromo; o halatos y peróxido de hidrógeno que también encuentran aplicación para el caso de sustratos orgánicos.

Por la misma razón, los catalizadores para estas reacciones son generalmente iones metálicos en sus más altos estados de

oxidación que se comportan como oxidantes fuertes (cobalto (III), níquel (III), plata (II), manganeso (III), cromo (VI), osmio (VIII), vanadio (V), etc).

Debido a los más altos potenciales de oxidación asociados con los reactivos y catalizadores en este grupo de reacciones, muchas veces es necesario cambiar el potencial de oxidación asociado ya sea con el catalizador o con el oxidante por formación de complejos para que se cumpla la condición $E_{Ox} > E_M > E_{Red}$, que hace posible el efecto catalítico del ion metálico.

2.2 - Reacciones catalizadas por iones que no cambian su estado de oxidación durante el curso de la reacción.

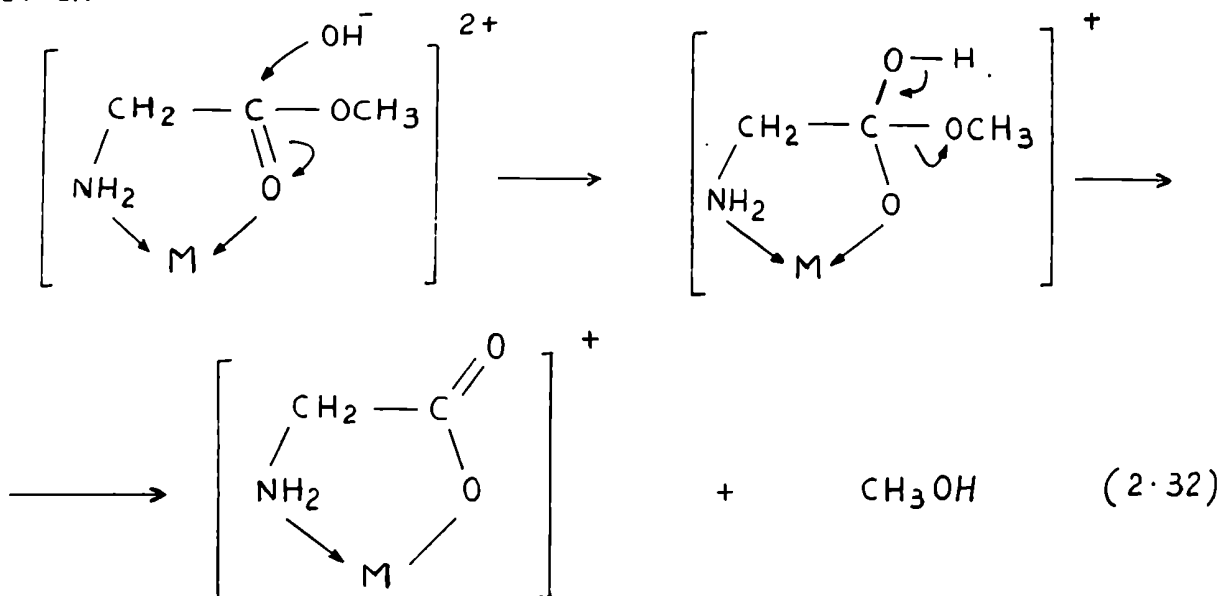
En este conjunto de reacciones están incluidos los reordenamientos, descomposiciones, sustituciones e hidrólisis de compuestos orgánicos o inorgánicos, en el curso de los cuales el catalizador no modifica su estado de oxidación.

La acción catalítica puede atribuirse a efectos de polarización del catalizador sobre enlaces en la molécula de un reactivo, o a la capacidad del catalizador para conducir a los reactivos a orientarse en una forma apropiada para que la reacción tenga lugar.

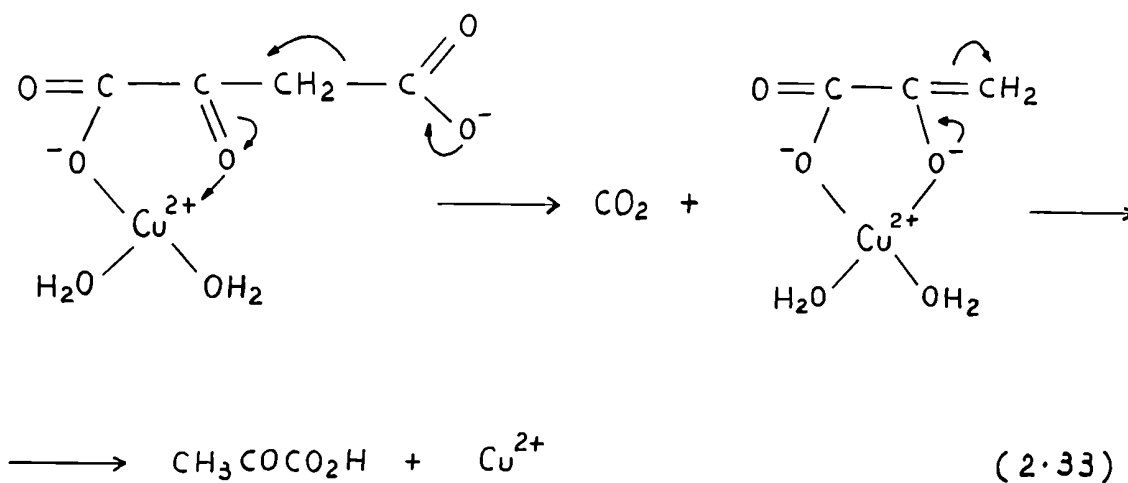
Este grupo de reacciones catalíticas no ha sido aún bien desarrollado como herramienta analítica, pero tienen importancia por cuanto a través de ellos ha sido posible la valoración de iones con las capas externas de electrones s-, p- o d- llenas tales como Al^{3+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} .

Las más estudiadas dentro de esta clase son las hidrólisis de derivados de aminoácidos y fosfato-ésteres. Estas reacciones son catalizadas por iones metálicos como Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} y Cd^{2+} . El ion del metal forma un quelato con el reactivo y la carga positiva de aquél afecta la distribución electrónica en el ligando, de modo tal que se ve facilitado el ataque por el ion hidróxido. Por ejemplo, en la hidrólisis de los alquil y aril ésteres de la glicina (59), el ion metálico provoca un traslado de electrones desde el átomo de carbono del grupo carbonilo, facilitando así el ataque por parte

del OH^- :



La descarboxilación de β -cetoácidos fue usada por primera vez por Bontchev y colaboradores (60, 61) en análisis catalítico. Por ejemplo la descarboxilación del ácido oxalacético catalizada por iones metálicos tales como Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} y Cu^{2+} . En presencia de Cu^{2+} la descarboxilación procede de la siguiente manera:



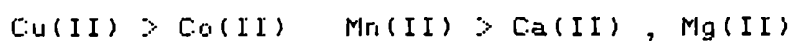
El catalizador forma un quelato tanto con el sustrato como con el producto, pero el correspondiente a éste último tiene una baja constante de inestabilidad debido al cambio en el efecto inductivo del grupo carbonilo, pues este pasa de una posición β a una α al formarse el ácido pirúvico. El sustrato por lo tanto desplaza al ion metálico del quelato con el producto, comenzando el ciclo nuevamente.

En estas reacciones un impedimento en la formación del quelato se traduce en una disminución de la actividad catalítica. Así, la presencia de iones metálicos no tiene efecto sobre la velocidad de descarboxilación de β -cetoácidos con un segundo grupo carboxilo alejado del grupo ceto como para formar un complejo estable (62).

Las reacciones muestran la misma dependencia con la capacidad quelante del sustrato. Además si el catalizador ya está complejado con otros ligandos, y la velocidad de sustitución de éstos por el sustrato es muy baja, o forman complejos inertes, el efecto catalítico se ve disminuido o desaparece por completo.

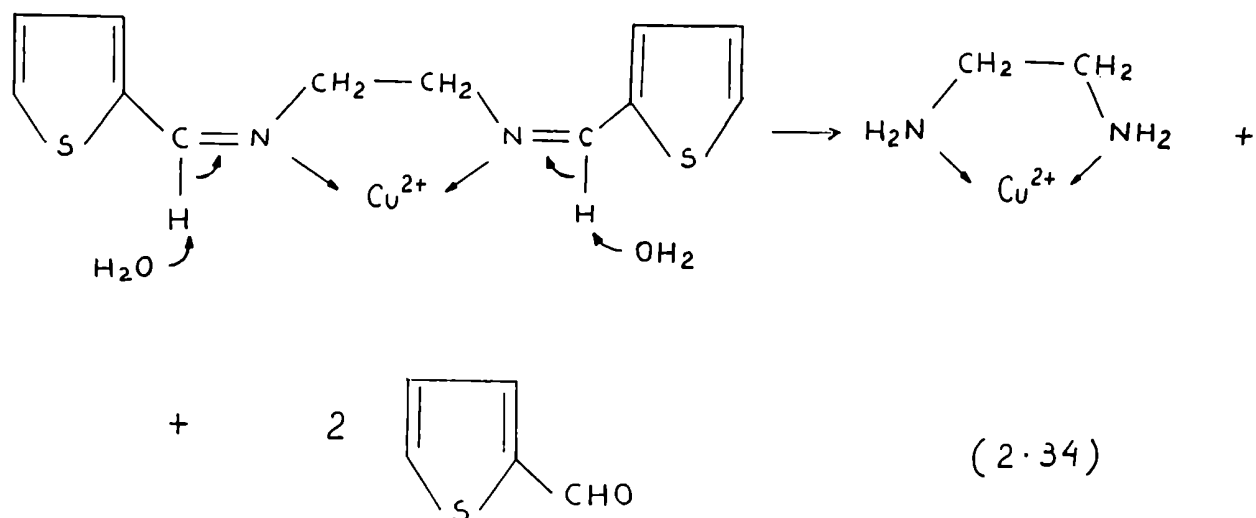
Finalmente la naturaleza del complejo formado influye en la catálisis. Se encontró, por ejemplo, en la descarboxilación catalítica del ácido dimetil oxalacético, que el catalizador forma dos complejos diferentes con el ácido, solamente uno de los cuales sufre la descarboxilación (63).

El ion metálico actúa en las reacciones de hidrólisis y descarboxilación por sus cargas positivas. Debe esperarse, por lo tanto, que el efecto de los iones doblemente cargados sean del mismo orden, y de allí que la acción catalítica dependa fundamentalmente de su capacidad de complejación. Numerosos ejemplos confirman la validez de esta suposición. En las hidrólisis representadas por la ecuación (2.32) el orden de actividad catalítica es:



que se identifica con el orden de Irving-Williams (64).

Las mismas razones justifican la evidente conexión entre la posición del ion del metal en la clasificación de Sidgwick (65). Los iones metálicos del tercer grupo de esta clasificación, que se unen por enlaces coordinados más fuertemente al nitrógeno que al oxígeno son buenos catalizadores para reacciones de sustratos con átomos donores de N. En la hidrólisis de una base de Schiff, por ejemplo:



el Cu(II) y el Ni(II) son los mejores catalizadores bivalentes.

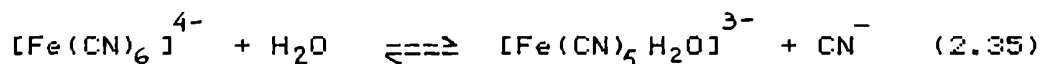
Desde el punto de vista analítico existen dos inconvenientes en las reacciones de hidrólisis y descarboxilación, que son la baja sensibilidad y selectividad con ellas obtenidas. Se requiere una concentración relativamente grande de catalizador para provocar un aumento medible en la velocidad de la reacción. Yatsimirskii y Tikhonova (66, 67), fueron los primeros autores que utilizaron reacciones de hidrólisis en análisis catalítico.

Lograron determinar $10\mu\text{g/mL}$ de cadmio y $1\mu\text{g/mL}$ de plomo (cantidades totales de $250\mu\text{g}$ de Cd^{2+} y $25\mu\text{g}$ de Pb^{2+}), a través de la hidrólisis del ester etílico de la cisteína. Es evidente que la sensibilidad está muy lejos de la que puede alcanzarse por otros métodos catalíticos, como los discutidos en 2.1.

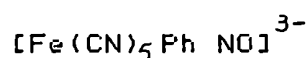
La sensibilidad para reacciones de descarboxilación es también baja. El efecto catalítico recién comienza a notarse con posibilidad

de ser medido, a concentraciones mayores que 10^{-3} M en el analito (catalizador), siendo insuficiente para que puedan aplicarse en el análisis de trazas. Sin embargo la sensibilidad puede incrementarse complejando el metal, así como por incremento de la carga real en el mismo. Esto ha sido demostrado en la descarboxilación del ácido oxalacético, desarrollada como un método sensible para la determinación de cinc (60, 61).

Otros ejemplos que se incluyen en este grupo de reacciones, están dados por las sustituciones catalíticas de ligandos en la esfera de coordinación del ion metálico, usadas por primera vez por Asperger para la determinación de mercurio (68-71). Estos autores emplearon el reemplazo de cianuro a partir del hexaciánoferrato (II) por una molécula de agua:



La reacción se sigue, agregando nitrosobenceno, quien reemplaza rápidamente a la molécula de agua en la esfera de coordinación del producto, formando



complejo soluble de color rojo (19).

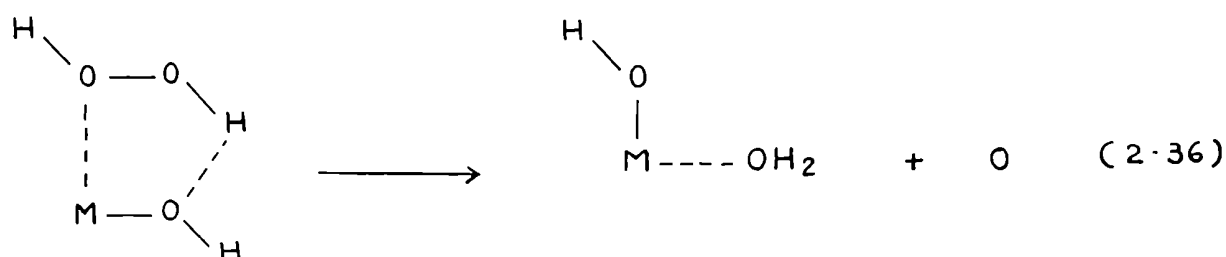
La sustitución del cianuro en el hexaciánoferrato (II) por 2,2'-bipiridilo y 1,10-fenantrolina, también ha sido usada para la valoración de mercurio (II) y plata (I) (72).

El reemplazo completo de los iones cianuro en el hexaciánoferrato (II) por moléculas de agua da como producto $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, que se oxida rápidamente con el oxígeno del aire. El hierro (III) formado reacciona con el hexaciánoferrato (II) no transformado, obteniéndose una dispersión coloidal de Azul de Prusia. Además del Hg(II), también la Ag(I) y el Au(III) catalizan esta reacción y como consecuencia de ello ha sido utilizada para la determinación de estos elementos (73).

El mecanismo de estas sustituciones y especialmente el papel del catalizador no ha sido suficientemente aclarado. Sin embargo, es importante notar, que el catalizador forma complejos estables con

los ligandos reemplazados.

El hecho de que en este tipo de reacciones el catalizador permanece en el mismo estado de oxidación original, no excluye su participación en procesos de oxidación. Así, la oxidación de yoduro por peróxido de hidrógeno en soluciones ácidas es catalizada por Th(IV), Zr(IV), Hf(IV), Nb(V) y Ta(V), quienes no cambian su estado de oxidación en el curso de la reacción (18). En soluciones moderadamente ácidas ellos están presentes en la forma de los correspondientes oxo ó hidroxio-iones (ZrO^{2+} , $ThOH^{3+}$). Yatsimirskii (74), ha sugerido que el efecto catalítico de esos iones es debido a la formación de peróxidos cíclicos:



El enlace O-O es más lábil en el complejo, y éste se descompone generando átomos de oxígeno libres, aunque parece más probable que las especies formadas en este proceso sean radicales hidroxilo, por cuanto la producción directa de átomos de Oxígeno a partir de la molécula de H_2O_2 está más desfavorecida energéticamente que la de $\cdot OH$. Estos intermediarios oxidan luego el yoduro. Por lo tanto, el catalizador no reacciona directamente con el sustrato y no cambia su estado de oxidación.

Es interesante notar que los oxo-iones del Vanadio (V) y Titanio (IV) que no están entre los catalizadores de dicha reacción, catalizan la oxidación de tiosulfato por H_2O_2 tal como lo hacen el Th(IV), Zr(IV), Nb(V), Ta(V) y Hf(IV) (18). La función del catalizador en estas dos reacciones consiste en producir intermediarios a partir del H_2O_2 , los cuales oxidan luego al sustrato. La ausencia de un efecto catalítico en el caso del V(V) y

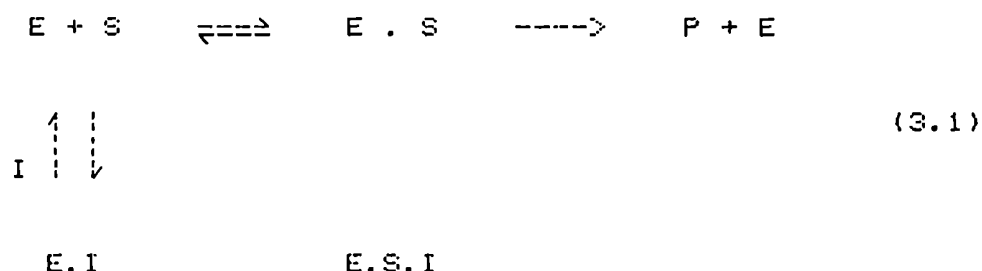
del Ti(IV) en la primera reacción es inexplicable. Parece ser posible, que la oxidación del reductor ocurra por interacción con un peróxido complejo del catalizador. Cuando la formación de enlaces entre éstos es factible, y por lo tanto la producción de un complejo ternario, el V(V) y el Ti(IV) catalizan el proceso (oxidación del $S_2O_3^{2-}$). Si un complejo de esta naturaleza no puede formarse (el V(V) y el Ti(IV) no se complejan con el I^-), las oxoiones de estos elementos no ejercen influencia en la reacción.

CAPITULO 3
INFLUENCIA DE VARIABLES EN LA CATALISIS HOMOGENEA

A parte de los reactivos y productos ya discutidos en los capítulos 1 y 2, es importante considerar el efecto de ciertos factores tales como inhibidores, fuerza iónica (presencia de sales extrañas), "back ground", temperatura y activadores.

3.1 - Inhibidores

Puede definirse un inhibidor como una especie que ocasiona una disminución en la velocidad de una reacción catalizada (75). Por ejemplo, un inhibidor (I) puede retardar una reacción catalizada por enzimas (E) por formación de un complejo no reactivo, ya sea con la enzima libre o con el complejo intermedio enzima sustrato (ES), de la siguiente manera:



El inhibidor reduce la cantidad de enzima libre o de complejo requerida para que la reacción pueda ser catalizada, con lo cual la velocidad inicial disminuye con el incremento en la concentración de inhibidor. La figura 3.1 ilustra el mencionado efecto:

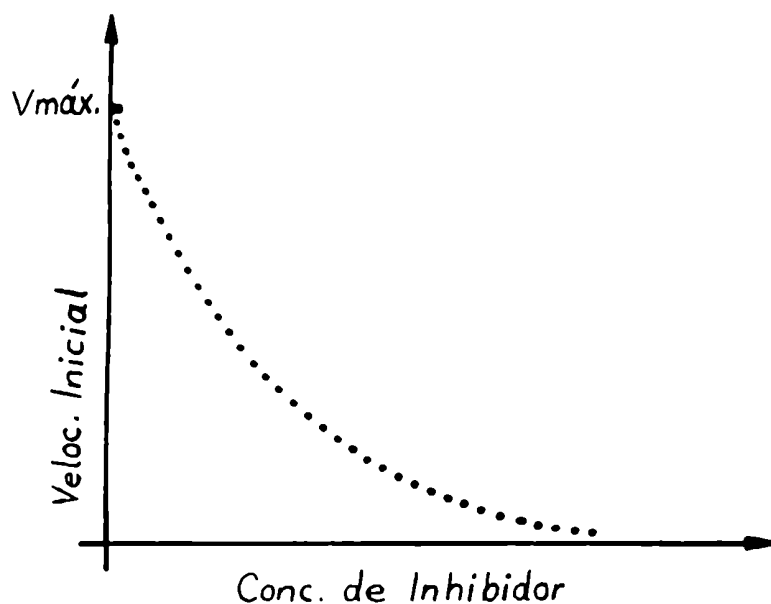


figura 3.1 Dependencia de la velocidad inicial con la concentración de inhibidor. $[E] = \text{constante}$; $[S]$: no limitante de la velocidad (sustrato en exceso)

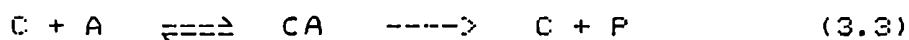
Los inhibidores también afectan de modo similar la velocidad de reacciones enzimáticas, vale decir, provocando un decrecimiento en la velocidad por formación de complejos "inertes" con el catalizador, con los reactivos o con el complejo intermedio. Por ejemplo, la oxidación de ácido arsenioso por compuestos céricos se ve marcadamente inhibida por el agregado de muy pequeñas cantidades de Ag^+ (76a).

El fenómeno de inhibición de reacciones catalizadas constituye frecuentemente una ventaja en la detección y descripción físico química de intermediarios. Los mecanismos de inhibición de reacciones catalizadas son numerosos, pero generalizando, el inhibidor tiene la capacidad de interactuar con el catalizador en uno o más caminos normalmente restringidos en lo que respecta a las interacciones ya sea del catalizador con el reactivo, o del catalizador contenido en intermediarios con los reactivos siguientes. Un inhibidor difiere de un reactivo en que si ocurre su conversión a un producto de la reacción, con la regeneración del catalizador, esto no puede ser un proceso rápido(3b).

En términos generales pueden incluirse los siguientes mecanismos como los más representativos de la mayor parte de los casos de inhibición:

3.1.1 - Inhibición competitiva.

Se tiene un mecanismo de inhibición competitiva cuando un inhibidor interactúa reversiblemente con un catalizador de una forma tal que la interacción entre el reactivo y el catalizador se ve desfavorecida o prácticamente excluida, por formación de un complejo catalizador-inhibidor. Es decir que en el sistema existirán los complejos bimoleculares CI y CA con preponderancia del primero:



donde C representa al catalizador, I al inhibidor, A a un reactivo y P a los productos finales.

Si no se detecta la presencia de un inhibidor tal, se podrá suponer una aparente disminución de la afinidad del reactivo por el catalizador sin ningún cambio formal en la cinética (la dependencia velocidad-concentración tendrá la misma forma matemática que en ausencia de inhibidor).

Por estudio de una serie homóloga de inhibidores puede comprenderse mucho mejor la naturaleza de algunas interacciones reversibles entre el reactivo y el catalizador (77, 78).

3.1.2 - Formación de un complejo catalizador - reactivo en presencia del complejo catalizador-inhibidor.

El inhibidor puede funcionar modificando la interacción entre catalizador y reactivo sin bloquear completamente dicha interacción. La expresión cinética en este caso es bastante compleja.

Un ejemplo particular de este tipo es la llamada inhibición no competitiva. En este caso la interacción del catalizador con el reactivo, o del catalizador con el inhibidor, no se ve modificada por la presencia de alguna otra especie (3b).

3.1.3 - Inhibición química del grupo catalítico activo.

En algunas circunstancias es posible inactivar químicamente parte de la molécula del catalizador, de tal manera que el catalizador pueda, sin embargo, interactuar con el reactivo, pero no conducir a los productos.

Si se puede detectar esta interacción química, permitiría aclarar notablemente el mecanismo de la catálisis. Este tipo de inhibición irreversible resulta aún más interesante cuando el intermediario reactivo-catalizador puede ser bloqueado, pero evolucionando a posteriori en el sentido de la catálisis. Los inhibidores químicamente reactivos pueden así ser usados en la detección de intermediarios (3b)

3.1.4 - Complejo entre el inhibidor y el reactivo.

La inhibición algunas veces se produce por formación de un complejo o algún otro tipo de reacción química entre el inhibidor y el reactivo más que entre aquél y el catalizador o el complejo catalizador reactivo.

Tal inhibición se distingue fácilmente de los otros tipos, por cuanto el inhibidor debe estar presente en concentraciones elevadas, del orden de la de los reactivos.

La expresión matemática de la dependencia de la velocidad con la concentración cambia si el inhibidor forma complejo preferentemente con el reactivo (3b).

3.2 - Activadores

3.2.1 - Generalidades.

La velocidad de una reacción catalítica puede ser incrementada significativamente por el agregado de muy pequeñas cantidades de ciertas especies, llamadas activadores o promotores. Por ejemplo los cofactores en reacciones enzimáticas, que son sustancias cuya

presencia en el sistema de reacción se requiere para que la enzima se transforme en un catalizador activo (79). Otro ejemplo lo constituye la exaltación por tartrato ácido de potasio de la oxidación de la p-fenetidina por clorato (80). En ausencia de tartrato, solamente puede determinarse como mínimo 1 mg/L de vanadio, mientras que en su presencia puede valorarse este elemento en concentraciones del orden de 10^{-4} mg/L. En forma similar, trazas de Ag^+ exaltan el efecto catalítico del Mn^{2+} en reacciones redox (81).

El mecanismo general propuesto para explicar cómo actúa un activador implica la formación de un complejo entre éste y el catalizador, aunque el activador puede participar como catalizador en alguna etapa de la reacción catalizada (76b).

3.2.2 - Aplicación de los activadores en análisis catalítico.

Mecanismo de activación.

La alta sensibilidad y la relativa simplicidad de los métodos usados, son las mayores ventajas que ofrece el análisis catalítico. Sin embargo en muchos casos la sensibilidad de un método catalítico se encuentra muy alejada de la máxima alcanzable.

La mayoría de los métodos catalíticos usados presentan una sensibilidad del orden de 10^{-1} - 10^{-3} mg/L, en casos especiales pueden detectarse concentraciones entre 10^{-4} y 10^{-6} mg/L, mientras que en reacciones catalizadas por elementos como Cd y Pb los niveles alcanzados no descienden de 1 mg/L.

En algunos otros casos, como por ejemplo reacciones catalizadas por elementos alcalinotérreos, la actividad catalítica presentada por el ion es muy baja. Por esta razón las técnicas catalíticas tendrían un papel muy restringido en química analítica, si no se entraran en consideración nuevas posibilidades para aumentar la actividad catalítica (82).

La velocidad de la reacción indicadora:



en presencia del catalizador M^{n+} está dada por:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = K_c [X]^p [Y]^q [M^{n+}]^r + K [X]^{p'} [Y]^{q'} \quad (3.5)$$

donde K_c es la constante de velocidad de la reacción catalítica ("constante catalítica"), K es la constante de velocidad de la reacción no catalizada y p , q , r , p' y q' son los exponentes de las concentraciones en la ecuación cinética.

Si la reacción no ocurre en ausencia de M^{n+} , la ecuación (3.5) se reduce a:

$$v = K_c [X]^p [Y]^q [M^{n+}]^r \quad (3.6)$$

Las posibilidades para incrementar la sensibilidad surgen de las ecuaciones (3.5) y (3.6).

La más baja concentración de M^{n+} que puede determinarse por el uso de la reacción (3.4) depende de la más pequeña cantidad de producto P que puede estimarse para un dado intervalo de tiempo. Por lo tanto la sensibilidad de un método catalítico está íntimamente relacionada con la técnica utilizada para seguir la cinética de la reacción. La aplicación del método más sensible para la determinación de la sustancia P ("indicador"), incrementará la sensibilidad (82).

Así la determinación de S^{2-} basada en la reacción de la yodo ázida, llevada a cabo con una técnica volumétrica para medir el N_2 formado como producto presenta una sensibilidad del orden del mg/L (83).

La aplicación de un método colorimétrico para seguir la cinética de la reacción aumenta la sensibilidad a 10^{-2} mg/L, y usando una técnica amperométrica es posible determinar concentraciones de S^{2-} tan bajas como 10^{-3} μ g/mL (82).

Cuando se usan métodos colorimétricos para seguir la cinética de la reacción, que son los casos más frecuentes en análisis catalítico, la absorptividad molar de la sustancia indicadora es de primordial importancia para la sensibilidad del procedimiento. Cuanto más alta sea la absorptividad molar, mayor resultará la sensibilidad.

Otra forma de incrementar la constante catalítica, y por ende la sensibilidad, es llevar a cabo la reacción a temperaturas

elevadas. Pero este recurso no es útil cuando la reacción no catalizada también procede a velocidad considerable a altas temperaturas. En tal caso, la velocidad de la reacción catalítica se determina como diferencia entre dos valores grandes, cometiéndose como consecuencia errores importantes. No hay muchos ejemplos de reacciones catalíticas con bajos valores de la velocidad para la reacción catalizada, y por esta razón no son comunes en análisis catalíticos procedimientos llevados a cabo a temperaturas más altas que 20-30°C.

Una posibilidad que parece promisoría, a parte de los recursos antes mencionados, para incrementar la constante catalítica es la aplicación de activadores.

Tal como fue tratado en 3.2.1 un activador para una reacción catalítica homogénea es una sustancia que no cataliza la reacción, pero incrementa fuertemente su velocidad en presencia de ciertos catalizadores.

El mecanismo por el cual actúa un activador puede diferir considerablemente dependiendo del comportamiento del catalizador en la reacción, el carácter de la interacción catalizador-activador y la etapa de la reacción directamente afectada por la presencia del activador. Teniendo en cuenta estos factores, los activadores pueden clasificarse en tres grupos:

- a) Activadores que afectan la interacción catalizador-sustrato.
- b) Activadores que participan en la regeneración del catalizador.
- c) Activadores que actúan por un camino indirecto en el proceso catalítico.

a) El activador afecta la interacción catalizador-sustrato.

Cuando el catalizador participa en el proceso a través de una interacción directa con el sustrato, el primer paso de la reacción catalítica es generalmente la formación de un complejo intermedio M-S (M: catalizador, S: sustrato). En este complejo tienen lugar ulteriores transformaciones con el sustrato, dando como resultado final la formación de los productos.

En algunos casos tales complejos intermedios han sido identificados por métodos físicos directos (Resonancia paramagnética electrónica (RPE), métodos espectroscópicos, etc), pero en muchos otros se supone su formación en base a los datos cinéticos solamente.

La influencia del activador en esta etapa de la reacción podría afectar la formación del complejo M-S y/o sus reacciones siguientes. Sin embargo, en ambos casos la formación del complejo entre el catalizador y el activador es una condición necesaria para la activación de la reacción catalítica. En el complejo M-A el activador (A) podría influir en diferentes formas la reactividad de M para la reacción con el sustrato.

Así, si el activador en M-A puede formar enlaces puente hidrógeno con el sustrato, podrá orientar al catalizador y al sustrato en una posición adecuada para la formación del intermediario M-S. En tales casos el activador deberá poseer no sólo grupos capaces de mantener juntos al catalizador y al sustrato sino también una estructura apropiada para hacer posible la interacción de los reactivos. Se considera, por ejemplo, que el efecto de activación del glicerol en las reacciones de oxidación catalizadas por vanadio (V) es de este tipo (82). El etilenglicol no ejerce efecto en la reacción debido a que no hay un grupo en la molécula, coordinado con el vanadio (V) capaz de formar enlace hidrógeno con el sustrato, como es el caso del tercer grupo hidroxilo del glicerol.

Otro ejemplo de este tipo de activación es la oxidación catalítica de compuesto aromáticos en presencia de cobre, activada por iones hidroxilo. De acuerdo con Yatsimirskii (84) el efecto de activación es debido al enlace covalente M-OH, tomando un carácter más difuso el orbital $d_{x^2-y^2}$ y, por lo tanto, una gran superposición entre este orbital y los orbitales π llenos del sustrato.

Al mismo tiempo los grupos hidroxilo en $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ pueden formar enlaces hidrógeno con el sustrato aromático (generalmente una arilamina o fenol) y así también puede favorecer la formación del complejo catalizador-sustrato.

Otra razón para la acción del activador en esta etapa del proceso podría ser la polarización incrementada en el complejo M-S cuando el activador esta incluido también en la esfera de coordinación del catalizador.

La actividad catalítica de iones metálicos en reacciones de hidrólisis o de descarboxilación se debe al efecto de polarización

del ion en la molécula del sustrato (capítulo 2). Por ejemplo en la descarboxilación del ácido oxaloacético el ion metálico que actúa como catalizador debilita el enlace HOOC-CH_2 como resultado de la polarización. Por esta razón el efecto catalítico no es específico y es de esperar que aumente al incrementarse la carga efectiva del catalizador.

Se ha tratado de incrementar la carga efectiva del ion metálico en esta reacción, y por ende su actividad catalítica, por el uso de ligandos apropiados como activadores (60). Se han usado dos tipos de ligandos con este propósito.

Un activador con una menor basicidad que otras especies en la esfera de coordinación del catalizador (el sustrato y/o el solvente) causará un incremento efectivo de la carga del ion metálico. Por otro lado la formación del complejo con un ligando de este tipo, tendrá lugar solamente si su concentración es mucho más alta que la del sustrato y algunos otros ligandos con una más alta basicidad presentes en el sistema.

Se ha demostrado que existe una activación de este tipo en la reacción de descarboxilación catalítica del ácido oxalacético en presencia de cobre (II) como catalizador (60).

La reacción catalítica fue llevada a cabo en presencia de cantidades relativamente grandes de solventes orgánicos conteniendo oxígeno, solubles en agua; tales como etanol, glicerol, ácido butanoico y dioxano. En estas condiciones, el agua es parcialmente desplazada por el activador de la esfera de coordinación del Cu^{2+} y se forma un complejo ternario del tipo catalizador-sustrato-activador como intermediario en el curso del proceso catalítico. La existencia de complejos del Cu(II) con el activador en las condiciones de reacción fue demostrada por RPE.

Los otros tipos de ligandos usados para incrementar la carga efectiva del ion metálico, fueron agentes complejantes capaces de formar ($\text{M} \rightarrow \text{L}$) enlaces π con el catalizador. La formación de tales enlaces con el activador baja la densidad electrónica del catalizador y por lo tanto es de esperar que se incremente la carga efectiva.

La piridina que contiene orbitales π no ocupados es un buen aceptor π encontrándose (60) que en su presencia la constante de

velocidad del modelo de reacción catalítica puede ser incrementada en un factor cercano a 8. Un efecto análogo fue encontrado por Rund y Plane (85) con la 1,10-fenantrolina y el terpiridilo en la descarboxilación del dimetil oxalacetato catalizada por Mn^{2+} y Ni^{2+} .

Algunos efectos estéricos también pueden tomarse en cuenta para un ulterior incremento en el efecto de activación. Un buen ejemplo de este tipo es el uso de 2-metil piridina (α -picolina) como activador en la descarboxilación del ácido oxalacético (60). Este activador no sólo incrementa la carga efectiva en el ion metálico, sino que también favorece la formación de complejos catalizador sustrato cuando el sustrato es sustituido por agua y/o el activador en la esfera de coordinación del catalizador.

El grupo metilo en la molécula de activador causa impedimento estérico en los complejos cuadrado-planos del catalizador y así baja la barrera de energía para la formación de un estado de transición en forma de bipirámide trigonal. Por esta razón la 2-metilpiridina muestra un efecto de activación mucho más alto que la piridina, e incrementa la constante de la reacción catalítica modelo en un factor de aproximadamente 26.

Estas investigaciones sirven como base para el uso de las reacciones de descarboxilación en análisis catalítico.

Los iones de este tipo usualmente no catalizan procesos redox y su actividad catalítica en reacciones de hidrólisis o descarboxilación es también baja como para ser de interés analítico. En base a consideraciones teóricas anteriores, fue posible incrementar suficientemente la actividad catalítica de algunos de estos iones y desarrollar métodos catalíticos para su determinación. Así en materiales de planta fue posible determinar cinéticamente cantidades totales tan bajas como $5\mu g$ de zinc (61), $0,5\mu g$ de aluminio (86) y $50\mu g$ de magnesio (87).

El activador podría incrementar también la velocidad de la reacción catalítica a través de algún otro mecanismo afectando la velocidad de formación del complejo entre el sustrato y el catalizador.

Por ejemplo, el caso de activación de la 8-hidroxiquinolina y sus derivados en la oxidación de arilaminas por halatos, catalizada por vanadio (V) (88).

Se demostró que en esta reacción los activadores incrementan fuertemente la velocidad de formación del complejo entre el catalizador y el sustrato (paso limitante de la reacción global). Se supone que la razón para tal aumento de la velocidad es el efecto "trans" sobre la esfera de coordinación del vanadio (V), en el plano XY.

De acuerdo con Chatt y Argel (89, 90) sería de esperar que la mayor capacidad aceptora de electrones del ligando y su más elevado efecto "trans" se traduzcan en una más eficaz acción activadora. Se ha estudiado esta correlación experimentalmente, variando los sustituyentes en la molécula del activador. Así, la presencia de grupos atradores de electrones como $-SO_3H$ y $-I$ en la molécula de 8-hidroxiquinolina incrementa fuertemente sus propiedades de aceptor de electrones y el efecto de activación con ellas relacionado. La constante de velocidad de la reacción catalítica tomada como modelo se incrementa 36 veces cuando se reemplaza la 8-hidroxiquinolina por 5-sulfo-7-yodo-8-hidroxiquinolina, como activador. Efectos análogos fueron obtenidos con otros aceptores de electrones (1,10-fenantrolina, 2,2'-dipiridilo) usados como activadores.

Los compuestos con un sistema de enlaces π conjugados proveen otra posibilidad para la activación de reacciones catalíticas redox. Tales compuestos pueden servir como puente entre los reactivos para la transferencia de electrones. Los sistemas conjugados proveen un paso de conducción entre los reactivos, incrementándose así la velocidad de la reacción redox.

Tales sustancias podrían ser usadas, por lo tanto como activadores para reacciones catalíticas donde el paso determinante de la velocidad es la transferencia de electrones en la interacción catalizador-sustrato.

Cabe destacar que en todos los casos de activación discutidos anteriormente la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de activador muestra un máximo. Esto es debido a que a la alta concentración de activador la esfera de coordinación del catalizador está completamente ocupada por el activador, evitándose una complejación con el sustrato (desplazamiento de equilibrios).

En muy pocos casos tal bloqueo de la esfera de coordinación resulta en una completa inhibición de la actividad catalítica. Si el

proceso de sustitución

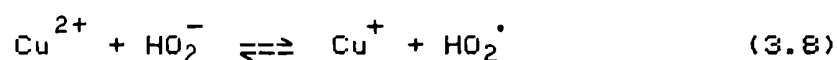


procede con una velocidad medible, proporciona una cierta concentración del complejo catalizador-sustrato y por lo tanto se obtendrá alguna actividad catalítica. En esas condiciones la sustitución del activador por el sustrato en la esfera de coordinación del catalizador se transforma en el paso limitante de la reacción global.

La existencia de un máximo en la curva de velocidad de reacción vs. concentración de activador es una característica para todos los tipos de reacciones activadas cuando el efecto del activador está relacionado con la formación de complejos ternarios del tipo A-M-S.

En algunos casos la influencia del activador en la reacción catalítica puede deberse a un desplazamiento del equilibrio con la participación del catalizador. Este caso se presenta con el efecto de activación del ion cloruro en la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en presencia de Cu^{2+} (60).

De acuerdo con Uri (91) la activación se debe al desplazamiento hacia la derecha del equilibrio:



La velocidad de la reacción global es determinada por la posición de equilibrio del proceso, pues la reactividad del HO_2^{\cdot} es suficientemente alta. Los iones cloruro forman complejos más estables con Cu(I) que con Cu(II), desplazando el equilibrio de la reacción (3.8) hacia la derecha, acelerándose entonces la reacción catalítica.

Un hecho semejante fue encontrado en la oxidación catalítica de arilaminas, catalizada por vanadio (V) (92). Por otro lado, se descubrió que la más alta actividad catalítica entre todas las especies iónicas del vanadio (V), le corresponde a una forma estable en un estrecho intervalo de pH, que se forma en el proceso de despolimerización de $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ hasta VO_2^+ (60).

La presencia de fosfatos, que forman complejos con vanadio,

desplazan el equilibrio de despolimerización y así se produce un efecto de activación en la reacción catalítica (60).

b) El activador afecta la regeneración del catalizador.

La mayoría de los catalizadores para reacciones redox homogéneas son iones de elementos de transición que pueden existir en varios estados de oxidación, por ejemplo, hierro, manganeso, vanadio, cobre, plata. En muchas reacciones de este tipo el catalizador participa en el proceso como un mediador para la interacción redox entre los reactivos, de acuerdo con el siguiente esquema:



El catalizador actúa alternando pasos de oxidación y reducción, alguno de los cuales podrá determinar la velocidad de la reacción global. Aquellas reacciones en las cuales (3.9) es la etapa limitante de la velocidad fueron discutidas en (3.2.2a). En esta sección serán considerados los casos en que el activador afecta la etapa (3.10).

La teoría de Marcus (93) puede ayudar a revelar las posibilidades para activación del proceso de regeneración del catalizador (3.10) (interacción ion-oxidante). De acuerdo con esta teoría, para aquellos casos cuando en el estado de transición tiene lugar una pequeña superposición orbital entre los reactivos, la constante de velocidad de un proceso redox, está dada por la ecuación:

$$K = Z \cdot \exp. \left(- \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \quad (3.11)$$

donde Z es el número de colisiones y ΔG^\ddagger la energía libre de activación.

El último parámetro es una función del cambio de energía libre standard del proceso, de las cargas de las partículas, y de términos correspondientes a la solvatación de reactivos y productos. De aquí que una reacción catalítica pueda ser incrementada con activadores capaces de afectar estos tres factores en forma apropiada.

Esta posibilidad fue demostrada para la oxidación del ácido sulfanílico por peróxidisulfato catalizada por Ag(I) (94). Las investigaciones sobre el mecanismo de esta reacción han mostrado que el proceso de oxidación del catalizador ocurre en dos etapas, de acuerdo con (3.9) y (3.10) los dos estados de oxidación del catalizador son Ag(I) y Ag(II) respectivamente. El paso limitante de la reacción global es el (3.10), es decir la oxidación de Ag(I) a Ag(II).

La aplicación de la teoría de Marcus a este caso ha mostrado que si se agrega un ligando neutro capaz de formar complejos con Ag(I) y Ag(II), ocurre una aceleración del proceso $\text{Ag(I)} \rightarrow \text{Ag(II)} + e^-$. La mayor contribución para tal efecto consiste en el descenso del potencial de oxidación de la cupla Ag(II)/Ag(I) (muy alto en condiciones normales), y del cambio de energía libre en el proceso.

Un complejante con nitrógeno causaría un efecto de este tipo, pues forma un complejo más estable con Ag(II) que con Ag(I) como consecuencia de la mayor carga del Ag^{2+} y de la considerable energía de estabilización del campo cristalino (60). Los ligandos polidentados exhibirían un mayor efecto, tomando en cuenta las diferencias de estructura de los complejos de Ag^{2+} y Ag^+ (95, 96).

En complejos con ligandos conteniendo N la Ag(I) tiene un número de coordinación de 2 y una estructura lineal de los complejos debido a la pequeña diferencia en energía entre los orbitales 4d y 5s, mientras que para el complejo análogo con Ag(II), el índice de coordinación es 4 y su estructura es cuadrada-planar. Este efecto puede ser mayor si el ligando polidentado es un fuerte aceptor de electrones y puede participar en la formación de los enlaces $(M \rightarrow L)\pi$.

El descenso del potencial de oxidación puede jugar un importante papel en reacciones donde el cambio de energía libre en la reoxidación del catalizador es suficientemente alto como para que represente la mayor barrera en la reacción.

Otro mecanismo de activación que puede afectar esta etapa de la reacción catalítica incluye procesos donde el activador actuará como una matriz para lograr una apropiada orientación de los reactivos (la forma reducida del catalizador M^{n+} y el oxidante Ox).

Activadores que pueden actuar de esta manera serían de importancia en casos donde puedan postularse varias estructuras del complejo activado $[M^{n+}-Ox]^*$, de tal forma que la preferida termodinámicamente, no sea la más apropiada para que ocurra el proceso de oxidación (84).

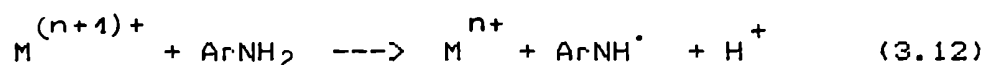
Los activadores multidentados capaces de complejarse con M^{n+} y al mismo tiempo formar enlaces hidrógeno con Ox, podrían facilitar la formación del estado de transición necesario para la oxidación de M^{n+} y así incrementar la velocidad de la reacción global. Una condición necesaria para tal efecto es que la estructura del activador se corresponda con las distancias interatómicas en el complejo activado.

Ejemplos de tales activadores son los ácidos hidroxicarboxílicos tales como cítrico, tartárico, para reacciones de oxidación catalizadas por vanadio (V) (97).

Este tipo de activación está íntimamente relacionado con la posibilidad de formar enlaces puente hidrógeno entre el activador y el oxidante. Por tal razón el activador es muy sensible a cambios en su estructura que pueden evitar la formación de dichos enlaces.

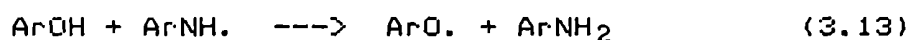
c) El activador actúa en un camino indirecto. Este grupo incluye activadores que participan en procesos paralelos, los cuales afectan la velocidad de la reacción catalítica. Un ejemplo típico de este tipo de activación es el efecto mostrado por fenoles en la oxidación catalítica de algunas Arilaminas (98).

La oxidación catalítica de las arilaminas procede generalmente por un mecanismo de un electrón con la formación de radicales libres amino



Estos radicales reaccionan posteriormente para formar los productos finales de reacción tales como quinoniminas.

En presencia de fenoles tiene lugar una interacción con la formación primaria de imino radicales (99)



seguida por la recombinación de ArO. y ArNH. con la formación de quinoniminas

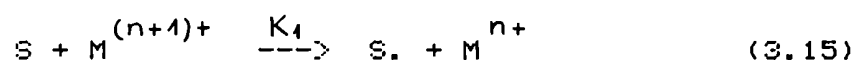


Las reacciones (3.13) y (3.14) proceden muy rápidamente y como consecuencia se incrementa la velocidad de formación de quinoniminas.

En algunos casos el producto conjugado de la oxidación es idéntico con aquél que se obtiene con la reacción no activada, entonces es usado el término "activación" por observarse un incremento en la velocidad.

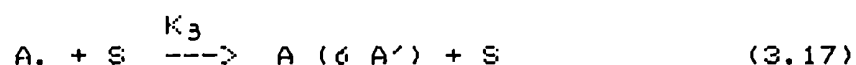
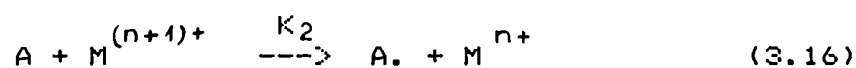
Un mecanismo análogo de activación fue encontrado para la acción de ácidos hidroxí y policarboxílicos en la oxidación de arilaminas catalizada por V(V) y Cr(VI) (82).

Estas reacciones proceden a través de mecanismos de un electrón. El paso limitante del proceso es la oxidación del sustrato por el catalizador con la formación de radicales arilimino



El radical S. luego reacciona a través de la recombinación o ulterior oxidación hasta el producto final de la reacción.

Los ácidos hidroxí y policarboxílicos son también oxidados fácilmente por los catalizadores o radicales, quienes luego reaccionan con el sustrato



Podría obtenerse un efecto de activación si $K_2 + K_3 > K_1$. Generalmente la oxidación de ácidos carboxílicos polidentados, tales como cítrico, tartárico, oxálico procede más rápido que la de los sustratos debido a la mayor tendencia de los catalizadores cromo y vanadio para la complejación con el O que con el N. Radicales del tipo A. fueron obtenidos por descomposición fotoquímica del trisoxalato de Fe(III) $[\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}]$ y se estudió su interacción con sustratos del tipo arilamina.

En algunos casos los ácidos carboxílicos usados como

activadores pueden afectar simultáneamente varias etapas de la reacción catalítica a través de un mecanismo diferente.

Así, la oxidación de la p-fenetidina por halatos, catalizada por V(V), es activada por ácido cítrico. El activador actúa en dos etapas de la reacción: acelera la interacción catalizador-sustrato a través de un mecanismo por radicales (de acuerdo con 3.16 y 3.17), y al mismo tiempo incrementa la velocidad de regeneración del catalizador, sirviendo como matriz para la interacción $V(IV)-XO_3^-$ (82).

El ácido oxálico también es usado como activador para la misma reacción, pero mientras se observa un fuerte efecto en la interacción catalizador-sustrato, al mismo tiempo, actúa como inhibidor para la regeneración del catalizador (97). Por tal razón el efecto total del ácido oxálico en la reacción global es más pequeño que para el ácido cítrico.

Se demostró que la energía de la transferencia de carga del complejo $M^{(n+1)+}-A$ podría ser usada para predecir cualitativamente la posibilidad de activación y la magnitud del efecto activante en casos donde el activador es oxidado durante la reacción, de acuerdo con (3.16).

La más alta sensibilidad no es la única ventaja del uso de activadores en análisis catalítico. Otra posibilidad que parece mucho más atractiva sería seleccionar una especie apropiada que aumente la actividad catalítica de un dado ion y que al mismo tiempo inhiba o suprima el efecto de otros iones interferentes que catalizarían la misma reacción.

En tal caso se lograría una exaltación de la sensibilidad y de la selectividad simultáneamente.

Un ejemplo donde esto ocurre lo constituye el método catalítico para la determinación de vanadio en presencia de Cu(II) y Fe(III), quienes también catalizan la reacción indicadora (100). El agregado de ácido cítrico incrementa la sensibilidad para vanadio (V) aproximadamente 15 veces, la actividad de ambos iones interferentes es completamente suprimida.

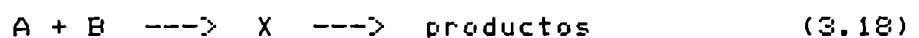
La determinación catalítica de plata ofrece otro ejemplo. Así, pueden determinarse $25 \mu g$ de este elemento catalíticamente a través de la oxidación del ácido sulfanílico. El Cu(II) y el Fe(III)

interfieren en cantidades mayores que 0,6 y 10 μg respectivamente (94). El uso de 2,2'-dipiridilo permite la determinación de $5 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}$ de Ag (5.000 veces más sensible); al mismo tiempo eleva los niveles de interferencia de Cu(II) y Fe(III) a 10 y 100 μg respectivamente (42).

Cabe señalar que se conocen unos pocos ejemplos de exaltación simultánea de la sensibilidad y selectividad, pero sin embargo recursos de esta naturaleza ofrecen muchas posibilidades para la aplicación de activadores en análisis catalítico.

3.3 - Fuerza iónica

Una teoría general de la influencia de la fuerza iónica sobre la velocidad de las reacciones entre iones se debe a Bronsted (101), Bjerrum (102), Christiansen (103) y Scatchard (104). El último, en particular, propuso un modelo definido para el complejo activado en una solución iónica y dedujo una expresión de la influencia de la fuerza iónica sobre la velocidad. Si se considera una reacción de tipo general:



En el tratamiento propuesto por Brönsted y Bjerrum el producto intermedio X es algún complejo formado por la adición de las moléculas de reactivo A y B; y no necesariamente un complejo activado. La base del tratamiento es que la velocidad de reacción será proporcional a la concentración del complejo X y no a su actividad. Por lo tanto la velocidad vendría dada por:

$$v = K' [X] \quad (3.19)$$

El equilibrio entre los complejos activados y los reactivos A y B puede expresarse:

$$k = \frac{a_{X^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \cdot \frac{f_{X^\ddagger}}{f_A \cdot f_B} \quad (3.20)$$

Donde las "a" son actividades, y los f, los coeficientes de actividad. Llevando la ecuación (3.20) a la (3.19) se obtiene

$$v = K_0 [A] [B] \frac{f_A f_B}{f_{X^\ddagger}} \quad (3.21)$$

Tomando logaritmos

$$\log K = \log K_0 + \log \frac{f_A f_B}{f_{X^\ddagger}} \quad (3.22)$$

según la teoría de Debye-Hückel el coeficiente de actividad de un ion está relacionado con su carga Z y la fuerza iónica μ por la ecuación:

$$\log f = - Q Z^2 \mu^{1/2} \quad (3.23)$$

El coeficiente Q de esta expresión viene dado por:

$$Q = \frac{N e^2 (2\pi)^{3/2}}{2,303(EKT)^{3/2} (1000)^{1/2}} \quad (3.24)$$

y la fuerza iónica según G. N. Lewis, por la ecuación:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 C_i \quad (3.25)$$

Donde Z_i es la carga del ion, y C_i su concentración, extendiéndose la suma a todos los iones de la solución.

La introducción de la ecuación (3.23) en la (3.22) conduce a:

$$\log K = \log K_0 + 2 Q Z_A Z_B \mu^{1/2} \quad (3.26)$$

El valor de Q es aproximadamente 0,51 para soluciones acuosas a 25°C.

Esta ecuación se ha comprobado muchas veces, en particular por Brönsted y Le Mer, y más recientemente por Davis (105). El procedimiento ha sido en general estudiar las velocidades de las reacciones iónicas en medios de fuerza iónica variable, según la ecuación (3.26), se obtendrá una recta de pendiente $1,02 Z_A Z_B$.

La ecuación (3.26) se cumple con razonable exactitud para soluciones diluidas, en las cuales es válida la ley límite de Debye-Hückel (concentraciones menores que 10^{-3} M). Para

concentraciones entre 10^{-3} y 10^{-2} M, $\log f$ no depende linealmente de la fuerza iónica, con lo cual la constante de velocidad se relaciona con μ a través de la siguiente expresión:

$$\log K = \log K_0 + \frac{2 Q Z_A Z_B \mu^{1/2}}{1 + \beta a \mu^{1/2}} \quad (3.27)$$

donde a es la distancia de aproximación entre los iones y β es una constante que depende del solvente y la temperatura.

De acuerdo con las ecuaciones (3.26) y (3.27), en el caso de que uno de los reactivos sea una molécula neutra, $Z_A Z_B$ es cero; y la constante de velocidad deberá ser independiente de la fuerza iónica. Esto es cierto, por ejemplo, en la hidrólisis del acetato de etilo catalizada por bases.

No obstante, como a estas expresiones se llega realizando aproximaciones que sólo se cumplen en soluciones diluidas, se hace necesario una extensión del tratamiento.

El coeficiente de actividad de un ion se obtiene con buena aproximación si, además del término de Debye-Hückel, se agrega el término $b\mu$, introducido por Hückel (106); por lo tanto, la ecuación que relaciona el factor de actividad del ion A con la fuerza iónica toma la forma:

$$\log f_A = \frac{-Q Z_A^2 \mu^{1/2}}{1 + \beta a \mu^{1/2}} + b_A \mu \quad (3.28)$$

Si B no tiene carga neta su coeficiente de actividad puede expresarse por una ecuación aproximada propuesta por Debye y Mc Aulay (107)

$$\log f_B = b_B \mu \quad (3.29)$$

El complejo activado debe tener la misma carga neta que A, y, por tanto su coeficiente de actividad vendrá dado por una ecuación de la misma forma que (3.28). La introducción de esta ecuación en la (3.22) permite obtener:

$$\log K = \log K_0 + (b_A + b_B - b_{\ddagger}) \mu \quad (3.30)$$

en la que desaparece el término de Debye-Hückel corregido, ya que éste se hallaba en la expresión de A y en la del complejo activado. La ecuación (3.30) puede escribirse:

$$K = K_0 e^{b\mu} \quad (3.31)$$

donde $b = b_A + b_B - b_{\ddagger}$, y si $b\mu$ es pequeño comparado con la unidad ($\ll 0,01$), puede desarrollarse la exponencial y admitirse sólo el primer término, así resulta

$$K = K_0(1 + b\mu) \quad (3.32)$$

En estas condiciones la constante de velocidad debe variar linealmente con μ .

En relación con las ecuaciones anteriores, cabe mencionar que no existe aún un tratamiento totalmente satisfactorio que permita calcular las magnitudes de los coeficientes b_i en función de las estructuras de las moléculas que intervienen. El término $b_A\mu$ presente en la expresión del coeficiente de actividad de un ion fue introducido por Hückel sobre la base de un argumento que tiene en consideración los efectos de la saturación dieléctrica, y Stokes y Robinson (108) han dado un tratamiento cuantitativo.

El coeficiente b que aparece en la expresión para una molécula neutra; en la ecuación (3.29), ha sido discutido por varios autores (109), pero aún no se puede calcular con exactitud su magnitud.

Las consideraciones anteriores que describen la variación de la constante de velocidad con la fuerza iónica, son válidas para cualquier tipo de reacción, inclusive aquellas que están sujetas a efectos catalíticos. En estos casos la constante de velocidad correspondiente a la reacción catalizada sufrirá modificaciones conforme aumente o disminuya la fuerza iónica del medio.

3.4 - Temperatura

Las velocidades de reacción o las constantes correspondientes, pueden variar de distintas maneras con la temperatura, tal como se indica en la figura 3.2

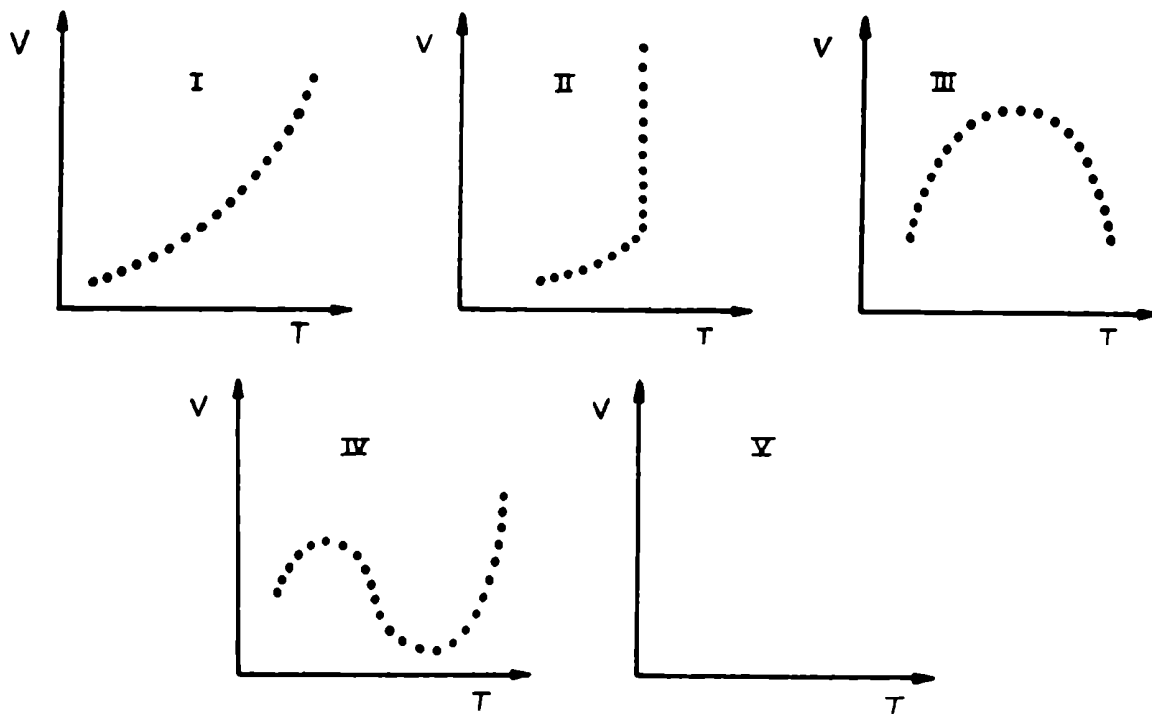


Fig 3.2. Varias formas de dependencia de la velocidad con la temperatura.

I constituye el caso más típico que se tendrá en cuenta con mayor detalle. II representa una explosión donde el ascenso brusco de la velocidad tiene lugar a la temperatura de ignición. El caso III es observado, por ejemplo en hidrogenaciones catalíticas y reacciones enzimáticas, IV en la oxidación del carbono y V en la reacción entre el óxido nítrico y el oxígeno (1c).

El caso I corresponde a una típica función de Arrhenius de la velocidad con la temperatura, mientras los cuatro restantes representados en la figura 3.2 son generalmente llamados anti-Arrhenius.

Las representaciones gráficas del tipo I revelan que las velocidades de reacción se incrementan en un factor de 2 ó 3 por cada 10 grados de aumento de la temperatura.

Generalmente se encuentra que $\log K$ disminuye linealmente con $1/T$, siendo este resultado coincidente con lo que predice la ecuación de Arrhenius.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (3.33)$$

Si E_a , la energía de activación de Arrhenius, es una constante con respecto a la temperatura, por integración se obtiene:

$$\ln K = -E_a/RT + \text{const.} \quad \text{ó} \quad K = Z e^{-E_a/RT} \quad (3.34)$$

De acuerdo con la ecuación (3.34), una representación gráfica de K vs. T tendría la apariencia de la fig. 3.3, de forma tal que la velocidad aumenta con la temperatura tendiendo asintóticamente al valor constante Z .

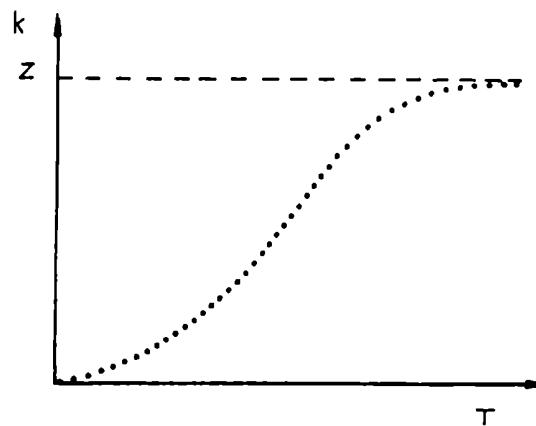


Fig. 3.3 - Variación de K con la temperatura para reacciones en el caso I

Para muchas reacciones se observa una elevación de la curva a temperaturas accesibles pero relativamente bajas; mientras que en otras que involucran átomos o radicales libres con energía de activación muy pequeña o cero, la constante de velocidad se verá muy poco afectada por la temperatura. Sin embargo, bajo tales condiciones el factor Z también es función de la temperatura y la constante de velocidad se expresa más correctamente a través de la siguiente ecuación:

$$K = A T^n e^{-E/RT} \quad (3.35)$$

6

$$\ln K = -E/RT + n \ln T + \ln A \quad (3.36)$$

(A constante)

Esta función fue utilizada por Kassel (110) para tratar resultados empíricos. También tiene justificación teórica, tomando "n" un valor particular dependiendo del tipo de reacción considerada y de la teoría empleada (de las colisiones o de las velocidades absolutas (1e)).

Las energías de activación obtenidas por regresión a partir de datos experimentales de velocidad y temperatura, serán distintas si se utiliza la ecuación (3.34) o la (3.35). Debido a ello es importante conocer la relación entre E y E_a . Diferenciando (3.36) con respecto a T, suponiendo E constante e igualando el miembro de la izquierda con el de (3.33):

$$\begin{aligned} E/RT^2 + n/T &= E_a/RT^2 \quad y \\ E &= E_a - n RT \end{aligned} \quad (3.37)$$

La diferencia entre las dos energías de activación será en la mayor parte de los casos de unos cientos o miles de calorías por mol.

Si la ecuación (3.36) es correcta con $n \neq 0$, una representación gráfica de los $\log K$ vs. $1/T$ no dará estrictamente una recta, sino que presentará una ligera curvatura. Hay casos, sin embargo, donde la no linealidad es mucho más pronunciada. La curva puede ser resuelta, algunas veces en dos partes cada una de las cuales es aproximadamente lineal. Este caso puede observarse si hay competencia entre dos reacciones con diferentes energías de activación. También se verifica cuando la misma reacción puede ocurrir en fase homogénea o heterogénea indistintamente. La reacción homogénea generalmente tiene la más alta energía de activación y se favorece a altas temperaturas, mientras que la heterogénea predomina a bajas temperaturas. Tal es el caso ilustrado en la figura 3.4.

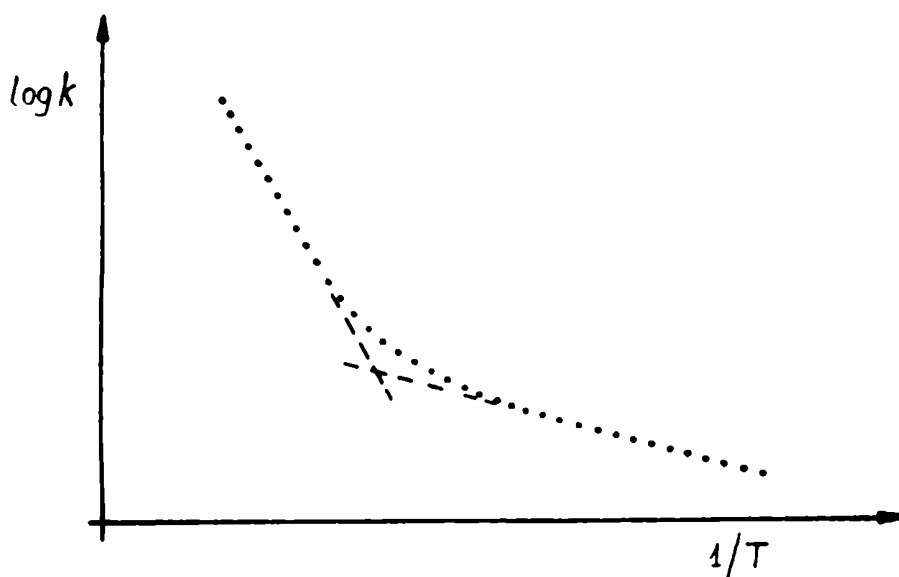


Fig. 3.4. Transición entre reacciones homogéneas y heterógeneas.

3.5 - Efecto del fondo ("background")

La velocidad de una reacción química, depende de a) la presencia de "impurezas" en el sistema, b) el área superficial del recipiente y la presencia de sustancias adsorbidas y c) diferencias en la composición de la solución (variaciones de pH, fuerza iónica y trazas de sustancias introducidas con los reactivos y el agua) (76c). Todos estos factores contribuyen al fondo de la velocidad observada; y, como consecuencia de ello la velocidad de reacción global puede expresarse como la suma de las velocidades de la reacción catalizada (V_c) y el fondo o velocidad de la reacción no catalizada (V_n).

$$V = V_n + V_c \quad (3.38)$$

Por lo tanto para que la velocidad observada (V) pueda tener utilidad analítica como señal medida, V_n debe ser lo más pequeña posible. Debido a ello son empleadas con propósitos analíticos solamente aquellas reacciones que tengan una gran diferencia entre la velocidad de la reacción catalizada y la de la reacción ordinaria (no catalizada) (76c).

Además se deberá trabajar en condiciones tales que permitan un estricto control de las variables que afectan la cinética del proceso, y que fueron discutidas en este capítulo.

CAPITULO 4

METODOS PARA LA VALORACION CINETICA DE ESPECIES

4.1 - Generalidades

Con el objeto de determinar la cantidad de un reactivo o un catalizador en solución por métodos cinéticos, es necesario medir la velocidad de la reacción o alguna magnitud estrechamente vinculada con ella. Para simplificar los cálculos a partir de datos experimentales, por lo general se establece una condición de pseudo primer orden con respecto a la especie a valorar. Esto puede lograrse, trabajando con todos los reactivos en un gran exceso, a excepción de aquél a valorar.

Una reacción química podría usarse con fines analíticos, si se dispone de un método muy sensible que permita medir o detectar pequeños cambios en la concentración de un reactivo o un producto.

Mediante el empleo de concentraciones de reactivos no limitantes de la velocidad, excepto en el caso de las especies a valorar, podrá medirse la velocidad inicial de la reacción, y ésta utilizarse como señal analítica, por cuanto será proporcional a la concentración del analito. Si se tiene una reacción:



con B en exceso ($[B] \gg [A]$)

$$v = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k'[A] \quad (4.2)$$

Existen varios métodos basados en la medición de la velocidad inicial, que permiten hallar la concentración del reactivo A, siendo tal vez el más difundido, el de la pendiente inicial (método de las "tangentes") que será discutido en detalle más adelante.

4.2 - Descripción de los métodos.

Los métodos catalíticos propiamente dichos de análisis químico, están basados en el hecho bien conocido de que pequeñas cantidades de catalizadores son suficientes para acelerar ciertas reacciones químicas. Así, algunas reacciones toman lugar o son aceleradas solamente en presencia del catalizador, con lo cual puede ser utilizado un estudio cinético como ensayo cualitativo para la especie en cuestión.

Además de los ensayos cualitativos, pueden realizarse, sobre bases similares, determinaciones cuantitativas de catalizadores. Todos estos métodos involucran fenómenos de catálisis homogénea en solución, donde el catalizador participa en una reacción catalizada. Si la cantidad de catalizador es muy grande, la contribución de la reacción catalizada a la velocidad del proceso global será alta, con lo cual la reacción, originalmente lenta, puede transformarse en instantánea. Sin embargo, si se disminuye dicha cantidad, es posible alcanzar una región donde la masa o la concentración de la especie que ejerce efecto catalítico, tiene una influencia medible en la velocidad de la reacción global. Entonces, efectuando mediciones cinéticas con distintas concentraciones de catalizador, pueden obtenerse curvas de calibración con propósitos analíticos.

Por lo tanto, los procedimientos catalíticos orientados al análisis cuantitativo, se basan en la medida de la velocidad de reacción, o de alguna cantidad relacionada con ella. Desde el punto de vista práctico esto significa que la concentración y el tiempo pueden medirse simultáneamente (111). Los diversos métodos publicados que aplican distintas técnicas para este propósito pueden clasificarse en tres grandes grupos:

4.2.1 - Método de la pendiente inicial o método de las tangentes.

Se representa gráficamente la concentración de algún reactivo, producto o especie indicadora; o alguna propiedad físico química con ella relacionada, en función del tiempo (t) y para distintas concentraciones de catalizador (c) (fig 4.1).

Se mide entonces la pendiente de dichas curvas para $t \rightarrow 0$ ($\text{tg} \alpha$), ya sea por extrapolación gráfica o aplicando alguno de los otros métodos discutidos en el capítulo 1.3. Con estos datos se construye una curva de calibración, representando $\text{tg} \alpha$ vs. C (fig. 4.2)

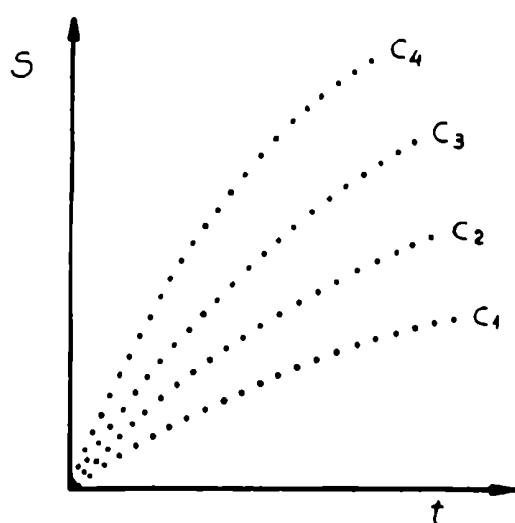


fig. 4.1. Curvas señal vs tiempo para distintas concentraciones de catalizador

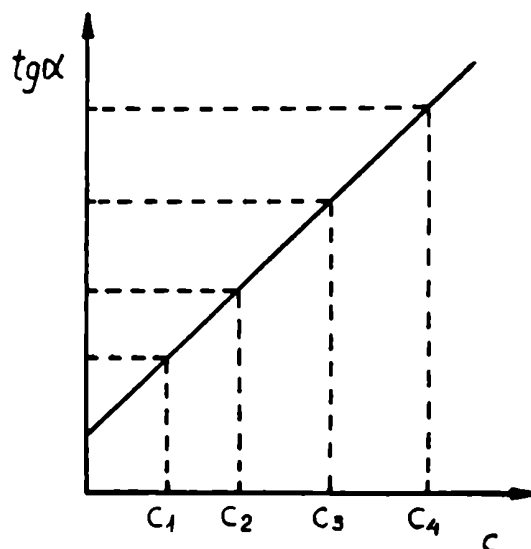


fig. 4.2. Curva de calibración por el método de la pendiente inicial

4.2.2 - Método de la concentración fija o de la variable tiempo.

Puede elegirse la concentración como variable independiente, midiéndose el tiempo transcurrido desde el instante en que se mezclan los reactivos hasta que la concentración de un dado reactivo o producto decrezca o se incremente hasta alcanzar un valor preestablecido. Este tipo de técnicas suelen denominarse por lo general procedimientos cronométricos. Siempre es necesario efectuar dos medidas: una con el blanco y otra con la solución desconocida; y a partir de estos dos valores de tiempo puede calcularse la concentración del analito interpolando en la curva de calibración.

En la figura 4.3 se muestran las curvas señal vs. tiempo para distintas concentraciones de catalizador y la manera en que se determinan los valores de tiempo necesarios (t_p) para alcanzar un valor de señal preestablecido (S_p).

Si la concentración del producto aumenta linealmente con el

tiempo, una representación gráfica de $1/t_p$ vs. concentración de catalizador dará una recta (fig. 4.4)

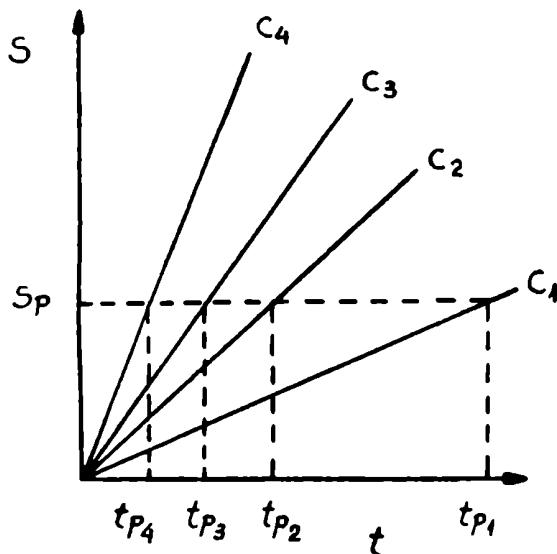


fig. 4.3. Señal vs tiempo para distintas concentraciones de catalizador

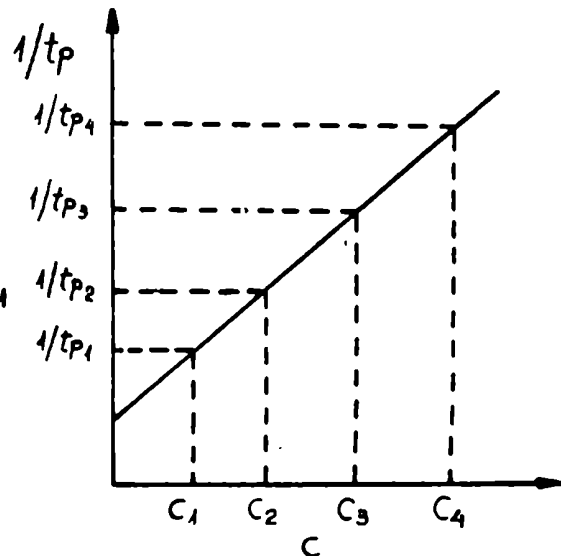


fig. 4.4. Curva de calibración, por el método de la concentración fija

4.2.3 - Método del tiempo fijo

En este grupo de técnicas, se elige el tiempo como variable independiente. Se mezclan los reactivos y se lee el valor de la concentración de alguno de ellos, de un producto o de una especie indicadora, o alguna propiedad relacionada directamente con la concentración (absorbancia, fluorescencia, corriente, etc) al transcurrir un intervalo de tiempo prefijado desde el inicio de la reacción (instante en que se agrega el último reactivo).

Si las curvas concentración, o señal en general, vs tiempo son lineales hasta que se alcanza el valor de tiempo preestablecido para distintas concentraciones de catalizador; la curva de calibración S_p (señal al tiempo t_p) vs concentración del analito también será lineal, tal como se muestra en la fig 4.5 y 4.6

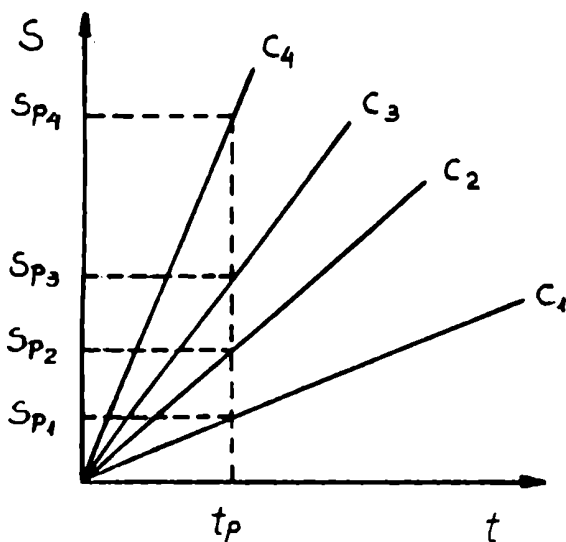


fig. 4.5. Señal vs tiempo para distintas concentraciones de catalizador

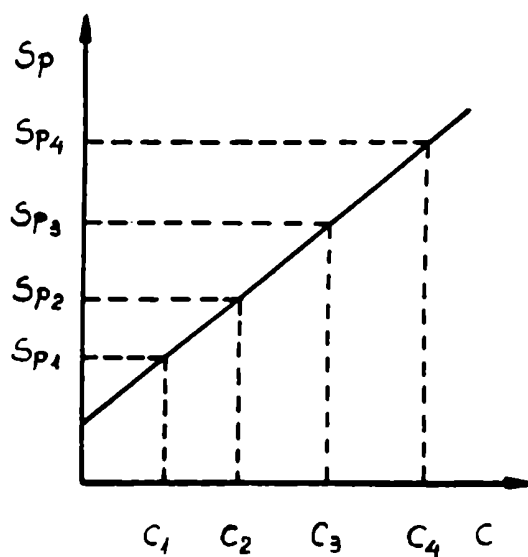


fig. 4.6. Curva de calibración por el método del tiempo fijo

4.3 - Las reacciones de Landolt en el análisis químico cuantitativo

Landolt (111) estudió la reacción entre el sulfito y el yodato en medio ácido. Si las concentraciones iniciales son tales que el I se encuentra en un gran exceso luego de mezclar los reactivos (yodato y sulfito), no tiene lugar un cambio visible en forma inmediata, pero transcurrido un cierto tiempo (período de incubación), comienza a observarse la aparición del color del yodo. Este último proceso es inmediato y fácilmente visible. El fenómeno descrito anteriormente es llamado con frecuencia "efecto Landolt", en particular en la literatura alemana (112).

La magnitud del período de incubación, denominado tiempo de reacción puede ser medido con un cronómetro.

Si el volumen de los reactivos, se mide cuidadosamente con pipetas o buretas y la temperatura es constante, los valores de tiempo son altamente reproducibles.

Existen otras reacciones que pueden ser transformadas en procesos mostrando efecto Landolt. Estas son llamadas generalmente reacciones de Landolt, y cabe mencionar aquellos procesos redox que involucran halógenos en varios estados de oxidación, reacciones ácido-base y de complejación.

La aplicación analítica del efecto Landolt se basa en el siguiente principio, los tiempos de reacción son medidos en presencia y en ausencia de catalizador pudiendo obtenerse la concentración del mismo a partir de curvas de calibración. Varios métodos de este tipo han sido propuestos por distintos investigadores (113, 114, 115).

4.3.1 - Consideraciones teóricas.

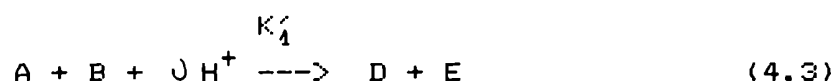
En la mayor parte de los casos estos métodos han sido aplicados directamente en análisis cuantitativos pero sin tener en cuenta los fundamentos teóricos de los mismos.

El mayor problema consiste en explicar la forma particular de los gráficos de calibración, es decir la correlación lineal entre la recíproca del tiempo de reacción y la concentración de catalizador.

Las bases teóricas de un método catalítico deben explicarse en tres partes. Primeramente debe examinarse la cinética de la reacción no catalizada, luego la reacción catalizada; pero, como ambos procesos ocurren simultáneamente, si el catalizador está presente deberá analizarse la reacción global. Finalmente, con las expresiones cinéticas surgidas de estos estudios podrá explicarse la curva de calibración.

4.3.2 - La reacción no catalizada.

Esta reacción procede entre dos reactivos A y B. Si bien la estequiometría puede ser bastante complicada, es de suponer que la reacción procede en varios pasos, uno de los cuales era el limitante de la velocidad. Esto también implica una molécula de cada reactivo, si bien el ion H^+ también puede estar involucrado. La etapa determinante puede ser escrita:



donde D y E son los productos y K_1' es la constante de velocidad. La velocidad de reacción puede expresarse a través de la ecuación diferencial:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1' [A] [B] [H^+]^j \quad (4.4)$$

En la aplicación del efecto Landolt la concentración de H^+ es mantenida constante a través de un regulador de pH, es decir

$$K_1 = K_1' [H^+]^j$$

que introducida en la ecuación (4.4) permite obtener:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1 [A] [B] \quad (4.5)$$

expresión que corresponde a una reacción de segundo orden.

Para que pueda producirse el efecto Landolt, se agrega al sistema un tercer reactivo (X) denominado retardador, el cual convierte uno de los productos de la reacción, D, en uno de los reactivos originales (v.g. I_2 en I^-). De este modo se produce la reacción instantánea:



Esto significa que la concentración del reactivo B es constante (hasta que ocurre el efecto Landolt).

$$[B] \text{ constante} = b_0 \quad (4.7)$$

la ecuación (4.5) puede escribirse:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1 b_0 [A] = K_1'' [A] \quad (4.8)$$

que corresponde a una reacción de primer orden. Resolviendo la ecuación diferencial (4.8) resulta:

$$K_1'' = K_1 b_0 = \frac{1}{t} \ln \frac{a_0}{a_0 - x_0} \quad (4.9)$$

donde a_0 es la concentración inicial del reactivo A y x_0 es el número de moles por litro de A consumidos al tiempo t (tiempo de reacción). En el caso más simple, x_0 es igual a la concentración inicial del reactivo X o está directamente relacionada a través de la estequiometría de la reacción, por lo tanto a_0 , x_0 y b_0 están definidos por la composición de los reactivos, lo que es fácil de controlar experimentalmente.

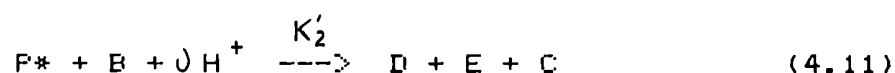
Todas estas hipótesis, sin embargo, han de ser probadas por la experiencia. Lógicamente la forma más simple de hacerlo es preparar soluciones de diferentes concentraciones (variando a_0 , x_0 y b_0), midiendo el tiempo de reacción en cada instante y calculando K_1 para cada experimento. Si el valor de K_1 es constante dentro de ciertos límites, la interpretación anterior tendrá validez.

4.3.3 - La reacción catalizada.

Cuando está presente el catalizador, C, toman lugar dos reacciones simultáneas. Una de ellas es la reacción no catalizada, discutida precedentemente, y la otra es la reacción catalizada donde el catalizador tiene una participación fundamental. La ecuación de la reacción global es idéntica a la del proceso no catalizado (ecuación 4.3), con la diferencia de que la reacción ocurre en mayor número de etapas. En el primer paso, el catalizador C reacciona con uno de los reactivos, vg. A, en una reacción instantánea



donde el producto P* que puede ser una molécula o varias especies (* denota la formación de un intermediario activado), reacciona con el otro reactivo, B:



De esta manera se forman los productos D y E regenerándose el catalizador. Los iones hidrógeno podrían estar implicados ya sea en la reacción (4.10) ó (4.11), o en ambas, pero lo importante es que la ecuación de la reacción global (suma de 4.10 y 4.11), debe ser la misma que la reacción original. El segundo paso (4.11) corresponde a una reacción lenta, aunque más rápida que el proceso no catalizado.

La velocidad puede medirse también a partir de la disminución de la concentración de la sustancia A, si bien ésta no se encuentra implicada directamente en el proceso. La ecuación de velocidad puede ser escrita de la siguiente manera:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K'_2 [P^*] [B] [H^+]^\nu \quad (4.12)$$

Aunque la reacción presenta un orden elevado, éste se reduce en forma significativa como consecuencia de las condiciones experimentales aplicadas. La concentración del producto P* es constante e igual a C₀, es decir la concentración analítica del catalizador, suponiendo que: a) la estequiometría de la reacción (4.10) es correcta, b) que el reactivo A está presente en un gran exceso sobre el catalizador C y c) considerando que tiene lugar el efecto Landolt.

Si la estequiometría de la reacción no es tan simple como la de la ecuación (4.10), puede plantearse que [P*] y C₀ están relacionados a través de un factor constante, es decir:

$$[P^*] = K C_0 \quad (4.13)$$

donde K es la constante de proporcionalidad cuyo valor dependerá de los coeficientes estequiométricos. Esto no altera el planteo general realizado anteriormente.

La concentración del reactivo B es también constante en un experimento, debido a las razones mencionadas en 4.3.2, y será representada por b_0 . Si se utiliza una solución reguladora, la concentración de iones hidrógeno será también constante.

Si K_2 es el producto de las siguientes constantes:

$$K_2 = K_2' K [H^+]^0 \quad (4.14)$$

la ecuación (4.12) puede escribirse como:

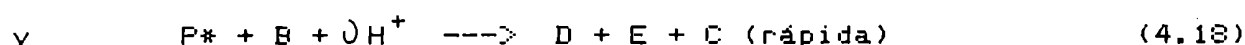
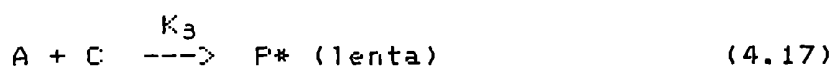
$$-\frac{d[A]}{dt} = K_2 b_0 C_0 \quad (4.15)$$

De esta manera se tiene una reacción de orden cero que procede con velocidad constante. Luego de la integración, es posible expresar la disminución de la concentración de A (X_2) en el tiempo t como:

$$-X_2 = K_2 b_0 C_0 t \quad (4.16)$$

Las otras combinaciones posibles involucran mecanismos similares que serán tratados a continuación omitiéndose el subíndice "0" por razones de simplicidad.

Caso (2): ocurren las reacciones



La ecuación de la velocidad es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_3 [A] [C] \quad (4.19)$$

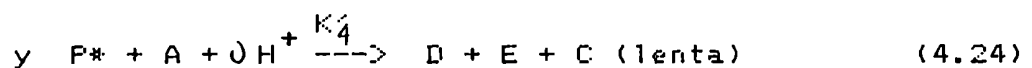
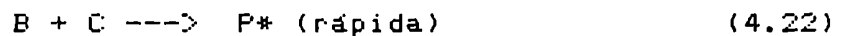
El reactivo A está presente en gran exceso sobre el catalizador, por lo tanto su concentración es constante, $[A] = a$ y la del catalizador es constante debido a que este último se regenera en un paso rápido, $[C] = c$. La ecuación:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_3 a \cdot c = \text{constante} \quad (4.20)$$

indica orden cero. La integración conduce a:

$$-X_3 = K_3 a c t \quad (4.21)$$

Caso (3): se producen las reacciones:



La ecuación de la velocidad será:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_4' [A] [P^*] [H^+]^0 \quad (4.25)$$

Aquí $[A] = a$ es constante, por cuanto su valor es mucho más alto que el de P^* (el cual es de la magnitud de $[C]$), $[P^*] = K_4' C$ por cuanto P^* se genera en un paso rápido y $[H^+]^0 = K_4''$ también es una constante debido a la regulación del pH mediante un "buffer". La ecuación cinética será entonces:

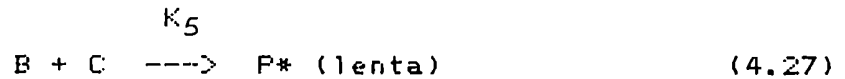
$$-\frac{d[A]}{dt} = K_4' a K_4'' c K_4''' = K_4 a c = \text{constante} \quad (4.25)$$

(donde $K_4 = K_4' K_4'' K_4'''$), la cual sugiere un orden cero.

Integrando se obtiene:

$$-X_4 = K_4 a c t \quad (4.26)$$

Caso (4): tienen lugar las reacciones



Entonces:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_5 [B] [C] \quad (4.29)$$

Aquí $[B] = b$ es constante debido a la presencia del agente retardador y $[C] = c$ es también constante como consecuencia de la regeneración de C en un paso rápido. De manera tal que la ecuación

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_2 b c = \text{constante} \quad (4.30)$$

corresponde a una reacción de orden cero. Por integración se llega a:

$$-X_5 = K_5 b c t \quad (4.31)$$

Las ecuaciones (4.21), (4.26) y (4.31) son equivalentes a la (4.16), y podrán ser utilizadas en deducciones análogas a la que será presentada más adelante:

El decremento de la concentración de A, es decir X_0 , puede expresarse por:

$$X_0 = X_1 + X_2 \quad (4.32)$$

donde X_1 representa la disminución de la concentración de A en la reacción no catalizada, y X_2 en la catalizada.

X_0 es igual a X , o puede expresarse por, la concentración del reactivo retardador X. Por otra parte:

$$K_1 b_0 = \frac{1}{t} \ln \frac{a_0}{a_0 - X_1} \quad (4.33)$$

$$- X_2 = K_2 b_0 C_0 t \quad (4.16)$$

ecuaciones integradas que corresponden a las reacciones no catalizada y catalizada respectivamente.

Reemplazando (4.33) y (4.16) en (4.32) resulta:

$$K_2 = \frac{(a_0 - x_0 - \exp(K_1 b_0 t))}{b_0 C_0} \quad (4.34)$$

4.3.4 - La curva de calibración.

Si se conocen las constantes de velocidad K_1 y K_2 puede explicarse la forma del gráfico de calibración, es decir la relación lineal, pero no directamente proporcional, entre $1/t$ y c .

Cuando se construye la curva de calibración, las concentraciones iniciales (analíticas) a_0 , b_0 y x_0 se mantienen constantes. Las ecuaciones (4.16), (4.32) y (4.33) serán consideradas con c y t como variables para este experimento. Eliminando X_1 y X_2 de estas ecuaciones resulta:

$$= a - \exp(-K_1 b t) - K_2 b c t \quad (4.35)$$

en la cual se han omitido los subíndices "0" por razones de practicidad.

Como t se encuentra en el exponente, la expresión (4.35) sugiere una relación más complicada entre t y c que la obtenida experimentalmente.

Desarrollando en una serie de Taylor, y agrupando todos los términos que contienen t con potencia mayor que 1 en un residuo, resulta una relación lineal entre $1/t$ y c . La expansión debe realizarse a un valor medio apropiado de t , generalmente comprendido entre 0 y 4 minutos, tomando $t = 2$

$$\begin{aligned} T[\exp(-K_1 b t)]_{t=2} &= \exp(-2 K_1 b) + 2 K_1 b \cdot \exp(-2 K_1 b) - \\ &- K_1 b t \exp(-2 K_1 b) + R \end{aligned} \quad (4.36)$$

Si se desprecia R se obtiene una ecuación lineal que relaciona $1/t$ y c . El error que se comete al omitir R en el intervalo $t = 0$ a $t = 4$ minutos será

$$\Delta (\text{porcentaje}) = \frac{2K_4^2 b^2}{\exp(-2K_4 b)} \cdot 100 \quad (4.37)$$

Este error (expresado como porcentaje) debe ser comparado con el error experimental. Si el causado por esta aproximación es por ejemplo de 0,01 mientras que el error experimental es del orden del 1 %, este tratamiento queda justificado. Esto se comprobó en la reacción del peróxido de hidrógeno con I^- catalizada por $Mo(VI)$ (116). Tomando $R = 0$, las ecuaciones (4.35) y (4.36) pueden combinarse, con lo cual resulta:

$$\begin{aligned} \frac{1}{t} &= \left[\frac{K_2 b}{a - a \exp(-2 K_4 b) - 2a K_4 b \exp(-2 K_4 b) - x} \right] + \\ &+ \left[\frac{a K_4 b \exp(-2K_4 b)}{a \exp(-2 K_4 b) + 2a K_4 b \exp(-2 K_4 b) + x - a} \right] = \\ &= c \cdot h + e \end{aligned} \quad (4.38)$$

En este caso, las cantidades encerradas entre corchetes son constantes, verificándose una correlación lineal entre $1/t$ y c .

CAPITULO 5

VALORACION DE ESPECIES POR METODOS CINETICOS

En el presente capítulo se resumen las investigaciones más importantes realizadas durante los últimos veinticinco años en cuanto a las determinaciones de especies inorgánicas y orgánicas a nivel de trazas, mediante el empleo de métodos cinéticos.

5.1 - Iones metálicos

1. Ag(I)

Ingle y Wilson (117) propusieron un método cinético para plata basado en el incremento de la velocidad de la reacción entre el ácido 8-hidroxiquinolin-5-sulfónico y persulfato en presencia de Ag(I). La extracción de la plata con ditizona permite eliminar interferencias. De Olivera y Meditsch (118) emplearon la reducción de Ce(IV) por cloruro para valorar plata.

2. Al(III)

Varios alquil y aril ésteres del H_3PO_4 fueron investigados como posibles activadores de la acción catalítica de los metales alcalinotérreos en la descarboxilación de ácido oxalacético. Mickhailova y Bontchev (87) concluyeron que el mayor efecto de activación se logra con tributil fosfato al 50 % en medio etanólico. Estos autores (86) también evaluaron a la 2-picolina y 2, 4, 6-colidina como activadores para la descarboxilación del ácido oxalacético. En base a estos resultados fue desarrollado un método para determinar cantidades tan pequeñas como $0,5\mu g$ de aluminio.

3. Bi (III)

Hargis (119) describió un método para la determinación de bismuto(III) basado en la velocidad inicial de formación de la especie reducida del heteropolimolibdato dimérico del ácido 18-molibdobismuto fosfórico, a partir de bismuto, molibdato y ácido ascórbico.

4. Ca (II)

Un método selectivo para la determinación de 10^{-3} hasta 10^{-5} M de calcio en presencia de magnesio fue presentado por Funahashi, Yamada y Tanaka (120). Dicho método se basa en el efecto catalítico del calcio sobre la reacción de intercambio de ligando de Cu(II)-EGTA (etilenglicol) bis (2-amino-etil-éter)-N, N, N', N'-tetraacetato) con 4- (2-pirilidazo) resorcinol.

5. Co (II)

Popa y Costache describieron varios métodos cinéticos para cobalto basados en un efecto catalítico sobre la oxidación de colorantes por peróxidos. Fueron utilizados el violeta de pirocatecol (121), el Bordeaux S (122) y la 9-fenil-3, 4, 7-trihidroxifluorona (123), para ensayos a niveles de ng/ml.

Un método cinético para cobalto en suero sanguíneo humano fue propuesto por Chistyakov (124) en base a un efecto catalítico sobre la oxidación de alizarina con peróxido.

Trofimov y col. (125) propusieron un método para valorar cobalto por medio de su acción catalítica sobre la oxidación de derivados de diantipirinilmetano por peróxido de hidrógeno. El más bajo límite de detección alcanzado fue de 0,16 pg/mL.

Bognar y Jellinek (126) pudieron determinar cantidades de Co(II) menores que $0,002 \mu\text{g}$ con una exactitud de $\pm 10 \%$, midiendo la velocidad de la reacción entre la difenilcarbazona y el peróxido de hidrógeno en presencia de hierro.

6. Cr (III)

Varios investigadores informaron métodos catalíticos para la determinación de cromo. Efstathiori y Hadjiioannou (127) desarrollaron un método basado en el efecto acelerador del Cr(III) sobre la reacción entre periodato y arsenito. La reacción fue seguida por un electrodo selectivo para perclorato con respuesta a periodato.

Rigin y Bakhmurov (128) propusieron un método cinético para cromo(III), el cual cataliza la reacción de quimiluminiscencia entre el luminol y peróxido de hidrógeno.

7. Cu (II)

Aleksiev y col. (129, 130) determinaron cobre en suero sanguíneo humano aplicando técnicas catalíticas.

Nanogramos de cobre en sales de cinc fueron determinados en base a la inhibición de la reacción I_2 -ázida por el complejo cobre-tioamolina (131).

Algunos iones metálicos catalizadores fueron determinados por Pantel (132) por medio del método del "pH-stat", el cual consiste en detener la reacción luego de un tiempo preestablecido a través de una variación significativa de pH. El aumento o disminución de pH requerido se logra agregando un reactivo apropiado, generalmente bases o ácidos fuertes.

Para el caso particular del cobre(II), el método permite determinaciones de 0,5-5 ng/mL usando como reacción indicadora la del persulfato con ácido ascórbico, con la adición de hidróxido de sodio. Esto ofrece claras ventajas sobre las determinaciones convencionales en sistemas cerrados. Cada determinación requiere diez minutos aproximadamente.

Una determinación catalítica de cobre en un sistema de inyección de flujo (configuración de lazo cerrado) fue implementada por Ramasamy y Mottola (133). El procedimiento fue aplicado a la valoración de cobre en suero sanguíneo humano. La reacción indicadora fue la del Fe(III) con tiosulfato. La especie buscada (el

cobre (II) catalizador) fue eliminado del reactivo recirculador por electrólisis a potencial controlado luego de producirse la detección. La remoción electroquímica del catalizador fue practicada paralelamente a la reoxidación del hierro(II) a hierro(III), permitiendo mantener un nivel constante de la especie seguida absorciométricamente (el complejo rojo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{SCN}^{2+}$). El método informado permite alcanzar un límite de detección de 0,25 mg/L de cobre(II) con 325 determinaciones por hora con una desviación típica relativa del 2 %.

8. Fe (II), Fe (III)

Shurig y Müller (134) valoraron hierro en agua potable con una velocidad de 30 muestras por hora por un procedimiento catalítico automatizado, basado en la catálisis por hierro de la oxidación de p-fenetidina en presencia de 1,10-fenantrolina como activador. El procedimiento fue implementado mediante un sistema de flujo continuo segmentado y fue correlacionado con la determinación colorimétrica manual que utiliza 1,10-fenantrolina; el coeficiente de correlación fue de 0,999 en el ámbito de 0 a 20 mg Fe/L de agua.

9. Ge (IV)

Un método cinético para germanio(IV) fue descrito por Alekseeva y Nemzer (135, 136), basado en la exaltación de la velocidad de oxidación del yoduro por molibdeno.

10. Hf (IV)

El peróxido de hidrógeno se reduce catalíticamente en un electrodo gotero de mercurio en presencia de Hf^{4+} , con la formación de ondas polarográficas, en las cuales la corriente de difusión es proporcional a la concentración de Hf^{4+} (137).

11. Hg (II)

Schurig y Mueller (138) propusieron un método cinético para valorar mercurio en suero, orina, preparaciones farmacéuticas, aire y agua. El fundamento del método está dado por la acción catalítica del Hg(II) en la reacción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ con el agua.

Las determinaciones catalíticas de iones metálicos en los cuales no hay transferencia de electrones son poco frecuentes. Tabata y Tanaka (139) propusieron un método sensible y selectivo para la determinación de mercurio (II), basado en su efecto catalítico sobre la formación del complejo entre el manganeso (II) con tetrafenilporfina sulfonato (TPPS). La incorporación del ion metálico en el núcleo de porfirina es asistida por una variedad de especies iónicas de metales (v.g., Cd(II), Zn(II), Pb(II)), pero el mercurio muestra el mayor efecto. El método propuesto si bien consume tiempo (una hora para la destilación del mercurio a temperatura ambiente y 10-30 minutos para la medida del cambio de absorbancia a 413 nm) es altamente selectivo y permite la determinación de mercurio en cantidades del orden de manogramos,

12. Ir

La determinación cinética de iridio basada en su acción catalítica sobre la reducción del Ce(IV) con Hg_2^{2+} fue propuesta por Tikhonova y Yatsimirskii (140).

Tikhonova, Yatsimirskii y Svarkovskaya (141) informaron que el iridio, en concentraciones aún del orden de 10 ng/mL puede catalizar la oxidación de difenilamina con sulfato de cerio (IV). Yatsimirskii y col. (142) idearon un procedimiento para determinar iridio mediante su efecto catalítico sobre la reacción de manganeso(III) con mercurio(I).

La oxidación de luminol, catalizada por iridio(IV) fue la base de un método cinético presentado por Lukovskaya y Kushchevskaya (143).

13. Mn (II)

Babkin (144) sigue la velocidad de la reacción entre el permanganato y el oxalato catalizada por manganeso, determinando su concentración en el ámbito de 0,01 a 0,6 mg/L.

Mikolelis y Hadjiannou (145) usaron el efecto catalítico del manganeso sobre la reacción entre periodato y fosfinato para determinar manganeso en aguas naturales. Este método fue también empleado para la valoración de ácido nitrilo triacético y ácido 1,2-diamino ciclohexano-N, N, N', N'-tetraacético en base a la inhibición y a la activación respectivamente de la reacción catalítica por parte de estas especies.

Pantaler y col. (146, 147) investigaron la acción catalítica del complejo Mn(II)-1,10-fenantrolina en la descomposición del peróxido de hidrógeno.

El Mn(II) también actúa como catalizador en la reacción de oxidación del azul de timol con periodato de potasio (148)

14. Mo (VI)

El Mo(VI) puede ser determinado a nivel de trazas a través de la catálisis de las reacciones de oxidación de yoduro de potasio por peróxido de hidrógeno. Shofran y col. (149) siguieron la velocidad de la reacción amperométricamente. Fuge (150) utilizando un autoanalizador Technicon siguió la velocidad colorimétricamente. Pudieron determinarse cantidades tan pequeñas como 0,2 μ g de Mo en agua de mar, leche y muestras de plantas, luego de evaporar a sequedad y calcinar; y en muestras de rocas practicando primeramente una fusión alcalina.

Para incrementar la selectividad de la determinación catalítica de molibdeno en agua de mar, Otto y Müller (151), extrajeron en primer término al molibdeno, complejándolo con 8-hidroxiquinolina. El catalizador fue determinado posteriormente en el extracto orgánico en base a su efecto sobre la velocidad de oxidación de la 1-naftilamina por bromato.

El molibdeno en materiales de plantas fue valorado por un

método catalítico automatizado por Quin y Woods (152).

La determinación está basada en el efecto catalítico del molibdeno en la liberación de yodo a partir de yoduro por peróxido de hidrógeno. El sistema de flujo continuo permite procesar 35 muestras por hora con un límite de detección (2 veces la desviación típica del blanco) de $0,01\mu\text{g/g}$ en materiales de plantas, usando $0,25\text{ g}$ de muestra.

La determinación catalítica de molibdeno a niveles de $\mu\text{g/L}$ fue implementada en un sistema de flujo continuo por Zhao-Lun y Shu Kun (153). La acción catalítica del molibdeno en la oxidación de yoduro por peróxido de hidrógeno constituye la base de la determinación. El procedimiento fue aplicado para la determinación de Mo(VI) en aguas naturales a una velocidad de 90 muestras por hora ($200\mu\text{L}$ de muestra).

15. Nb

Alekseeva y col. (154) determinaron niobio midiendo su efecto sobre la velocidad de oxidación del tiosulfato por peróxido de hidrógeno.

16. Os (VIII)

Bognar y Sarosi (155) investigaron las reacciones del peróxido de hidrógeno con hidroxinona, orcinol y 1,3-dihidroxi-naftaleno, catalizadas por tetróxido de osmio, midiendo la formación de color luego de un intervalo de tiempo especificado. De esta forma pudieron determinar hasta $0,001\mu\text{g}$ de Os(VIII) en 5 mL de mezcla de reacción. Las interferencias debidas a otros metales pesados fueron eliminadas utilizando EDTA.

17. Pb (II)

La velocidad de oxidación de 3,4-dihidroxi-azo benceno, o rojo de pirogalol por persulfato en medio de un regulador de borato, es

directamente proporcional a la concentración de plomo. Usando esta reacción, Jasinskiene y col. (156) determinaron 10 ng de Pb/mL.

18. Pd (II)

Dutt y Mottola (156) describieron una aplicación analítica de la catálisis heterogénea, para la determinación de Pd(II). Este cation incrementa significativamente la velocidad de reducción de colorantes orgánicos por hipofosfito luego de un breve periodo de inducción. En el paso final del proceso catalítico, el hipofosfito reduce al Pd(II) a Pd(0). En contacto con el paladio metálico finamente dividido, el hipofosfito se descompone produciendo hidrógeno, el cual reduce al colorante. La longitud del periodo de inducción es inversamente proporcional a la concentración de paladio.

19. Pt (IV)

Rigin y col. (157) estudiaron un método cinético quimiluminiscente para determinar cantidades del orden de 0,04 pg de platino. El Pt(IV) cataliza la oxidación de luminol por peróxido de hidrógeno.

20. Rh

Morozova y col. (158) separaron rodio de los metales del grupo platino por cromatografía en capa delgada. Luego de la extracción del rodio de la plata se lo determinó por un método cinético basado en su acción catalítica sobre la oxidación de Mn(II) por bromato.

21. Ru

Yatsimirskii y col. (142) describieron un procedimiento para rutenio, el cual exalta la reacción del Mn(III) con p-anisidina. Esta reacción con p-anisidina no es afectada por ningún otro metal del grupo de platino más que por rutenio.

El método de Rysev y col. (159) para rutenio implica la catálisis por rutenio (IV) de la oxidación de rojo de metilo por periodato.

22. Sb (III)

Toropova y col (160) utilizaron la onda de hidrogenación catalítica del cobalto-5-sulfo-8-mercaptoquinolato para determinar trazas de antimonio.

23. Se

Kawashima y col. (161) propusieron un método sensible para determinar selenio. El selenio cataliza la oxidación del ácido p-hidrazino bencen sulfónico al ion p-diazo bencen diazonio, el cual es convertido posteriormente en un azocolorante amarillo por copulación con m-fenilendiamina.

24. Sn (II), Sn (IV)

Rigin y Alekseeva (162) cuantificaron estaño en base a su efecto catalítico sobre la reducción de isopolimolibdato por ácido ascórbico.

25. Te (IV)

Kuroda y col. (163) analizaron trazas de telurio(IV) por medio de la reducción catalítica del Ce(IV) por cloruro.

26. Ti (IV)

Un método cinético para titanio publicado por Litvinenko (164) se basa en el efecto catalítico del Ti(IV) en la velocidad de oxidación del yoduro por peróxido de hidrógeno. El oxalato, EDTA y fluoruro forman complejos catalíticamente inactivos con el titanio y fueron empleados para detener la reacción para el análisis por el método del tiempo fijo.

27. W (VI)

La catálisis de la reacción entre peróxido de hidrógeno y el yoduro por 0,5 a 3 μ g de tungsteno constituyó la base de un método propuesto por Hadjiioannou y Valkana (165).

Pavlova y col. (166) describieron un método cinético para tungsteno basado en la reducción de colorantes de triarilmetano con titanio (III).

28. Zn (II)

Un método catalítico para ensayar cinc fue desarrollado por Mikhailova y col. (61) a partir de su efecto catalítico sobre la descarboxilación del ácido oxalacético.

Fuwa y col (167) informaron una determinación de ion cinc con un límite de detección de 10 ng/mL basada en la restauración de la actividad catalítica de la apocarbónico anhidrasa. Se observó un cambio lineal en la absorbancia (a 348 nm siguiendo el producto p-nitrofenol) en los primeros 5 minutos, luego de la mezcla de los reactivos. Los autores consideraron el cambio en la absorbancia por

unidad de tiempo como una medida de la velocidad. Tradujeron este cambio a la actividad de la enzima y usaron como gráfico de calibración, actividad vs. cantidad de cinc. Este método ha sido aplicado para la valoración de cinc en muestras de agua y jugos de fruta.

29. Varios iones metálicos

Se conocen muchas reacciones de quimiluminiscencia catalizadas por trazas de iones metálicos. Babko y col. (168) encontraron que la reacción de quimiluminiscencia de la lucigenina con peróxido puede ser empleada para el análisis de varios cationes metálicos. La sensibilidad informada en g/L es:

Co^{2+} ($5 \cdot 10^{-7}$), Ag^+ ($3 \cdot 10^{-6}$), Pb^{2+} y Bi^{3+} (10^{-5}), Cr^{3+} y Cu^{2+} ($2 \cdot 10^{-5}$), Mn^{2+} ($5 \cdot 10^{-5}$) y Ni^{2+} ($2 \cdot 10^{-4}$)

Lakni y Thompson (169) mostraron que el oro metálico se forma en proporción a la cantidad de telurio presente durante la precipitación inducida del oro en soluciones ácidas de cloruro áurico, cloruro de cobre (II) y ácido hipofosforoso. Ocurre una reacción perfectamente medible con cantidades tan pequeñas, como 10^{-9} g de telurio en 50 mL de solución, conteniendo 1 mg de oro. De modo similar, la reducción del telurato a telurio metálico por el cloruro de estano (II) catalizada por renio, fue usada por Simons y Grimaldi en cantidades del orden de $2 \cdot 10^{-10}$ g (170).

Wolf y Schwing (171) describieron la determinación de cromato, molibdato y tungstato, basada en la acción catalítica de estas especies sobre la oxidación de yoduro por bromato.

La oxidación de 1-naftilamina por nitrato es catalizada por Os(VIII) y Ru(VIII). Mueller y Otto (172) utilizaron esta reacción para medir cantidades del orden de nanogramos de catalizador.

Alekseeva y col. (173) compilaron un modelo matemático para la reacción de yoduro-peróxido catalizada por tungsteno (VI), niobio (V), tantalio (V), hafnio (VI) y circonio (IV). Se identificaron intermediarios catalizador-yoduro y catalizador-peróxido. Con la

ayuda de datos experimentales y métodos de cálculo comparativos, hallaron las condiciones óptimas para la determinación de Nb(V) y Ta(V).

El V(V) y el Fe(III) disminuyen apreciablemente el periodo de inducción de la reacción entre el sulfato de hidroxilamina y el ácido brómico. Jonnalagadda (174) utilizó este efecto para la determinación de dichas especies entre $5 \cdot 10^{-6}$ y 10^{-4} M. El procedimiento para la determinación cuantitativa se funda en: 1- efecto sobre la longitud del periodo de inducción, 2- efecto catalítico luego del periodo de inducción.

Las reacciones fueron seguidas potenciométricamente, a través del cambio en la diferencia de potencial entre un electrodo de Pt y otro de calomel(electrodo de referencia)

5.2 - Especies no metálicas.

1. CN^-

El ion cianuro fue determinado por medio de una combinación de catálisis homogénea y cromatografía gaseosa (175). El procedimiento se basa en la medición cromatográfica del metil benzoato producido por la reacción entre bencilo y metanol en solución acuosa básica, catalizada por cianuro. Se dejó que la reacción procediera durante 15 ó 30 minutos antes de efectuar la medida. Se informó un límite de detección de $1 \mu\text{g CN}^-/\text{L}$, obteniéndose linealidad entre 0,05 y $3 \mu\text{g/ml}$ de cianuro.

Rubio y col (176) han determinado cianuro con alta selectividad por su efecto catalítico sobre la oxidación de piridoxal 5-fosfato oxalildihidrazona por el oxígeno del aire. Para seguir el curso de la reacción se utilizó una técnica fluorescimétrica (λ de exc. = 350 nm, λ em = 420 nm). El cianuro puede ser determinado en el ámbito de 3 a 180 ng/mL. El método fue aplicado para la determinación de cianuro en muestras de aguas industriales.

2. F⁻

La reacción entre cloruro de circonilo y naranja de xilenol es catalizada por fluoruro, fosfato, arseniato, sulfato, citrato y oxalato. Seleccionando las condiciones apropiadas, provee un método para ensayar fluoruro en concentraciones de 0,5-5 $\mu\text{g/mL}$ (177).

Fue posible determinar fluoruro con muy alta sensibilidad (10^{-3} a 10^{-6} $\mu\text{g/mL}$) en base a su efecto sobre la reacción autocatalítica entre cloramina y el ion bromuro (178). Sin embargo, la precisión y exactitud del método fueron pobres. Para las mediciones se utilizó un electrodo selectivo de cloramina B preparado recubriendo un electrodo de platino con el precipitado formado por la reacción entre la cloramina B y el verde de metilo. El potencial, luego de 15 segundos del punto de inflexión, aparece en la curva potenciométrica respuesta-tiempo como proporcional a la velocidad inicial de la reacción. El ion fluoruro cataliza la formación del complejo de circonio polimerizado (a partir de tetracloruro de circonio en ácido clorhídrico) con naranja de xilenol a azul de metiltimol. Toda y col. (179) propusieron un método de inyección de flujo que utiliza esta reacción, el cual permite la determinación de fluoruro entre 0,01 y 2 $\mu\text{g/mL}$ a razón de 40 muestras por hora. El método utiliza un monitoreo fotométrico en la región visible del espectro (550-586 nm) y ha sido aplicado para la determinación de fluoruro en aguas naturales. Los resultados obtenidos se comparan con los que surgen de la aplicación del método de la laca de circonio-alizarina-complexona y cromatografía iónica.

3. H₂O₂

Los electrodos biocatalizadores conteniendo una enzima en una matriz inmovilizada en contacto directo con un sensor electroquímico ha incrementado su uso en los últimos años. Iwase y col. (180) introdujeron un nuevo tipo de electrodo catalítico para la determinación amperométrica de peróxido de hidrógeno. Este electrodo consiste en un material polimérico que contiene cobalto como catalizador para la conversión de peróxido de hidrógeno. El oxígeno

liberado es detectado amperométricamente por un sensor electroquímico asociado a la membrana polimérica. El material polimérico preparado por reacción del Co(II)-acetilacetonato con peróxido generado por vía electroquímica. El comportamiento del electrodo es independiente de la fuerza iónica del medio (0,1-1,5M) y cambios de pH (2,5-10,5), una importante ventaja sobre electrodos basados en inmovilización de enzimas. Se obtuvo una relación lineal entre la corriente y la concentración de peróxido de hidrógeno desde 0,2-2 mM en KCl 0,1 M a 25 C.

La oxidación del azul de hidroxinaftol por peróxido de hidrógeno, catalizada por el ion manganeso, ha sido usada por Yamane para la determinación de peróxido de hidrógeno a niveles de 10^{-6} M (181). Se implementó un sistema de flujo que permitió la realización de 60 determinaciones por hora.

4. I^{-}

La clásica reacción de Sandell-Kolthoff (oxidación de As(III) por Ce(IV) catalizada por I^{-}) constituye quizá uno de los sistemas catalíticos más empleados, y aún en los últimos años se encuentran nuevas aplicaciones. Jones y col. (182), por ejemplo, determinaron luego de la extracción del yoduro como par iónico con el catión tetrafenilarsonio en cloroformo. El procedimiento fue implementado con el uso de un sistema de flujo continuo, que permitió la valoración del yodato-yodo en 20 muestras por hora. El yodo contenido en compuestos orgánicos, en microcantidades (v.g. 4-iodofenol, 2-iodofenol, y 4-iodo-N, N-dimetilanilina) fue determinado por Pantel (183) aplicando la reacción de Sandell-Kolthoff con detección biamperométrica.

5. SO_4^{2-}

Herus y col. (184) describieron un método para la determinación de sulfato por la catálisis de la reacción entre circonio y azul de metiltimol.

Masalovich y col. (185) determinaron cinéticamente sulfato en ácido fosfórico, midiendo el tiempo que tarda en obtener un dado valor de absorbancia, luego de agregar una solución acidificada de cloruro de bario.

6. $S_2O_3^{2-}$

Michalski y Wtorkowska (186) informaron la detección de 10^{-11} a 10^{-13} g/mL de $S_2O_3^{2-}$ con una desviación típica menor del 10 %, por su efecto sobre la velocidad de la reacción del yodo con la azida, usando un método amperométrico con electrodo rotatorio de platino.

7. $S_2O_8^{2-}$

Los mismos autores que valoraron tiosulfato (186), alcanzaron una precisión similar en la determinación de persulfato por la reacción entre persulfato y tiosulfato catalizada por Cu(II).

8. Varios iones no metálicos

Pantaler y Pulyaeva (187) ensayaron carbonato empleando la reacción de complejación entre cromo(III) y naranja de xilenol, catalizada por aquel anión. Mentasti y Pelizzetti (188) determinaron cloruro y bromuro por la inhibición que ambos producen sobre la reacción de oxidación del 4,4'-hidroxibifenilo con Tl(III).

El cianuro cataliza la reacción del 4-nitrosobenzaldehído y 1,2-dinitrobenceno. Okutani y col. (189) usaron esta reacción para determinar concentraciones muy bajas, del orden de 0,01 mg/L, de cianuro en aguas.

Jasinskiene y Umbraziunalte cuantificaron yoduro en base a la aceleración de tres diferentes reacciones que éste produce, la oxidación del violeta de catecol por yodato (190), la oxidación de bencidina por peróxido de hidrógeno (191) y la oxidación de violeta de catecol por cloramina B (192). Otros métodos involucran la

reacción del SCN^- con NO_2^- y NO_3^- (193) y la reacción fotoquímica entre tiamina y EDTA (194). Semi y col. (195) ensayaron NO_3^- a niveles de ng/g en muestras naturales (del medio ambiente) con un sistema de flujo continuo con una reacción de inmovilización de enzimas.

5.3 - Compuestos orgánicos

1. Acido oxálico

Ushakova (196) informó la determinación de ácido oxálico en el ámbito 10^{-5} - 10^{-6} M utilizando dicromato-yoduro a pH: 2,5 con regulador ftalato, midiendo la absorbancia a 582 nm en presencia de almidón. Se comprobó que los ácidos: succínico, malónico, tartárico y cítrico no interfieren si están presentes a niveles de concentración similares a los de ácido oxálico.

2. Acrilamida

Los flocculantes macromoleculares, tales como poliacrilamida, se están utilizando cada vez más en distintas situaciones industriales, incluyendo tecnología de alimentos. El análisis de monómero libre en material polimérico constituye un relevante problema analítico. Un procedimiento cinético para la determinación de acrilamida en poliacrilamida, propuesto por Klyachko y Sladova (197) ofrece ventajas sobre otros métodos analíticos empleados. La base química para la determinación es la oxidación de oxalato por permanganato con Mn(II) como catalizador. La velocidad de esta reacción es afectada proporcionalmente por la cantidad de monómero presente en la preparación polimérica. Los autores sugieren el uso del método de la concentración fija (variable tiempo), para determinar hasta 0,01 % de monómero en muestras de poliacrilamida.

3. Aldehidos

Una contribución importante en el área de las determinaciones catalíticas fue informada por Shapilov (198). Se propuso un método cinético muy sensible y selectivo para determinar residuos de aldehído en conocimiento de que la inmovilización de materiales de proteínas (ej. enzimas) sobre soportes de silicatos, depende de la disponibilidad de grupos de aldehído libre; en particular de glutaraldehído.

La determinación está basada en la catálisis del grupo aldehído en la oxidación de la p-fenilendiamina por peróxido de hidrógeno en soluciones neutras o ácidas. El límite de detección alcanzado se informa como de 2-5 μg de aldehído/g de material soportado.

Zolotova y col (199) consideraron el efecto de varios aldehídos sobre la velocidad de oxidación de la p-fenilendiamina por peróxido de hidrógeno. Fueron informadas determinaciones cinéticas de benzaldehído y formaldehído con límites de detección de 10 $\mu\text{g/mL}$ para el benzaldehído y 0,05 $\mu\text{g/mL}$ para el formaldehído. El efecto del glutaraldehído sobre la misma reacción indicadora fue estudiado por Thompson y Mottola (200). Ellos concluyeron que la forma no protonada de la p-fenilendiamina es la que modifica la velocidad y que el glutaraldehído actúa como promotor más que como catalizador. En el mismo trabajo se da un modelo empírico de la oxidación.

5. Aminas

Tawa e Hirose (201) informaron una aplicación no usual de la catálisis por un ion metálico. Ellos determinaron microcantidades de aminas primarias y secundarias en presencia de terciarias por un método que involucra los siguientes pasos: 1) formación del complejo Cu(II)-bis (ditiocarbamato) desde una amina primaria o secundaria (las aminas terciarias no reaccionan), sulfuro de carbono, y exceso de Cu(II), 2) extracción del complejo en cloroformo y 3) determinación del cobre remanente en la fase acuosa, siguiendo la velocidad de oxidación del violeta de pirocatecol por peróxido de hidrógeno catalizada por Cu(II).

6. Aminoácidos

Algunos investigadores aplicaron reacciones catalizadas por ácidos orgánicos para su determinación. Los aminoácidos glicina, DL-serina, DL-fenilalanina, ácido DL-glutámico y L-arginina inhiben la velocidad de oxidación del violeta-catecol por peróxido de hidrógeno catalizada por cobre. Janjic y Milovanovic (202) informaron que los complejos de aminoácidos con cobre poseen un poder catalítico mucho más bajo que el cobre libre. Fueron determinadas concentraciones de aminoácidos de $2,0 \cdot 10^{-6}$ M hasta $8,0 \cdot 10^{-6}$ M con un coeficiente de variación de 1,8 hasta 8,1 %.

Algunos compuestos orgánicos como cisteína, hidrazina y alcoholes fueron ensayados por reacciones catalíticas. La cisteína cataliza la reducción de Ag(I) por Fe(II) de acuerdo a la investigación realizada por Babko y col (203).

Şuteau y col. (204) informaron que la oxidación de amidol con BrO_3^- catalizada por hidrazina puede ser usada para la determinación de 0,05 mg hasta 0,5 mg de hidrazina.

Kreuger y col. (205) estudiaron la oxidación de alcohol ter-butílico por trióxido de xenon. El período de inducción de la reacción es función de la relación de alcohol ter-butílico a XeO_3 . Veintidos mg de ter-butanol fueron determinados con un coeficiente de variación de 4%. El metanol, el etanol y el alcohol isopropílico catalizan la reacción provocando un cambio en el período de inducción.

6. Arabinosa

A pH 0,64 y en solución de agua-acetonitrilo 50 % (V/V), la D (-) arabinosa acelera la reacción entre molibdeno (VI) y H_2O_2 (206). Este efecto ha sido usado para desarrollar un método que permitiera determinar D (-) arabinosa desde 46 hasta 135 $\mu\text{g/mL}$ con una desviación típica menor que el 10 %. La reacción fue seguida midiendo la velocidad de formación del color a 350 nm al cabo de 5 minutos, aplicando finalmente la forma diferencial del método de las

tangentes. La D (+) glucosa interfiere cuando está presente en concentraciones comparables a la de arabinosa. Sobre la base de los estudios de la reacción del Mo(VI) con H₂O₂, los autores sugieren que el efecto mencionado tiene lugar como consecuencia de la formación de un complejo catalíticamente activo, entre la D (-) arabinosa y el Mo(VI).

7. Ésteres

Minnely (207) propuso un método para el análisis de mezclas multi componentes de ésteres mediante un método cinético diferencial de temperatura dual.

Se determinó trinitrato de glicerilo por el método de las tangentes a niveles de $4,4 \cdot 10^{-13}$ hasta $5,3 \cdot 10^{-11}$ M (208). La reacción indicadora usada fue la oxidación del pirogalol A por peróxido de hidrógeno. El trinitrato de glicerilo es usado en el tratamiento de afecciones cardiovasculares. La no interferencia de productos metabólicos en la sangre también es informada en el mismo trabajo.

El producto coloreado de la oxidación fue seguido espectrofotométricamente a 485 nm.

8. Morfina

Se determinó morfina en muestras de orina en base a la descomposición del compuesto coloreado que se forma por la reacción del peróxido de hidrógeno con cobalto (II) y morfina en regulador de carbonato de pH 8,9 (209). La descomposición parece depender de la formación de un complejo catalíticamente activo entre la morfina y el cobalto (II).

Se obtuvieron curvas de calibración lineales usando la forma diferencial del método de las tangentes entre 1,5 y 12,3 $\mu\text{g/mL}$. La narcotina interfiere, pero la papaverina y la codeína pueden ser toleradas. El Lasdol (9 partes de acetilsalicilato de lisina y una de glicina) no interfiere si esta presente en concentraciones menores que el doble de la de morfina. La tebaína y la dionina

pueden ser toleradas aún si sus concentraciones son cinco veces más grandes que la del analito. La determinación de morfina en orina a través del mencionado método cinético produce resultados que se correlacionan bien con los procedimientos fundados en el uso de cromatografía líquida de alta presión.

9. Organofosforados

Los compuestos organofosforados incrementan la velocidad de la oxidación por peróxido de hidrógeno de 3,3'-dimetoxibencidina (O-dianisidina). Este efecto fue utilizado por Shapenova para determinar ftalofos en aguas naturales en presencia de otros compuestos organofosforados tales como clorofos, saifos, antio y fosalona. La velocidad de la reacción a pH 11,7 está relacionada linealmente con la concentración de ftalofos en el ámbito de 0 a 0,20 $\mu\text{g}/11 \text{ mL}$ en agua (210).

10. RNA

San Lin y Schafeide (211) describieron la microestimación de RNA por la reacción del orcinol catalizada por cobre.

11. Tiocetonas

Richmond y col. (212) describieron un procedimiento para tiocetonas basado en la aceleración catalítica de la reacción de la yodo-ázida. Para valorar 8-hidroxiquinoleína fueron presentados dos procedimientos similares. En el primero de ellos Jan jic y col. (213) emplearon la reacción de la Alizarina S y el peróxido de hidrógeno. En el segundo, la 8-hidroxiquinoleína inhibe la oxidación de Alizarina S por peróxido de hidrógeno en presencia de Co(II) (214).

12. Tioureas y tiroxina

Fue propuesto por Pantel (215) un procedimiento con monitoreo biamperométrico para la determinación de tioureas como catalizador de la reacción del yodo con la ázida. Las tioureas ensayadas pudieron determinarse en concentraciones del orden de 10^{-9} M en soluciones acuosas y etanólicas 20%.

El mismo autor (216) estudió la acción catalítica de varias tioureas sustituidas en la oxidación del rojo de bromopirogalol por peróxido de hidrógeno. Se describe un procedimiento absorciostático que permite determinaciones entre 0,1 y 1 mM a pH 4,0 y muestras de 0,5 mL. La tiroxina cataliza la reacción entre cerio(IV) y arsénico(III). Timotheou-Potamia y col. (217) siguieron potenciométricamente la reacción utilizando el método de la variable tiempo para determinar tiroxina entre 0,4 y 4 μ g/mL.

13. Vitaminas

Los compuestos que contienen azufre catalizan la reacción entre el yodo y la ázida de sodio. Este efecto fue aprovechado por Perez Ruiz y col. (218) para determinar tiamina (vitamina B1) mediante el procedimiento del tiempo fijo. La reacción catalizada es inhibida por agregado de exceso de arsenito a un tiempo fijo, calculándose la cantidad de yodo que reaccionó. El arsenito que no reaccionó, determinado biamperométricamente, muestra la cantidad de yodo no consumido. Las curvas de calibración se preparan en base al yodo consumido como función de la tiamina en la muestra. El método puede aplicarse en el intervalo de $5 \cdot 10^{-6}$ hasta $7,5 \cdot 10^{-5}$ M.

Un método cinético para determinar vitamina B12 fue descrito por Sheehan y Hércules (219). La vitamina B12 cataliza la oxidación de luminol por peróxido de hidrógeno.

5.4 - Estudios misceláneos en el análisis catalítico.

1- La mayor parte de los análisis catalíticos dependen del establecimiento de una simple proporcionalidad entre la concentración efectiva de catalizador y la velocidad de la reacción (generalmente de primer orden o pseudo-primer orden). Pero éste no es siempre el caso tal como muestran Fernández Sobel y Jacobs (220) en la oxidación del verde de leucomalaquita por periodato en presencia de manganeso como catalizador. Estos autores presentan un detallado estudio cinético para explicar la relación no lineal entre la concentración de manganeso y la velocidad de la reacción, como consecuencia de una reacción ulterior en la cual se destruye el material coloreado.

La versatilidad y efectividad de los métodos catalíticos podría extenderse en gran medida si se dieran más detalles e información confiable concernientes al efecto de variables experimentales. Idealmente, esto implica completar los estudios cinéticos con el fin de elucidar los ciclos catalíticos y los mecanismos de las reacciones globales, reuniéndose en los distintos casos los datos suficientes para permitir la generalización.

Los experimentos de Gupta y Ghosh, por ejemplo, sobre la reducción del persulfato por manganeso (II) (221), arsénico (III) (222), y oxalato (223) en presencia de plata (I) como catalizador, han mostrado que, la velocidad de reacción, en cada caso, es de primer orden con respecto a la concentración de persulfato pero independiente de la concentración del agente reductor. Los cationes de los metales alcalinos y los aniones comunes del solvente tienen un efecto apreciable sobre la velocidad de la reacción. Esta información es muy importante si estas reacciones se utilizan como método analítico.

2- Csanyi y col. emprendieron un estudio más ambicioso a partir de sus investigaciones sobre la descomposición inducida del peróxido de hidrógeno (224) y el persulfato (225) respectivamente.

La velocidad de la descomposición inducida del peróxido de hidrógeno en la oxidación por un equivalente de reactivos como Ce(IV) y permanganato, es proporcional a la concentración de peróxido de hidrógeno. Los autores encontraron que un gran número de iones aceleran o inhiben la descomposición y lograron elucidar el

verdadero ciclo catalítico para el catalizador más efectivo, el tetróxido de osmio. En el sistema persulfato-peróxido de hidrógeno-cerio(IV) o permanganato (225), la desaparición inducida del primero se originaría a partir de la formación de radicales HO_2^\cdot en la reacción primaria entre el peróxido de hidrógeno y un equivalente del agente oxidante. El cobre (II) cataliza el proceso sin producir un cambio en las características de la reacción inducida.

Haight y col. estudiaron la reducción de hidroxilamina (226) y nitrato (227, 228) por estaño (II) catalizada por Mo. La cinética general de estas reacciones es extremadamente compleja, obteniéndose expresiones de velocidad con exponentes fraccionarios para las concentraciones de los reactivos. En la reducción del nitrato, tanto la expresión de la velocidad como la extensión del proceso dependen de la naturaleza del solvente.

En todos los casos, sin embargo, los autores proponen al molibdeno (IV) como la especie catalítica activa. Por otra parte, en un estudio de la reducción del perclorato catalizada por molibdeno, Rechnitz y Laitinen (229) identificaron al molibdeno (V) dímero como el catalizador activo en base a las evidencias cinéticas, ópticas y electroquímicas.

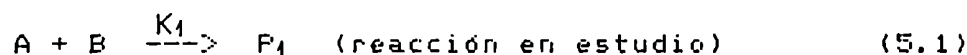
3 - Bishop, Otta way y Short (230) informaron un interesante estudio cinético y analítico de la oxidación inducida al aire del antimonio (III), siguiendo la reacción primaria entre el agente reductor y el bromato. Luego de un período de inducción, la velocidad de la reacción primaria es de primer orden con respecto al bromato y el bromuro, de segundo orden con respecto a la concentración de ion hidrógeno e independiente de la concentración de antimonio (III). Los resultados son de gran interés analítico, mostrándose, en particular, en qué ámbito de pH la reacción resulta estequiométrica para un dado conjunto de condiciones experimentales.

4 - Weisz y Meiners (231) siguieron simultáneamente el curso de reacciones catalizadas con dos sistemas de indicación independientes. El uso de dos indicadores de velocidad aumentó la

precisión y exactitud de la determinación de catalizadores tales como hierro, cianuro y molibdeno. Delumyea y Hart Kof (232) aplicaron la reacción de quimiluminiscencia, catalizada por metales, del luminol con peróxido de hidrógeno, como una forma de detectar iones metálicos en efluentes de columnas de intercambio iónico. Los autores mostraron que la aplicación de detectores de quimiluminiscencia no está limitada a un simple y único solvente y a eluyentes fuertemente acídicos, comúnmente usados en separaciones por intercambio, sino que pueden ser sucesivamente neutralizados en la corriente que fluye a través de la columna.

Weisz y col.(233) han extendido la aplicación del monitoreo simultáneo de reacciones catalizadas con dos sistemas de indicación independientes. Estos autores siguieron la reacción de la yodoazida, catalizada por compuestos conteniendo azufre, simultáneamente por señales fotométricas y termométricas en sistemas cerrados y de flujo.

5 - La aplicación de reacciones competitivas para determinaciones catalíticas, ha sido investigada por Klockou y col. (234). La situación puede ejemplificarse como sigue:



con $K_2 \gg K_1$, e implicando un acoplamiento de la reacción lenta catalizada (ec.5.1) con una reacción competitiva (ec.5.2). Bajo condiciones seleccionadas, el tiempo para completar la remoción de la sustancia indicadora (en este caso la especie B) depende solamente de la velocidad de la reacción catalizada y permite determinar la concentración del catalizador. El principio de este recurso, el cual es utilizado en algunas determinaciones con enzimas como catalizadores, ha sido aplicado por los autores para la determinación de fosfato por medio de la reducción de Mo(VI) por ácido ascórbico catalizada por fosfato. El ácido ascórbico es el reactivo B, como reacción competitiva rápida, los autores usaron su

reacción con I_2 .

6 - La buena sensibilidad de los métodos catalíticos, fue aprovechada por Yatsimirskii y col. (235) para la detección de gases o líquidos que aparecen como pérdidas de recipientes a presión. Un catalizador está contenido en un gas o líquido presurizado, mientras que una mezcla acuosa del componente de reacción se aplica en la superficie externa del recipiente; la detección de la pérdida se basa en un cambio de color como resultado del efecto catalítico. Se probaron dos sistemas: 1) La oxidación de CNS^- por $Fe(III)$ en presencia de NO_2^- ; el complejo rojo de hierro y tiocianato se destruye por la acción catalítica del yodo, y 2) la oxidación de o-toluidina por clorato catalizada por osmio, se traduce en la formación de un color azul.

7 - Townshend y Vaughan (236) puntualizaron la posibilidad de remover al metal (por medio de un agente complejante) desde una asociación metal-enzima para obtener la correspondiente apoenzima, cuya reactivación proveería un selectivo procedimiento para determinar metales prostéticos. Pero no se ha prestado gran atención a esta posibilidad y solamente han sido publicados unos pocos métodos utilizando esta idea. Donangelo y Chang (237) han explotado esta propuesta para la determinación de cinc en plasma y suero. El procedimiento involucra la eliminación de cinc de la *Escherichia coli* alcalina fosfatasa con ácido nitrilotriacético. la apoenzima luego es incubada con una muestra de suero o plasma y la enzima es reactivada por el cinc en la muestra. El procedimiento recomendado toma aproximadamente una hora para la determinación.

8 - Ditzler y Gutkrieht (238) llevaron a la práctica una modificación de la cromatografía gaseosa para la determinación de iones metálicos, basada en la conversión catalítica a una especie fácilmente analizable por CGL. La cantidad de derivado producida se relaciona con la concentración de catalizador.

El ion cobre (I) fue valorado por su efecto catalítico sobre la conversión de una sal de diazonio aromática (preparada a partir de p-toluidina) en un derivado clorado, el p-clorotolueno (239). A 21° C, el límite de detección (concentración de muestra que da una señal igual al doble de la desviación típica del blanco) fue de 0,25 µg/mL. Bajando la temperatura de reacción casi a 0° C, el límite de detección disminuye hasta 0,06 µg/mL. En ambos casos la reacción debe seguirse durante 30 minutos. EL método tiene también interés debido a que el Cu(II) no interfiere. Por otro lado se encontró que la presencia de Fe(II) también incrementa la producción de p-clorotolueno, es decir la especie medida cromatográficamente.

Los autores determinaron Fe(III) mediante un procedimiento similar (239). En este caso el Fe(III) cataliza la reacción entre el anisol y el peróxido de hidrógeno (en presencia de hidroquinona) produciendo O-metoxifenol el cual es determinado por cromatografía gaseosa. El límite de detección informado fue de 0,25 ng/mL con un tiempo de reacción de 10 minutos.

El método propuesto fue aplicado para la valoración de Fe(III) en agua de río y tabletas de vitaminas.

9 - La detección ultravioleta luego de HPLC no es suficientemente sensible para los niveles de hormonas de tiroide humana en plasma. Para la determinación de tiroxina se propuso una modificación de la reacción de Sandell-Kolthoff (240). Este sistema de reacción utiliza, sin embargo reactivos considerados no muy apropiados para análisis de rutina por su carácter corrosivo. Para solucionar este problema, Laukmayr y col. (241,242) explotaron el efecto catalítico del ioduro sobre la reacción del N, N'-tetrametildiamino difenilmetano con cloramina T. El sistema de reacción postcolumna fue usado para la detección en la determinación por HPLC de tironinas yodadas enantioméricas en suero sanguíneo. El color producido en la reacción se sigue fotométricamente a 600 nm. El límite de detección informado para tetrayodotironinas en suero fue de aproximadamente 3 n mol/L.

10 - Lopez Cueto y Cueto Rejón (243) idearon un esquema no

convencional para determinaciones catalíticas. Ellos propusieron comparar los perfiles señal-tiempo para la muestra con una solución de referencia, en la que el catalizador (analito) es agregado a una velocidad constante. Ambos perfiles señal-tiempo comienzan al mismo nivel de señal a tiempo cero. La curva de referencia se retrasará con respecto a la curva de la muestra pero aproximará su velocidad, de manera tal que a un dado tiempo, t_x , las curvas se cruzarán (este tiempo será considerado como un "punto final" para la determinación del catalizador). Además a t_x la velocidad de reacción en la solución de referencia excede a la de la muestra. Al tiempo t_x se aplica la siguiente expresión:

$$[C]_x = [C]_s \left(1 - \frac{V_0}{m t_x} \right) \ln \frac{V_0 + m t_x}{V_0} \quad (5.3)$$

en la cual $[C]_x$ es la concentración de catalizador en la muestra y $[C]_s$ es la concentración de catalizador en la solución standard agregado a una velocidad constante "m". Esta ecuación permite calcular directamente la concentración de catalizador en la muestra incógnita sin recurrir a curvas de calibración. Se suponen condiciones de pseudo primer orden al derivar la ecuación. Alternativamente si el efecto de la dilución es despreciable, puede recurrirse a un gráfico, representando t_x vs $[C]_x$, aprovechando la ecuación simplificada

$$[C]_x = \frac{m [C]_0}{2 V_0} t_x \quad (5.4)$$

Este novedoso procedimiento fue empleado para la determinación de ioduro mediante la clásica reacción de Sandell-Kolthoff con detección amperométrica. La corriente límite de la onda catódica del Ce(IV) se determina a través de un electrodo rotatorio de carbón vidriado o un electrodo estacionario de Pt.

11 - La química de los complejos de los metales de transición con un estado de oxidación no común, tiene una gran importancia en lo que se refiere a los aspectos mecanísticos de las determinaciones

catalíticas. La estabilización por complejación de intermediarios de estados de oxidación más elevados de especies catalíticas puede jugar un papel fundamental, tanto en la actividad catalítica como en la activación de la catalisis.

Varios investigadores (244) discuten aspectos cinéticos que involucran complejos de metales con estado de oxidación poco frecuente tales como Ni(I), Ni(III), Cu(III), Pt(VI), Ag(III), Mn(III) y Mo(IV).

12 - Por lo general, las reacciones catalíticas son usadas para la determinación del catalizador y en casos muy raros se las emplea para valorar al reactivo. Sin embargo, Grases y March (245) estudiaron la determinación de Tc(VII) por medio de la oxidación de azul de variamina por Tc(VII) catalizada por Cu(II). Es posible determinar Tc entre 0,2 y 0,4 $\mu\text{g/ml}$. Los datos son tratados por el método de las tangentes o por el del tiempo fijo. Fue aplicado para el análisis de combustibles nucleares sintéticos.

13 - Lázaro y col (246) presentaron un método para la determinación de dos especies catalíticas en la misma muestra. Ellos usaron dos reacciones indicadoras que dan productos fluorescentes de las mismas características ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$). Se realiza una separación temporal de las señales correspondientes a las dos reacciones catalizadas a través de los diferentes tiempos de residencia en un sistema de flujo de doble canal. Este dispositivo fue usado para determinar cobre (II) y mercurio (II) empleando 2,2'-dipiridil ceto hidrazona en medio básico para el mercurio y dipiridil ceto fenil hidrazona (con H_2O_2 y HCl) para el cobre.

14 - El paladio (II) y el oro (III) fueron valorados a niveles de $\mu\text{g/ml}$ y fracciones de $\mu\text{g/ml}$, respectivamente, usando la reducción del Nile Blue por hipofosfito como reacción indicadora (247). El paladio actúa como catalizador de la reducción y el oro afecta la longitud del período de inducción. En presencia de una cantidad fija de oro, el paladio puede determinarse hasta que la longitud del

período de inducción se incrementa con la relación [Pd]/[Au]. El procedimiento del tiempo fijo fue usado por Sánchez-Pedreño y col. (248) para determinar paladio por medio de la reacción indicadora de la pironina C con el hipofosfito en el ámbito de 0,08 a 1,0 $\mu\text{g/ml}$. El ion plata, si está presente, produce un período de inducción en el mismo sistema con paladio (II) y puede ser valorado en el ámbito de 0,03 a 0,35 $\mu\text{g/ml}$. El ion yoduro produce un efecto similar, con lo cual puede ser determinado en concentraciones de 2 a 25 ng/ml . Los autores también informan la aplicación de este método para la determinación de paladio en catalizadores de hidrogenación y plata en plomo.

15 - Un método nuevo y bastante simple para determinaciones catalíticas ha sido descrito por Weisz y Meiners (249). En este método, los reactivos se disuelven originalmente uno en cada una de dos fases inmiscibles. La fase más densa se deja caer gota a gota a través de la fase más liviana contenida en un tubo vertical de vidrio. A medida que las gotas caen, los reactivos entran en contacto en la interfase, produciéndose un cambio en la gota. La longitud de caída requerida para completar la reacción (relacionada con el tiempo de reacción) es una medida de la concentración del catalizador. El procedimiento es ilustrado con la determinación de tiosulfato por medio de la reacción yodo-ázida y la valoración de cobre (II) por su efecto catalítico en la descomposición del peróxido de hidrógeno.

CAPITULO 6

IMPORTANCIA DEL VANADIO EN DISTINTOS CAMPOS

6.1 - Descubrimiento y preparación del elemento

El vanadio fue descubierto por Andrés Manuel del Río, profesor de mineralogía en la ciudad de Méjico; quien se interesó en unas rocas marrones que contenían plomo, halladas en Zimapán. Creyó en primera instancia que poseían además un nuevo metal, cuyas sales adquirían un color rojo al ser calentadas o atacadas por ácidos. Denominó eritronio a este componente, en 1801. Sin embargo, un químico francés declaró que el supuesto elemento nuevo era cromo impuro, lo que fue aceptado posteriormente por del Río (250).

El verdadero descubrimiento del vanadio se le atribuye a Nils Gabriel Seftröm en el año 1830; quien lo denominó vanadio en honor a la diosa escandinava Vanadis, debido a los compuestos de hermosos multicolores que él formaba (250).

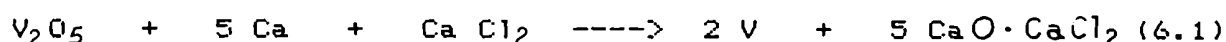
La separación de este elemento no fue tarea fácil. Roscoe y Thorpe (250) prepararon con dificultad varios óxidos y cloruros a partir de sus minerales, y, finalmente Roscoe logró aislar una pequeña cantidad de vanadio con una pureza del 95,8%, por reducción del cloruro con H_2 .

Fueron realizados muchos intentos con el fin de obtener vanadio por reducción del pentóxido. Utilizando el horno eléctrico de Moissan, se obtuvo un metal contaminado con carbón, mientras que a partir del proceso de Goldshmidt, que emplea aluminio como agente reductor, el resultado fue una aleación impura de aluminio y vanadio (250).

Otros trabajos realizados a tal efecto también fracasaron o tuvieron un éxito parcial. Recién unos cien años después, aproximadamente, del descubrimiento de Seftröm, Marden y Rich (251), lograron obtener por primera vez el metal dúctil, por calentamiento de pentóxido de vanadio, calcio y cloruro de calcio en una bomba de hierro a $950^{\circ}C$, durante una hora, enfriando la masa resultante y extrayendo con agua.

Ellos lograron preparar vanadio con una pureza del 99,7%.

La reacción que ocurre en la obtención del elemento por este método es:



En la actualidad, el vanadio de alta pureza puede ser obtenido por reducción del VCl_3 con Mg o mezclas de Na-Mg (252).

6.2 - Distribución del vanadio en la naturaleza

El vanadio se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza. En la corteza terrestre se presenta en una proporción de ca. 300 $\mu\text{g/g}$ (250), mientras que el porcentaje promedio en el planeta fue estimado por Bertrand (1950) en 0,01%. Estos valores indican que su presencia en la naturaleza iguala o excede a aquella de metales más conocidos como cobre, plomo, cinc y estaño.

Las primeras observaciones de vanadio en suelo provinieron de Beauvallet (253) y Terreil (254) quienes encontraron trazas del elemento en arcillas.

Examinando varias frutas, vegetales y plantas Bertrand (255) detectó vanadio en 62 especies estudiadas.

Utilizando un método analítico muy sensible, determinó 0,02 $\mu\text{g/g}$ del elemento en material seco.

El contenido promedio de vanadio en plantas altas fue de 1 $\mu\text{g/g}$. Los nódulos de las raíces de plantas leguminosas contienen ca. 4 $\mu\text{g/g}$ y en algunos casos 12 $\mu\text{g/g}$; mientras que en los hongos se presenta en menor proporción, por lo general, debajo de 0,5 $\mu\text{g/g}$, pero excepcionalmente se ha encontrado hasta 112 $\mu\text{g/g}$.

También se halló que el vanadio está presente en pigmentos respiratorios de especies marinas de la clase Ascidiácea (tunicados) (256, 257, 258).

Por otro lado Webb (259) encontró un 0,19% de vanadio, examinando ocho especies de tunicados. Comprobó que estos organismos vivos no sólo acumulan el metal en su sangre, sino que también lo hacen en otros tejidos.

No ha habido por lo general coincidencia sobre la forma por la

cual estas especies obtienen el metal. Noddack (260) y Bertrand (261) demostraron la presencia de vanadio en agua de mar, pero este último sugirió que sería insuficiente para que ocurriera una acumulación apreciable en los tunicados. Sin embargo, utilizando un método colorimétrico basado en la formación de fosfo tungstato, Ishibashi y col. (262) valoraron vanadio en las costas de Japón, encontrando valores entre 3 y 4 $\mu\text{g/L}$, con lo cual es probable que el elemento sea efectivamente asimilado desde el agua de mar, si bien el plancton y el lecho marino son considerados como fuentes alternativas.

Henze (256, 257, 263) demostró que en los tunicados la mayor parte del vanadio se encuentra presente en la forma de un compuesto de vanadio-proteína denominado hemovanadina. Este compuesto difiere de la hemoglobina y de la hemocianina en que es incapaz de transportar oxígeno, aunque parece participar en algún tipo de proceso redox.

Webb (259) investigando la hemovanadina en la sangre de los tunicados, encontró su presencia con ácido sulfúrico en las células sanguíneas, que fueron por él llamadas vanadocitos. Webb pensó que podrían consistir en una asociación del vanadio con una compleja cadena recta de anillos de pirrol, comparable quizás a los pigmentos biliares. Evidencias más recientes indican que la hemovanadina es una cromoproteína que tiene propiedades reductoras. En ella el vanadio está presente como sulfato de vanadio (III) (264, 265, 266).

Una vez demostrada la existencia del vanadio en plantas, suelos y animales marinos, comenzó a sospecharse su posible presencia en otros materiales biológicos, y particularmente en tejidos humanos.

Daniel y Hewston (267) analizaron a tal efecto huevos, leche, en sustancias normalmente presentes en las dietas para animales de laboratorio y en tejidos tales como sangre y vísceras de ratas adultas.

El análisis espectrográfico fue llevado a cabo luego de la calcinación de estos materiales, de tal manera que la técnica usada hizo posible la detección de cantidades de vanadio entre 1 y 5 $\mu\text{g/g}$.

También, mediante el método espectrográfico se efectuó el análisis de tejidos humanos, indicando por trabajos relativamente

recientes que el vanadio se encuentra en cantidades muy pequeñas (a nivel de trazas) en el cuerpo humano. Perry y Perry (268) hallaron vanadio en orina de sujetos varios, colectada en el término de 24 horas, encontrándose al elemento en cantidades entre $1 \mu\text{g/l}$ y $22 \mu\text{g/L}$, con un promedio de $6 \mu\text{g/L}$, detectándose también la presencia de titanio, cromo, manganeso, hierro, estaño y plomo.

Tripton (269) utilizó la espectrografía de emisión como método sensible para medir cantidades pequeñas de elementos en tejidos humanos, sus muestras fueron obtenidas a partir de la autopsia de víctimas que sufrieron muerte repentina, por lo general con problemas cardiovasculares. Los tejidos examinados fueron aorta, cerebro, corazón, riñones, hígado, pulmón, ovarios, páncreas, próstata, bazo y testículos. La presencia de vanadio pudo ser demostrada en pulmones, hígado, próstata y bazo con total certeza; no así en los restantes tejidos.

El contenido promedio en estos órganos fue, por lo general, menor que $1 \mu\text{g}$ de vanadio/g de material calcinado, pero en pulmones fue de $5 \mu\text{g/g}$ y en algunos casos de 108 g/g .

En la tabla 6.1 se indican las concentraciones de vanadio halladas por distintos investigadores en fluidos biológicos, tejidos humanos y aguas

Tabla 6.1: Concentraciones de vanadio en sistemas biológicos y agua

muestra	unidad	valores	referencia
orina	g/mL	< 0,02-0,3	270
		0,44	271
		1,34	272
		0,5-2,0	273
		2-4	274

sangre	ng/mL	< 0,1	275
		0,77	274
		0,8-7,1	276
Heces	µg/g	0,14-2,21	270
Cabellos	µg/g	0,005-0,564	277
		0,009-2,2	278
Uñas	µg/g	♂ 0,02	279
		♀ 0,05	279
Dientes	µg/g	2-5,1	270
		1,0-8,3	280
Leche	ng/mL	0,1-0,2	270
Agua de río	ng/mL	0,2-93 (Colorado)	281
Agua potable	ng/mL	1,0	282
Agua de mar	ng/mL	1,6-1,7 (Mar Adriático)	283
		1,7-2,0 (Océano Pacífico)	283

6.3 - Importancia del vanadio en la vida de las plantas

Arnon (284) notó que el crecimiento de las plantas de lechuga y espárrago se incrementaba cuando se agregaba vanadio en una concentración final de 0,01 mg/L y vestigios de otros elementos a las soluciones de cultivo; pero este efecto no pudo atribuirse con certeza a un constituyente específico.

El crecimiento de cereales fue exaltado por la presencia de vanadio, y este elemento puede corregir parcialmente el efecto

nocivo de la deficiencia de hierro, causado por un exceso de manganeso en lino y soja (285, 286).

Bertrand (287,288) consideró al vanadio como elemento indispensable a nivel de trazas para la vida del hongo *Aspergillus niger*.

Por otro lado, se observó un marcado incremento en el crecimiento de una de las variedades de algas verdes, *Scenedesmus obliquus*, como consecuencia directa de la adición de vanadio a la solución nutritiva. Este efecto no pudo reproducirse por la sustitución de vanadio por molibdeno u otros metales (289). En esta alga y probablemente en todas las algas verdes, el vanadio desempeña un papel muy importante en la estimulación de la fotosíntesis.

Trazas de metales pueden afectar la actividad de ciertas bacterias del suelo, algunas de las cuales son capaces de fijar y asimilar el nitrógeno desde la atmósfera, formando compuestos orgánicos nitrogenados. Estas reacciones tienen mucha importancia debido a la gran demanda de nitrógeno por parte de plantas y animales que supera la cantidad proporcionada por los nitratos del suelo.

Las reacciones de oxidación y reducción implicadas, conducen a la formación de amoníaco y derivados del amoníaco, nitratos y nitritos y se llevan a cabo a través de la catálisis de metaloflavoproteínas.

El vanadio puede estar involucrado en estos procesos, teniendo en cuenta que el molibdeno es necesario para la fijación del nitrógeno por varias clases de *Azotobacter* (290).

De los dos metales, el molibdeno, es el que mayor estímulo produce sobre la fijación del nitrógeno, pero el vanadio podría llegar a reemplazarlo.

Sin embargo, Takahashi y Nason (291) encontraron que el efecto inhibitor del tungstato sobre la fijación del nitrógeno y la asimilación por el *Azotobacter vinelandii* podría ser contrarrestado por la presencia de molibdeno, pero no por la de vanadio, cuya importancia en este proceso no pudo ser finalmente establecida.

6.4 - Efecto del vanadio en diferentes metabolismos del organismo humano

Varios investigadores realizaron una revisión sobre la bioquímica del vanadio, considerando algunos de ellos, aspectos toxicológicos (292, 293).

En el metabolismo de lípidos, el vanadio reduce la síntesis de colesterol en hombres y animales jóvenes por inhibición de la enzima escualeno sintetasa (sistema enzimático microsomal que cataliza la conversión de farnesil pirofosfato a escualeno). Este efecto depende de la estimulación paralela inducida por vanadio en la acetoacetil Co A-deacilasa mitocondrial. La activación de aquella enzima produce una conversión reducida de acetato a colesterol en animales jóvenes pero no en adultos. Niveles bajos de vanadio en el hombre pueden incrementar el contenido de lípidos en suero, mientras que niveles normales o tóxicos disminuyen el contenido de colesterol (270). El hierro y el vanadio tienen un efecto sobre la biosíntesis del colesterol en hígado, opuesto al que ejerce el manganeso y el cromo. El vanadio también induce una disminución en el nivel de fosfolípidos plasmáticos y la acumulación de colesterol aórtico (293). Lewis (294) valoró vanadio y colesterol en 24 trabajadores en contacto con vanadio en polvo. El contenido de vanadio fue de 6-160 μg por 24 horas en la orina, registrándose una disminución significativa del nivel de colesterol (205 mg/100mL comparado a las 228 mg/100mL para control). De todos modos, el tratamiento con vanadio no puede ser sugerido como un medio de rutina para disminuir los niveles de colesterol, debido a sus efectos tóxicos. Hay evidencias de que el vanadio es más efectivo cuando el nivel de colesterol sérico es alto (294) o cuando la síntesis de colesterol es anormalmente incrementada (295, 296).

En el metabolismo del hierro, el vanadio promueve la distribución de hierro en el hígado y bazo (297). La anemia nutricional se corrige más rápidamente con hierro y vanadio que por hierro sólo (298).

Hopkins (299) concluye que bajas concentraciones de vanadio son especialmente útiles cuando la deficiencia de hierro es causada por un incremento de manganeso.

En el metabolismo mineral, el vanadio favorece la mineralización de huesos y dientes, probablemente debido al reemplazo del fósforo en la molécula de apatita, ya que, como es bien conocido, el vanadio como anión VO_4^{3-} puede reemplazar al PO_4^{3-} en las redes apatíticas (300, 250). Ello podría conducir a un endurecimiento de la apatita (293), estimulando la mineralización de la dentina y puede tener un efecto protector contra las caries (270, 301).

En el metabolismo de los hidratos de carbono, recientes estudios han señalado que cuando se administran apreciables cantidades de vanadio, por debajo de los niveles tóxicos, a ratas con diabetes, los niveles de azúcar en sangre disminuyen hasta hacerse normales, sin que aparezcan los efectos secundarios que se hacen notorios en los mismos animales cuando son tratados con insulina (402).

Desde el punto de vista de la acción tóxica del vanadio, los tejidos (u órganos) críticos son las membranas de la mucosa, piel, pulmones y el sistema nervioso central.

En el metabolismo de compuestos que contienen azufre, el vanadio inhibe las enzimas sulfhidrúlicas (298, 250, 303). Como consecuencia de ello se ha encontrado que entabajadores expuestos a vanadio, disminuye el contenido de cistina en cabellos y uñas (298, 250).

En el metabolismo de vitaminas, la presencia de vanadio puede provocar una deficiencia de ácido pantoténico debido a la supresión de la conversión de 4'-fosfopantotenilcisteína a 4'-fosfopanteína en la biosíntesis de Co-A (298,303). Por otra parte, puede deteriorar la utilización intestinal del caroteno que es un precursor de la vitamina A (297).

Las alteraciones que pueden tener lugar en el metabolismo de los hidratos de carbono por la intoxicación con vanadio son: hiperlactocemia, hiperglicemia y supresión en la utilización de glucosa (297). Aunque no se conoce la naturaleza exacta de estas alteraciones, pueden estar involucradas: la inhibición de succinoxidasa inducida por vanadio, disminución de ácido lipoico y reducción de Co-A (297, 298,303).

La ruta principal de excreción de vanadio es por medio de la

orina (ca. 60%) mientras que por heces es de tan solo un 10% (304).

6.5 - Aplicación del vanadio en la industria

a - Ferrovandio en la fabricación de aceros

La mayor importancia del vanadio en la industria está centrada en la manufactura de acero.

Sobre el final del siglo pasado, las metalúrgicas francesas Choubley, Hé Luis y Guillet estuvieron trabajando con aceros con la incorporación de vanadio. Tiempo más tarde, cuando se produjo un incremento en la demanda de aceros fuertes para la fabricación de automóviles y otros vehículos, el agregado de vanadio al acero ordinario al carbono mejoró notablemente su calidad. Cuando se agrega como ferrovanadio tiene un efecto de desgasificación y de eliminación del oxígeno, ganando el acero en resistencia a la tensión, adquiriendo al mismo tiempo capacidad para resistir a las vibraciones intensas e impactos violentos. También de esta manera se incrementan la ductibilidad y resistencia a la fatiga (250).

Estas mejoras surgen como consecuencia de algunas propiedades especiales del metal, tales como la densidad ($6,11 \text{ g/cm}^3$) y un elevado módulo de elasticidad ($18-19 \cdot 10^6 \text{ p.s.i}$), que lo convierten en un metal particularmente útil para materiales estructurales (250).

b - Aceros especiales

Muchas herramientas, cuchillos de acero y en general aceros de alta fuerza estructural contienen 0,1-0,5% de vanadio, con grandes cantidades de cromo, manganeso, molibdeno y tungsteno. Los aceros que contienen más vanadio que los mencionados se utilizan para propósitos especiales como por ejemplo para la fabricación de herramientas finas. Algunos aceros fríos y de alta velocidad de corte pueden contener por encima del 5% de vanadio, aumentando notablemente su resistencia. Debido a estas importantes cualidades,

los aceros al vanadio son empleados frecuentemente para locomotoras, engranajes, ejes, resortes y barcas de transmisión; también para maquinaria pesada de todas clases, dragas, blindajes y vainas (250).

c - Uso de aleaciones especiales

Rostoker (305) ha citado un gran número de aleaciones conteniendo vanadio, cuyas propiedades se siguen investigando. En la construcción de aviones de alta velocidad existen algunas evidencias de que una aleación de vanadio-titanio y carbono puede tener ventaja sobre otros materiales a temperaturas elevadas.

Las aleaciones cobre-vanadio fueron utilizadas para aviación, barcos y equipos en general donde se requiere una alta resistencia a la tensión y a la corrosión.

El vanadio ha sido incorporado en ciertos latones y bronce y en aleaciones cromo-cobalto-tungsteno, confiriendo una gran resistencia para brocas, maquinaria de excavación e instrumentos de cirugía.

Una aleación de aluminio y vanadio, conteniendo entre 2,5 y 40% de vanadio, ha sido utilizada para el control de la expansión térmica, resistencia eléctrica y tamaño de grano de otras aleaciones de aluminio, también para resistencia a altas temperaturas (306).

Por otro lado, una aleación de vanadio y niobio de muy buena resistencia a la corrosión y a la tensión a una temperatura de 1000°C, ha sido empleada en la estructura de vehículos espaciales.

d - Propiedades magnéticas

El vanadio exalta las propiedades magnéticas de algunas sustancias. Como consecuencia de ello, ha sido utilizado para la construcción de imanes (250). Muchos metales a temperaturas muy bajas alcanzadas por inmersión en helio líquido, pierden toda resistencia al flujo de electricidad. Utilizando una batería muy pequeña, esta "superconductividad" puede ser explotada para conseguir un poderoso campo magnético, tal como se requiere en experimentos sobre fusión nuclear. La "superconducción"

frecuentemente se pierde en un campo magnético intenso; pero se demostró que aleaciones de circonio-niobio, niobio-estaño y vanadio-galio, pueden sostener campos extremadamente altos del orden de 70.000 gauss o más, conservando la propiedad de exaltar la conducción eléctrica (250).

e - Propiedades del pentóxido de vanadio

El pentóxido de vanadio es muy conocido en la industria química como un valioso catalizador. Empleando piedra pómez, alúmina o algún otro material inerte como soporte, ha reemplazado ampliamente a los asbestos platinizados en el método de contacto para la fabricación de ácido sulfúrico. En la oxidación del SO_2 a SO_3 , el V_2O_5 no es susceptible al envenamiento por vestigios de arsénico, tal como lo es el platino.

El pentóxido de vanadio también se utiliza en la producción de varios intermediarios orgánicos. Por otro lado conversiones como por ejemplo la de naftaleno en anhídrido ftálico, bencol en ácido maleico, anilina en negro de anilina, antraceno en antraquinona alcohol metílico en formaldehído y tolueno en ácido benzoico, se ven facilitadas por su uso.

En un interesante desarrollo (250) se ha empleado al pentóxido, con óxido de aluminio como catalizador para "promover" la combustión de hidrocarburos en los gases de escape de automóviles, reduciendo la polución atmosférica; la vida de este catalizador se estima entre 10.000 y 12.000 millas (250).

f - Usos misceláneos de sales de vanadio

El naftenato de vanadio fue sugerido como catalizador en la reacción poliéster-estireno, para fomentar la polimerización en la industria de las pinturas y también como secante en la oxidación de aceites vegetales (250).

Los vidrios que contienen vanadio mezclado con cerio presentan un color verdoso, que luego de la exposición a los rayos solares cambia a color rosado. Este hecho se aplica a la medición

cuantitativa de la intensidad de la luz solar (250).

El metavanadato de amonio en pequeña cantidad es un constituyente de algunos pigmentos cerámicos. También como metavanadato de amonio o como cloruro, el vanadio tiene aplicación en algunos procesos especiales de teñido (250, 307).

CAPITULO 7

METODOS ANALITICOS PARA LA VALORACION DE VANADIO

Como se mencionó en el capítulo anterior, el vanadio se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, pero a excepción de los minerales que lo contienen, siempre se halla presente a nivel de trazas, particularmente en aguas y materiales biológicos (Tabla 6.1). Como consecuencia de ello, se debe disponer de métodos muy sensibles y selectivos que aseguren una adecuada precisión y exactitud, recurriendo, en ciertos casos a preconcentración y/o separación previa del analito.

Entre los métodos analíticos que se emplean para la determinación de trazas de vanadio pueden mencionarse: los métodos cinéticos o catalíticos, la espectrometría de absorción atómica, la espectrometría de emisión por plasma, análisis de activación neutrónica, la espectrometría de emisión atómica por fuente de arco, métodos colorimétricos o de absorciometría molecular propiamente dichos y métodos fluorescimétricos.

Los métodos cinéticos o catalíticos presentan importantes ventajas sobre los restantes mencionados en el párrafo anterior, algunas de las cuales fueron mencionadas en el capítulo 2. Se destacan fundamentalmente por la alta sensibilidad alcanzada y la sencillez de los procedimientos aplicados con un bajo costo de instrumental.

Probablemente, la principal desventaja es que no siempre puede lograrse una muy buena selectividad para el analito, aunque esta dificultad en la mayor parte de los casos suele salvarse mediante una adecuada selección de las condiciones de trabajo: pH, concentración de reactivos, ámbito de concentración apropiado para valorar el analito, empleo de agentes complejantes para enmascarar interferencias, utilización de activadores, posibilidad de valorar simultáneamente a la especie en cuestión y un interferente, etc.

Algunos de estos recursos serán considerados en los capítulos siguientes con el fin de incrementar la selectividad en la valoración catalítica de vanadio con colorantes azoicos.

La literatura describe un gran número de métodos cinéticos para la valoración de vanadio, basados en la mayoría de los casos en

su acción catalítica sobre reacciones de oxidación de compuestos orgánicos incoloros o coloreados. En la mayor parte de ellos los autores se limitan a describir la reacción involucrada y sus aplicaciones analíticas. Solamente en pocas oportunidades se lleva a cabo un tratamiento cinético más o menos detallado con el fin de elucidar los mecanismos de los dos procesos, catalizado y sin catalizar.

Entre los estudios realizados se describirán con mayor detalle aquéllos que utilizan como reactivos el Solocrom Violet R S, el Bordeaux B, el Amidol y el ácido gálico, respectivamente, por las siguientes razones:

En todos ellos se utiliza bromato de potasio, que es el oxidante empleado en la parte experimental del presente trabajo; los autores, en general, destacan la importancia de un análisis cinético con vistas a obtener información sobre mecanismos de reacción, particularmente en el caso de la oxidación del Bordeaux B.

Por otra parte, los dos primeros trabajos ejemplifican degradaciones oxidativas, mientras que en los otros, las reacciones catalíticas conducen a la formación de productos coloreados y desde el punto de vista analítico cubren las técnicas generalmente empleadas para la valoración del catalizador (método de las tangentes, tiempo fijo y concentración fija), abarcándose de esta manera la metodología global que suele aplicarse en los procedimientos cinéticos. Las conclusiones obtenidas en cada caso resultarán de interés para fines comparativos.

7.1 - Determinación cinética de vanadio con Solochrom Violet R S (308)

El reactivo utilizado (C.I. Nro. 15.670) tiene la fórmula estructural (309)

Su oxidación por bromato en medio acético conduce a productos coloros.

Las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción surgieron de un análisis cinético preliminar consistente en: un estudio de la influencia del pH y de la concentración de KBrO_3 , el cálculo de la constante de velocidad, la influencia de la temperatura en esta constante y el orden de reacción para una correcta aplicación de la relación cinética.

La más alta velocidad de reacción se observó en el ámbito de 2,0 a 3,4. Por otro lado, la velocidad también depende de la concentración de bromato, pero se mantienen prácticamente invariable entre $1,20 \cdot 10^{-2}$ y $1,81 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$.

La velocidad de reacción fue medida espectrofotométricamente, observando la variación en el tiempo de la absorbancia de la mezcla de reacción a la longitud de onda de 530 nm. Las mediciones fueron llevadas a cabo termostatazando las celdas a 20°C .

Las concentraciones finales de los reactivos en la mezcla de reacción fueron: Solocrom: $1,32 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$; Bromato: $1,50 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$, Vanadio: $3,80 \cdot 10^{-8}$ - $30,40 \cdot 10^{-8} \text{ g/cm}^3$.

La reacción indicadora es la de oxidación del Solocrom con BrO_3^- .

Si se calcula la relación entre el BrO_3^- y el Solocrom, resulta que la concentración del primero es mucho mayor que la del colorante azoico, por lo tanto su concentración puede considerarse aproximadamente constante en la práctica, comportándose la reacción como de pseudo primer orden.

La constante de velocidad es función de las concentraciones de BrO_3^- , de vanadio, y de la temperatura. Bajo condiciones preestablecidas (igual $[\text{BrO}_3^-]$, la misma fuerza iónica, y un régimen de termostatación de las muestras) la única variable que influye en la velocidad de la reacción es la concentración de catalizador.

La ecuación de velocidad propuesta (308) es:

$$\ln \frac{a}{a-x} = (K C_{\text{KBrO}_3} + K_c C_{\text{KBrO}_3} \cdot C_c) t \quad (7.1)$$

en la cual

C_{KBrO_3} : concentración de bromato de potasio

C_c : concentración de catalizador (V)

a : concentración inicial del indicador (Solocrom)

$a - x$: concentración del indicador en el curso de la reacción.

La concentración de BrO_3^- permanece constante, con lo cual puede incluirse en la constante de velocidad, resultando la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{a}{a-x} = K_{\text{exp}} \cdot C_c t \quad (7.2)$$

Reemplazando a y $a - x$ en función de la absorbancia, se obtiene

$$\ln A = \ln A_0 - K_{\text{exp}} C_c t \quad (7.3)$$

Para la determinación de vanadio con Solocrom se eligió el método de las tangentes o pendiente inicial: se representan gráficamente los valores de $\ln A$ vs. tiempo, obteniéndose líneas rectas de acuerdo con la ecuación (7.3). Se calculan gráficamente las pendientes de las rectas y estos valores se representan en otro gráfico frente a las correspondientes concentraciones de catalizador, obteniéndose la curva de calibración. Los resultados

pueden observarse en las figuras 7.1 y 7.2.

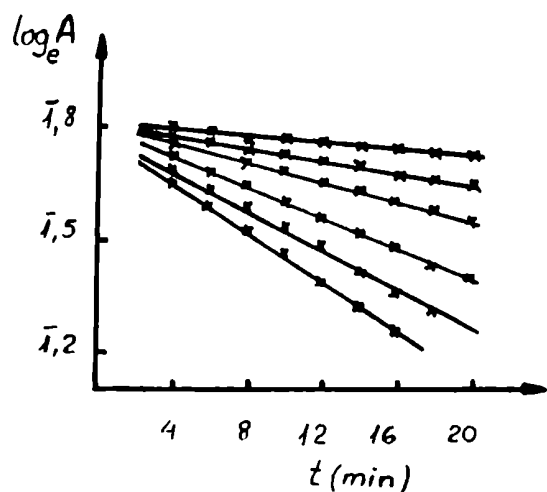


Figura 7.1 - Variación en el tiempo de $\ln A$

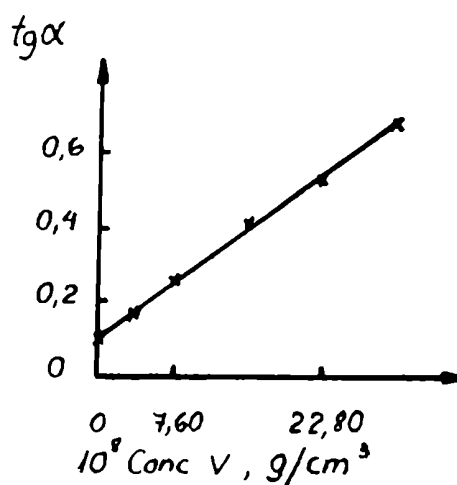


Figura 7.2 - Variación de $\text{tg} \alpha$ con la concentración de vanadio

El valor de la constante de velocidad puede calcularse en base a la siguiente expresión:

$$k = 2,303 \frac{\log A_1 - \log A_2}{t_2 - t_1} \quad (7.4)$$

Estudiando la influencia de la temperatura en la constante de velocidad, se hallaron los siguientes resultados

Tabla 7.1

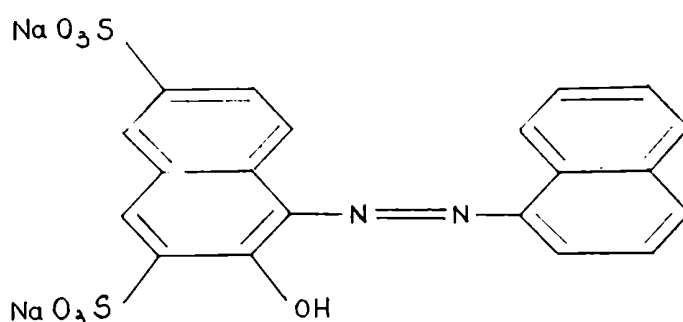
t ($^{\circ}\text{C}$)	10	20	30	40
$K \cdot 10^{-2}$ (min^{-1})	0,517	1,036	2,175	5,004

Los iones que afectan la determinación son principalmente : Ni(II), Fe(II), Mn(II) y Ti(III) si su relación con el V es mayor que 1000 : 1.

El método permite determinar vanadio en el ámbito de $3,8 \cdot 10^{-8}$ a $30 \cdot 10^{-8}$ g/cm³. Una medición requiere aproximadamente 15 a 20 minutos.

7.2 - Investigación analítica y cinética de la oxidación de Bordeaux por bromato catalizada por vanadio (V) (310, 311, 312)

El Bordeaux B (C.I. Nro. 16.180) tiene la siguiente fórmula estructural (309):



Es lentamente oxidado por bromato, pero rápidamente por excesos locales de bromo. En un sistema de oxidación catalítica, la reacción no catalizada también procederá a una velocidad finita. Por lo tanto, es necesario definir completamente los parámetros cinéticos de tal sistema estudiando ambas reacciones, la no catalizada y la catalizada. Si en base a él se realiza una determinación analítica, la velocidad de la reacción no catalizada debe reducirse a un mínimo con respecto a la de la catalizada, con lo cual resulta necesario elucidar la cinética de los dos procesos para encontrar las mejores condiciones para el análisis.

Las concentraciones de los reactivos fueron: Bordeaux B, $1,004 \cdot 10^{-3}$ M. La sal disódica del Bordeaux B fue utilizada sin purificación previa. El peso requerido fue disuelto directamente en agua; Bromato de potasio 0,1007 M; Acido perclórico 2,326 M; Perclorato de sodio 1,005 M; Agua destilada de alta pureza.

La reacción fue seguida espectrofotométricamente, midiendo la velocidad de cambio de la absorbancia del Bordeaux con el tiempo a 515 nm a la temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ y en celdas de 10 mm.

La dependencia de la velocidad de la reacción con las concentraciones de Bordeaux, bromato e ion hidrógeno fue estudiada a una fuerza iónica total de 0,5 M en un volumen final de 100 mL (3).

7.2.1 - Cinética de la oxidación no catalizada del Bordeaux por bromato

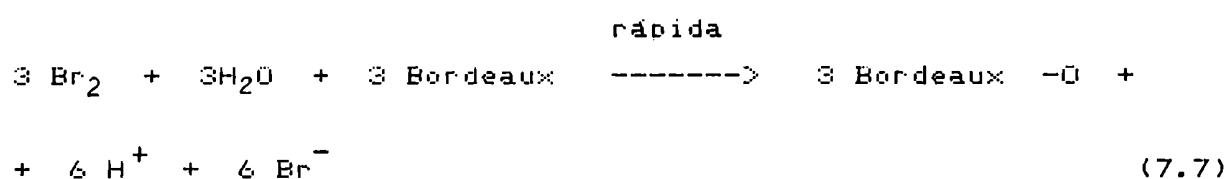
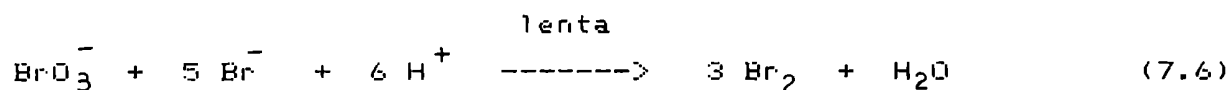
Se encontró que la reacción es autocatalítica, exhibiendo un período de inducción. Para los propósitos de la investigación realizada la reacción fue dividida en dos pasos: i) la reacción inicial muy lenta y ii) la reacción, luego de que el 50% del colorante fue oxidado, mucho más rápida por efecto de la autocatálisis (3).

Los resultados obtenidos condujeron a una ecuación de velocidad para el segundo paso de la siguiente forma:

$$-\frac{d[\text{Bordeaux}]}{dt} = K_2[\text{H}^+]^2 [\text{BrO}_3^-] ([\text{Bordeaux}]_0 - [\text{Bordeaux}]) \quad (7.5)$$

donde $[\text{Bordeaux}]_0$ es la concentración inicial de Bordeaux. El valor promedio de K_2 fue de $145,6 \text{ l}^3 \text{ mol}^{-3}$.

El término encerrado entre paréntesis en la ecuación (7.5) está de acuerdo con la naturaleza autocatalítica de la reacción. Los autores consideran probable que el bromato sea reducido a bromuro por el Bordeaux o por alguna forma oxidada de este último. El bromuro, al reaccionar con el bromato se transformará en bromo, el cual oxidará rápidamente al Bordeaux:



donde Bordeaux-O representa el producto de oxidación del Bordeaux.

La velocidad inicial de la reacción (paso i) puede escribirse:

$$\begin{aligned} \frac{-d [\text{Bordeaux}]}{d t} &= K_1 (\text{H}^+) [\text{BrO}_3^-] [\text{Bordeaux}] + \\ &+ K_3 C [\text{H}^+]^2 [\text{BrO}_3^-]^2 \end{aligned} \quad (7.8)$$

donde C $[\text{BrO}_3^-]$ representa la concentración de bromato presente como impureza en el bromato.

Combinando (7.5) y (7.8) se obtuvo la velocidad de la reacción total (i y ii)

$$\begin{aligned} \frac{-d B}{d t} &= K_1 [\text{H}^+] [\text{BrO}_3^-] B + K_2 [\text{H}^+]^2 [\text{BrO}_3^-] (B_0 - B) + \\ &+ K_3 C [\text{H}^+]^2 [\text{BrO}_3^-]^2 \end{aligned} \quad (7.9)$$

donde B representa la concentración de Bordeaux al tiempo t y B_0 la concentración inicial.

7.2.2 - Cinética de la oxidación de Bordeaux por bromato catalizada por Vanadio (V)

Reactivos: Vanadio (V) $9,69 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ - Luego de secar a 80°C durante 2 horas se disolvió en agua destilada la cantidad requerida de metavanadato de amonio en ácido sulfúrico 0,052 M. Los reactivos restantes fueron los mismos que en 7.2.1 y se trabajó prácticamente en las mismas condiciones. Se estudiaron los efectos de las variaciones de la concentración de bromato, ion hidrógeno, Bordeaux y vanadio (V) sobre la velocidad en el período de inducción y en la reacción autocatalítica. Las condiciones generales fueron elegidas de manera tal que la velocidad de la reacción no catalizada fuera prácticamente despreciable comparada con la de la reacción catalizada.

La pequeña contribución de la reacción no catalizada, fue deducida, sin embargo, de las velocidades observadas para la reacción catalizada.

La reacción es autocatalítica con una velocidad, luego del período de inducción inicial, proporcional al producto de la concentración de Bordeaux, B, y de la concentración de colorante consumido, (B₀ - B).

En base a los resultados obtenidos al investigar la influencia de las concentraciones de reactivos y vanadio (V), en la cinética de la reacción, los autores propusieron la siguiente expresión para la velocidad de la reacción global:

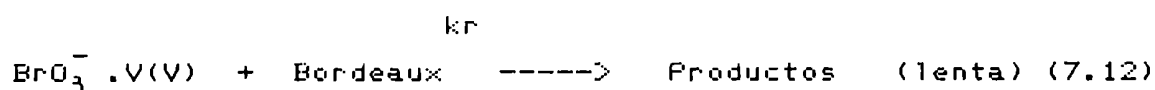
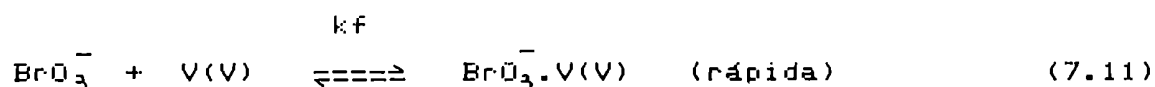
$$v = - \frac{d B}{d t} = \frac{K_1 [\text{BrO}_3^-] [\text{V(V)}] (1 + K_2 [\text{H}^+]^2) B (B_0 - B)}{[\text{H}^+]^2 (K_2 [\text{BrO}_3^-] + K_4 [\text{V(V)}] - 1)} \quad (7.10)$$

con valores para K₁, K₂, K₃ y K₄ de 4,4.10⁹ l mol⁻¹ min⁻¹, 8,3.10² l mol⁻², 7,9.10² l mol⁻¹ y 7,7.10⁵ l mol⁻¹, respectivamente.

Consideraron poco probable una oxidación del Bordeaux por el V(V), tanto en el primero como en el segundo paso de la reacción catalizada, si bien el vanadio (V), en medio ácido, oxida lentamente al colorante.

En su lugar Fuller y Ottaway (311) propusieron la formación de un par iónico o un complejo poco estable entre el bromato y el vanadio (V).

Esta especie causaña la oxidación del Bordeaux, según:

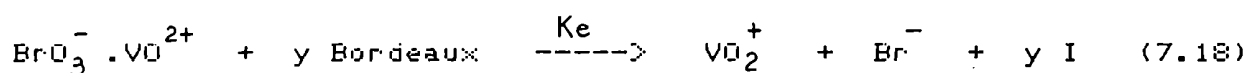
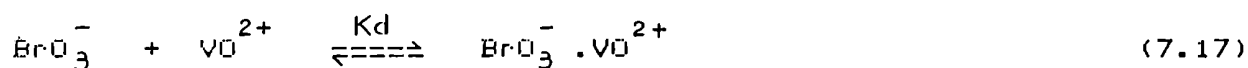
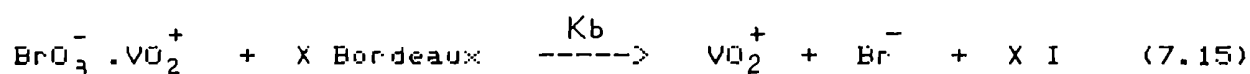
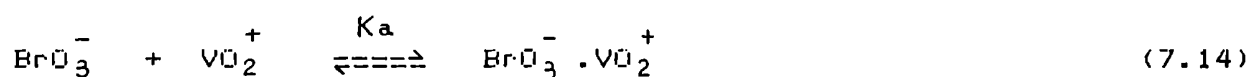


Este mecanismo se ajusta a la expresión de la velocidad para el paso inicial de la reacción

$$-\frac{d B}{d t} = \frac{K_5 f([H^+]) [V(V)] [BrO_3^-] B}{1 + K_6 [BrO_3^-]} \quad (7.13)$$

siendo K_6 la constante de formación del complejo $BrO_3^- \cdot V(V)$.

Se ha demostrado que el vanadio (V) puede ser reducido a V(IV) por compuestos semejantes al Bordeaux (313), y una reacción de este tipo acoplada con la oxidación del vanadio (IV) por bromato, proveen las bases para el mecanismo de la reacción catalizada. La secuencia de reacciones señala:



donde I representa una especie intermediaria desconocida. En principio, la combinación de estas ecuaciones conduciría a las expresiones de la velocidad (7.13) y (7.10), pero resulta casi imposible, sin embargo, derivar una ecuación de velocidad teórica en base a este mecanismo a causa de las reacciones competitivas (7.15); (7.16); (7.18) y (7.19), particularmente por el curso desconocido de las reacciones (7.15) y (7.19).

7.2.3 - Determinación catalítica de vanadio (V)

Las condiciones experimentales óptimas serán aquéllas en las cuales la velocidad de la reacción no catalizada es mínima, mientras

que la catalizada tiene una máxima sensibilidad a pequeñas variaciones en la concentración de vanadio.

En base al estudio cinético de 7.2.1 y 7.2.2, la determinación y las investigaciones sobre interferencias, fueron realizadas con las siguientes condiciones de operación: concentración de Bordeaux, $5,03 \cdot 10^{-5}$ M; concentración de ácido perclórico, $5,10 \cdot 10^{-2}$ M; y concentración de bromato de potasio $1,001 \cdot 10^{-2}$ M en un volumen total de 100 mL, a 25°C . Con estos valores de concentración puede demostrarse (4) que la velocidad de la reacción no catalizada a una absorbancia de 0,155, será de aproximadamente $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$, mientras que la velocidad será del orden de $10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ en presencia de $0,2 \mu\text{g/mL}$ de vanadio y de $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para $0,005 \mu\text{g V/mL}$. El último valor representaría el límite de detección para el sistema analítico, en términos de velocidad de reacción, por cuanto la velocidad en presencia de catalizador es alrededor del doble que el fondo para la no catalizada.

El método de la concentración fija (absorbancia fija) (capítulo 4) resultó el más apropiado, según los autores, para construir una curva de calibración en este caso, debido a la existencia de un notable período de inducción.

Se representó gráficamente la recíproca del tiempo medido para un 70% de transmisión de la solución de Bordeaux a 515 nm frente a la concentración de vanadio, para la determinación del analito entre $4 \cdot 10^{-7}$ y $40 \cdot 10^{-7}$ M (figura 7.3)

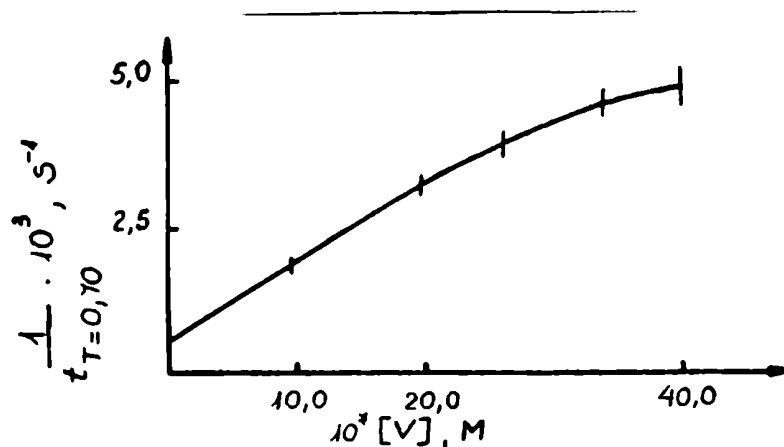


Figura 7.3 - Curva de calibración para la determinación de vanadio (V) en el ámbito de concentración 4 a $40 \cdot 10^{-7}$ M. $[\text{BrO}_3^-] = 1,001 \cdot 10^{-2}$ M y $[\text{H}^+] = 0,051$ M

El límite de detección usando esta técnica es de $5 \cdot 10^{-9}$ M ($2,6 \cdot 10^{-4} \mu\text{gV/mL}$) aunque no surge de la figura 7.3. Si bien determinaciones a este nivel llevarían 60 minutos a 25°C este tiempo puede ser reducido por el uso de altas temperaturas. Este límite es más bajo que el predicho anteriormente a partir de las velocidades de las reacciones catalizada y no catalizada a causa de la naturaleza autocatalítica de la reacción, lo que indica que la duplicación de la velocidad tiene un efecto desproporcionado en el tiempo tomado al alcanzar el 70% de transmisión.

Se estudió el efecto de 37 especies sobre la determinación de V(V) en una concentración de $9,69 \cdot 10^{-7}$ M: Sr(II), Ni(II); Co(II), CN^- , CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ exaltan ligeramente la velocidad y el Hg(II) inhibe levemente a niveles de 10^{-2} M, pero no interfiere en concentraciones del orden de 10^{-3} M.

El Fe(III), 8-hidroxiquinoleína, ácido oxálico y EDTA exhiben interferencia a concentraciones menores que 10^{-5} M. El nivel al cual interfiere el Fe(III) puede elevarse hasta 10^{-3} M agregando K F como agente complejante en una concentración de 10^{-2} M. Por otro lado Ru(III), Os (VIII), Br^- , NO_2^- , y SO_3^{2-} exaltan la velocidad, Cu (II), molibdato, tungstato y I^- inhiben la reacción, y el SCN^- muestra ambos efectos según la concentración.

7.3 - Determinación cinética de vanadio con amidol (314)

El V(V) tiene acción catalítica en la oxidación de Amidol (p-diamino fenol) con bromato de potasio. Basándose en ésto, los autores hallaron las condiciones óptimas para la determinación exacta del catalizador mediante dicha reacción. El reactivo fue preparado con una concentración al 0,1%, disolviendo Amidol puro en HCl 2N de alta pureza. Es necesario emplear la solución recientemente preparada, por cuanto su estabilidad se extiende por 3 ó 4 días.

A pH menor que 1 el bromato de potasio (en concentración 0,016 M) oxida al Amidol, incluso en ausencia de vanadio (V), mientras que a pH = 5 la actividad catalítica del V(V) fue despreciable.

El producto de oxidación del Amidol con bromato es coloreado,

presentando un máximo de absorción a 510 nm, Debido a ello los autores siguieron la reacción espectrofotométricamente a la temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, empleando el método de las tangentes para la valoración de vanadio: representaron gráficamente la absorbancia del producto en función del tiempo, determinando las pendientes de dichas curvas ($\text{tg}\alpha$). La curva de calibración se obtuvo representando $\text{tg}\alpha$ vs. la concentración de catalizador.

Estudiando la variación de $\text{tg}\alpha$ con la concentración de H^+ , resultó que la pendiente más alta correspondía a $\text{pH} = 2,2$ (regulador de ácido cítrico/citrato monopotásico). A este pH la acción catalítica de V(V) es alta y la velocidad de oxidación del Amidol con bromato es despreciable en ausencia de catalizador. Una variación de $\pm 0,1$ unidades de pH no cambia los resultados.

La concentración de BrO_3^- más apropiada fue de 0,016 M. Las curvas de absorbancia en función del tiempo presentaron una forma parabólica (figura 7.4), por este motivo las pendientes fueron medidas a los 5 minutos de iniciada la reacción, en todos los casos.

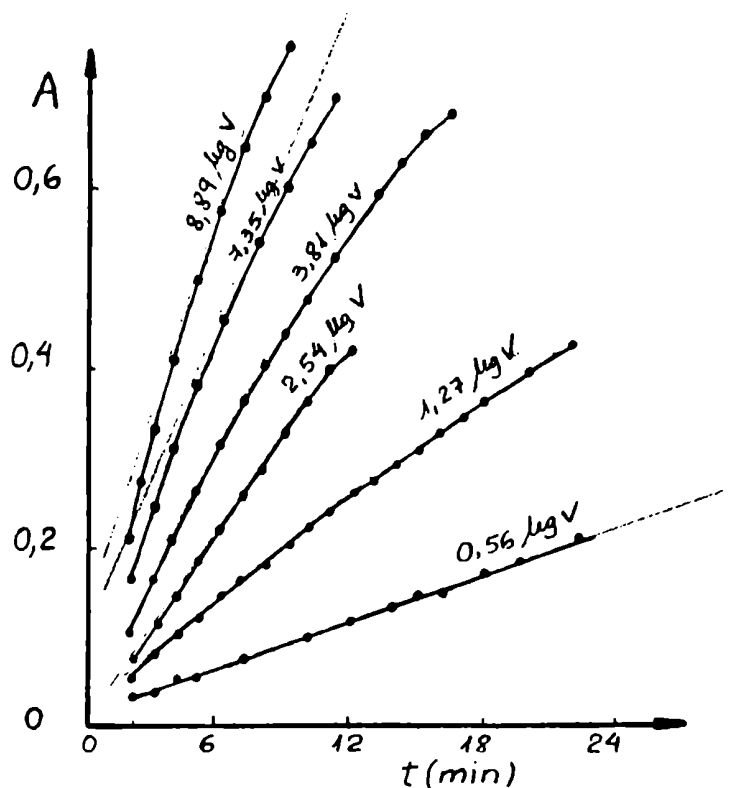


Fig. 7.4 - Variación de la absorbancia con el tiempo para varias cantidades de vanadio.

La forma "parabólica" de las curvas puede explicarse a través de la interferencia durante la reacción entre bromato y Amidol, del bromo que decolora el producto de oxidación. Para evitar esta reacción, se agregó fenol al sistema, con el fin de bloquear el bromo al formarse tribromofenol en la reacción catalítica de Amidol con bromato.

Los experimentos desarrollados mostraron que por incremento de la cantidad de fenol, se produce un aumento de la absorbancia, lo que prueba que el fenol incrementa la acción catalítica del vanadio en esta oxidación. Al mismo tiempo se extiende la porción lineal de las curvas A vs. tiempo debido al bloqueo del bromo. Las pendientes de dichas curvas prácticamente no varían si se incrementa la concentración de fenol por encima de 0,003%.

Una representación de $tg\alpha$ vs. la cantidad de V(V) es lineal desde 0,6 hasta ca. $2,5\ \mu\text{g}$ de V(V) en 30 mL, observándose una curvatura con concavidad hacia abajo a partir de ese valor.

Por agregado de fenol se produce un incremento de la sensibilidad, observándose linealidad entre 0,05 y $0,5\ \mu\text{g}$ de V en 30 mL de solución.

Los iones Fe(III), Cu(II) y Ce(IV) interfieren seriamente en la determinación de V por este método. También la presencia de oxidantes tales como H_2O_2 , Cr(VI), Cl_2 , Br_2 , IO_3^- , etc, los cuales oxidan al Amidol, interfieren con la acción del bromato. Además, la presencia de los complejantes Kelaton-3, hexametáfosfato o F^- , bloquean al V(V), impidiendo la valoración.

7.4 - Determinación cinética de vanadio con ácido gálico

Fishman y Skougstad (281) propusieron un rápido, exacto y sensible método para la determinación cuantitativa de trazas de vanadio en agua, basado en su efecto catalítico sobre la oxidación del ácido gálico por persulfato en solución ácida.

Bajo determinadas condiciones de concentración de reactivos, temperatura y tiempo de reacción, la magnitud de la oxidación del ácido gálico es proporcional a la concentración de vanadio presente.

El vanadio fue determinado midiendo la absorbancia de la

próximas a 25°C, proveen una excelente sensibilidad para trazas de vanadio dentro de un tiempo de reacción razonable; pero se hace necesario un estricto control de la temperatura dentro de los 0,5°C.

Las condiciones óptimas de reacción fueron obtenidas agregando 1,0 mL del reactivo peroxodisulfato-ácido fosfórico y 1 mL de ácido gálico al 2% a alí cuotas de 10 mL de muestra. La reacción se deja proseguir durante 60 minutos a 25 ± 0,25°C.

En la Tabla 7.2 se indican las especies que interfieren más seriamente en la determinación de vanadio por este método. Los efectos fueron medidos en una solución de vanadio de 0,4 µg/L. La interferencia se produce cuando la concentración de las especies supera los valores indicados.

Tabla 7.2 : Efecto de la presencia de iones en la determinación de vanadio

-----	-----	-----
Especie agregada	adicionado como	concentración de elemento en µg/L
-----	-----	-----
Plata (I)	Ag NO ₃	2,0
Uranio (VI)	UO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₂	3,0
Cobalto (II)	Co Cl ₂	1,0
Níquel (II)	Ni Cl ₂	3,0
Cobre (II)	Cu Cl ₂	0,05
Cromo (VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	1,0
Molibdeno (VI)	Mo O ₃	0,1
Hierro (II)	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂	0,3
Hierro (III)	Fe(NH ₄)(SO ₄) ₂	0,5
Cloruro	NH ₄ Cl	100
Bromuro	K Br	0,10
Yoduro	KI	0,001
-----	-----	-----

Debido a la alta sensibilidad de este método las sustancias presentes interfieren sólo ligeramente en concentraciones cercanas al límite tolerable y pueden ser prácticamente suprimidas por simple

dilución de las muestras.

Trazas de yoduro y bromuro interfieren muy seriamente y la simple dilución de la muestra no siempre reduce la concentración de estos iones a valores dentro de los límites permitidos. El ion Hg(II) puede agregarse para complejar estos haluros y minimizar su interferencia; sin embargo, interfiere si está presente en exceso. El agregado de 1 mL de solución de nitrato de mercurio (II) 0,035% a cada muestra no interfiere y permite la determinación de vanadio en presencia de $100\mu\text{g/mL}$ de cloruro y $0,25\mu\text{g/mL}$ de Br^- y/o I^- .

Este método es uno de los más ampliamente utilizados para la valoración de trazas de vanadio. Desde el trabajo de Fishman y Skougstad (281) se han publicado diversas aplicaciones del procedimiento propuesto y distintas modificaciones de la técnica empleada.

Quiang Weiguo (315) investigó en detalle algunas condiciones de la determinación catalítica de vanadio en agua con ácido gálico sugiriendo algunas mejoras: (a) preparar el reactivo $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-H}_3\text{PO}_4$ a temperatura ambiente; (b) dejar en reposo el reactivo $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-H}_3\text{PO}_4$ durante 24 horas o más en un baño de agua a 30°C ; (c) utilizar una solución acuosa de ácido gálico al 1%, (d) equilibrar la temperatura de las soluciones a analizar durante aproximadamente 15 minutos en un baño a 30°C , (e) medir la absorbancia de cada muestra original de agua y substrair este valor de la absorbancia de la solución resultante. Estas modificaciones con respecto al método original se tradujeron en un incremento de la reproducibilidad, un acortamiento del tiempo de análisis y una mejora de la precisión (desviación típica relativa 1,1-5,4%) y exactitud (recuperación 95,8-103%). El límite de detección fue de 2 ng. La más baja concentración que pudo determinarse fue de $0,2\mu\text{g/L}$.

Forteza y Cerdá (316) siguieron mediante un procedimiento termométrico la oxidación del ácido gálico por bromato catalizada por vanadio. La velocidad de reacción fue obtenida por representación gráfica a partir de las curvas de temperatura vs. tiempo, y resultó proporcional a la concentración de vanadio (V) en el ámbito de 2,5 a $25\mu\text{g/L}$. La desviación típica relativa para $15\mu\text{gV/L}$ fue de 2,0%. Se encontró que otros iones tales como Mg(II) , Ca(II) , Sr(II) , Ba(II) , Fe(II) , Fe(III) , Pd(II) , Cu(II) ,

Ti(IV), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cr(III), Mo(VI), Al(III), U(VI), Mn(II), Hg(II), Cd(II), Au(III), Bi(III), Pb(II), Ag(I), As(III), Ce(IV), Si(IV), Sb(III), Pt(IV), Sn(IV), W(VI), NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} etc. no interfieren cuando su concentración es de hasta 400 veces la de vanadio. Es destacable el hecho que especies como Fe(III), Ti(IV), Mo(VI) y W(VI) que interfieren seriamente en el método espectrofotométrico, debido a la formación de complejos coloreados con el reactivo, no produjeron efectos importantes en la valoración con monitoreo termométrico.

El método fue aplicado a la determinación de vanadio en aceros con gran exactitud y precisión. Fukasawa y Yamane (317) aplicaron el método del ácido gálico para la determinación de vanadio en humos recogiendo las partículas en filtros de membrana Millipore, eliminando la materia orgánica por vía húmeda y luego de una separación por cromatografía de intercambio iónico.

7.5 - Otros métodos catalíticos para la valoración de vanadio

Varios métodos cinéticos para la determinación de trazas de vanadio fueron propuestos en los últimos años. Fukasawa y Yamane (318) determinaron concentraciones de vanadio del orden de $0,03 \mu\text{g/L}$ en aguas naturales. Pilipenko (319) informó que el vanadio (IV) cataliza la reacción de quimiluminiscencia entre el Luminol y el peróxido de hidrógeno.

Hirayama y Unoehara (320) emplearon el método del tiempo fijo para la valoración de vanadio entre 0 y $1,0 \text{ ng/mL}$ en base a la oxidación de la mezcla de aminas N-fenil-p-fenilendiamina y N,N-dimetilanilina con BrO_3^- catalizada tanto por vanadio (IV) como por vanadio (V).

La reacción que conduce a la formación de un producto verde, fue seguida espectrofotométricamente a 735 nm y a 50°C . El método fue aplicado para la determinación de vanadio en agua de mar.

Kreingold y col. (321) propusieron un método para la determinación de vanadio en aguas, salmuera y compuestos de alta pureza. Como reacciones indicadoras utilizaron la del BrO_3^- con 1,2-fenilendiamina y la del mismo oxidante con 2,2,4-trimetil-6-

hidroxidihidroquinolina, llevadas a cabo en regulador acético-acetato de pH 3,2 conteniendo Tiron 0,01 M. El límite de detección alcanzado fue de $5 \cdot 10^{-5} \mu\text{g/mL}$.

La autooxidación del ácido 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico conduce a un producto rosado, que puede ser seguido fluorescimétricamente. La reacción exhibe período de inducción. García Sánchez y col. (322) aprovecharon el efecto catalítico del vanadio sobre esta reacción para valorar este elemento, mediante los procedimientos del tiempo fijo, velocidad inicial y de la variable tiempo.

La reacción entre 2-amino fenol y ClO_3^- es catalizada por vanadio (V). Hiraki y col. (323) se valieron de esta reacción para determinar vanadio entre 0,1 y 5 $\mu\text{g/mL}$; midiendo la intensidad de fluorescencia, bajo condiciones óptimas de temperatura (50°C), tiempo de reacción (2h) y pH ($2 \pm 0,2$). El Fe(II) y el Mn(VII) causan errores positivos y el Cr(VI) y Mo(VI) errores negativos si su relación con el analito es de 40:1 (peso/peso).

Pilipenko y col. (324) determinaron vanadio en base a la reacción entre el Tirón y el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ por el método del tiempo fijo (absorbancia medida a 364 nm luego de 15 minutos de reacción). La mayor selectividad se logra entre pH 0 y 1, la interferencia del Mo se elimina enmascarándolo con citrato. El método fue aplicado al análisis de amalgamas.

Sevillano Cabeza y col. (325) aplicaron la reacción entre BrO_3^- y pirogalol para valorar vanadio alcanzando un límite de detección de 0,6 ng/mL, siguiendo el proceso fotométricamente a 490 nm. La absorbancia decrece con el tiempo y fue medida a los 5 minutos para las muestras y los patrones (método del tiempo fijo).

7.6 - Determinación de vanadio por espectrometría de absorción atómica

La espectrometría de absorción atómica (EAA) por llama para V no es suficientemente sensible y produce importantes efectos de matriz. En una llama reductora de $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$, bajo condiciones cuidadosamente optimizadas (flujo de acetileno, altura de observación,

etc.), la concentración característica y los límites de detección informados se encuentran en el ámbito de 0,6 a 2,0 $\mu\text{g/mL}$ y de 0,02 a 0,07 $\mu\text{g/mL}$ respectivamente (326, 327).

Las tres líneas que forman parte del triplete del vanadio a 318,5/318,4/318,3 nm son medidas simultáneamente. Se han observado numerosos efectos de interferencia de otros concomitantes: exaltación de la señal por solventes orgánicos, H_3PO_4 , HF, HClO_4 , Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mo, Ti, F^- , I^- , etc. y una depresión por parte del H_2SO_4 . Se consideran "buffers" espectroscópicos apropiados soluciones de AlCl_3 (0,1 hasta 0,5%), H_3PO_4 o NH_4F . también es conveniente para salvar dichas interferencias, confeccionar curvas de calibración en la propia matriz donde se encuentra el elemento.

La EAA con atomización electrotérmica para vanadio merece especial atención como una de las técnicas más sensibles para cantidades en el orden de los ng. Pero es necesario destacar que esta técnica no es tan sensible y directa para este metal, como lo es para otros elementos.

La concentración característica y los límites de detección informados se encuentran en un amplio ámbito, entre 0,15 y 30 ng/mL (15 a 400 pg) y entre 0,02 y unos pocos ng/mL (2 a 360 pg) respectivamente.

Existen algunos factores importantes que determinan la sensibilidad y la exactitud de ensayos por EAA con atomización electrotérmica.

I - La formación de carburos refractarios de vanadio con grafito es altamente probable en la mayor parte de los casos, y en particular con residuos de matrices orgánicas. El uso de tubos revestidos con carbono pirolítico es ventajoso: la sensibilidad puede incrementarse en un factor de 2 a 5 (328, 329, 330, 331), pueden emplearse más bajas temperaturas de atomización y los efectos de memoria son menos pronunciados.

II - La impregnación de los tubos de grafito con otros elementos formadores de carburos (W, Si, La, Zr, Ta y Nb) no resultó satisfactoria; la sensibilidad fue empeorada en factores de 2,7 para W y de 1,05 hasta 1,4 para el resto de los elementos estudiados. Este efecto ha sido explicado por la posible formación de compuestos

- ternarios entre el elemento impregnante, el V y el grafito (331).
- III - El gas para purgar debe ser preferentemente argón de alta pureza. Las impurezas de oxígeno bajan significativamente la sensibilidad ($V + O \rightarrow VO$), y el efecto beneficioso del agregado de metano fue atribuido a la reacción: $O + CH_4 \rightarrow 2 H_2 + CO$ (331).
- IV - La programación de temperatura incluye relativamente altas temperaturas de calcinación (v.g. 1100 hasta 1800°C con el fin de eliminar constituyentes de la matriz que puedan interferir) y atomización a 2400 y hasta 2900°C con una velocidad de calentamiento lo más alta posible. EL control de la temperatura y la alta velocidad de calefacción son factores esenciales para incrementar la velocidad, exactitud, precisión y una estabilidad de la señal por largo tiempo, así como para extender el tiempo de vida de los tubos de grafito.
- V - El ámbito de linealidad está muy restringido, en la mayor parte de los casos es de unas 20 veces el límite de detección (332,333).
- VI - Generalmente es necesaria la corrección de fondo.
- VII - Casi siempre se presentan efectos de la matriz en la determinación, los cuales pueden ser salvados construyendo la curva de calibración en la propia matriz o por agregado patrón. En otros modelos de hornos de grafito, que emplean bajas velocidades de calentamiento para la atomización, se han observado interferencias por residuos de matrices orgánicas (327, 334), ácidos (exceso de HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 (333, 336), sales como KCl , $NaCl$, $MgCl_2$ (333), e iones metálicos como Fe , Ca , Mo , Al , Ti , La , W , etc (333, 335). La presencia de ácidos diluidos (v.g. HCl , H_2SO_4 , o HNO_3 en concentraciones menores que 1 M) pueden ser toleradas empleando curvas de calibración contruidas en la solución ácida o mediante agregado patrón.
- VIII - La sensibilidad puede variar (333) debido a la modificación de la superficie de los tubos de grafito, como consecuencia de la acumulación de residuos de la matriz y otros efectos adversos. Por lo tanto puede ser necesario una calibración posterior.

7.7 - Otros métodos para la valoración de vanadio

7.7.1 - Determinaciones colorimétricas propiamente dichas

Entre éstas las más difundidas son:

7.7.1.1 La técnica que emplea como reactivo ácido fosfowolfrámico (336) se basa en la formación de ácido fosfotungstovanádico, que es un compuesto amarillento. La mayor intensidad de color se obtiene cuando la relación molar entre ácido fosfórico y tungstato de sodio se encuentra en el ámbito 3:1 a 20:1 y la concentración de tungstato en la solución de la muestra entre 0,01 y 0,1 M. La sensibilidad según Sandell (336) es de $0,020 \mu\text{gV}/\text{cm}^2$ (375nm); $0,027 \mu\text{gV}/\text{cm}^2$ (400 nm) y $1 \mu\text{gV}/\text{cm}^2$ (visualmente) ($\log \frac{P_0}{P} = 0,001$ (336)). Interfieren: Ti, Zr, Bi, Sb y Mo (VI) por encima de $500 \mu\text{g}/\text{mL}$, cuando la concentración de V(V) es $2,5 \mu\text{g}/\text{mL}$, I^- y SCN^- .

7.7.1.2 - El vanadio (V) en solución ácida produce un color marrón cuando se lo trata con peróxido de hidrógeno. Dicho color se atribuye a la formación de una especie del tipo O_2VX_3 o posiblemente $(\text{O}_2\text{VX}_5)^{2-}$. El vanadio y el peróxido de hidrógeno reaccionan en cantidades equimolares, tal como lo muestran Schaeppi y Treadwell (337).

Un gran exceso de peróxido de hidrógeno cambia el color de la solución de marrón rojizo a amarillo. La sensibilidad según Sandell es de $0,18 \mu\text{gV}/\text{cm}^2$ (450 nm); $2 \mu\text{gV}/\text{mL}$ (visualmente).

7.7.1.3 - El vanadio (V) puede ser extraído en cloroformo como 8-hidroxiquinolato. El extracto tiene un color que va desde magenta hasta negro, y puede emplearse para la determinación colorimétrica de vanadio (338). La sensibilidad es aproximadamente dos veces la del método del fosfotungstato. La absorbancia a 550 nm es proporcional la concentración de vanadio y el color es estable por una semana o más en presencia de luz tenue.

El pH óptimo para la extracción con 8-hidroxiquinoleína se encuentra entre 3,5 y 4,5, pero diversos iones interfieren a esta acidez al ser extraídos junto con el vanadio (336). La sensibilidad en cloroformo es de $0,18 \mu\text{gV}/\text{cm}^2$ a (450 nm), $2 \mu\text{gV}/\text{mL}$ (visualmente).

7.7.1.4 - Otros métodos colorimétricos: Sandell (336) menciona

varios reactivos para la determinación de vanadio a nivel de trazas. También se utiliza formaldoxima; benzoil fenil hidroxilamina y catecol, cupferrón; 1-(piridil-2'-azo)-naftol-(2)(PAN) y 3,3-dimetil naftidina (339).

7.7.2 - Determinación de vanadio por resonancia paramagnética electrónica

Neisel y col. (340) registraron espectros RPE (resonancia paramagnética electrónica), para soluciones de iones metálicos con un Varian E-3 ESR, usando una frecuencia modulada de 100 KHZ, empleando celdas de cuarzo para muestras en soluciones acuosas. Lograron determinar Fe(III), Cr(III) y VO^{2+} en los ámbitos de concentraciones de $0,1$ a $8 \cdot 10^{-6}$ M; $0,1$ a $8 \cdot 10^{-5}$ M y $5 \cdot 10^{-2}$ a $1 \cdot 10^{-5}$ M respectivamente.

La precisión relativa para el vanadio fue de 2,5% y el error de $\pm 0,4\%$.

Los mismos autores (341) describen un método para determinar Cr(III), VO^{2+} y Fe(III). Las mediciones de basaron en la relación lineal que existe entre la altura de los picos del espectro de estos iones y sus respectivas concentraciones. La reproducibilidad de la curva de calibración fue de $\pm 0,4-0,6\%$ aproximadamente. El error entre dos determinaciones fue del 4%. Se estudió la influencia de 30 especies diferentes sobre la altura de los picos (aniones y ligandos), estableciéndose la máxima concentración de cada una que no tenía efecto en el espectro RPE.

Neisel y col. (342) describieron una determinación selectiva de los elementos del grupo de hierro en presencia de cada uno de los otros por RPE sin la separación previa de ellos.

El método se basa en la diferencia de valores de g existentes y en el uso de complejación específica. Para la medición selectiva del ion vanadilo, en presencia de diferentes iones, se utilizó con excelentes resultados la complejación con EDTA.

El único ion, además del VO^{2+} , que produce espectro luego de la reacción con EDTA, es el de Cu(II), pero el espectro es separado por los diferentes valores de g.

7.7.3 - Determinación de vanadio por activación neutrónica.

Para considerar la valoración de trazas de vanadio mediante esta técnica cabe mencionar el trabajo de Blotcky y col. (343). Ellos efectuaron un análisis por activación luego de una preirradiación neutrónica, empleando cromatografía de intercambio catiónico. El procedimiento fue aplicado para la valoración de vanadio a nivel de trazas en especímenes biológicos marinos. Se empleó un reactor nuclear de bajo poder (ca. $1 \cdot 10^{11}$ n/cm².s), y la muestra fue sometida a una digestión por vía húmeda. La cromatografía de intercambio catiónico se realizó en medio nítrico, lavando con este ácido para eliminar la mayoría de los contaminantes radiactivos. La elución con amoníaco permitió eliminar al vanadio de la resina. Finalmente se practicó la irradiación neutrónica y el radio ensayo para ⁵²V. EL límite de detección del método es de 30 µg/L. Las determinaciones del contenido de vanadio en el material de referencia 1571 del NBS condujeron a un valor de 0,60 ± 0,02 mg/L. Las determinaciones de vanadio en camarones, cangrejos y ostras (desviación típica relativa < 5%) de cuatro sitios cercanos y lejanos de la isla Galveston, Texas, mostró que el contenido de vanadio es mayor en muestras tomadas en las áreas industrializadas en comparación con la sección no industrializada.

7.7.4 - Métodos eléctricos para la determinación de vanadio

Las titulaciones amperométricas con ferroceno fueron empleadas para la determinación simultánea de V(IV) y V(V) (344) y de vanadio en aceros (345). Otros usos del ferroceneo como titulante amperométrico se dan para la determinación de Fe y V en ferrovanadio y otros materiales.

Se describió la determinación de V solo o junto con Ti por titulación con Ti(III) electrogenerado (346).

Una titulación potenciométrica con Sn(II) se usó para valorar V en aceros (347).

PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO 8

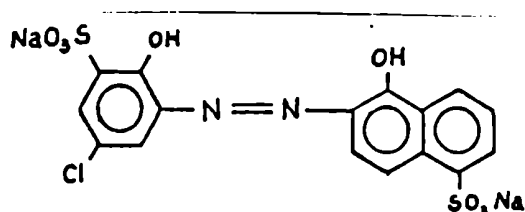
OXIDACION DE MORDANT BLUE 9 CON BROMATO CATALIZADA POR VANADIO (V)

I-Influencia de variables

Las reacciones homogéneas que se estudian para valoraciones catalíticas en las que el catalizador cambia su estado de oxidación, son las más utilizadas. Como se indicó en el capítulo 2, es frecuente el empleo de reacciones entre halatos y especies inorgánicas u orgánicas, que al ser muchas de ellas de cinética lenta, permiten efectuar un análisis catalítico.

En el presente capítulo se investiga la influencia de variables que intervienen en la reacción de oxidación de Mordant Blue 9 con bromato de potasio, catalizada por vanadio.

El Mordant Blue 9 (C.I. 14855) (348) posee la siguiente fórmula estructural:



Este azo colorante fue descubierto por M. Kahn y R. Kothe en 1906 (348). Es ligeramente soluble en etanol, pero soluble en agua, originando soluciones violetas que cambian a rojo al acidificar. Cuando se oxida en medio ácido con bromato de potasio, produce inicialmente soluciones amarillas y finalmente incoloras.

Parte experimental

Aparatos:

Se empleó un espectrofotómetro UV-visible Zeiss, modelo DMR-11 para la obtención de los espectros de absorción y seguir el curso de la reacción en el tiempo como así también para mediciones a longitudes de onda fija en la región visible. Sus características son las siguientes:

- Instrumento de doble haz
- Longitud de onda ajustable desde 180 a 1000 nm
- Monocromador: con doble red de difracción
- Luz espúrea: a 220 nm = (NaJ) < 0,0005%. Capacitado para medir absorbancias por encima de 3
- Lectura de longitud de onda : digital a intervalos de 0,2 nm
- Exactitud de longitud de onda: 0,2 nm
- Reproducibilidad de longitud de onda: 0,1 nm
- Ancho de banda espectral: conjunto de valores entre 0,1 nm y 20 nm
- Altura de ranura ajustable entre 6 nm y 12 nm
- Fuentes: lámpara de Tungsteno 6V 30 VA
lámpara de deuterio H 30 DS con encendido automático
- Detector: fotomultiplicador incluido en el equipo básico para operar entre 200 y 900 nm
- Velocidad del registrador: ajustable entre 0,5 mm/min y 120 mm/min (0,5/1/2/5/10/30/60/120 mm/min)
- Velocidad de cambio de longitud de onda: ajustable entre 0,05 y 2 nm/min (0,05/0,1/0,2/0,5/1/2)
- Escala del registrador: lineal en longitudes de onda. Capacitado para operar a longitud de onda fija registrando A ó T vs tiempo
- Ambito de registro: fácilmente ajustable en forma directa sobre el dial de las longitudes de onda.
- Precisión fotométrica: transmisión: 0,3% con respecto al haz de referencia (100%)
absorbancia: mejor que 0,005 a A=1
- Espectrometría derivada: 1a. y 2a. derivadas (derivadas con libre elección de intervalos de T y A, y 3 constantes de tiempo). Cuando opera con derivadas, el registro comienza en la mitad de la escala
- Expansión de escala:
Transmitancia 100/50/20/10%
Absorbancia 2/1/0,5/0,2/0,1/0,05/0,01
- Celdas: S: 10 mm de ancho interno.

Las medidas de pH se efectuaron en un pH-metro Metrohm, modelo E 353 B con electrodo de vidrio Metrohm. Con el fin de controlar la temperatura se utilizó un termostato marca Colora.

Reactivos:

Mordant Blue 9: El colorante es 64,0% en Mordant Blue 9; 16,9% en NaCl y 19,1% en Na₂SO₄. La solución (0,03%) fue obtenida por disolución en agua.

Bromato de potasio 0,3M: El peso adecuado de bromato p.a., previamente secado a 120 ° C durante 1 hora, fue disuelto en agua.

Vanadio (V), 1000 mgV/L: Después de secar a 100 ° C por 1 hora, la cantidad requerida de NH₄VO₃ p.a, fue disuelta en agua.

Los reactivos auxiliares fueron en todos los casos de calidad p.a. y el agua usada para efectuar las diluciones fue bidestilada sobre cuarzo en un bidestilador Heraeus.

Procedimiento:

Se añade el colorante, ácido acético, vanadio (V), bromato y la cantidad necesaria de agua bidestilada para completar el volumen a 10 ml. Se agita y se controla el tiempo con un cronómetro. La reacción se sigue espectrofotométricamente a temperatura controlada, midiendo la variación de la absorbancia con el tiempo a 510 nm, utilizando agua como blanco. Para la reacción no catalizada, el procedimiento es similar , sólo que se reemplaza el volumen usado de vanadio (V), por la misma cantidad de agua.

Resultados y discusión

1 - Interacción vanadio-colorante:

En la Fig. 8.1 se muestran los espectros de absorción del colorante y de los productos de oxidación en sus diferentes etapas para la reacción no catalizada. El reactivo presenta tres máximos: a 300 nm; 378 nm y 510 nm. Cuando la solución resultante es de color amarillo, desaparece el máximo a 510 nm, mientras que se observa una banda entre 400 nm y 450 nm (Fig 8.1 c), disminuyendo su intensidad

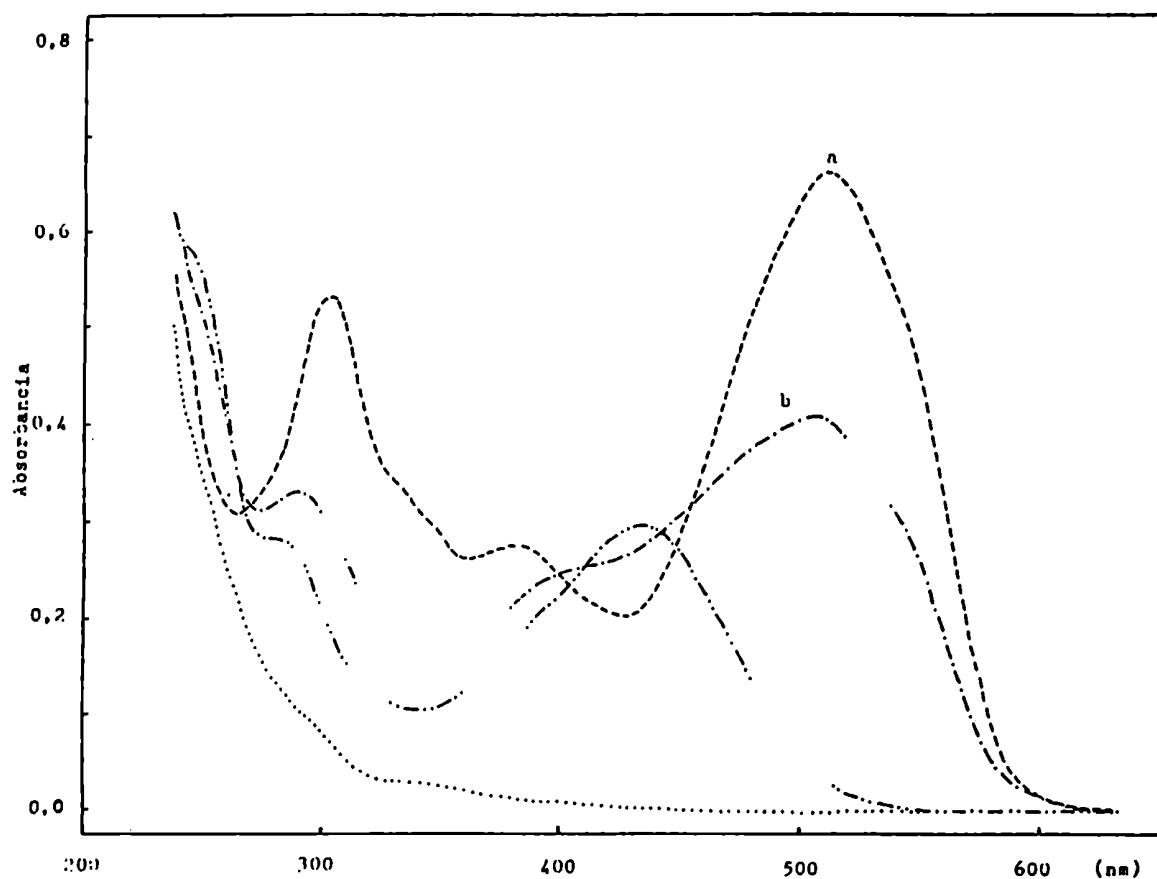


Figura 8.1: Espectros de absorción del MB9 y de sus productos de oxidación a diversos tiempos: a: 0 min; b: 45 min; c: 150 min; d: 290 min. $[MB9] = 3,8 \times 10^{-5} M$; $[AcOH] = 3,4 M$; $[BrO_3^-] = 0,015 M$

en la medida que la oxidación continúa, hasta que llega a eliminarse totalmente (Fig 8.1d).

El espectro de la Fig 8.1a se ve modificado en presencia de trazas de vanadio (V) (Fig.8.2). Al incrementarse la concentración de vanadio, el máximo a 510 nm sufre un desplazamiento batocrómico, decreciendo su intensidad. Por otra parte, la banda a 378 nm, si bien no varía su posición, queda eliminada para concentraciones de vanadio (V) de: 1 mgV/L o mayores. A partir de 1 mgV/L, la banda a 300 nm tiende a desaparecer, surgiendo un hombro a 270 nm y a 310 nm. Los espectros de la Fig. 8.2 indicarían una interacción metal-ligando. Aplicando el método de las variaciones continuas, para el sistema colorante-vanadio (V) en medio de ácido acético a pH 2, la representación: $A_0 - A$ vs X_C (Fig. 8.3) conduce a una relación ligando: vanadio de 1:1. La constante condicional del complejo, K_1 , es $2,1 \cdot 10^{-6}$ a 20°C y a fuerza iónica 0,01.

El vanadio (V), fundamentalmente como especie VO_2^+ a pH2 (349), interaccionaría, en parte, a través de una unión coordinada con uno de los nitrógenos del grupo azo. Esta suposición se basa en la disminución de la banda a 378 nm, atribuible a una transición $n \rightarrow \pi^*$ (banda R) por su posición y baja intensidad (350,351), donde estarían involucrados los electrones no enlazantes del nitrógeno. Los espectros de absorción del colorante en primera derivada, en la región de 378 nm, en diversas relaciones etanol: agua, producen un incremento en el desplazamiento batocrómico a medida que aumenta la concentración de etanol ($\Delta\lambda: 2,3$ nm para etanol 60% (v/v)). Por otra parte, en medio ácido acético-agua ocurre un corrimiento hipsocrómico ($\Delta\lambda: 2,1$ nm para ácido acético 90% (v/v)), mientras que en ácido clorhídrico-agua no se observa variación en la posición del máximo. Estas experiencias estarían de acuerdo con la asignación de la banda a 378 nm ya que al aumentar la polaridad del solvente, se produce desplazamiento hipsocrómico de la banda R (351).

A su vez, el vanadio (V) estaría unido a través de enlace iónico con uno de los oxígenos adyacentes al azo, pudiéndose entonces postular las siguientes estructuras:

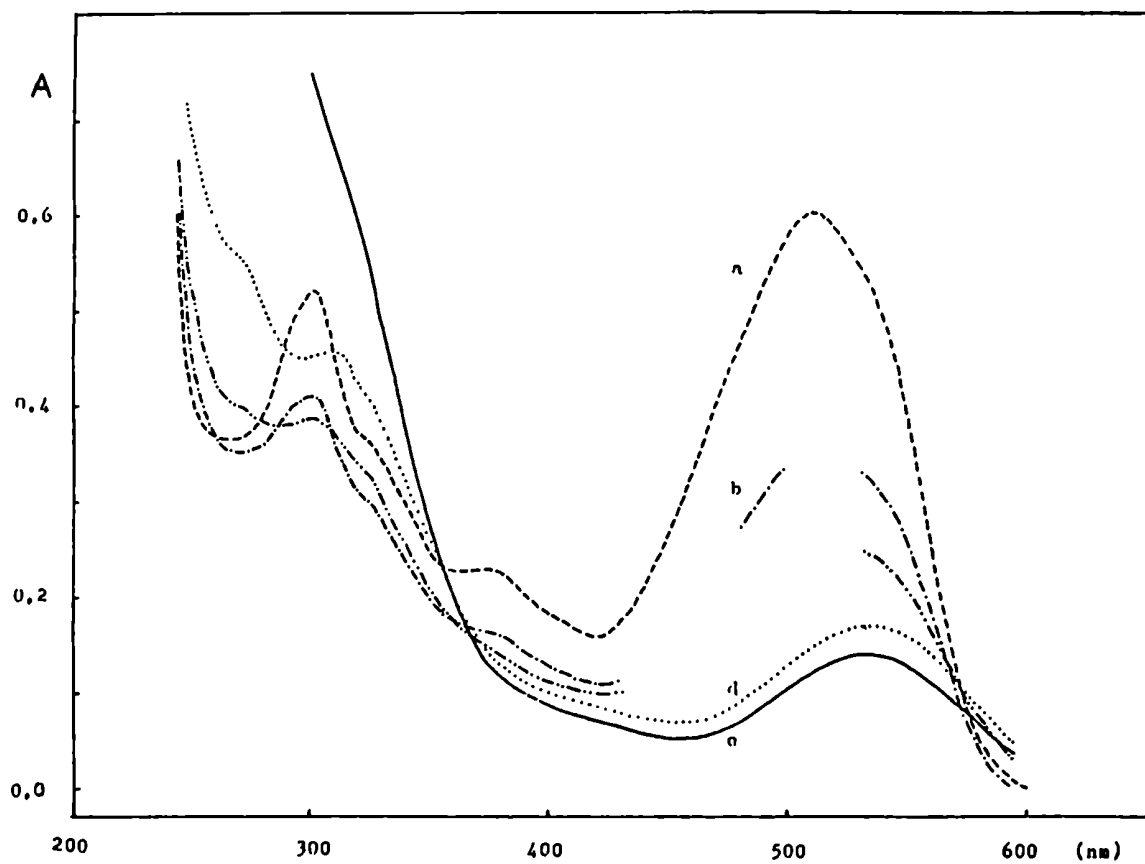


Figura 8.2 : Espectros de absorción de MB9 en presencia de diferentes concentraciones de V(V) a: 0,10 mgV/L; b: 0,50 mgV/L; c: 1,0 mgV/L; d: 10 mgV/L; e: 50 mgV/L

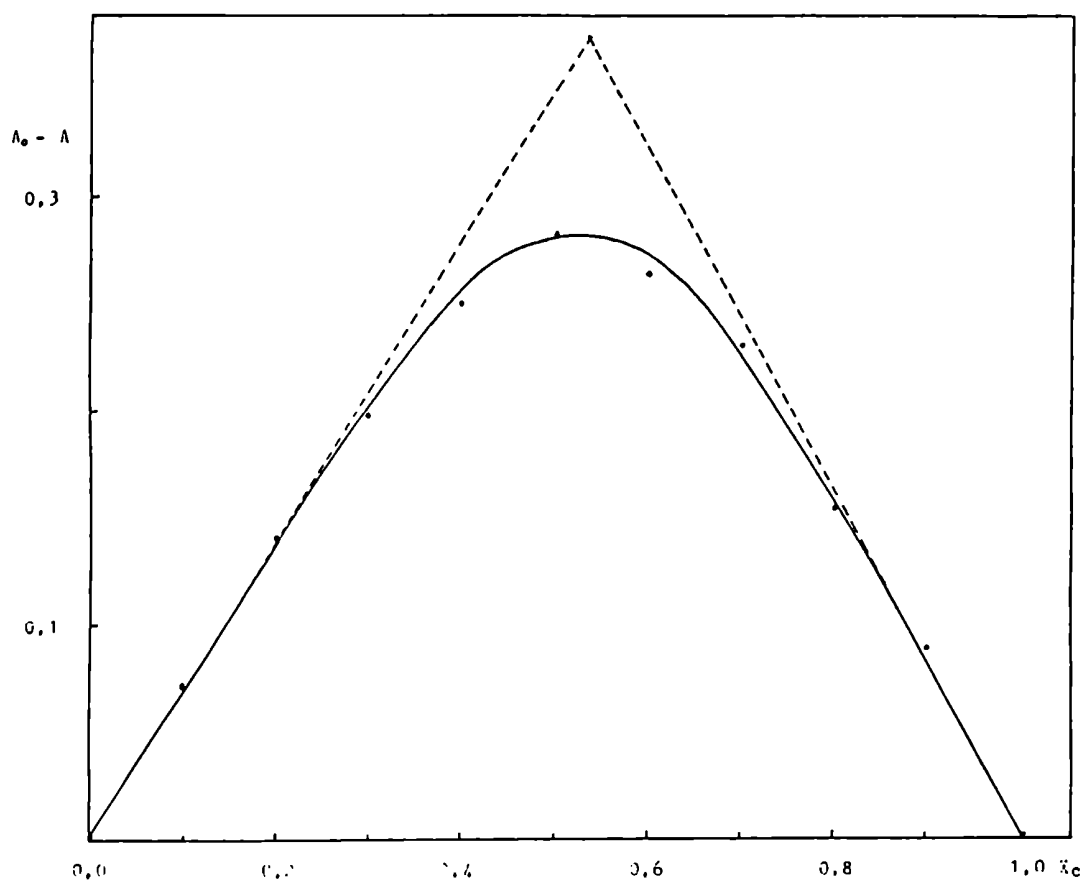
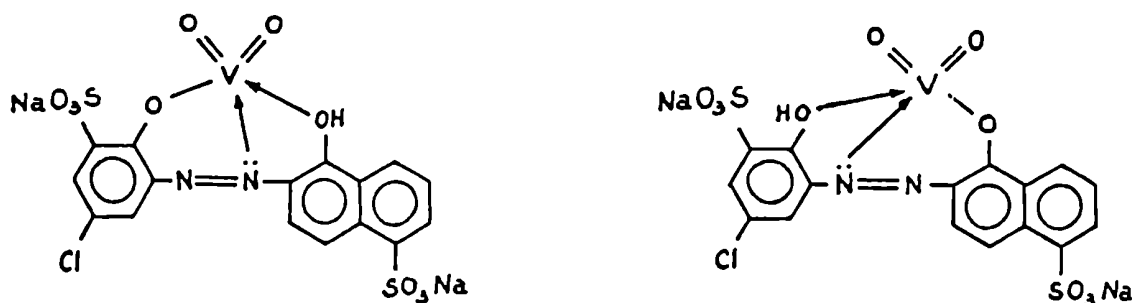


Figura 8.3: Método de las variaciones continuas para el sistema MB9-V(V). A_0 y A : absorbancia de MB9, en ausencia y en presencia de V(V), respectivamente. X_c : fracción molar de MB9



Esta suposición se apoya en el hecho que, en el Naranja de Metilo, sin hidroxilos adyacentes al azo, el espectro de absorción no sufre modificación apreciable respecto del obtenido en presencia de vanadio (0,5 mgV/L), ambos a pH 2 con ácido acético y con una concentración de colorante de $2 \cdot 10^{-5}$ M.

Si el vanadio (V) no tuviese otro efecto que el de la formación de un complejo con el colorante, actuaría como un inhibidor de la reacción ya que la concentración de Mordant Blue 9 libre resultaría ser menor, en cada instante, que la existente en ausencia de vanadio. Sin embargo, con vanadio (V) se acelera la degradación oxidativa del colorante, resultando entonces el complejo un probable intermediario de la misma.

2 - Oxidación del Mordant Blue 9

En la oxidación de dicho colorante con bromato en medio de ácido acético, la absorbancia de aquél disminuye linealmente con el tiempo, luego de un período de inducción, ejerciendo el vanadio (V) acción catalizadora (352). La dependencia lineal observada (Fig. 8.4) indicaría, en primera instancia, una reacción de pseudo orden cero, ya que las concentraciones de bromato y de hidronio permanecen prácticamente constantes en el curso de la reacción por ser muy superiores a la de Mordant Blue 9.

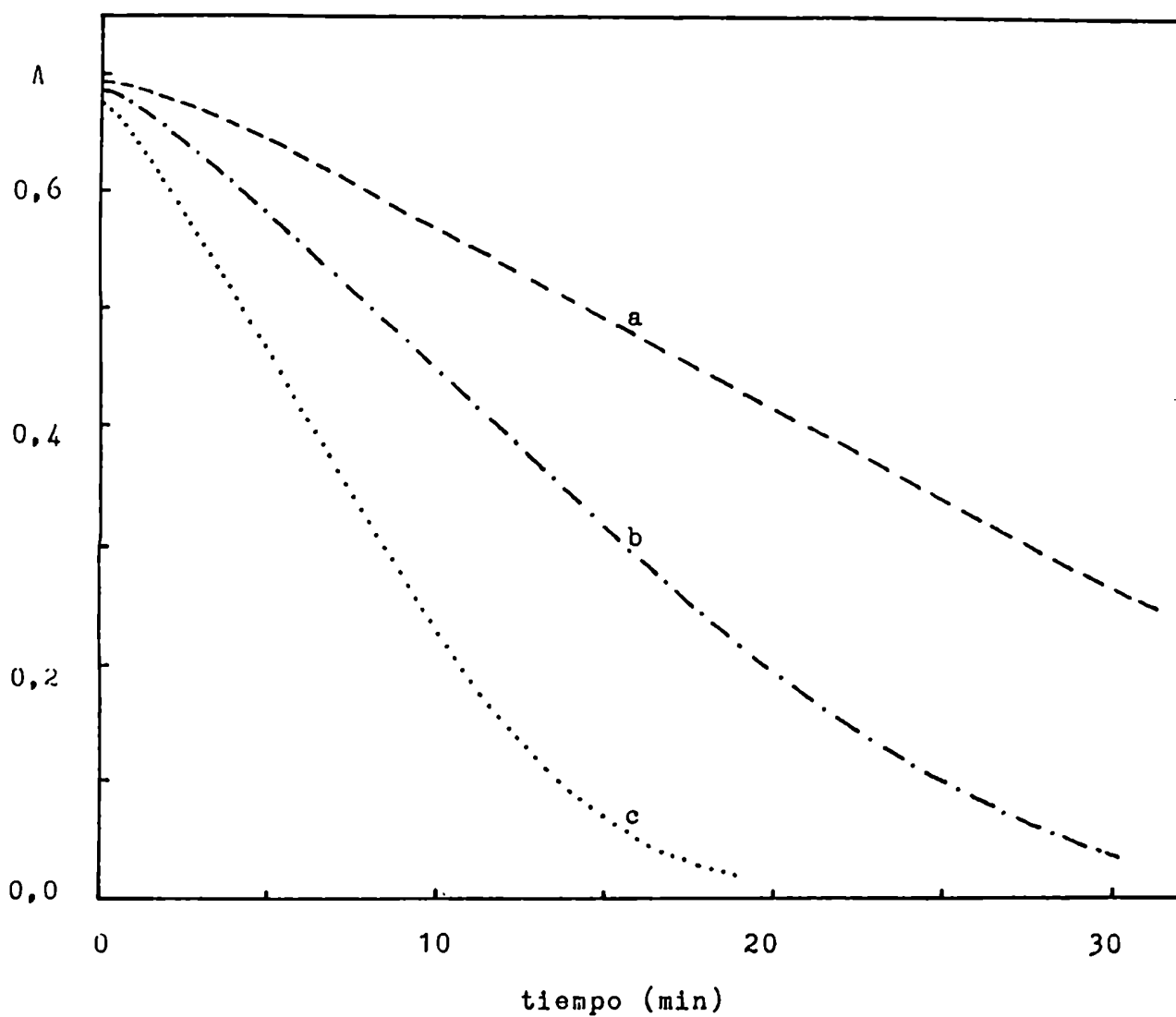


Figura 8.4: Variación de la absorbancia con el tiempo para varias concentraciones de V(V). $[MB9] = 3,8 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{BrO}_3^-] = 0,015 \text{ M}$; $[\text{AcOH}] = 3,4 \text{ M}$. a: sin V; b: 0,02 mgV/L; c: 0,05 mgV/L

2.1 - Influencia de la concentración del catalizador

Se estudió la influencia del vanadio en el ámbito de concentraciones de 0,01 a 0,30 mgV/L, manteniéndose constantes las concentraciones de las otras especies. En la Fig. 8.5 se representa $\text{tg}\alpha$ vs concentración de vanadio (V), donde $\text{tg}\alpha$ son las pendientes de las curvas absorbancia vs tiempo para cada concentración de vanadio en la zona lineal de las mismas, siendo además una medida de la velocidad de reacción. Este tipo de representación es utilizado analíticamente para valorar ciertos catalizadores tal como se indicó en el capítulo 4. En nuestro caso se observa un aumento lineal hasta 0,1 mgV/L. Para concentraciones de vanadio por debajo de $5 \cdot 10^{-3}$ mg/L no llegan a obtenerse valores precisos de $\text{tg}\alpha$ ya que las velocidades de reacción catalizada y no catalizada son muy similares. Por encima de 0,3 mgV/L, la oxidación del colorante es prácticamente instantánea.

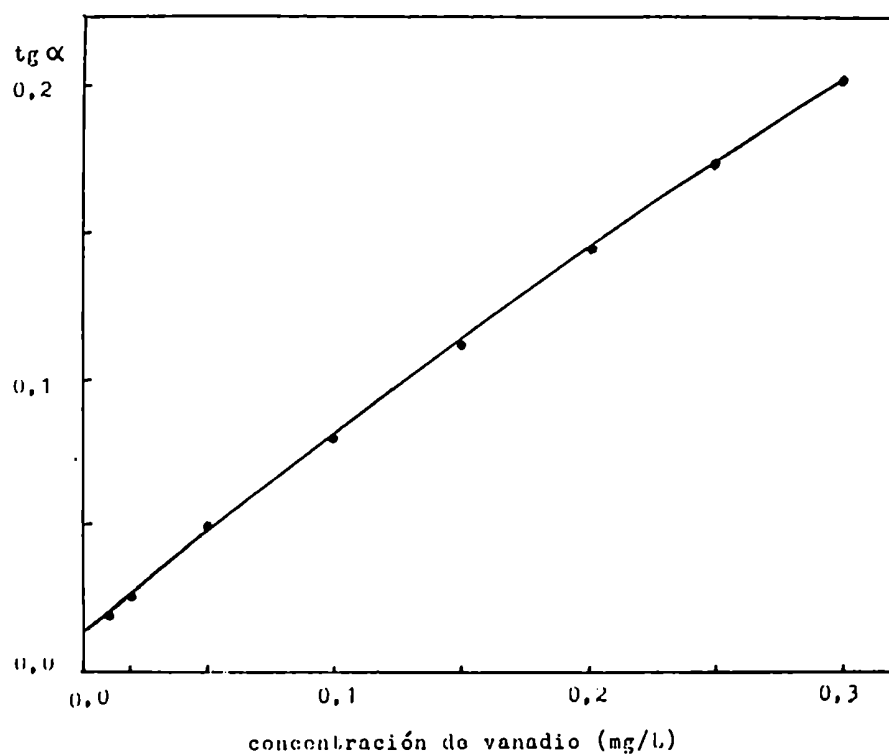


Figura 8.5: Variación de $\text{tg}\alpha$ con la concentración de vanadio (V)

2.2 - Influencia de la concentración de Mordant Blue 9

A partir de las curvas de absorbancia vs tiempo, $\text{tg}\alpha$ aumenta linealmente con la concentración de colorante en el ámbito de concentraciones de 10^{-5} a $5 \cdot 10^{-5}$ M (Fig. 8.6). Si en la reacción catalizada se designa $(\text{tg}\alpha)_c$ a la diferencia entre las pendientes obtenidas en presencia del catalizador y en ausencia del mismo, cuando se representa $(\text{tg}\alpha)_c$ vs. concentración de colorante (Fig.8.7) se observa una ligera curvatura al incrementarse la concentración de Mordant Blue 9. Dado que la velocidad de la reacción total, v , es la suma de los términos de velocidad correspondientes a la reacción no catalizada, v_n , y catalizada v_c (76a, 111) $(\text{tg}\alpha)_c$ es una medida de esta última.

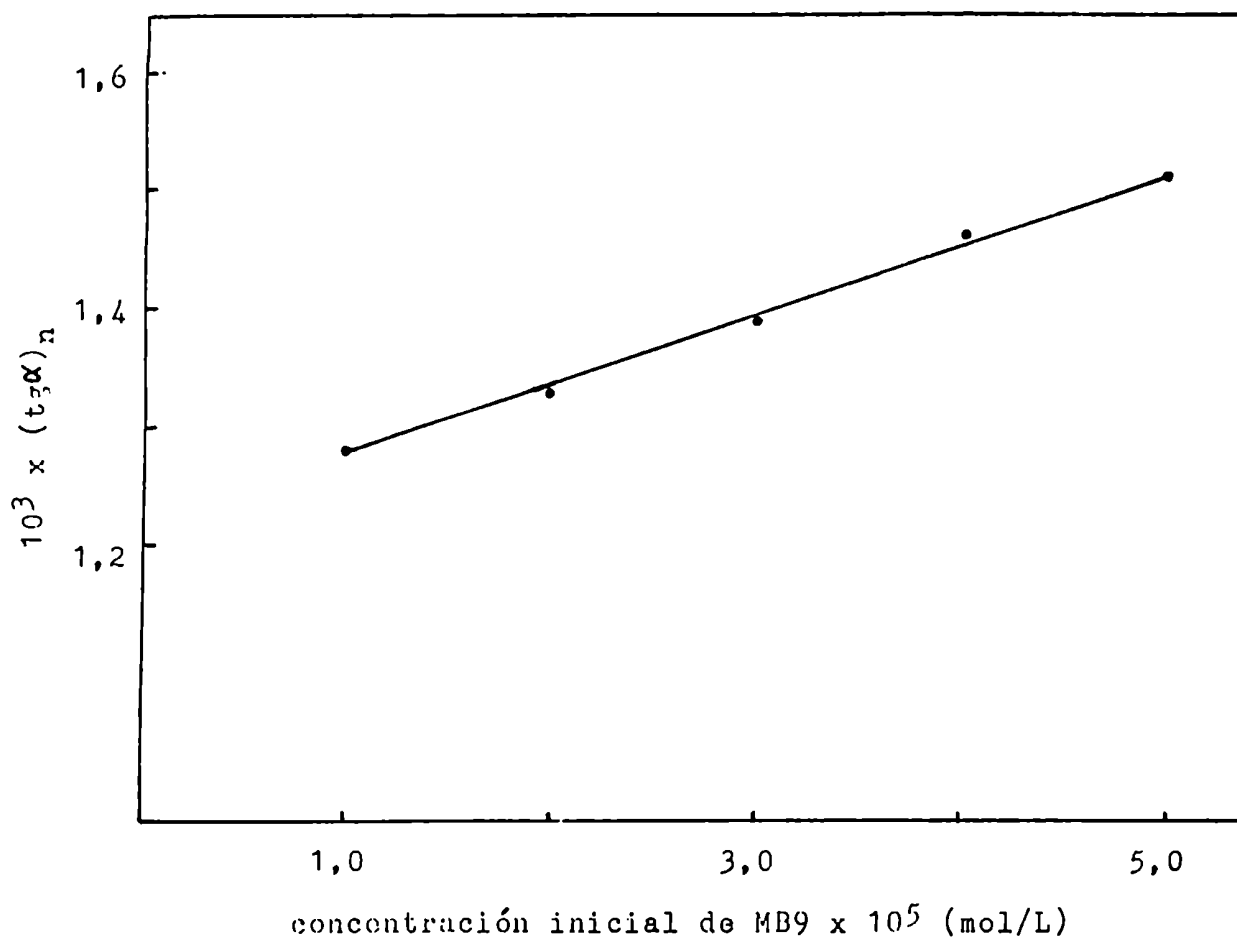


Figura 8.6: Influencia de la concentración de MB9 en $(\text{tg}\alpha)_n$

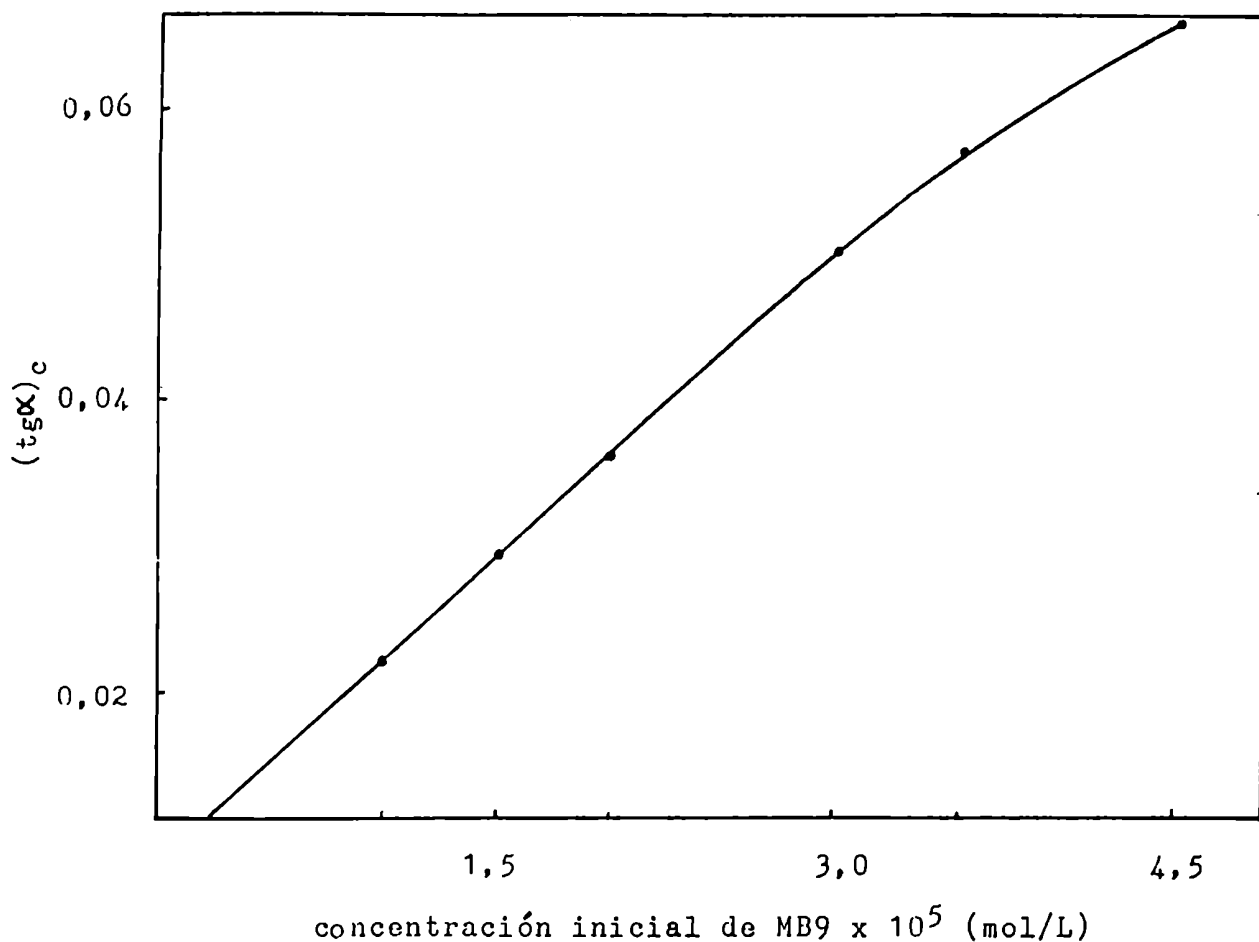


Figura 8.7 : Influencia de la concentración de MB9 en $(tg\alpha)_c$

2.3 - Influencia de la concentración del oxidante

Las reacciones, catalizada y no catalizada, resultan muy lentas para las concentraciones de bromato menores a 0,01 M, mientras que son excesivamente rápidas por encima de 0,12 M. A diferencia de lo observado con las variables anteriormente consideradas, un aumento en la concentración de bromato (de 0,015 M a 0,120 M), para la reacción no catalizada, produce un incremento no lineal en $tg\alpha$. La curva resultante queda linealizada en una representación doble logarítmica (coeficiente de correlación, r , de 0,9991) con una pendiente de 2,05. Esto indicaría un orden de 2 respecto de la concentración de bromato.

En la Fig.8.8 y 8.9 se muestra la influencia de la concentración de bromato para ambas reacciones, encontrándose que el término v_c es independiente de dicha concentración. Cabe aclararse que en la Fig.8.9b la representación es lineal, no siendo así en la reacción catalizada (Fig.8.9a). Esto puede justificarse en cierta medida considerando que:

$$(\operatorname{tg} \alpha)_n = K \cdot [\operatorname{BrO}_3^-]^2 \quad (\text{reacción no catalizada}) \quad (8.1)$$

$$\operatorname{tg} \alpha = K \cdot [\operatorname{BrO}_3^-]^2 + K' \quad (\text{reacción global}) \quad (8.2)$$

donde K' representa al término de la velocidad de la reacción catalizada.

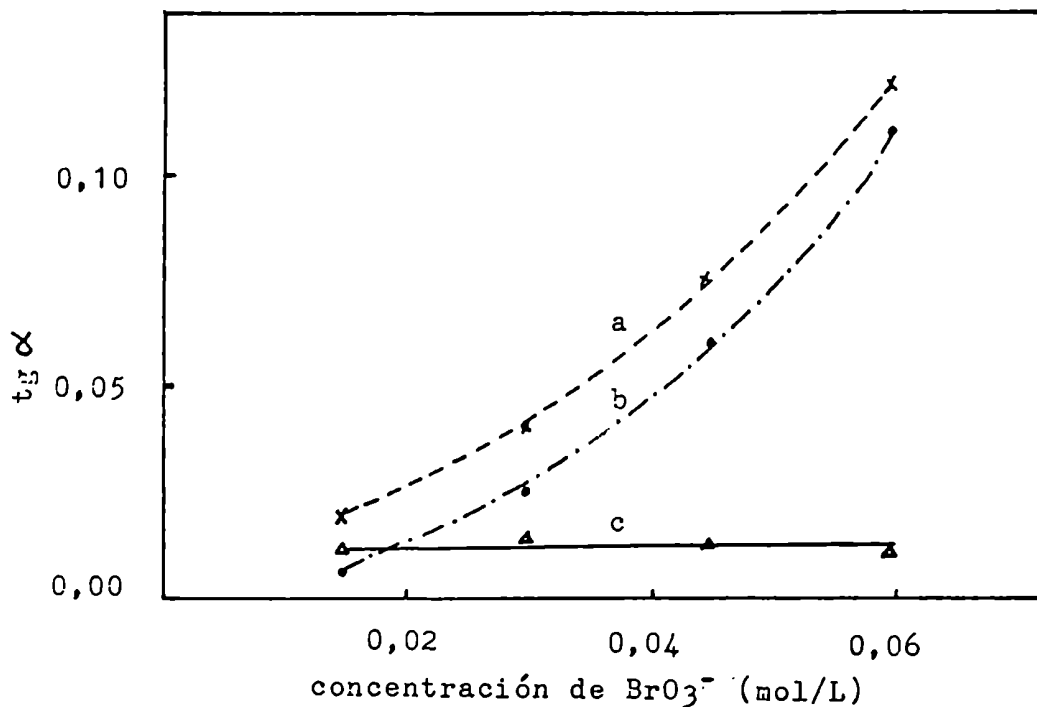


Figura 8.8: $\operatorname{tg} \alpha$ versus concentración de bromato. a: reacción global; b: reacción no catalizada; c: reacción catalizada

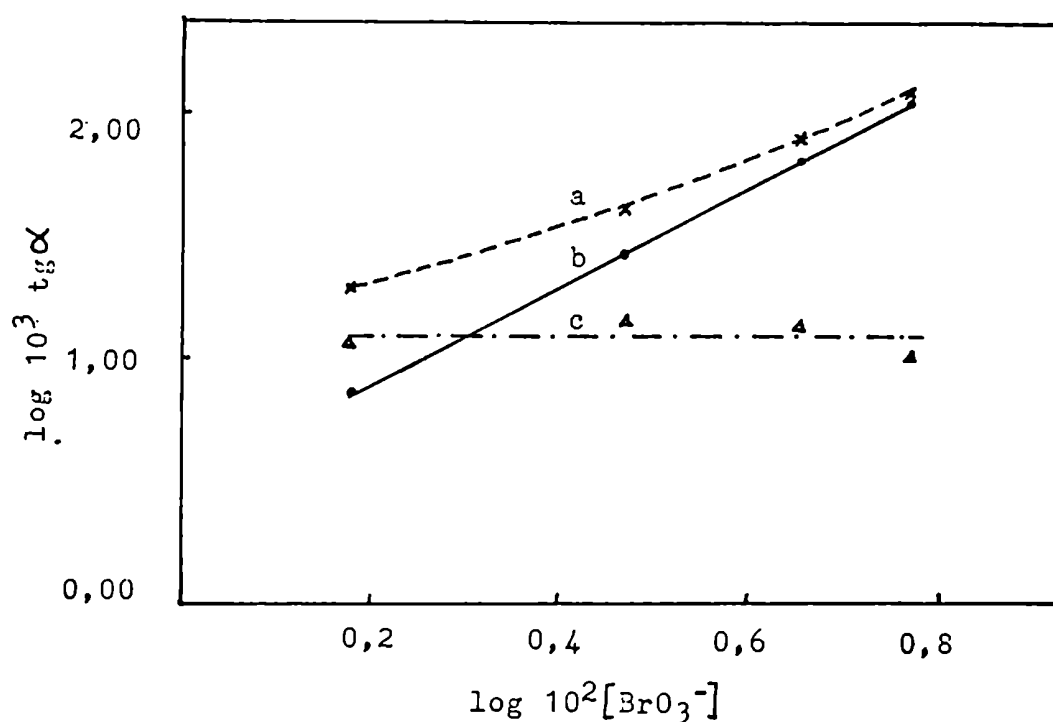
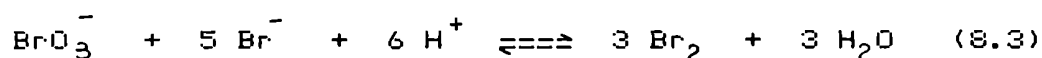


Figura 8.9: $\log \text{tg} \alpha$ versus \log concentración de bromato. a: reacción global; b: reacción no catalizada; c: reacción catalizada

Por otra parte, el bromato de potasio utilizado, aunque es de grado analítico, contiene bromuro como impureza mayoritaria (ca. 0,05%) (353). Fuller y col. (310) consideraron su efecto en la oxidación del Bordeaux con el mismo oxidante. En nuestro caso se estudió su influencia en la reacción no catalizada ([Mordant Blue 9]: $3,8 \cdot 10^{-5}$ M; $[\text{BrO}_3^-]$: $1,5 \cdot 10^{-2}$ M; [ac. acético]: 3,4M), agregando concentraciones conocidas de bromuro entre 0 y 5,0 mg Br^- /L, hallándose que $(\text{tg} \alpha)_n$ vs $[\text{Br}^-]$ agregado es lineal ($r=0,999$), seis concentraciones de Br^- , pendiente $7,6 \cdot 10^{-3}$ y con ordenada al origen de $1,1 \cdot 10^{-2}$). El incremento en la velocidad de reacción en presencia de bromuro puede explicarse sobre la base de la reacción:



El Br^- formado actuaría junto con el ion BrO_3^- en la oxidación del colorante.

2.4 - Influencia de la concentración de iones de hidrógeno

Las condiciones de acidez más adecuadas para seguir la cinética de la reacción están acotadas dado que por debajo de pH 1 la velocidad de la reacción global es muy elevada y por encima de pH ca. 3; la reacción no catalizada es extremadamente lenta.

En la Fig.8.10 se representa $t_{50\%}$ vs $[H^+]$ para la reacción catalizada y no catalizada, ajustando la acidez con ácido perclórico.

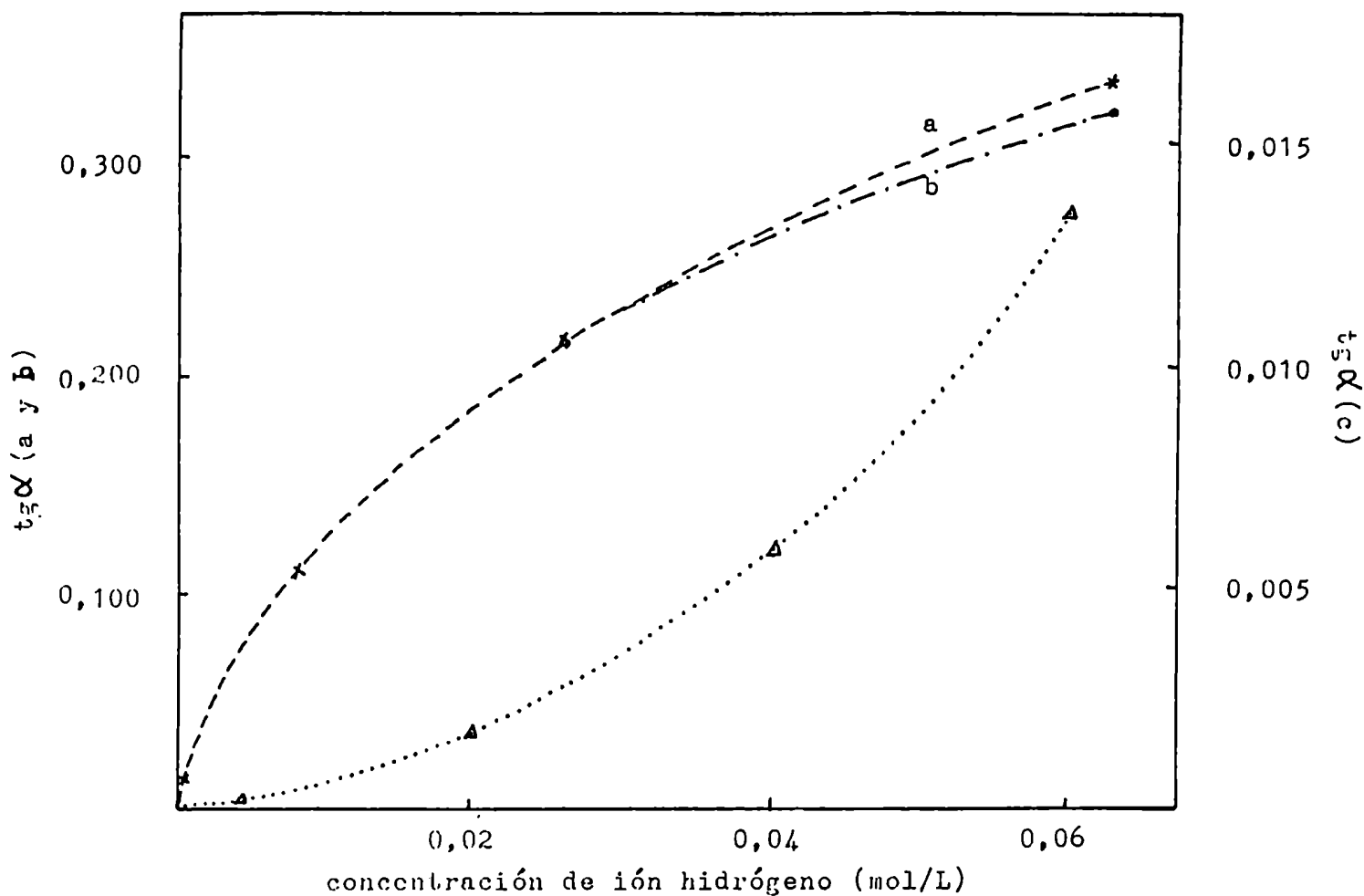


Figura 8.10: $t_{50\%}$ en función de la concentración de ion hidrógeno. a: reacción global; b: reacción catalizada; c: reacción no catalizada

Para el primer caso, $\log (\operatorname{tg} \alpha)_n$ vs pH conduce a una recta con pendiente 1,8 (orden con respecto de $[\text{H}^+]$ ca.2) y coeficiente de correlación, r , de -0,9999 en el intervalo de pH ensayado: 1,20-2,35. En presencia de vanadio, $\log \operatorname{tg} \alpha$ vs pH, también da una recta, pero con pendiente 0,6 (orden respecto de $[\text{H}^+]$ ca.1/2), con un valor de r : -0,9990 en un ámbito de pH: 1,20-2,55.

Es importante tener en cuenta qué especies intervienen en el ajuste del pH, ya que ciertos aniones pueden acelerar o inhibir las reacciones en cuestión. Así, con ácido clorhídrico se obtienen valores anormalmente elevados en $(\operatorname{tg} \alpha)_n$ (Tabla 8.1), operando al mismo pH que con ácido perclórico. Ello se debe a que por su reacción con el oxidante se produce Br_2 y Cl_2 (354). En medio de ácido acético, el incremento en la velocidad de reacción puede atribuirse a la formación de acetato de bromonio ($\text{CH}_3\text{CO}_2^- \text{Br}^+$) (355) que es más reactivo que el bromo que participa en la oxidación del Mordant Blue 9. De todos modos, en medio de ácido acético, $(\operatorname{tg} \alpha)_c$ es aún significativa, no siendo así en ácido clorhídrico. Además, el poder regulador alcanzado con el primero es del 60% superior al que se obtiene con ácidos fuertes al mismo pH.

Tabla 8.1. Influencia del ácido empleado en los valores de $(\operatorname{tg} \alpha)_n$

ACIDO	$(\operatorname{tg} \alpha)_n$	
	pH 1	pH 2
perclórico	0,03	$3,8 \cdot 10^{-4}$
acético	-	$1,4 \cdot 10^{-2}$
clorhídrico	0,30	-

2.5 - Influencia de otras variables

Fuerza iónica: El estudio de la variación de la velocidad de reacción con la fuerza iónica, μ , para el sistema Mordant Blue 9-bromato-vanadio (V)-ácido acético, se llevó a cabo modificando la fuerza iónica con perclorato de sodio. Se observó que para el ámbito de μ estudiado (0,02-0,66), $\text{tg}\alpha$, permanece prácticamente invariable.

Temperatura: Para la reacción global, a temperaturas comprendidas entre 25 y 75°C, $\text{tg}\alpha$ en función de $T^{-1}(\text{K}^{-1})$, conduce a una ecuación de Arrhenius del tipo: $\text{tg}\alpha = 60.760.\exp [-(4,7.10^3)/T]$ con un coeficiente de correlación, r , de 0,997. Pequeñas variaciones de temperatura ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) entre 20 y 50°C conducen a un error en $\text{tg}\alpha$ de ca.1%. Este valor es del orden de aquél que se comete en la determinación de $\text{tg}\alpha$.

El estudio realizado en el presente capítulo proporciona los elementos necesarios para elucidar el mecanismo de la reacción considerada (ver capítulo 9), como así también para seleccionar las condiciones óptimas en la valoración cinética de trazas de vanadio (ver capítulo 10).

CAPITULO 9

OXIDACION DE MORDANT BLUE 9 CON BROMATO CATALIZADA POR VANADIO (V)

II-Cinetica y Mecanismo

Como se mencionó en el capítulo 2, el conocimiento de la cinética y mecanismo de las reacciones sin catalizar y catalizada son muy útiles para optimizar las condiciones experimentales que conduzcan a los más bajos límites de detección con adecuada selectividad para el catalizador y predecir la influencia de ciertas especies que puedan actuar como activadores o inhibidores.

En el capítulo 8 se demostró que el vanadio (V) ejerce un notable efecto catalítico en la oxidación del azo colorante, Mordant Blue 9, con bromato de potasio.

En este capítulo se realiza un estudio cinético y se propone un mecanismo para dicha reacción.

Parte experimental

Aparatos, reactivos:

Se utilizó un espectrofotómetro UV-visible Zeiss, modelo DMR 11 tal como se mencionó en el capítulo 8. Las medidas de RPE fueron realizadas con un espectrómetro Varian Associates, Modelo V-4500 y los espectro IR se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo 710B. Los reactivos y el procedimiento utilizado fueron descritos en el capítulo 8.

Resultados y discusión

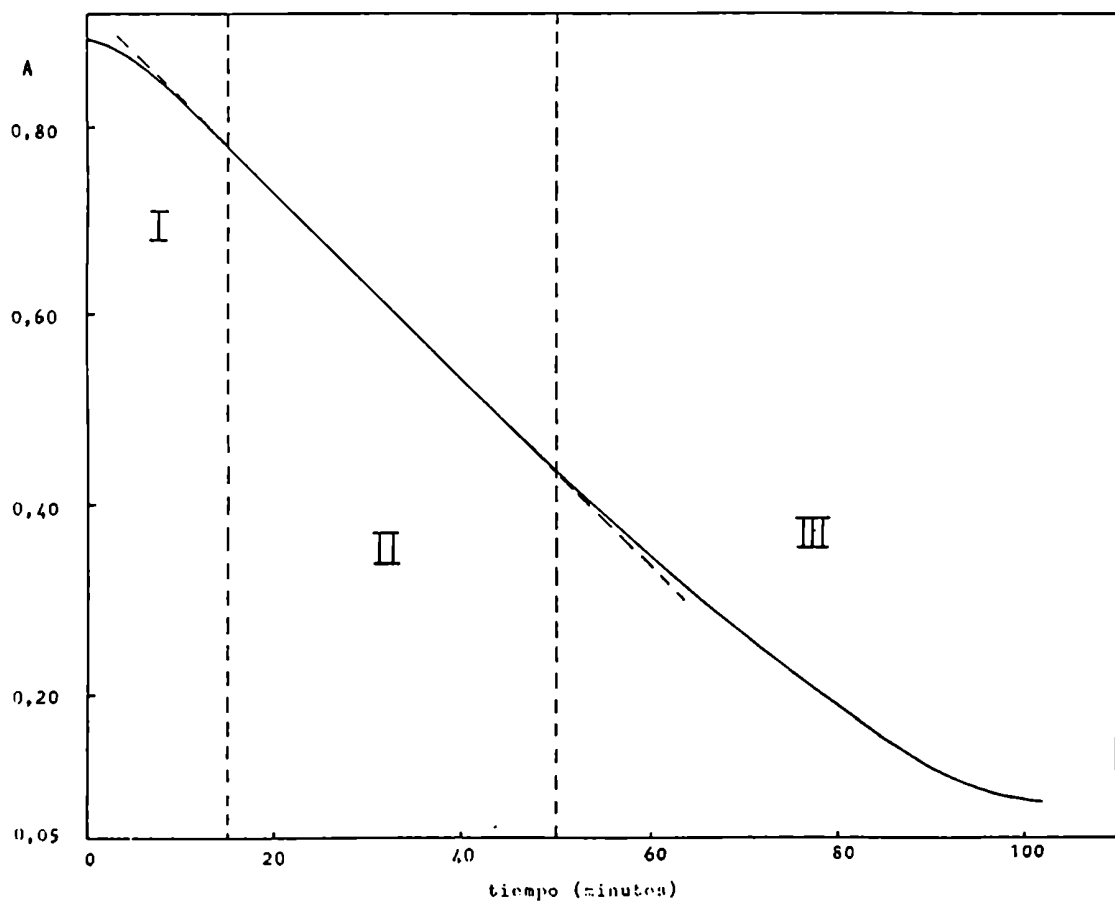
1 - Reacción no catalizada

La reacción del bromato de potasio con Mordant Blue 9 (MB9), es lenta (ver capítulo 8) y en las condiciones estudiadas exhibe

propiedades autocatalíticas. Ello puede deberse a que el Br^- liberado en la reducción del BrO_3^- por el colorante reacciona con el BrO_3^- presente produciendo Br_2 , que a su vez favorece la oxidación del azo compuesto, regenerándose Br^- . Estas suposiciones se basan en las siguientes experiencias: a) en los primeros instantes la velocidad se incrementa con el tiempo debido probablemente al aumento paulatino de la concentración de Br^- formado en el medio (Fig. 8.1); b) el agregado de Br^- incrementa la velocidad (capítulo 8); c) la presencia de pequeñas concentraciones de Hg(II) produce un efecto inhibitor sobre la reacción (Tabla 9.1) como consecuencia de la formación de complejos bromurados que reducirían la concentración de Br^- libre; d) la adición de cantidades crecientes de fenol (Tabla 9.1) produce una notable inhibición por su reacción con el bromo formado.

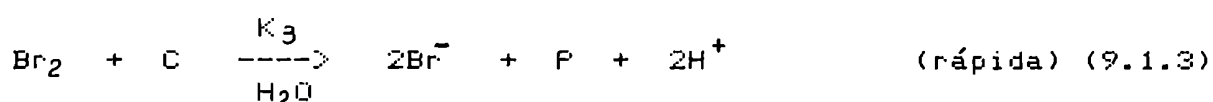
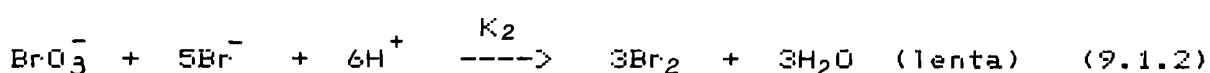
Tabla 9.1. Influencia de mercurio (II) y fenol en los valores de $(\text{tg } \alpha)_n$

concentración de interferencia (mg /L)	$(\text{tg } \alpha)_n$	
	Hg (II)	fenol
-	0,0148	0,0148
0,5	0,0110	-
1,0	0,054	0,0121
10,0	-	0,0059
100,0	-	0,0016



Figuras 9.1: Variación de la absorbancia con el tiempo para la reacción no catalizada $[MB9] = 5,0 \cdot 10^{-5} M$; $[BrO_3^-] = 0,015M$. $[AcOH] = 3,4M$

En virtud de lo dicho anteriormente, las posibles reacciones pueden ser:



donde C representa al MB9 y P a su producto de oxidación.

La ecuación 9.1.1 corresponde a la Zona I de la figura 9.1 (período de inducción) en la cual la velocidad aumenta con el tiempo debido a la aparición de Br^- en el medio.

Cuando finaliza el período de inducción, la concentración de Br^- alcanza un valor constante, pues el Br^- se regenera en un paso rápido (ecuación 9.1.3), es decir $[\text{Br}^-]_0 + [\text{Br}^-]_f = a$ (constante), donde $[\text{Br}^-]_0$ es la concentración de Br^- procedente del bromato de potasio, $[\text{Br}^-]_f$ es la concentración máxima de Br^- formado en la etapa inicial (ecuación 9.1.1) y "a" es la concentración de Br^- total.

En el inicio de la zona II (figura 9.1) se ha alcanzado un estado estacionario, por lo tanto, la velocidad de formación de Br_2 por la reacción entre el BrO_3^- y el Br^- , es igual a la velocidad de desaparición del Br_2 por la reacción con el colorante. La absorbancia disminuye linealmente con el tiempo y la velocidad de la reacción se mantiene constante.

En la zona III (figura 9.1) se observa una desviación de la linealidad y la velocidad de reacción disminuye con el tiempo.

En base a la linealidad observada de la velocidad inicial ($\text{tg}\alpha)_0$ extrapolada a $t \rightarrow 0$) en función de la concentración de colorante (10^{-5} M a $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), puede suponerse, en primera instancia, orden 1 con respecto al MB9.

Por agregado de concentraciones crecientes de Br^- , $[\text{Br}^-]_{\text{ext.}}$,

se comprobó que la oxidación del colorante es de orden 1 con respecto a la concentración de bromuro (capítulo 8).

Debido a que $\text{tg}(\alpha)_n$ depende del cuadrado de la concentración de bromato (capítulo 8), podría suponerse, en principio, que la degradación oxidativa es de orden 2 con respecto al oxidante.

Sin embargo, un estudio cinético de la reacción entre BrO_3^- y Br^- , midiendo la absorbancia del Br_2 formado a 250 nm, en función del tiempo, para diferentes concentraciones de ambos iones, permite obtener un orden 1 para BrO_3^- y Br^- .

Es importante señalar que en las condiciones de trabajo $[\text{BrO}_3^-]_0 \gg [\text{Cl}]_0$ y $[\text{H}^+]_0 \gg [\text{Cl}]_0$, por lo tanto en cualquier instante valen las aproximaciones $[\text{BrO}_3^-] = [\text{BrO}_3^-]_0$ y $[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_0$, donde los subíndices "0" identifican los valores de concentración a $t = 0$. Estos pueden ser incluidos en las constantes de velocidad con los exponentes que correspondan.

La velocidad de la reacción, de acuerdo con el mecanismo propuesto, se expresa por:

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = -j \frac{d[\text{Cl}]}{dt} = K_1 [\text{Cl}]^n [\text{BrO}_3^-]^m + K_3 [\text{Br}_2]^x [\text{Cl}]^y \quad (9.1.4)$$

K_1 y K_3 son las constantes de velocidad que incluyen la concentración inicial de iones de hidrógeno elevada a su exponente respectivo.

En base a las consideraciones anteriores y planteando una ecuación de estado estacionario para Br_2 se llega a la siguiente expresión para la velocidad:

$$v = -j \frac{d[\text{Cl}]}{dt} = K_1' [\text{Cl}] + K_2' [\text{Br}^-] \quad (9.1.5)$$

K_1' y K_2' son las constantes de velocidad que involucran los valores de concentración de bromato e ion hidrógeno iniciales elevadas a las potencias correspondientes.

En la zona I (figura 9.1) se cumple que:

$$v = K'_1 [C] + K'_2 ([Br^-] + [Br^-]_0) \quad (9.1.6)$$

En la región de interés analítico (zona 2) donde se mide $tg\alpha)_n$:

$$v = K'_1 [C] + K'_2 a \quad (9.1.7)$$

Por integración de esta ecuación entre 0 (inicio de la zona II) y t, para el tiempo, $[C]_0$ y $[C]$ para la concentración de colorante, se llega a que:

$$[C] = ([C]_0 + aK'_2 \cdot K'_1^{-1}) \cdot e^{-K'_1 t} - K'_2 a K'_1^{-1} \quad (9.1.8)$$

Por regresión no lineal (356) se obtiene $K'_2 a = 1,102 \cdot 10^{-4}$ y $K'_1 = 3,8 \cdot 10^{-3}$ con coeficiente de correlación $r = 0,99996$, de modo que el exponencial puede desarrollarse en serie de Mc Laurin, considerando los dos primeros términos (función lineal en t) ya que $K'_1 t$ es pequeño para valores de t dentro de la zona II.

Esta aproximación es válida para $t \leq 37$ minutos, experimentalmente entre 35 y 40 minutos ya se observa desviación de la linealidad.

Si se reemplaza $e^{-K'_1 t}$ por $1 - K'_1 t$ en 9.1.8, resulta que:

$$[C] = [C]_0 - (K'_1 [C]_0 + K'_2 a) t \quad (9.1.9)$$

La ecuación 9.1.9 justifica la linealidad observada en la zona II (figura 9.1) y

$$K'_1 [C]_0 + K'_2 a = tg\alpha)_n / a_c \cdot b \quad (9.1.10)$$

donde b es la longitud del paso óptico y a_c es la absorptividad molar del MB9.

Por representación gráfica de $tg\alpha)_n$ vs. $[C]_0$ se obtiene $K'_1 = 3,83 \cdot 10^{-3}$ que coincide, dentro del error experimental, con el obtenido por ajuste de la ecuación 9.1.8 a la curva de la figura 9.1.

A partir de la pendiente de la recta $tg\alpha)_n$ vs. $[Br^-]_{ext}$ resulta

$K_2' = 0.039$ y de los parámetros de la ecuación 9.1.8 $a = 1,24 \cdot 10^{-5}$, con lo cual $[Br^-]_f = 4,84 \cdot 10^{-6}$.

En esta zona, la velocidad en función de las concentraciones de bromato, bromuro y colorante puede expresarse por:

$$v = - \frac{d [C]}{d t} = K_1 [BrO_3^-]_0 [C] + K_2 [BrO_3^-]_0 \cdot ([Br^-]_0 + [Br^-]_f) \quad (9.1.11)$$

Por lo tanto:

$$\frac{\lg(\alpha)_n}{a \cdot b} = \frac{[BrO_3^-]_0^2 (K_1 [C]_0 + K_2 K + K_2 [Br^-]_f / [BrO_3^-]_0)}{[BrO_3^-]_0} \quad (9.1.12)$$

En la ecuación 9.1.12 se ha reemplazado $[Br^-]_0$ por $K \cdot [BrO_3^-]_0$.

Se comprobó que la influencia del tercer término es pequeña para las concentraciones de bromato ensayadas, en consecuencia la ecuación 9.1.12 está de acuerdo con la suposición inicial de orden dos para bromato (capítulo 8).

En la región I, la concentración de bromuro es igual, o al menos proporcional a la fracción de colorante consumido por su reacción con el bromato, es decir $[C]_0 - [C]$.

Al reemplazar $[Br^-] = [C]_0 - [C]$ en 9.1.6 y resolviendo la ecuación diferencial, resulta:

$$[C] = \left\{ [C]_0 + \frac{(K_2' [C]_0 + K_2' [Br^-]_0)}{(K_1' - K_2')} \right\} \cdot e^{-(K_1' - K_2')t} - \frac{(K_2' [C]_0 + K_2' [Br^-]_0)}{(K_1' - K_2')} \quad (9.1.13)$$

Por regresión no lineal se obtiene:

$$-(K_1 - K_2) = 0,030 \text{ y } K_2 ([C]_0 + [Br^-]_0) / (K_1 - K_2) = 4,58 \cdot 10^{-5}$$

En la tabla 9.2 se comparan los valores estimados por la ecuación 9.1.13 con los experimentales; las desviaciones típicas obtenidas para $[C] : 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ son $1,6 \cdot 10^{-5}$ y $2,0 \cdot 10^{-4}$ respectivamente.

Tabla 9.2. Comparación de absorbancias teóricas y experimentales en la región I

concentración MB9	tiempo (min)	absorbancia teórica	absorbancia experimental
$3,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	0	0,687	0,687
	1	0,683	0,680
	2	0,679	0,678
	3	0,674	0,675
	4	0,670	0,670
	5	0,665	0,665
	6	0,660	0,660
	7	0,655	0,652
	8	0,650	0,647
	9	0,644	0,640
	10	0,639	0,630
$5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	0	0,897	0,897
	2,5	0,884	0,887
	5	0,870	0,870
	7,5	0,855	0,850
	10	0,839	0,830
	12,5	0,821	0,805
	15	0,803	0,782

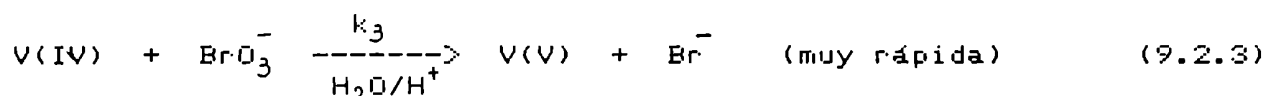
En la zona III, para t ca. 40 minutos, las absorbancias medidas son mayores que las predichas por la ecuación 9.1.8. Esto se explicaría en parte, porque puede presentarse una pequeña absorbancia residual debida a los productos que no fue tenida en cuenta en la deducción de la ecuación 9.1.8. Por otro lado, puede suponerse la existencia de un efecto de inhibición adicional por parte de los productos, o del propio reactivo que consumirían Br₂ en reacciones laterales. Entonces, la velocidad de reacción desde t = 0 hasta t → ∞ puede expresarse:

$$v = -\frac{d[C]}{dt} = K_1 [BrO_3^-]_0^2 [C] + K_2 [BrO_3^-]_0 [Br^-] - \sum_{i=1}^{n'} K_i [Br_2]^{x_i} [P_i]^{y_i} \quad (9.1.14)$$

siendo P_i productos que consumen el Br₂ formado en la etapa 9.1.2.

2 - Reacción catalizada

En el capítulo 8 se demostró que el vanadio (V) forma un complejo con el MB9. Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) del sistema V(V)-MB9 (figura 9.2) ponen en evidencia la formación de V(IV) ya que esta especie es paramagnética y su resonancia es observada a temperatura ambiente con un ancho de línea relativamente angosto (357-360). El V(IV) se forma por reducción del V(V) (5.10⁻³M) con exceso de MB9 en ácido acético 5 M casi instantáneamente a 60°C ó a las 48 horas a 25°C. En base a estas consideraciones, se propone que la reacción catalizada pueda tener lugar de acuerdo con la siguiente secuencia de reacciones:



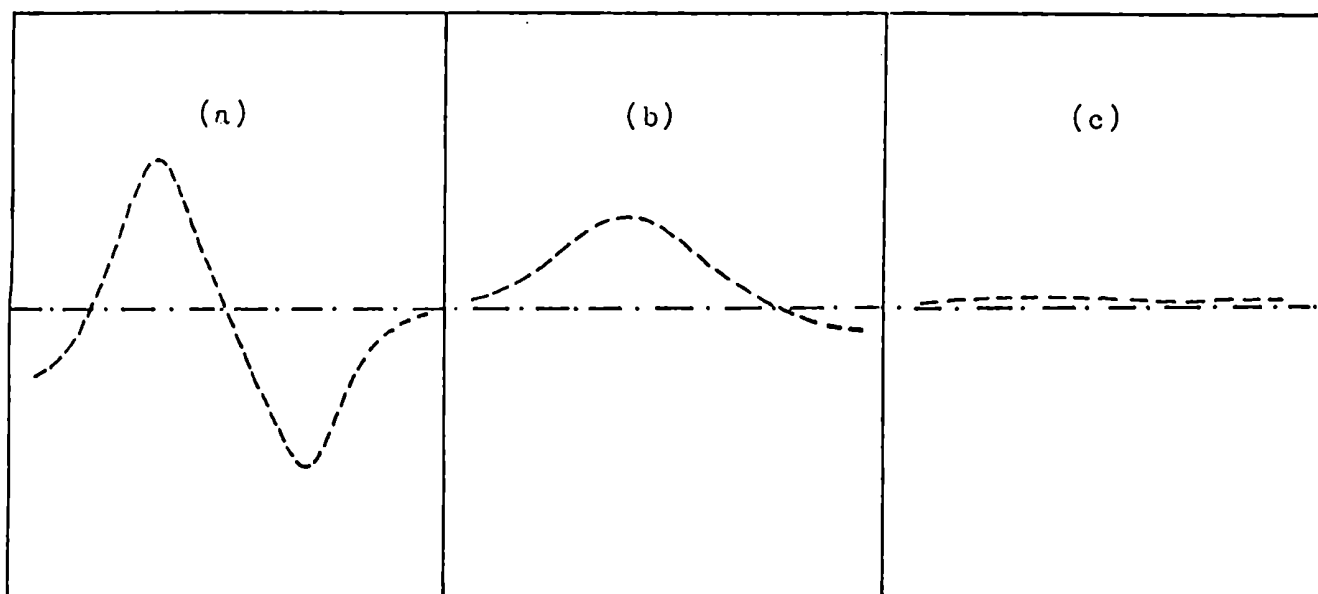


Figura 9.2: (a) - Espectro RPE de V(IV) a 25°C formado en el sistema V(V)-MB9.

(b) - idem (a) en presencia de $\text{KBrO}_3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

(c) - idem (a) en presencia de $\text{KBrO}_3 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Las condiciones experimentales fueron las mismas en los tres casos, excepto que la ganancia se incrementa de (a) a (c); $H_0 = 3.500 \text{ G} \pm \pm 500 \text{ G}$

Esta secuencia se apoya, en parte, en el mecanismo propuesto por Bontchev para el estudio cinético de la oxidación de aminas por halatos, catalizada por V(V) (Capítulo 2)

Füller y Ottaway (311) consideraron una interacción inicial $\text{BrO}_3^- - \text{V(V)} - \text{colorante}$ que da lugar al intermediario V(IV).

En cambio en el caso del MB9, el V(IV) se forma como consecuencia de la descomposición del complejo estable V(V)C. La única función del bromato en la reacción catalizada consiste en la regeneración del catalizador con su estado de oxidación original (ecuación 9.2.3)

La velocidad de la reacción catalizada puede expresarse por:

$$v_c = \frac{d[P]}{dt} = -v \frac{d[C]}{dt} = k_2 [VC] \quad (9.2.4)$$

donde VC representa el complejo formado entre el MB9 y el V(V), y V al catalizador con estado de oxidación V.

Como el V(V) se regenera en un paso rápido, puede considerarse que su concentración permanece constante en el transcurso de la reacción, e igual, o al menos proporcional a la concentración total a $t = 0$ ($[V]_0^T$) (111).

Planteando una ecuación de estado estacionario para VC, puede obtenerse v_c en función de la concentración de colorante y la concentración inicial de V(V):

$$v_c = k_c [V]_0^T [C] \quad (9.2.5)$$

donde $k_c = R k_2 k_1 / (k_{-1} + k_2)$, R es la constante de proporcionalidad que relaciona la concentración de catalizador en el transcurso de la oxidación del colorante, con la concentración analítica a $t = 0$, $R \ll 1$.

Resolviendo la ecuación diferencial 9.2.5 puede obtenerse [C] en función del tiempo:

$$[C] = [C]_0 e^{-k_c [V]_0^T t} \quad (9.2.6)$$

Para concentraciones de V(V) $\leq 0,02$ mg/L, los valores experimentales de absorbancia y tiempo pueden ser ajustados por una exponencial, entre t ca. 5 minutos y el tiempo correspondiente a la oxidación de ca. 40 % del colorante, para una concentración inicial de MB9 de $3,8 \cdot 10^{-5}$ M; $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,015$ M y $[\text{AcOH}] = 3,4$ M, obteniéndose $k_c = 3,96 \cdot 10^{-4}$.

En el intervalo de t mencionado, $k_c [V]_0^T t$ es pequeño, de modo tal que puede reemplazarse $\exp(-k_c [V]_0^T t) = 1 - k_c [V]_0^T t$ en la ecuación 9.2.6 con lo cual resulta:

$$[C] = [C]_0 - k_c [V]_0^T [C]_0 t \quad (9.2.7)$$

$$\text{siendo: } k_c [V]_0^T [C]_0 = \text{tg}(\alpha)_c / a_c b \quad (9.2.8)$$

$$\text{La aproximación realizada es válida para } t \leq 3,57 \cdot 10^{-6} / [V]_0^T \quad (9.2.9)$$

En la tabla 9.3 se compara el tiempo a partir del cual comienza a observarse desviación de la linealidad (t límite)

experimentalmente, con el predicho o estimado por la ecuación 9.2.9.

De acuerdo con 9.2.8 $\text{tg} \alpha)_c / a_c b$ deberá ser proporcional a la concentración analítica de V(V) y de colorante, que es lo que se verifica experimentalmente para concentraciones de catalizador inferiores a 0,1 mg/L y $[\text{MB9}] \leq 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (capítulo 8).

Tabla 9.3. Relación de tiempos límites teóricos y experimentales con la concentración de vanadio

concentración total de V(V) (mg/L)	tiempo teórico (min)	tiempo experimental (min)
0,01	18	20
0,02		11

Para concentraciones de V(V) mayores que 0,1 mg/L la concentración de colorante libre en el sistema se ve disminuida por la formación del complejo VC. Planteando un balance de masa para el colorante y procediendo en forma similar que en la deducción anterior se llega a que:

$$v_c = k_2 [\text{V}]_0^T [\text{C}]^T / (k_s + [\text{V}]_0^T) = k_c [\text{V}]_0^T [\text{C}]^T \quad (9.2.10)$$

donde $k_s = (k_{-1} + k_2) / k_1$ y k_c , la constante de velocidad para la reacción catalizada, que es en este caso, una función de la concentración analítica de catalizador. En estas condiciones:

$$\text{tg} \alpha)_c / a_c b = \{k_2 [\text{V}]_0^T / (k_s + [\text{V}]_0^T)\} \cdot [\text{C}]_0^T \quad (9.2.11)$$

Esto explica la curvatura observada en la representación de $\text{tg} \alpha)_c$ ó $\text{tg} \alpha)$ cuando $[\text{V}]_0^T > 0,1 \text{ mg/L}$.

Por regresión no lineal (356) aplicada en 9.2.11 se obtiene $k_2 = 26,64$ y $k_s = 6,72 \cdot 10^{-4}$.

En la tabla 9.4 se comparan los valores experimentales de $\text{tg}\alpha_c / a_c b$ con los calculados a partir de 9.2.11 (desviación típica (356): $6,80 \cdot 10^{-8}$). No se encontró una justificación aceptable para la curvatura de la reapresentación gráfica $\text{tg}\alpha_c$ vs. $[\text{C}]_0^T$ (capítulo 8) para $[\text{C}]_0^T$ mayor que $3,0 \cdot 10^{-5}$ M. Es posible que al aumentar la concentración analítica de colorante por encima del valor señalado, se manifieste algún efecto de inhibición debido a un retardo en la regeneración del catalizador (etapa 9.2.3), por formación de un complejo entre V(IV) y MB9. Se comprobó que el V(IV) forma un complejo de estabilidad similar con el reactivo, lo que apoya en cierta medida la razón expuesta anteriormente. La formación de dicho complejo conduciría a una disminución de R (ecuación 9.2.8).

Tabla 9.4. Velocidades teóricas y experimentales para varias concentraciones de vanadio (V)

$[\text{V}]_0^T \times 10^7$	v_c teórica $\times 10^7$	v_c experimental $\times 10^7$
3,93	5,72	5,91
9,81	14,5	14,8
19,63	28,9	29,5
29,44	44,3	44,6
39,25	61,9	60,7
49,07	74,1	74,0
58,88	87,0	87,7

Si el catalizador es agregado al sistema con estado de oxidación IV, las curvas absorbancia vs. t, para distintas concentraciones de V(IV), son similares, resultando prácticamente iguales los valores de $\text{tg}\alpha$. Esto surge como consecuencia de la oxidación instantánea del V(IV) por BrO_3^- y está de acuerdo con el mecanismo propuesto, en especial en lo que respecta a la regeneración del V(V) en un paso rápido.

3 - Reacción global

La velocidad de la reacción global (sistema con V(V) presente) puede expresarse como suma de las velocidades de las reacciones catalizada, v_c , y no catalizada, v_n :

$$v = K_1 [\text{BrO}_3^-]_0^2 [\text{C}]^T + K_2 [\text{BrO}_3^-]_0 ([\text{Br}^-]_0 [\text{Br}^-]) + k_2 [\text{V}]_0^T [\text{C}]^T / (k_5 + [\text{V}]_0^T) \quad (9.3.1)$$

Por integración y admitiendo la validez de las aproximaciones realizadas en el estudio de ambas reacciones, queda:

$$[\text{C}] = [\text{C}]_0^T - \left\{ [\text{BrO}_3^-]_0^2 (K_1 [\text{C}]_0^T + K_2 K + K_2 [\text{Br}^-]_f / [\text{BrO}_3^-]_0) + k_2 [\text{V}]_0^T [\text{C}]_0^T / (k_5 + [\text{V}]_0^T) \right\} t \quad (9.3.2)$$

siendo $tg\alpha/a_c$ b los términos encerrados entre llaves. Como en presencia de V(V), ambas reacciones ocurren simultáneamente, en la expresión 9.3.2, la formación del complejo V(V)-MB9 afectaría también al primer término correspondiente a la reacción no catalizada. Sin embargo este efecto no modifica sensiblemente a v ó $tg\alpha$ en el ámbito de concentraciones ensayado para V(V).

4- Productos de reacción

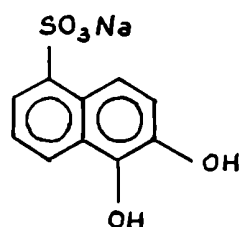
Los espectros de los productos de oxidación del colorante entre 200 y 600 nm, usando como reactivo KBrO_3 ó Br_2 son prácticamente idénticos.

Por otra parte, la oxidación del Naranja de metilo con KBrO_3 a $\text{pH} = 2,1$ (con AcOH), conduce a la formación de productos que dan espectros UV-visible similares a los que se obtienen por oxidación de aquél con Br_2 (361). Estas experiencias constituyen una prueba adicional a lo expuesto para la reacción no catalizada de que el Br_2 formado como intermediario atacaría al azo compuesto, conduciendo a

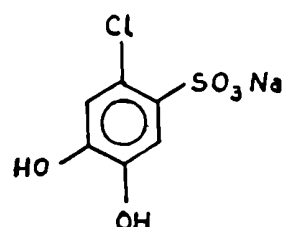
la formación de productos.

La diferencia entre MB9 y el naranja de Metilo en la oxidación con BrO_3^- , es que en el primer caso aparece una banda con máximo en la zona de 430 nm, aproximadamente al cabo de dos horas. Dicha banda podría atribuirse a la formación, en primer lugar, de sales de diazonio, que, al estar sustituidas podrían ser las responsables del color amarillo observado. En esta etapa de la reacción si se agrega 1-naftilamina, se produce una coloración rojiza, probablemente debida a la copulación, siendo el espectro similar al obtenido a partir de la sal de diazonio del ácido sulfanílico con la amina mencionada (máximo de absorción en el visible: 520 y 512 nm, respectivamente).

Isac y col. (362) hallan que las sales de diazonio con sustituyentes atractores de electrones en posición para son térmicamente inestables y en su descomposición se forman fenoles. En nuestro caso, el espectro IR del producto incoloro finalmente obtenido (figura 9.3) indica la presencia de grupos fenólicos, sulfónicos, además de las bandas propias de aromáticos. Dichos productos podrían ser:



I



II

dependiendo de como se produzca la ruptura del grupo azo con la formación de la sal de diazonio correspondiente. Por otra parte I y II sufrirían una posterior bromación.

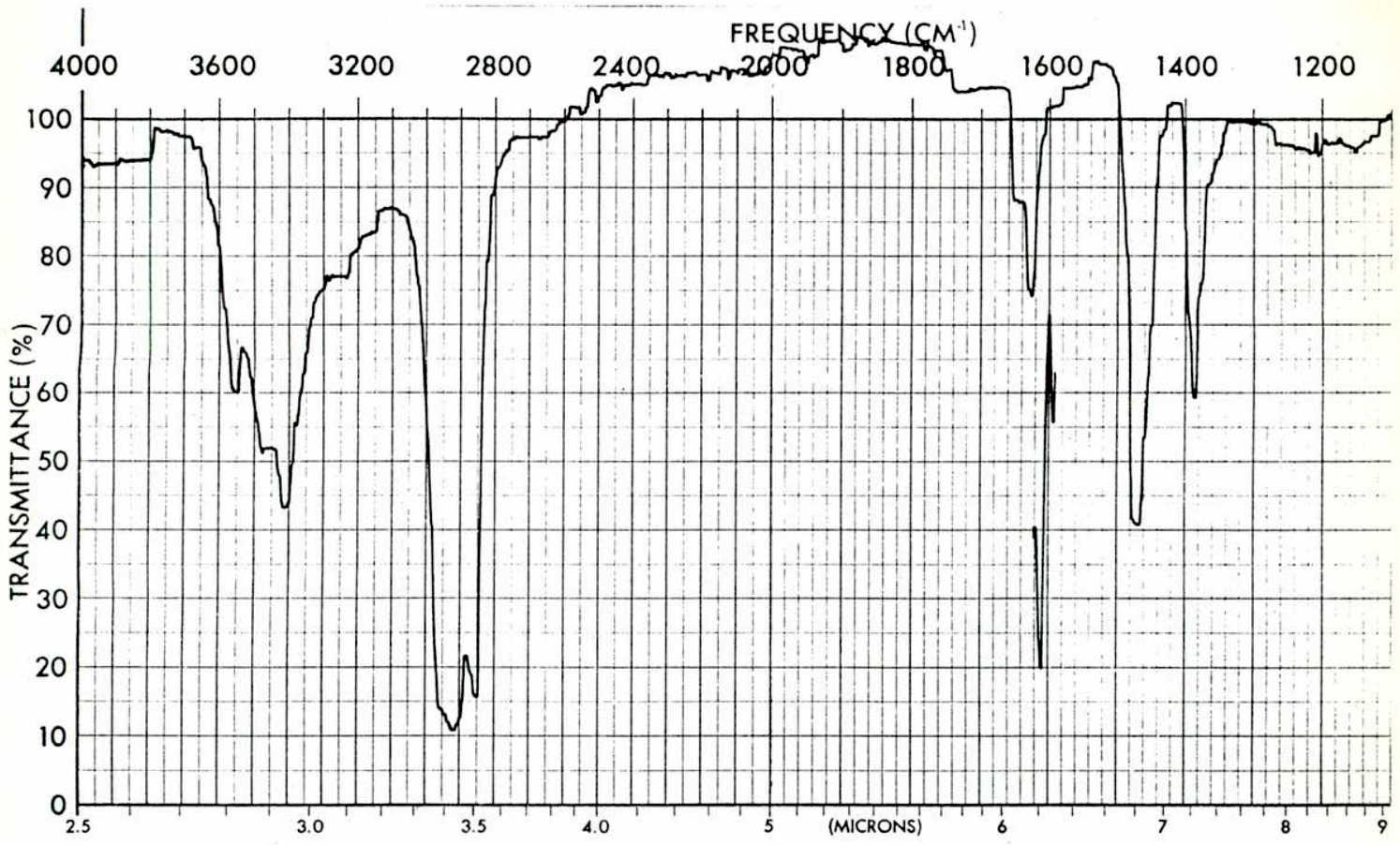


Figura 9.3. Espectro I R de los productos de oxidación

CAPITULO 10

VALORACION CINETICA DE VANADIO CON MORDANT BLUE 9

Introducción

La literatura describe un gran número de métodos de valoración cinética de vanadio (capítulo 7). La mayor parte de ellos están basados en su acción catalítica en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos incoloros (arilaminas, fenoles, etc) que conducen a la formación de productos coloreados. En menor medida, la valoración del catalizador se realiza por su efecto sobre degradaciones oxidativas de sustancias altamente coloreadas que producen especies incoloras o débilmente coloreadas.

Sobre la base de los estudios realizados en los capítulos 8 y 9 se establecieron las condiciones óptimas para la valoración de trazas de vanadio a través de la degradación oxidativa del Mordant Blue 9 con bromato de potasio.

Parte experimental

Los reactivos y el instrumental utilizado se mencionan en el capítulo 8.

Procedimiento: En matraces de 10 ml se añade colorante, ácido acético, vanadio (V), bromato de potasio y la cantidad requerida de agua bidestilada, de tal modo que las concentraciones resultantes sean: $3,8 \cdot 10^{-5}$ M; 3,4 M; 0-100 ng/ml y 0,015 M, respectivamente. Alternativamente, para concentraciones de vanadio (V) hasta 10 ng/ml se reemplaza el ácido acético por ácido perclórico 0,01 M. La reacción se sigue espectrofotométricamente a 510 nm en celdas de 10 mm y a una temperatura de $25,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Deberá controlarse que todos los reactivos también estén a esta temperatura, previamente a ser mezclados. Para las medidas de absorbancia se utiliza agua bidestilada como blanco.

Resultados y discusión

Curvas de calibración: Para obtener las curvas de calibración en análisis catalítico se utilizan habitualmente tres métodos, los cuales fueron descritos en el capítulo 4.

En este capítulo se estudia la posibilidad de aplicación de los métodos de las tangentes (I) y del tiempo fijo (II) según el ámbito de concentraciones en el cual se valora al catalizador.

En el capítulo 9 se demostró que las pendientes de las curvas de absorbancia versus tiempo en la zona lineal de las mismas ($\text{tg}\alpha$), responden a una función del tipo

$$\text{tg}\alpha = a + b.c \quad (10.1)$$

donde c es la concentración de V(V) hasta 100 ng/ml, a y b son constantes que tienen en cuenta las concentraciones iniciales de BrO_3^- , de Mordant Blue 9 (MB9) y H_3O^+ , la absorptividad molar de MB9, como así también las constantes de velocidad. Esto permite la aplicación del método I para valorar V.

En la tabla 10.1 se muestran los parámetros de la curva de calibración, operando en medio de ácido acético a pH 2, para un ámbito de concentración de V(V) de 10 a 100 ng/ml.

Tabla 10.1. Parámetros de la curva de calibración por método I en ácido acético

Parámetro	t_{St}	nivel de confianza (%)	intervalo de confianza
$a = 0,0124$	2,775	95	0,0019
	2,132	90	0,0015
	1,000	con desviación típica	0,0006

$b = 0,3739 \cdot 10^{-3}$	2,775	95	0,029
	2,132	90	0,023
	1,000	con desviación típica	0,011

$S(\text{tg}\alpha_i; c) = 9,68 \cdot 10^{-4}$; número de mediciones, $n = 6$; F experimental: 1015; F teórico(1;3; $\alpha=0,0005$); 266 (364)

t_{St} : valor de la función distribución de Student para $n-2$ grados de libertad.

$S(\text{tg}\alpha_i; c)$, desviación típica de la regresión.

$$S(\text{tg}\alpha_i; c) = \left\{ \frac{\sum [\text{tg}\alpha_i - (\text{tg}\alpha)_{\text{est}}]^2}{n-2} \right\}^{1/2}$$

Al estudiar la influencia de diferentes ácidos en la cinética de la reacción (capítulo 8) se halló que la velocidad de la no catalizada en medio de HClO_4 resulta menor que en presencia de ácido acético y menor aún que en HCl , a igualdad de pH.

En cuanto a la reacción global (catalizada más no catalizada), la velocidad es mayor cuando se ajusta la acidez con HCl que en medio de ácido acético o HClO_4 , en todo el ámbito de concentraciones estudiado, siendo en estos dos últimos casos aproximadamente del mismo orden hasta 10 ng V/ml. Pero, es necesario señalar que la diferencia relativa entre las velocidades con y sin vanadio es mucho mayor en presencia de HClO_4 , por ser muy lenta la reacción no catalizada.

Por lo tanto, es de esperar que la sensibilidad que se alcance en este medio sea mayor. En HClO_4 10^{-2} M, la reacción global es muy rápida para concentraciones de V(V) próximas a 100 ng/ml, con lo cual resulta difícil seguirla por medio de la curva absorbancia versus tiempo y medir $\text{tg}\alpha$ en la zona lineal. En consecuencia, en el ámbito de 10-100 ngV/ml, es más adecuado trabajar en medio de ácido acético 3,4 M, para las concentraciones de MB9 y oxidante mencionadas cuando se aplica el método de las tangentes. En la tabla

10.2 se indican los resultados obtenidos en HClO₄, para un ámbito de 1 a 10 ng V/mL.

Por otra parte, entre 1 y 100 ngV/mL, la absorbancia del sistema MB9-BrO₃⁻-V(V) puede expresarse como una función del tiempo por una ecuación del tipo (capítulo 9)

$$A = d (f + g.c) . t \quad (10.2)$$

donde d representa la absorbancia del colorante cuando t tiende a cero, f y g son constantes que involucran las concentraciones de BrO₃⁻; MB9; H₃O⁺ y Br⁻ (el formado y presente como impureza en el KBrO₃), además de las constantes de velocidad y la absortividad molar del colorante.

Tabla 10.2. Parámetros de la curva de calibración por método I en ácido perclórico

Parámetro	t	nivel de confianza (%)	intervalo de confianza
a = 7,123.10 ⁻⁴	2,446	95	0,00055
	1,943	90	0,00044
	1,000	con desviación típica	0,00023
b = 0,002198	2,446	95	0,00011
	1,943	90	0,00009
	1,000	con desviación típica	0,00004

S(tgα_i;c) = 3,65.10⁻⁴; número de mediciones, n = 8; F experimental: 1823; F teórico(1;4;α= 0,0005): 106 (364)

Cuando se mide la absorbancia del sistema (A_p) para diferentes valores de c, a un tiempo preestablecido (t_p) desde el instante en que se mezclan los reactivos, resulta a partir de la ecuación 10.2:

$$A_p = d - f \cdot t_p - g \cdot t_p \cdot c \quad (10.3)$$

Si $a = d - f \cdot t_p$ y $b = -g \cdot t_p$, entonces:

$$A_p = a + b \cdot c$$

de este modo es posible aplicar el método del tiempo fijo (II) para valorar al catalizador. Cabe indicar que existirá una disminución lineal de A_p con c , que está de acuerdo con los hechos experimentales (tabla 10. 3).

Tabla 10.3. Parámetros de la curva de calibración por método II en ácido acético

Parámetro	t_{St}	nivel de confianza (%)	intervalo de confianza
$a = 0,6064$	2,161	95	0,0027
	1,771	90	0,0022
	1,000	con desviación típica	0,0013
$b = -8,073 \cdot 10^{-3}$	2,161	95	$0,62 \cdot 10^{-3}$
	1,771	90	$0,51 \cdot 10^{-3}$
	1,000	con desviación típica	$0,29 \cdot 10^{-3}$

Condiciones experimentales: $t_p = 30$ min; pH = 2; ámbito de c : 0 a 8 ngV/mL; número de mediciones, n : 15; $S(A_{p_i}, c) = 3,31 \cdot 10^{-3}$; F experimental: 657; F teórico(1;10 = 0,0005):25,5 (364)

$S(A_{p_i}, c)$: desviación típica de la regresión

$$S(A_{p_i}, c) = \left[\frac{\sum (A_{p_i} - A_{p_{est}})^2}{n - 2} \right]^{1/2}$$

Sensibilidad y límite de detección: En la valoración de especie por métodos cinéticos es frecuente encontrar en la literatura, al expresar los resultados, el ámbito de concentraciones en que se aplican sin hacer hincapié en el límite de detección alcanzado, tal como se informan en otros métodos de análisis. Svehla (111) calcula el límite de detección, pero queda restringido al caso cuando la ordenada la origen es nula, ya que si no se cumple esa condición se llega a resultados absurdos. Winefordner (363) realiza un tratamiento generalizado del límite de detección en métodos espectroscópicos de análisis que puede ser aplicado a los procedimientos considerados en este trabajo.

La señal límite detectable X_L será:

$$X_L = X_N \pm t_{St} \cdot S_N \quad (10.5)$$

donde X_N es la señal correspondiente a la reacción no catalizada (blanco de la reacción catalizada), que es equivalente a la ordenada al origen de la curva de calibración, a ; S_N es la desviación típica del blanco, y por lo tanto la correspondiente a la ordenada al origen, S_a ; t_{St} es el valor de la función de distribución de Student. El signo positivo se aplica cuando la señal analítica medida aumenta con la concentración (método I), mientras que el signo negativo se utiliza cuando existe depresión de la señal medida con la concentración de analito. Luego, la concentración más pequeña, c_L , que puede ser detectada con razonable certeza (límite de detección) está dada por

$$c_L = t_{St} \cdot S_a / b \quad (10.6)$$

siendo b la pendiente de la curva de calibración (364):

$$S_a = S(x_i; c) \cdot (1/n + (\bar{c})^2 / (n-1) \cdot (S_c)^2)^{1/2} \quad (10.7)$$

donde $S(x_i; c)$ es la desviación típica de la recta de regresión; n es el número de datos; \bar{c} es el promedio de los valores de concentración en el ámbito de linealidad de la curva de calibración y $(S_c)^2$ es la

varianza de la concentración.

Reemplazando la ecuación (10.7) en la ecuación (10.6) y tomando t_{gt} para $n-1$ grados de libertad, con un nivel de confianza del 95% pueden calcularse los límites de detección para los procedimientos ensayados (tabla 10.4)

Tabla 10.4. Sensibilidad y límite de detección

Parámetro	ámbito de concentración (ng/mL)	límite de detección (ng/mL)	(b/a)
I (ác. acético 3,4 M)	10 - 100	4,8	0,030
II (ác. perclórico 0,01M)	1 - 10	0,2	3,086
III (t_p 30min; ácido acético, 3,4M)	1 - 8	0,3	0,013

Por otra parte, la sensibilidad está dada por la pendiente de la curva analítica de calibración, esto es $b = (dx/dc)_{c_i}$, la cual será $\Delta x/\Delta c$ si aquella es una recta en el ámbito de concentraciones de interés.

En la Tabla 10.4 se hacen constar los valores del parámetro $S = |b/a|$; es decir la pendiente de la curva de calibración correspondiente a cada método, relativa a la ordenada al origen. Se utiliza S para representar la sensibilidad y no b a los efectos de comparar el método de las tangentes con el del tiempo fijo, ya que las señales analíticas en ambos tienen diferentes unidades. S indica la variación relativa de la señal analítica cuando la concentración de analito aumenta de 0 a 1 unidad, siendo de 0 a 1 ngV/ml en nuestro caso.

Los datos de la tabla 10.4 muestran que si bien los límites de

detección alcanzados por el método de las tangentes en medio de HClO_4 10^{-2} M y por el del tiempo fijo en ácido acético 3,4 M son similares, la sensibilidad del primero es mucho mayor, con lo cual resulta más adecuado para la valoración de muy pequeñas cantidades de vanadio, pues un valor alto de S se traduce en una mayor precisión. Sin embargo, en el método del tiempo fijo todas las mediciones (patrones y muestras) pueden realizarse en forma relativamente rápida.

En base a estas consideraciones podría suponerse que el método del tiempo fijo en medio de HClO_4 arrojaría aún mejores resultados, pero se presentan dificultades en la elección de t_p , dado que los valores de A_p deben pertenecer a la zona lineal de las curvas A vs. t. Para t_p pequeños, A_p , para bajas concentraciones de vanadio, se encuentra en el período de inducción y a t_p mayores existe apartamiento de la linealidad en las curvas A vs. t para las concentraciones más altas de vanadio. Esto trae como consecuencia una restricción en el ámbito de linealidad de la curva de calibración. Este inconveniente no se presenta al trabajar en medio de ácido acético 3,4 M, debido a que las curvas A vs. t son lineales aún a los 30 minutos de iniciada la reacción, pudiéndose medir A_p a dicho t_p y obteniéndose linealidad en la curva de calibración hasta ca. 8 ngV/ml. El método de las tangentes en medio de ácido acético 3,4 M queda restringido al ámbito de 10-100 ng/ml por los valores obtenidos de t_{90} relativamente altos para la reacción no catalizada.

Efecto de interferencias

Se estudió la influencia de 29 especies, factibles de producir interferencia en la valoración de vanadio. En la tabla 10.5 se muestra el efecto que dichas especies ejercen según la relación ensayada, R, del número de moles de interferente al número de moles de vanadio.

Debido a la alta sensibilidad del método catalítico para vanadio, muchas interferencias pueden reducirse o eliminarse por simple dilución, particularmente utilizando el procedimiento I en HClO_4 10^{-2} M.

Por otra parte, por agregado de agentes complejantes (tales

como oxalato, tartrato o citrato) puede valorarse vanadio aún para valores de R superiores a los indicados en la tabla 10.5.

Tabla 10.5. Influencia de diversas especies en la valoración de vanadio

Especie	R	Observaciones
As(III) y As(V)	≤ 1000:1	No interfiere
Co(II)	≤ 100:1	No interfiere
Cr(VI) y Cr(III)	100:1	No interfiere
Cu(II)	100:1	No interfiere
Fe(III)	100:1	Interfiere seriamente (decoloración casi inmediata)
	2:1-10:1	Cataliza la reacción indicadora y activa la catalizada.
Fe(II)	20:1	Interfiere seriamente. Cataliza la reacción y activa en presencia de V(V).
Hg(II)	500:1	Efecto catalítico
	~ 10:1	Efecto activador
Mn(II)	100:1	No interfiere
Ni(II)	100:1	No interfiere
Mo(VI)	10:1	Inhibe la reacción catalizada y no catalizada
Ru(III)	≥ 500:1	No interfiere
Sb(III) y Sb (V)	≤ 1000:1	No interfiere
Sn(II) y Sn(IV)	≤ 1000:1	No interfiere
Ti(IV)	≥ 3:1	Inhibe la reacción catalizada y no catalizada
U(VI)	500:1	No interfiere
W(VI)	400:1	No interfiere
Pt(IV)	100:1	No interfiere
Fluoruro	500:1	Marcado efecto inhibitor
Cloruro	≥ 500:1	Acelera la reacción no catalizada y la global

Bromuro	10:1	Acelera notablemente la reacción no catalizada y la global
Ioduro	» 100:1	Modifica las curvas A vs. t por liberación de I ₂ que absorbe a 510 nm. Consumido el I ₂ la pendiente de la recta es mayor que la esperada
Oxalato	100:1	No interfiere
	100:1	Inhibe la reacción catalizada
Tartrato	« 2000:1	No interfiere
Citrato	« 2000:1	No interfiere
EDTA	~ 6000:1	Suprime la actividad catalítica

De manera análoga, el efecto interferente de Cl⁻, Br⁻ y I⁻ puede disminuirse por adición de pequeñas cantidades de Hg²⁺ por la formación de complejos estables.

La seria interferencia de Mo(VI) y Ti(IV) podría ser utilizada para la valoración indirecta de dichos iones por la inhibición que ellos producen en la reacción estudiada, que será tratada en el capítulo 13.

Precisión

La precisión de los métodos analíticos basados en curvas de calibración, en muchos casos, se informa por el porcentaje de error. Resulta más adecuado expresar la confiabilidad a través de los límites de tolerancia alrededor del valor predicho por la curva de calibración, con una dada probabilidad.

El intervalo de confianza para la señal estimada por la recta de regresión correspondiente a la curva de calibración, puede calcularse según (364, 365, 366)

$$IC(X_{est}) = t_{St} \cdot S_b [S_c/n + (c - \bar{c})^2]^{1/2} \quad (10.8)$$

donde $IC(X_{est})$ es el intervalo de confianza para la señal predicha y t_{St} es el valor de la función de distribución de Student para $n-2$ grados de libertad, S_b es la desviación típica de la pendiente de la recta de regresión y S_c es la desviación típica de los valores de concentración del analito incluidos en la curva de calibración y con respecto al valor medio (\bar{x}).

A partir de la ecuación 10.8 y la de la recta de regresión se obtiene el intervalo de confianza para la concentración interpolada $IC(C_{est})$

$$IC(C_{est}) = \left\{ h^2 + [(t_{St} \cdot S_b)^2 \cdot S_c \cdot n^{-1} + (x - \bar{x})^2] \cdot [b^2 - (t_{St} \cdot S_b)^2]^{-1} \right\}^{1/2} \quad (10.9)$$

donde

$$h = (x - \bar{x}) / \{b[1 - (t_{St} \cdot S_b/b)^2]\} \quad (10.10)$$

El centro del intervalo de confianza está dado por $\bar{x} + h$ (364).

De acuerdo con las ecuaciones (10.9) y (10.10) la concentración calculada desde la recta de regresión con su intervalo de confianza (C_{est}) se expresa por

$$C_{est} = \bar{x} + h \pm |IC(C_{est})| \quad (10.11)$$

donde $|IC(C_{est})|$ es el valor absoluto de $IC(C_{est})$.

Cabe aclarar que en el cálculo de : (a) los parámetros de la curva de calibración por regresión lineal (método de los cuadrados mínimos) (b) los límites de detección y (c) los intervalos de confianza, se trabajó con la hipótesis de que la varianza es constante para todos los puntos de la recta. Aunque esto no se cumple rigurosamente, constituye una buena aproximación desde el punto de vista práctico.

Las consideraciones anteriores fueron aplicadas en la valoración de vestigios de vanadio en muestras de agua con concentraciones conocidas de vanadio (tabla 10.6 y 10.7).

Si bien no existe una gran diferencia entre los límites de confianza para la concentración interpolada, según los métodos I y II, puede afirmarse que el primero es ligeramente más preciso. La

gran diferencia entre los valores de S de ambos métodos haría suponer, en principio, más alta precisión para I. Sin embargo la medida de cada valor de $\text{tg}\alpha$ está sujeta a un error relativo mucho mayor que la de A_p , con lo cual la precisión y exactitud de ambos métodos resultan similares.

Finalmente, estos métodos pueden aplicarse para determinar concentraciones del orden de monogramos/mililitro de vanadio en agua con resultados satisfactorios. La valoración de vanadio en matrices complejas, particularmente las de interés biológico, será tratada en el capítulo 13.

Tabla 10.6. Precisión en la valoración de vanadio en agua por los métodos I y II

Muestra Nro.	Método	Concentración por curva de calibración (ng/mL)	Concentración estimada con los intervalos de confianza (ng/mL)		
			95 %	90 %	$t_{St} = 1$
1	I	1,10	1,09 ± 0,21	1,09 ± 0,17	1,10 ± 0,09
	II	1,28	1,27 ± 0,27	1,28 ± 0,22	1,28 ± 0,13
2	I	0,82	0,81 ± 0,22	0,81 ± 0,17	0,81 ± 0,09
	II	0,79	0,77 ± 0,30	0,78 ± 0,24	0,79 ± 0,14

Método I: en ácido perclórico 10^{-2} M; Método II: en ácido acético 3,4M

Tabla 10.7- Exactitud en la valoración de vanadio en agua por los métodos I y II

Muestra Nro.	Conc. de V (ng/mL)	Método	Concentración por curva de calibración (ng/mL)	error
1	1,10	I	1,10	0
		II	1,28	+ 0,18
2	0,80	I	0,82	+ 0,02
		II	0,79	- 0,01

CAPITULO 11

OXIDACION DE AMARANTO CON BROMATO DE POTASIO

Estudio cinético y valoración catalítica de vanadio (V)

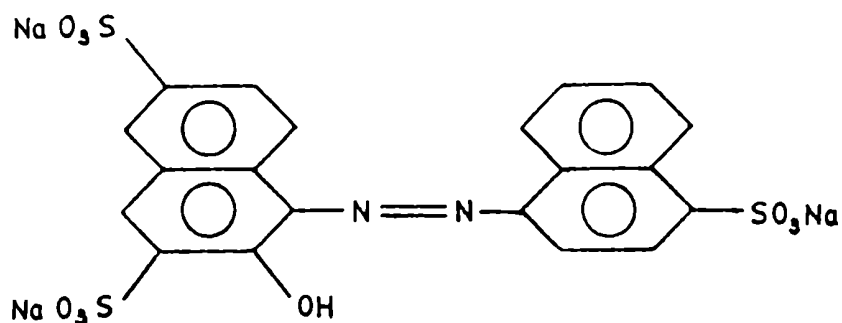
En los capítulos 8 y 9 se investigó la influencia de variables que intervienen en la oxidación del colorante azoico Mordant Blue 9 con bromato de potasio, catalizada por vanadio (V), proponiéndose un mecanismo para la misma.

En el presente capítulo se considera la oxidación del Amaranto (Am), con bromato de potasio, en la que el vanadio (V) también ejerce efecto catalítico.

Se comparan los mecanismos de ambas oxidaciones, como así también con la del Bordeaux estudiado por Füller y Ottaway (311), y se relacionan las diferencias y analogías encontradas con las estructuras de los colorantes.

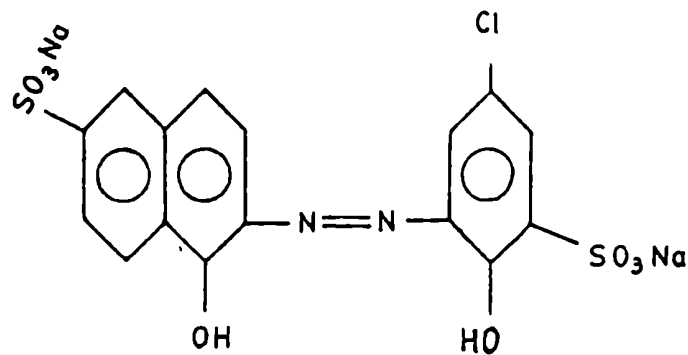
El Amaranto (C.I. 16185) (348) posee la fórmula estructural (I) y con fines comparativos se incluye la correspondiente al Mordant Blue 9 (MB9) (II).

En solución acuosa el Am da un color rojo azulado. Tiene buena resistencia a los ácidos, pobre a los álcalis y moderada a la luz. Su solubilidad en agua es ca. 134 g/L (0,23 mol/L).



I

Am



II

MB 9

Parte experimental

Aparatos: El instrumental utilizado fue descrito en el capítulo 8.

Reactivos:

Amaranto: la solución acuosa $4 \cdot 10^{-4}$ M fue obtenida disolviendo directamente el colorante en agua bidestilada.

Bromato de potasio 0,3 M: se disolvió en agua el peso adecuado de bromato de potasio p.a., previamente secado a 120°C durante una hora.

Vanadio (V) 1000 mg/L: Después de secar a 100°C por una hora, la cantidad requerida de VO_3NH_4 p.a., fue disuelta en agua bidestilada. Los reactivos auxiliares fueron en todos los casos de calidad p.a. y el agua usada para efectuar las diluciones fue bidestilada sobre cuarzo en un bidestilador Heraeus.

Procedimiento:

Se añade el colorante, ácido perclórico, vanadio (V), bromato de potasio y la cantidad necesaria de agua bidestilada para completar el volumen a 10 mL.

Luego de agitar, la reacción se sigue espectrofotométricamente a 520 nm, usado agua bidestilada como blanco.

Para la reacción no catalizada, el procedimiento es similar, sólo que se reemplaza el volumen de la solución de vanadio (V) por la misma cantidad de agua.

Resultados y discusión

En la figura 11.1 se muestran los espectros de absorción del colorante y de sus productos en las diferentes etapas de la oxidación.

El reactivo presenta dos máximos importantes: a 520 nm y a 330 nm. Cuando la solución resultante presenta un color amarillo pálido, como consecuencia de la reacción con el bromato de potasio, desaparece el máximo a 520 nm, observándose una banda entre 300 y 450 nm (máximo a 365 nm).

El espectro de la figura 11.1 prácticamente no se modifica en presencia de trazas de vanadio (V), solamente se observa una ligera deformación de la banda a 330 nm. Esto indica que, en principio, no tiene lugar la formación de un complejo entre el Amaranto y el vanadio (V) en las condiciones de trabajo, a diferencia de lo que ocurre con otros azo colorantes como el Mordant Blue 9 (capítulo 8). Sin embargo, puede existir una débil interacción entre el vanadio (V) y el colorante que daría lugar a la formación de un complejo muy poco estable, cuya presencia no se revela totalmente por espectroscopía UV-visible.

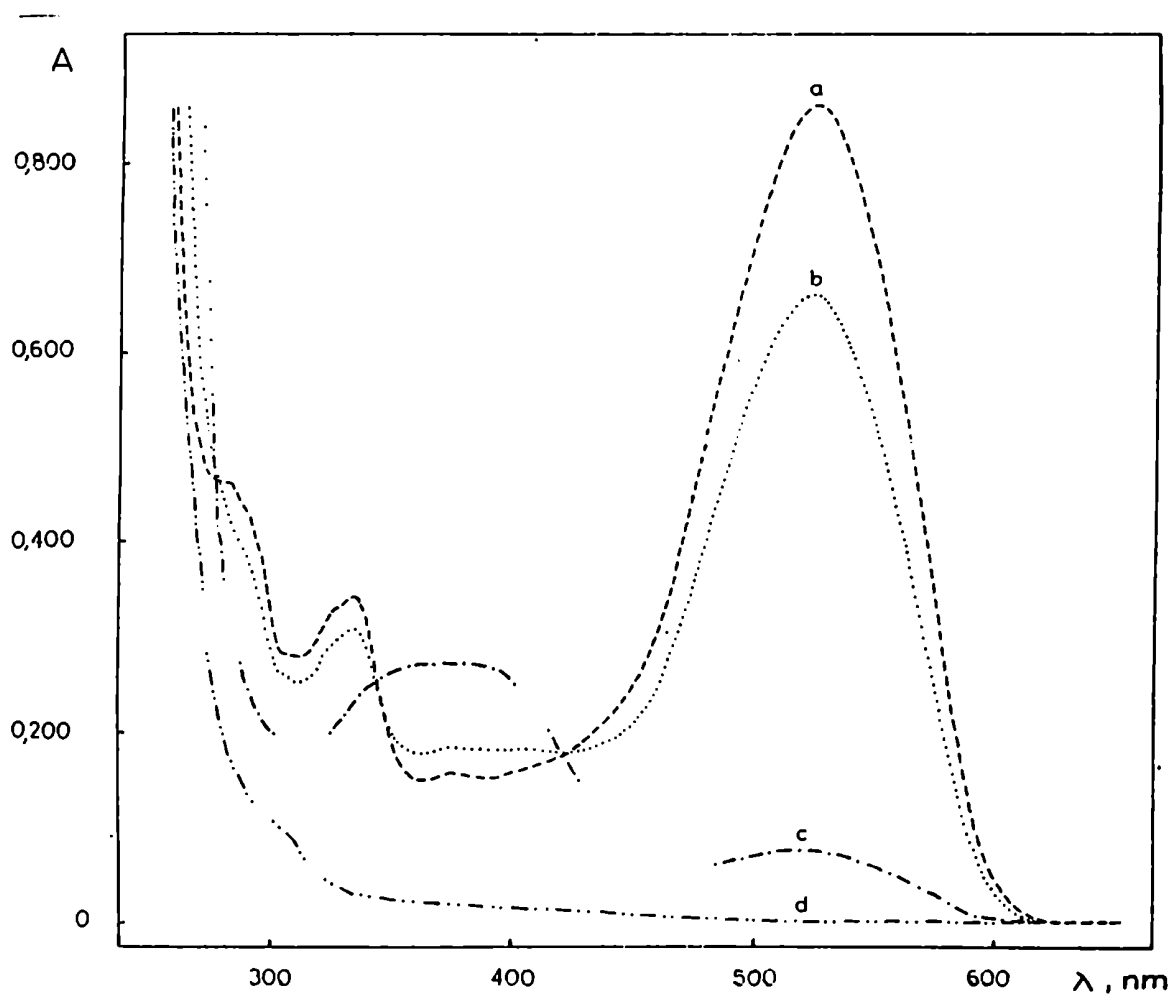


Figura 11.1: Espectro de absorción del colorante y de los productos de la oxidación. a- t = 0, b- t = 30 minutos, c- t = 1 hora, d- t = 5 horas.

Concentraciones iniciales de Amaranto, ácido perclórico y bromato de potasio: $4,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 0,01M, 0,03M respectivamente. Temperatura $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$.

En la reacción de oxidación del Amaranto con bromato de potasio en medio de ácido perclórico, el vanadio (V) ejerce un notable efecto catalítico. Tanto en presencia como en ausencia de vanadio, las curvas de absorbancia vs. tiempo muestran un apreciable período de inducción, y luego, una zona lineal que se extiende hasta que ca. 33 % del colorante ha sido oxidado. Posteriormente, se produce una disminución de la velocidad con el tiempo.

1 - Influencia de variables

1.1 - Concentración del catalizador

En la figura 11.2 se muestran las curvas de absorbancia (A) vs. tiempo para la reacción no catalizada y en presencia de distintas concentraciones de vanadio entre 0,01 y 0,50 mg/L.

Para la reacción catalizada dichas curvas se linealizan si se representa gráficamente $-\log A$ vs. tiempo para valores de absorbancia posteriores al período de inducción, con lo cual puede suponerse que la velocidad de oxidación es de primer orden con respecto a la concentración de Amaranto.

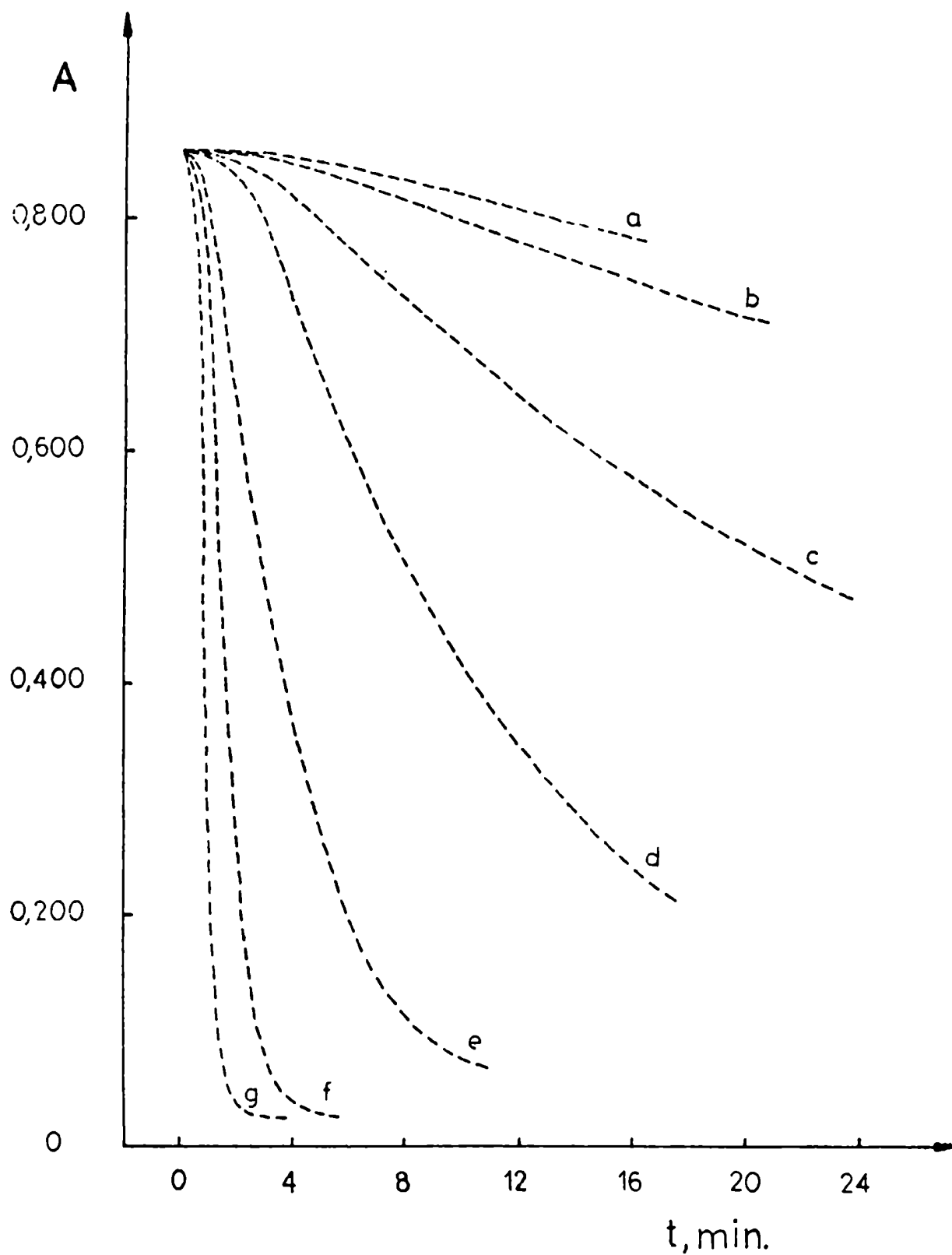
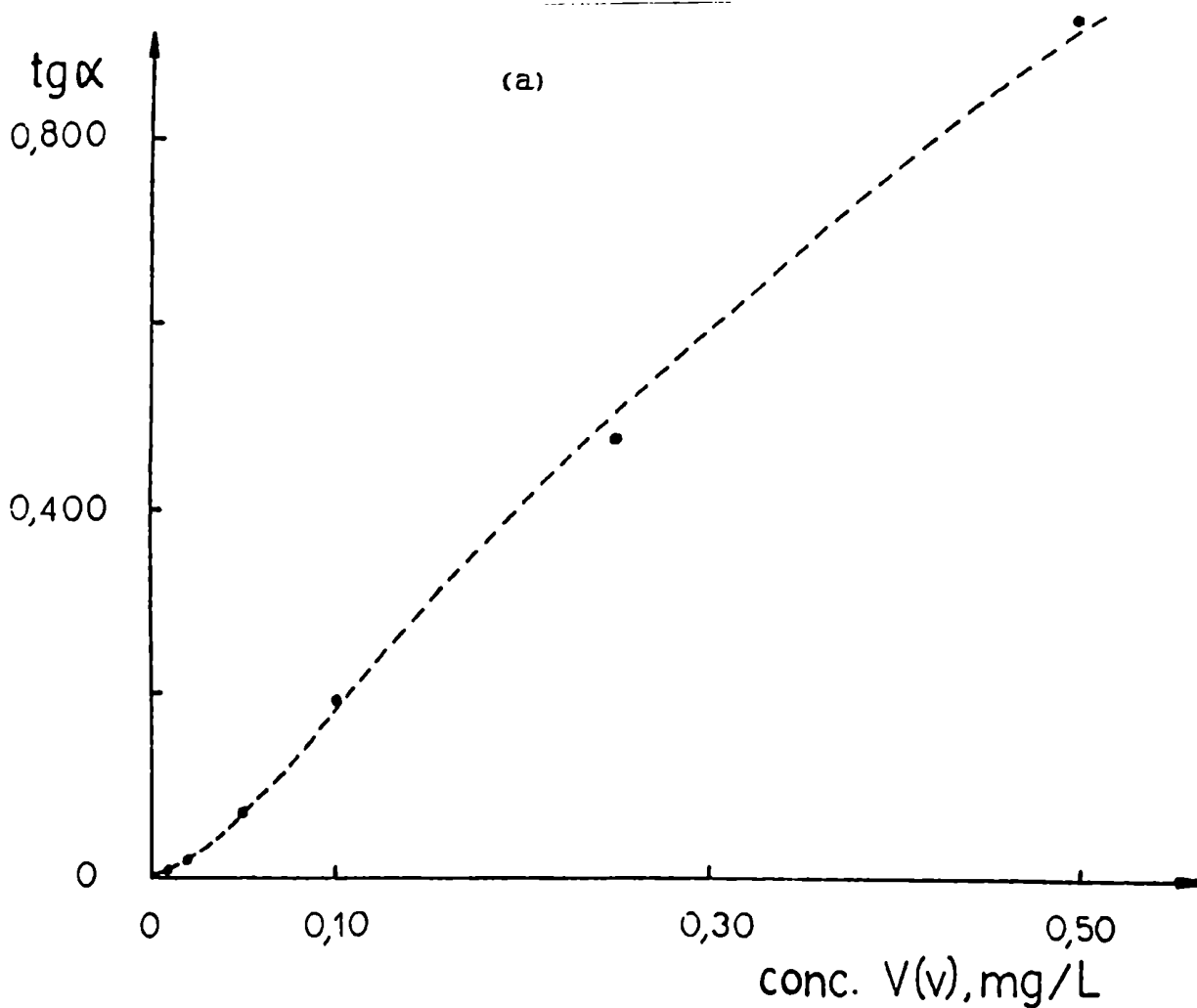


Figura 11.2: Variación de la absorbancia con el tiempo para distintas concentraciones de V(V). a: sin V(V); b: 0,01 mgV/L; c: 0,02 mgV/L; d: 0,05 mgV/L; e: 0,10 mgV/L; f: 0,25 mgV/L; g: 0,50 mgV/L

$[Am]_0 = 4,0 \cdot 10^{-5} M$; $[HClO_4] = 0,01 M$; $[BrO_3^-] = 0,03 M$,

$T = 25 \pm 0,2^\circ C$

En la figura 11.3(a) se representan los valores de $\text{tg}\alpha$ (pendiente de las curvas A vs. tiempo en la zona lineal) en función de la concentración de vanadio (V) en el ámbito de 0,01 a 0,50 mg/L. De manera similar, en 11.3(b) se muestra una representación de los valores de "m" (pendiente de las rectas $-\log A$ vs. tiempo) en función de la concentración de vanadio (V) desde 0,01 a 0,10 mg/L. Para concentraciones mayores a 0,10 mgV/L la reacción es tan rápida, que resulta muy difícil determinar los valores de "m".



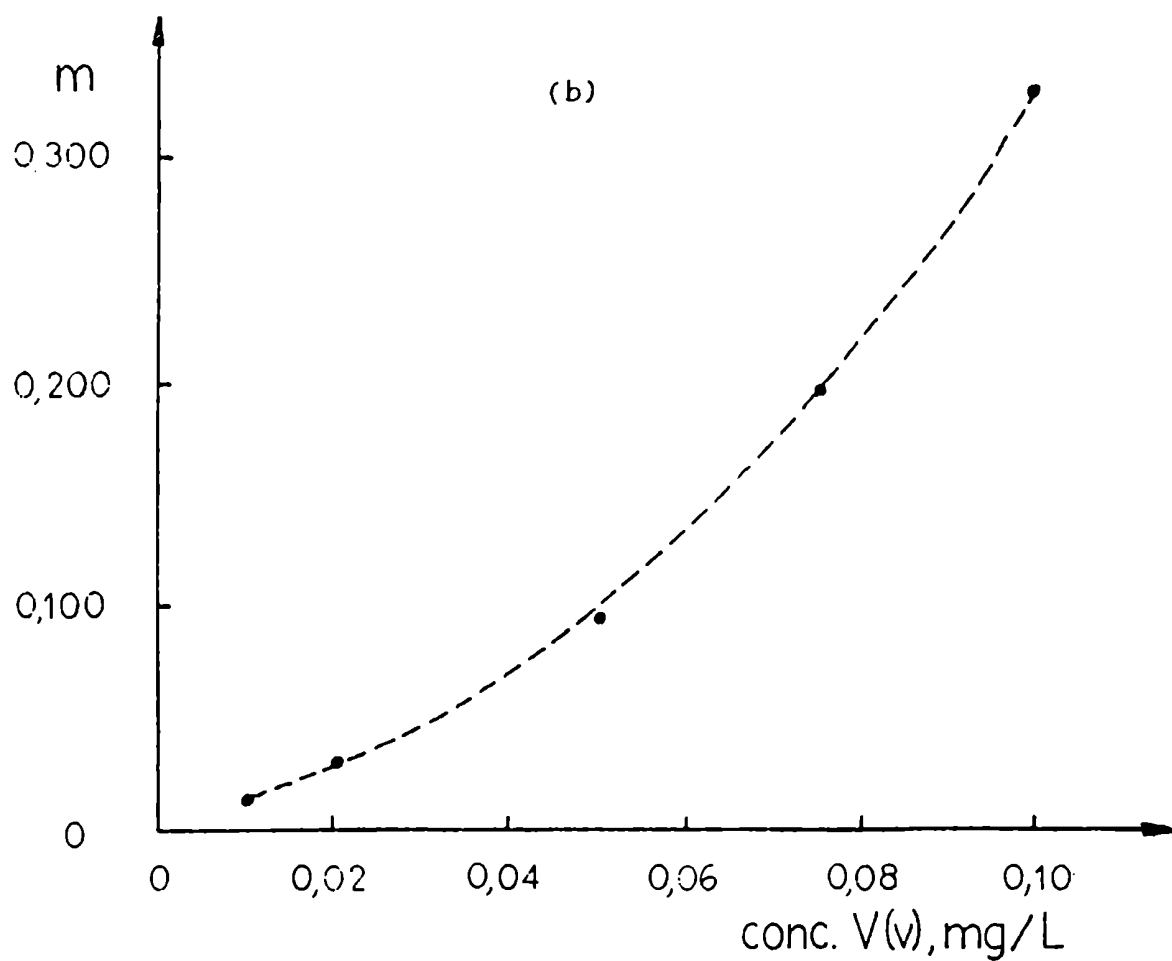


Figura 11.3. (a), $\text{tg}\alpha$ en función de la concentración de V(V).

(b), variación de los valores de "m" con la concentración de V(V).

En ambos casos: $[\text{Am}]_0 = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{BrO}_3^-] = 0,03 \text{ M}$ y concentración de HClO_4 $0,01 \text{ M}$. Temperatura $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$.

Ambas curvas pueden ajustarse por una función cuadrática con término independiente nulo entre 0,01 y 0,10 mgV/L.

1.2 - Concentración de Amaranto

Las pendientes de las curvas A vs. tiempo extrapoladas gráficamente a $t \rightarrow 0$, constituyen una medida de la velocidad inicial de la reacción.

Para la reacción no catalizada, estos valores, $\text{tg}(\alpha)_n^0$, son proporcionales a la concentración inicial de colorante.

Debido a las dificultades que existen para determinar gráficamente la velocidad inicial, éstas fueron evaluadas de la siguiente manera: con los datos de absorbancia y tiempo se ajustó por regresión el polinomio que diera una menor desviación típica para los valores estimados, con dos concentraciones distintas de colorante. Derivando estas funciones y tomando límite para $t \rightarrow 0$ (sección 1.3 del capítulo 1), se obtuvieron los valores de $\text{tg}(\alpha)_n^0$ $2,05 \cdot 10^{-3}$ y $9,93 \cdot 10^{-3}$; para $2,0 \cdot 10^{-5}$ y $8,0 \cdot 10^{-5}$ M, respectivamente.

Estos valores son aproximadamente proporcionales a la concentración molar de Amaranto, corroborándose los resultados obtenidos gráficamente.

Por lo tanto podría suponerse, en principio, un orden 1 con respecto a la concentración de colorante para la reacción no catalizada.

En presencia de 0,02 mgV/L, las curvas A vs. tiempo para $2,0 \cdot 10^{-5}$ M, $4,0 \cdot 10^{-5}$ M y $8,0 \cdot 10^{-5}$ M en Amaranto, respectivamente, se linealizan representando gráficamente $-\log A$ vs. tiempo para valores posteriores al período de inducción. Por otra parte, el tiempo de vida media presenta el mismo valor, 12 minutos, en los tres casos; con lo cual se confirma la dependencia de primer orden con respecto a la concentración de colorante.

Cabe señalar que en la influencia de variables tales como la concentración de vanadio y de Amaranto, se mantuvieron constantes

las concentraciones de bromato de potasio (0,03 M) y de ácido perclórico (0,01 M). Ambos valores son mucho mayores que la concentración de colorante ($4,0 \cdot 10^{-5}$ M) con lo cual esta última es la limitante para la cinética de la oxidación.

1.3 - Concentración de oxidante

Se estudió la influencia de la concentración de BrO_3^- en la velocidad de la reacción, tanto en presencia como en ausencia de vanadio (V), en el ámbito de 0,03 a 0,15 M.

Para la no catalizada $\log 10^3 \text{tg}\alpha)_n$ en función de $\log 10^2 [\text{BrO}_3^-]$ da una recta con pendiente 1,924 (coeficiente de correlación, $R = 0,9999$; 5 pares de datos).

$\text{tg}\alpha)_n$ (pendiente de las curvas A vs. tiempo en la zona lineal) es una medida de la velocidad de la reacción en ausencia de catalizador. Por lo tanto es posible suponer un orden 2 respecto de la concentración de BrO_3^- .

Por otra parte, en presencia de vanadio (V), $\text{tg}\alpha$ aumenta linealmente con la concentración molar de BrO_3^- (ordenada al origen = $4,54 \cdot 10^{-3}$, pendiente = 0,2959, $R = 0,9987$, 5 pares de datos).

Como el bromato utilizado, aunque es de grado analítico, contiene bromuro como impureza mayoritaria (capítulos 8 y 9), se analizó el efecto de este anión en la reacción no catalizada, agregando concentraciones conocidas del mismo entre 0 y 50 mgBr^-/L , encontrándose una dependencia lineal de $\text{tg}\alpha)_n$ con la concentración de Br^- agregado (ordenada al origen = $5,41 \cdot 10^{-3}$, pendiente = $7,82 \cdot 10^{-4}$, $R = 0,9997$, 4 pares de datos).

Para concentraciones de Br^- agregado superiores a 10 mg/L , desaparece el período de inducción en las curvas A vs. tiempo.

El incremento de la velocidad de la reacción no catalizada en presencia de Br^- , puede explicarse del mismo modo que para la oxidación del MB9 (capítulo 9).

1.4 - Concentración de iones hidrógeno

En el ámbito de concentraciones de ion hidrógeno de $8,0 \cdot 10^{-3}$ M a 0,16 M, ajustando en todos los casos la acidez con ácido perclórico, se comprobó que $\log 10^3 \text{tg}\alpha)_n$ en función del pH da una recta de pendiente -1,711 (orden con respecto a $[\text{H}^+]$ para la reacción no catalizada ca. 2).

En presencia de vanadio (V) (0,05 mg/L), $\text{tg}\alpha$ aumenta linealmente con la concentración de H^+ en el ámbito señalado anteriormente (Ordenada al origen = 0,04725; pendiente = 1,624; $R = 0,9982$; 4 pares de datos).

1.5 - Fuerza iónica

Se modificó la fuerza iónica, μ , del sistema en estudio (por agregado de NaClO_4), en el ámbito 0,04 a 0,30.

Para la reacción no catalizada: $\text{tg}\alpha)_n^0$ aumenta al incrementarse μ , mientras que $\text{tg}\alpha)_n$ prácticamente no varía.

En presencia de vanadio (V) (0,03 mg/L) $\text{tg}\alpha)_n^0$ aumenta con la fuerza iónica, en tanto que la constante de pseudo primer orden, calculada a partir de los valores de "m", disminuye con el incremento de μ .

El aumento observado de la velocidad inicial de la reacción no catalizada con la fuerza iónica, permite suponer la formación de un intermediario (estado de transición) a partir de dos especies con cargas de igual signo (1f, 2f) mientras que el hecho de mantenerse prácticamente constante $\text{tg}\alpha)_n$ indicaría la participación de alguna especie neutra en el transcurso de la oxidación del colorante, luego del período de inducción.

En la reacción catalizada, el aumento de la velocidad inicial con la fuerza iónica, ocurre probablemente como consecuencia de la formación en la etapa lenta, de un intermediario a partir de dos especies con cargas del mismo signo.

Por otro lado, al postular la formación de un intermediario a partir de dos especies con carga opuesta, se justifica la disminución observada de la constante de pseudo primer orden con el

incremento de μ .

1.6 - Temperatura

Para la reacción catalizada, a temperaturas comprendidas entre 15 y 40°C, puede ajustarse una ecuación de Arrhenius del tipo: $\text{tg}\alpha = 1290 \cdot \exp(-3,089 \cdot 10^3/T)$ (coeficiente de correlación $R = 0,9989$). Pequeñas variaciones de temperatura ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) entre 25 y 40°C conducen a un error en $\text{tg}\alpha$ de ca. 0,7 %.

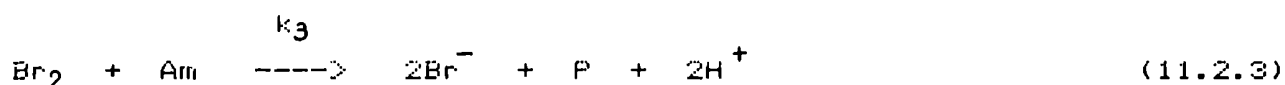
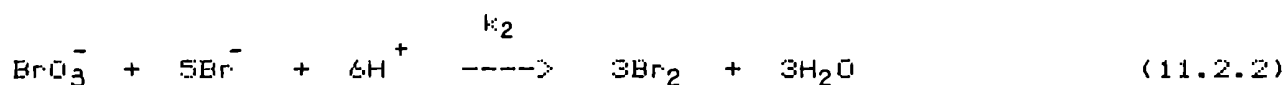
De modo similar, para la reacción no catalizada, entre 15 y 40°C, $\text{tg}\alpha)_n$ en función de $T(\text{K})$ conduce a la ecuación $\text{tg}\alpha)_n = 4.816 \cdot 10^7 \cdot \exp(-6,974 \cdot 10^3/T)$. Una variación de temperatura de $\pm 0,2^\circ\text{C}$ entre 25 y 40°C da lugar a un error de ca. 1,5 % en $\text{tg}\alpha)_n$.

En ambos casos los errores relativos son respectivamente del mismo orden que los que se cometen al determinar $\text{tg}\alpha$ ó $\text{tg}\alpha)_n$.

- Cinética y mecanismo

2.1 - Reacción no catalizada

Los resultados cinéticos indicados en 1 permiten suponer en primera instancia, que la reacción no catalizada ocurre según el mecanismo:



(11.2.1): muy lenta; (11.2.2): lenta; (11.2.3): rápida.

La primera está de acuerdo con el aumento de la velocidad con la fuerza iónica: el estado de transición se formaría entre el BrO_3^- y el Am, ambas especies cargadas negativamente.

Por otra parte, en las condiciones estudiadas, la reacción exhibe propiedades autocatalíticas (la velocidad aumenta en el transcurso del tiempo en la zona del período de inducción). Ello puede deberse a que el Br^- liberado en la reducción del BrO_3^- por el colorante (11.2.1) reacciona con el BrO_3^- presente produciéndose Br_2 , que a su vez favorece la oxidación del azo compuesto, regenerándose Br^- .

Estas suposiciones concuerdan con el aumento de la velocidad por el agregado de Br^- al sistema. Además, la reacción se ve inhibida por el agregado de pequeñas cantidades de Hg(II) (formación de complejos bromurados estables que reducirían la concentración de Br^- libre), y más aún al adicionar cantidades crecientes de fenol (reacción del fenol con el bromo formado) (capítulo 9).

En base a un tratamiento similar al realizado para la oxidación del MB9 con KBrO_3 (capítulo 9), puede proponerse la siguiente expresión para la velocidad, desde $t = 0$ hasta t ca. 60 minutos:

$$v = - \frac{d[\text{Am}]}{dt} = k_1 [\text{BrO}_3^-]_0^2 [\text{Am}] + k_2 [\text{BrO}_3^-]_0 [\text{Br}^-] \quad (11.2.4)$$

En el período de inducción:

$$[\text{Br}^-] = [\text{Am}]_0 - [\text{Am}] + [\text{Br}^-]_0 \quad (11.2.5)$$

donde $[\text{Br}^-]_0$ corresponde al aporte de Br^- por el bromato de potasio, debido a la presencia de aquél como impureza en el oxidante.

Transcurrido el período de inducción y una vez alcanzado el estado estacionario para Br^- y Br_2 :

$$[\text{Br}^-] \quad [\text{Br}^-]_f + [\text{Br}^-]_0 \quad \text{constante} = a \quad (11.2.6)$$

donde $[\text{Br}^-]_f$ es la concentración de Br^- formado por reducción del bromato a expensas del colorante.

Los valores de las constantes de velocidad incluyen la concentración inicial de H^+ que permanece prácticamente constante durante la reacción ($[H^+]_0 \gg [Am]_0$).

Por regresión no lineal entre valores de A y t posteriores al periodo de inducción se obtiene $k_1 = 0,910$; que coincide dentro del error experimental con el que resulta de la recta $tg\alpha)_n$ vs. $[Am]_0$ ($k_1 = 0,889$).

De la pendiente de la recta $tg\alpha)_n$ vs. concentración de Br^- agregado, surge $k_2 = 0,0958$.

Finalizado el periodo de inducción, la degradación oxidativa del colorante procede fundamentalmente a través de (11.2.3). Debido a ello es que $tg\alpha)_n$ prácticamente no varía con la fuerza iónica (Am reacciona con la molécula neutra Br_2).

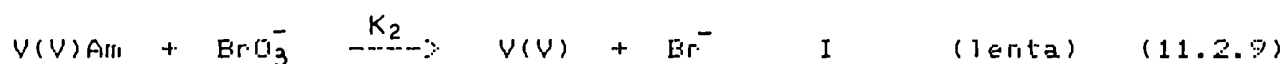
2.2 - Reacción catalizada

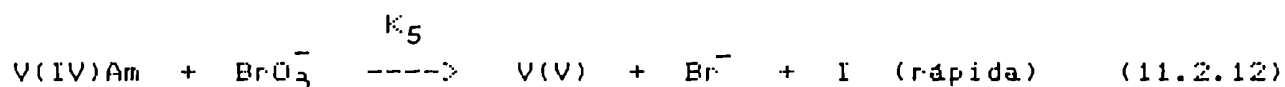
El vanadio (V) puede ser reducido a vanadio (IV) por compuestos orgánicos como arilaminas o fenoles (9,29).

En el estudio de la cinética y mecanismo de la oxidación del Mordant Blue 9 con bromato de potasio, se demostró por espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica que el vanadio (IV) aparece en el sistema como consecuencia de la reducción del vanadio (V) por el colorante azoico (capítulo 9).

Por otra parte Füller y Ottaway (311) consideraron la reducción del V(V) a V(IV) por el Bordeaux, conjuntamente con la oxidación del V(IV) por el BrO_3^- , como las bases del mecanismo de la oxidación catalítica del azo colorante.

Las semejanzas estructurales entre el Amaranto, el Bordeaux y el Mordant Blue 9, junto con los resultados cinéticos del estudio de la influencia de variables, permiten proponer el siguiente mecanismo para la oxidación del primero con BrO_3^- catalizada por vanadio (V):





Donde I representa un producto intermedio de la degradación oxidativa del Amaranto y P el producto final.

La velocidad de la reacción catalizada puede expresarse por:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \eta \frac{d[Am]}{dt} = k_3 [V(V)] [I] + k_6 [BrO_3^-] [I] \quad (11.2.14)$$

donde η es una constante que depende de los coeficientes estequiométricos.

Planteando ecuaciones de estado estacionario para las especies I, V(V)Am, V(IV)Am y V(IV) puede hallarse una expresión de la velocidad en función de las concentraciones de Amaranto, BrO_3^- y vanadio (V).

Si se realizan además aproximaciones en base a:

- (i) - la muy baja estabilidad del complejo V(V)Am,
- (ii) - las velocidades relativas de las etapas propuestas para el mecanismo de la oxidación catalítica y,
- (iii) - $[BrO_3^-] \gg [V(V)]$; la velocidad de la reacción queda expresada por:

$$V = \frac{K_1 K_2 K_3 [V(V)]^2 + K_1 K_2 K_6 [BrO_3^-] [V(V)]}{K_{-1} K_6 + K_2 K_3 [V(V)]} [Am] \quad (11.2.15)$$

Para concentraciones pequeñas de V(V) (en el ámbito de 0-0,1 mg/L) puede suponerse en principio, $K_2 K_3 [V(V)] \ll K_{-1} K_6$, entonces:

$$V = \left(\frac{K_1 K_2 K_3}{K_{-1} K_6} [V(V)]^2 + \frac{K_1 K_2}{K_{-1}} [BrO_3^-] [V(V)] \right) [Am] \quad (11.2.16)$$

Sustituyendo en (11.2.16), $[V(V)]$ por $R [V]_0$ (R: constante de proporcionalidad y $[V]_0$: concentración inicial de catalizador) (cáp.9); y $[BrO_3^-]$ por $[BrO_3^-]_0$:

$$V = (A [V(V)]_0^2 + B [BrO_3^-]_0 [V(V)]_0) [Am] \quad (11.2.17)$$

donde:

$$A = \frac{K_1 K_2 K_3 R^2}{K_{-1} K_6} \quad \text{y} \quad B = \frac{K_1 K_2 R}{K_{-1}}$$

La ecuación (11.2.17) esta de acuerdo con los hechos experimentales para concentraciones de V(V) en el ámbito 0,01-0,10 mg/L. La suma de los términos encerrados entre paréntesis representa la constante de pseudo primer orden K_I .

Por regresión entre K_I y $[V(V)]_0$ se determinó $A = 7,057 \cdot 10^{10}$; $B = 1,018 \cdot 10^6$ (desviación típica de la regresión, $\sigma = 0,0057$).

Las expresiones de velocidad deducidas anteriormente son válidas luego del periodo de inducción.

La formación de un complejo activado entre V(V)Am (carga negativa) y el BrO_3^- (ecuación (11.2.9)) concuerda con el aumento de la velocidad inicial con la fuerza iónica. De modo similar, la disminución de K_I con μ puede atribuirse a un estado de transición entre V(V) e I en la etapa representada por la ecuación (11.2.10).

Cabe señalar que a una concentración de $H^+ = 0,01$ M, el V(V) se encuentra fundamentalmente como VO_2^+ (349) y que el producto intermedio de la oxidación I tiene probablemente carga negativa, debido a los grupos SO_3^- del colorante.

Los hechos experimentales demuestran que las oxidaciones del Amaranto y del Mordant Blue 9 con $KBrO_3$ catalizadas por vanadio, proceden a través de mecanismos esencialmente distintos. En ambos

casos ocurre la reducción del V(V) a V(IV) y la regeneración posterior del V(V) a expensas del BrO_3^- . Pero para el MB⁹ el ciclo catalítico se inicia a partir de la formación de un complejo estable (capítulo 8) entre el colorante y el vanadio (V), apareciendo el producto de oxidación de aquél y V(IV). La única función del BrO_3^- en la reacción catalizada es la regeneración del catalizador con su estado de oxidación original.

En cambio, en el caso del Amaranto se produce una interacción entre el colorante, el catalizador y el BrO_3^- en la etapa más lenta, a partir de una débil asociación inicial entre el primero y el V(V).

La presencia de dos grupos hidroxilos adyacentes al azo sería necesaria para que se forme un complejo relativamente estable entre el V(V) y el azo compuesto. Esta condición se cumple para el MB⁹, pero no para el Am.

Por lo tanto, esa diferencia estructural puede ser la causa principal de que ambas reacciones catalizadas tengan distintos mecanismos.

La degradación oxidativa de Amaranto por bromato de potasio catalizada por vanadio (V) presenta un comportamiento diferencial respecto al del colorante azoico Bordeaux (CI 16180) a pesar de su estructura similar. El Amaranto posee un grupo sulfónico más que el Bordeaux (311). Ese grupo sulfónico adicional se encuentra ubicado en el anillo bencénico en posición para con respecto al azo, y al ser un fuerte desactivador del anillo bencénico por su efecto atractor de electrones, es muy probable que ejerza influencia en la estabilidad de intermediarios, y no que afecte solamente la solubilidad del colorante.

Aunque las oxidaciones del Bordeaux y Amaranto son autocatalíticas, la velocidad de reacción, luego del período de inducción, para el Bordeaux varía con la concentración de ion hidrógeno de acuerdo con la función: $V = E + D/[\text{H}^+]^2$ (ec.3 Ref 311) en el ámbito de 0,0233 a 0,1163M en $[\text{H}^+]$, en cambio para el Amaranto la velocidad de reacción, luego del período de inducción varía linealmente con la concentración de protón en el ámbito de 0,01 a 0,2 M. Esta diferencia es importante por cuanto en el caso del Bordeaux, la velocidad aumenta al disminuir la concentración de H^+ , mientras

que en el Amaranto, aumenta al incrementarse dicha variable y en forma aproximadamente lineal, prácticamente en el mismo ámbito. Además, para el Bordeaux, entre $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ y 10^{-1} M en $[\text{BrO}_3^-]$, la velocidad de reacción, luego del período de inducción, muestra una dependencia con $[\text{BrO}_3^-]$ del tipo: $V = C [\text{BrO}_3^-] / (1 + q [\text{BrO}_3^-])$ (ec.2 Ref 311), mientras que en el caso del Amaranto, $\text{tg}\alpha$, que es una medida de la velocidad luego del período de inducción, aumenta linealmente con la $[\text{BrO}_3^-]$ en el ámbito de $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ a $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$. Con referencia al efecto del $V(V)$, la velocidad de la reacción para el Bordeaux responde a una función del tipo: $V = A [V(V)] / (1 + p [V(V)])$ mientras que para el Amaranto, $\text{tg}\alpha$ responde a una función cuadrática con término independiente nulo, como se indicó anteriormente.

3 - Valoración de vanadio

3.1 - Curva de calibración y sensibilidad

Desde el punto de vista analítico, trabajando en las condiciones de la figura 11.2 puede valorarse vanadio (V) a nivel de trazas en el ámbito 0,01-0,10 mg/L, empleando como curva de calibración:

$$\text{tg}\alpha = 0,8516 \cdot C + 10,849 \cdot C^2 \quad (11.2.18)$$

(desviación típica de la regresión, $\sigma = 9,197 \cdot 10^{-4}$)

donde C representa la concentración de vanadio en mg/L.

La sensibilidad de un método analítico está dada por la pendiente de la curva de calibración (dx/dC), donde X es la señal medida y C es la concentración de analito (capítulo 10).

Para el MB9 la sensibilidad se mantiene constante e igual a 2,198 entre 0 y 0,1 mgV/L (dependencia lineal de $\text{tg}\alpha$ con C), mientras que para el Amaranto $d\text{tg}\alpha/dC$ aumenta al incrementarse la concentración de vanadio (Tabla 11.1).

En base a estos resultados, el Amaranto puede utilizarse

preferentemente al MB9 para valorar concentraciones de vanadio mayores que 0,03 mg/L, por cuanto el notable aumento de la sensibilidad a partir de este valor de concentración puede traducirse en una mayor precisión y exactitud.

Con el empleo de Bordeaux, Füller y Ottaway (313) obtienen una curva de calibración no lineal con curvatura hacia el eje de concentraciones en el ámbito de 0,02-0,20 mgV/L.

El MB9 es un reactivo más adecuado para la valoración de vanadio en concentraciones inferiores a 0,03 mg/L, pues la respuesta lineal permite alcanzar un límite de detección de $2 \cdot 10^{-4}$ mgV/L con muy buena sensibilidad (capítulo 10)

Tabla 11.1. Pendiente de la curva de calibración en función de la concentración de V(V), para el Amaranto

concentración de V(V) en mg/L	Sensibilidad (dtg α /dC)
0,01	1,069
0,02	1,286
0,03	1,503
0,04	1,720
0,05	1,937
0,07	2,370
0,10	3,021

3.2 - Exactitud en la valoración de vanadio (V) con Amaranto

Se prepararon muestras de aguas con concentraciones conocidas de analito. Las señales analíticas obtenidas fueron empleadas para calcular la concentración de vanadio en las muestras a través de la ecuación (11.2.18). Los resultados se muestran en la Tabla 11.2

Tabla 11.2. Exactitud en la valoración de vanadio (V) con Amaranto

Muestra	[V(V)] (mg/L)	tg α	[V(V)] por curva de cali- bración (mg/L)	Error
I	0,020	0,0240	0,022	+ 0,002
II	0,040	0,0497	0,039	- 0,001
III	0,060	0,0880	0,059	- 0,001
IV	0,080	0,1376	0,080	+ 0,000

Se observa que para bajas concentraciones de V(V) el error absoluto es mayor, lo que puede justificarse atendiendo a la forma parabólica de la curva de calibración. A pesar de ello, la exactitud obtenida es suficiente como para valorar trazas de vanadio en el ámbito de concentraciones anteriormente señalado.

3.3 - Interferencias en la valoración de vanadio con Amaranto

En el capítulo 10 se estudió la influencia de 29 especies, factibles de producir interferencia en la valoración de vanadio con MB9, resultando las más importantes las debida a Fe(III), Mo(VI), Ti(IV) y Hg(II).

En el caso del Amaranto se analizó el efecto de estas especies sobre el valor de la pendiente en la zona lineal para las reacciones catalizada y sin catalizar, por ser esta magnitud la elegida como señal analítica. Los resultados se muestran en la Tabla 11.3.

El Fe(III) produce un incremento en las velocidades de ambas reacciones que se acentúa a medida que aumenta su concentración.

El Mo(VI) ejerce un ligero efecto catalítico sobre la reacción no catalizada, pero en presencia de V(V) se produce una notable

inhibición. $\text{tg}\alpha$ disminuye al incrementarse la concentración de interferente.

El Ti(IV) acelera levemente la reacción no catalizada, pero prácticamente no altera el proceso en presencia de V(V) para las concentraciones ensayadas.

Tabla 11.3. Influencia de especies en la valoración de vanadio (V)

Interferencia	Concentración de interferente (mg/L)	$\text{tg}\alpha_n^*/\text{tg}\alpha_n$	$\text{tg}\alpha^*/\text{tg}\alpha$
Fe(III)	0,1	1,5	1,25
	1,0	16,8	2,6
Mo(VI)	1,0	-	0,37
	2,0	2,3	-
	10,0	-	0,22
Ti(IV)	1,0	1,05	1,03
	10,0	2,0	0,99
Hg(II)	1,0	0,90	1
	10,0	0,57	0,86

$[\text{BrO}_3^-] = 0,03 \text{ M}$; $[\text{HClO}_4] = 0,01\text{M}$; $[\text{V(V)}] = 0,05 \text{ mg/L}$.

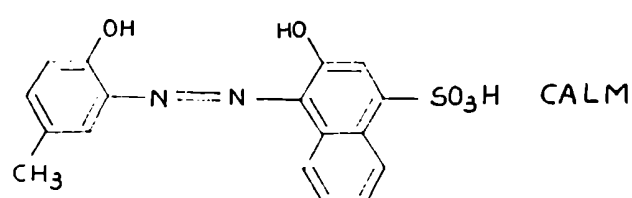
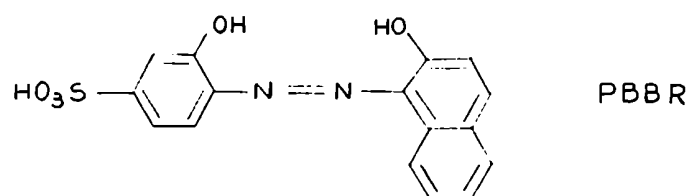
$\text{tg}\alpha_n^*$ y $\text{tg}\alpha^*$ son las correspondientes tangentes en presencia del ion interferente.

CAPITULO 12

DEGRADACION OXIDATIVA DE CALMAGITE Y PONTACHROM BLUE BLACK R CON BROMATO DE POTASIO CATALIZADA POR VANADIO (V)

Dado el diferente comportamiento cinético que presentan los reactivos anteriormente estudiados, Mordant Blue 9 (capítulo 8 y 9) y Amaranto (capítulo 11), a pesar de su semejanza estructural, en este capítulo se realiza un estudio de las variables que influyen en la degradación oxidativa de otros compuestos azoicos. Se trata además de establecer su posible utilización como reactivos analíticos para la valoración de pequeñas cantidades de vanadio, en base al efecto catalítico de este último sobre la oxidación con bromato de colorantes azoicos.

A tal efecto se investigaron los colorantes Calmagite (calm) y Pontachrom Blue Black R (PBBR) cuyas fórmulas estructurales son las siguientes:



El instrumental utilizado fue indicado en el capítulo 8.
Reactivos: Las soluciones acuosas $8 \cdot 10^{-4}$ M de Calmagite y PBBR fueron preparadas, respectivamente disolviendo los colorantes en agua bidestilada y dejando 24 horas en reposo.
La preparación de KBrO_3 0,3M y vanadio (V) 1000 mg/L fue descripta

en los capítulos 8 y 11.

Los reactivos auxiliares fueron en todos los casos de calidad p.a. y el agua fue bidestilada sobre cuarzo en un bidestilador Heraeus.

Procedimiento: Es similar al indicado en el capítulo 11, sólo que se operó a 508 nm y a 525 nm para el PBBR y el Calm., respectivamente

Resultados y discusión

12.1 PBBR

En la Figura 12.1 se muestran los espectros de absorción del colorante y de sus productos en las diferentes etapas de la degradación oxidativa.

El reactivo presenta un máximo importante a 508 nm, y un hombro a 335 nm.

A medida que avanza la oxidación disminuye la intensidad de la banda a 508 nm, observándose un corrimiento batocrómico gradual de su máximo. Por otro lado, se define un pico a 335 nm cuya intensidad aumenta con el transcurso del tiempo.

Cuando la solución resultante presenta un color amarillo pálido, el máximo de la banda en el visible ($\lambda_{\text{a t}} = 0$ en 508 nm) aparece a 526 nm, observándose claramente una banda con máximo a 395 nm.

Al final del proceso estas bandas desaparecen totalmente, y el espectro de la solución incolora resultante exhibe un hombro a 300 nm y otro menos definido a 422 nm. La adición de cantidades crecientes de vanadio (del orden de mg/L) a una solución $8,0 \cdot 10^{-5}$ M de PBBR a pH = 2,0 con HClO_4 , produce una notable depresión en la banda a 508 nm con desplazamiento batocrómico de dicha banda ($\lambda_{\text{máx}} = 527$ nm para 5 mg/L de V(V)) a la vez que aparecen dos picos en la región U.V. con máximos bien definidos a 332 y 382 nm. Este hecho experimental pone en evidencia la formación de un complejo V(V)-PBBR.

Por el método de las variaciones continuas se determinó la relación metal-ligando y la constante de inestabilidad del complejo, obteniéndose los valores $n_{\text{PBBR}}/n_{\text{V(V)}} = 1/2$ (ver capítulo 8) y $K_1 = 3,5 \cdot 10^{-12}$ ($\mu \cong 0,01$) respectivamente.

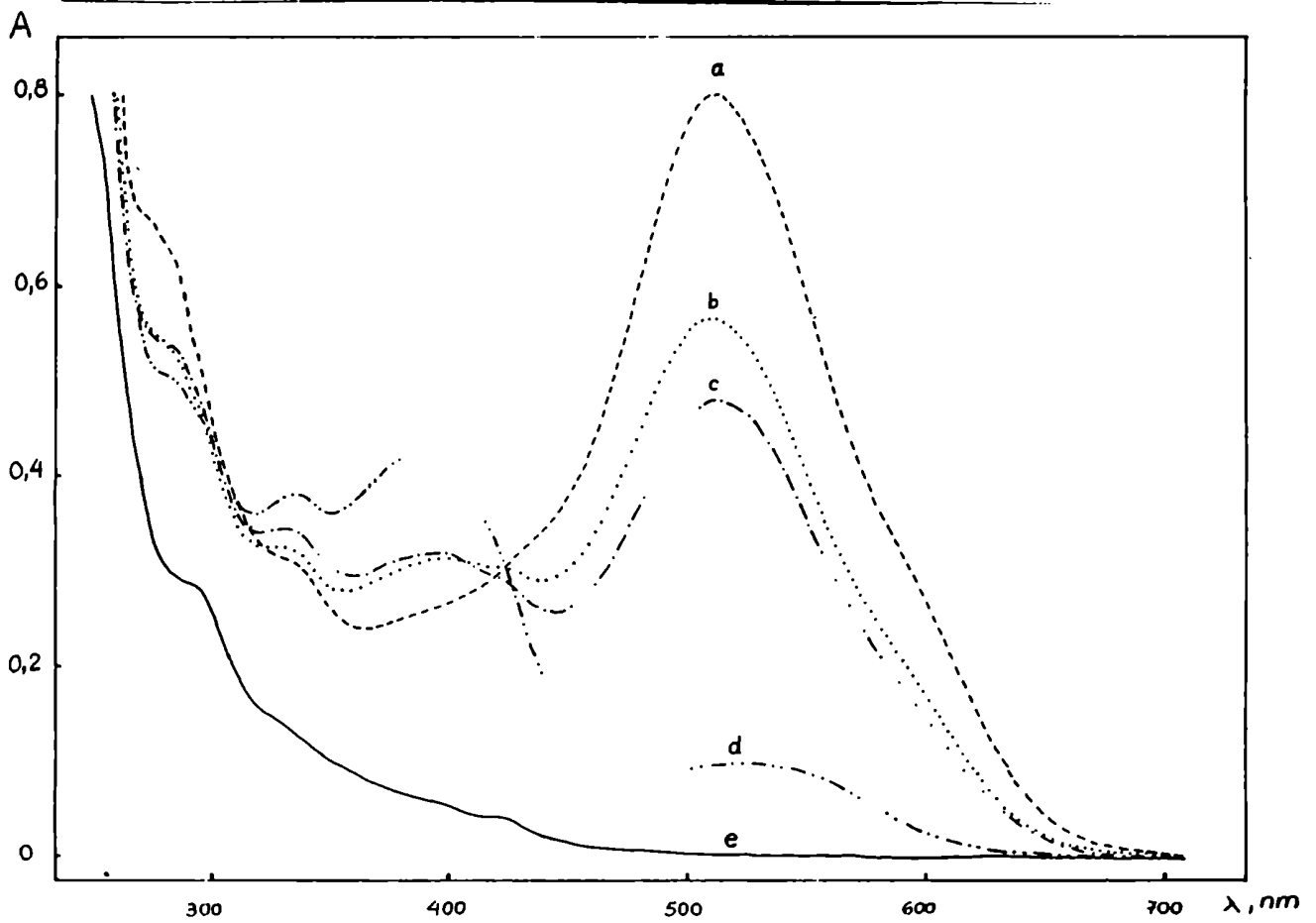


Fig 12.1 - Espectros de absorción del colorante y de los productos de la oxidación. a - t = 0; b - t = 25 minutos; c - t = 35 minutos; d - t = 1,5 horas; e - t = 5 horas
 Concentraciones iniciales de PBBR, ácido perclórico y bromato de potasio; $8,0 \cdot 10^{-5}$ M; 0,01M y $3,0 \cdot 10^{-3}$ M respectivamente.

Influencia de variables

12.1.1 - Concentración de catalizador

En la figura 12.2 se muestran las curvas A vs. tiempo para el FBBR en presencia de vanadio y en ausencia de mismo, mientras que en la figura 12.3 se representan las pendientes iniciales (extrapoladas gráficamente a $t = 0$) de las curvas A vs. t en función de la concentración V(V) en el ámbito de 0,2 a 5 ng V/mL.

Para concentraciones de catalizador mayores que 5 ng/mL la reacción es muy rápida y no puede seguirse en forma adecuada por espectrofotometría a través de las curvas A vs. t.

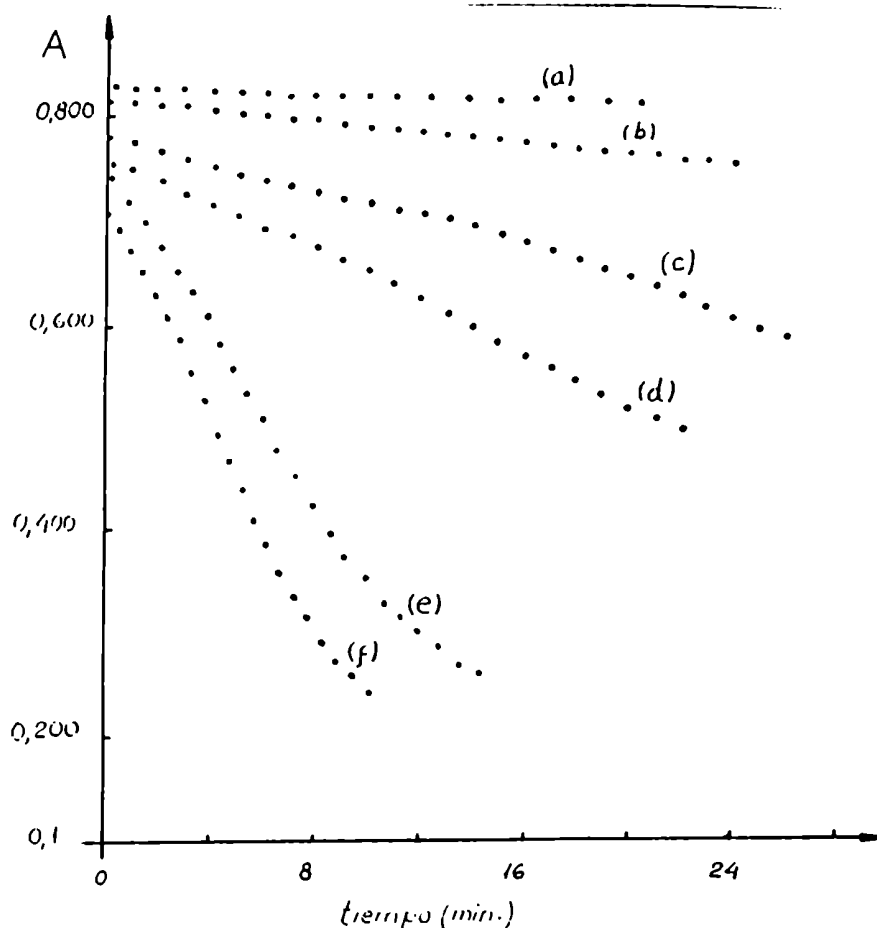


Fig. 12.2 - Variación de la absorbancia con el tiempo para distintas concentraciones de V(V). a: sin V(V); b: 0,2 ngV/mL; c: 0,5 ngV/mL; d: 1,0 ngV/mL; e: 3,0 ngV/mL; f: 5,0 ngV/mL. $[FBBR] = 8,0 \cdot 10^{-5} M$, $[BrO_3^-] = 6,0 \cdot 10^{-4} M$, $[HClO_4] = 0,01M$. Temperatura $25 \pm 0,2^\circ C$.

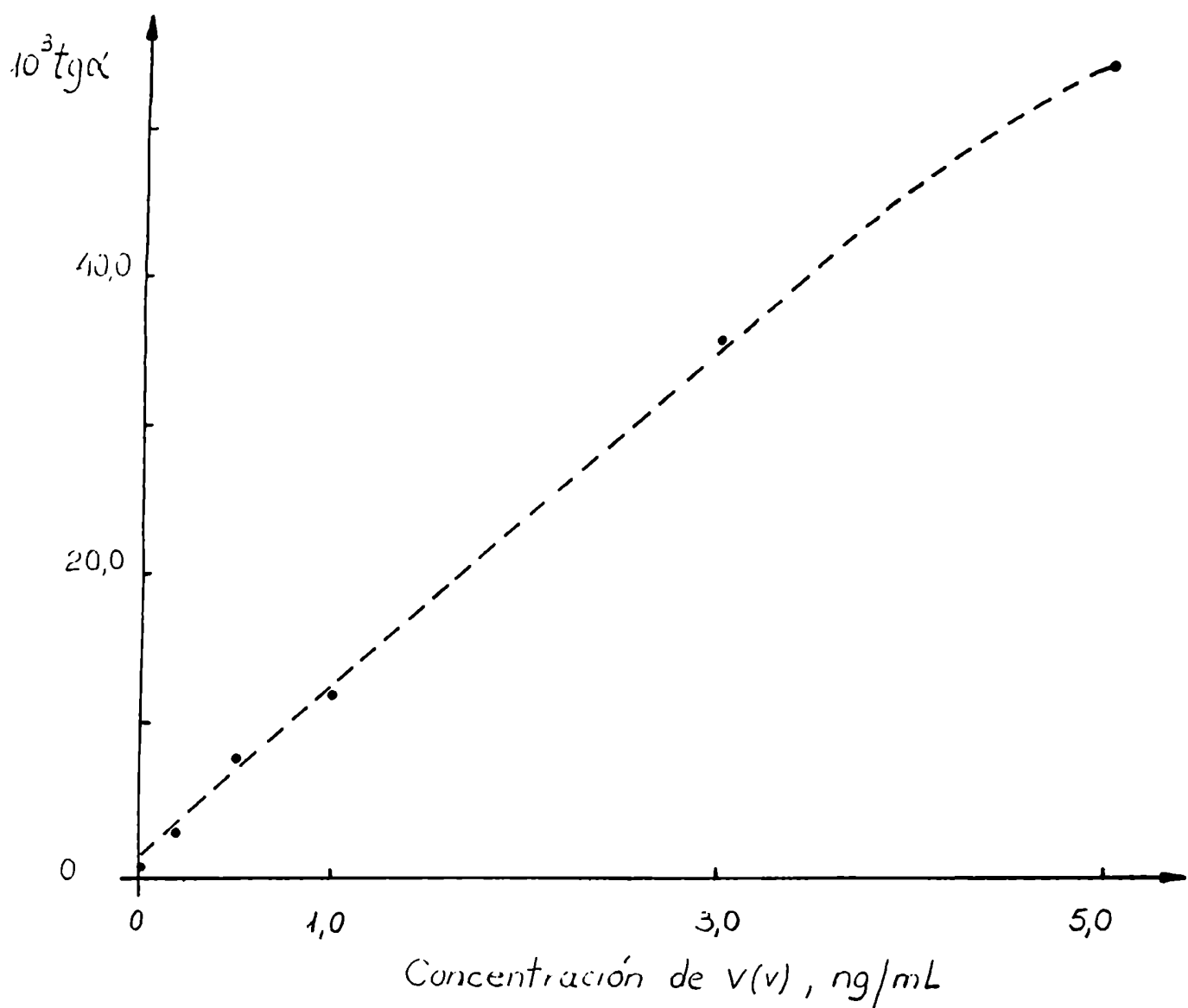


Fig. 12.3 - $\text{tg} \alpha$ en función de la concentración de V(V).
 $[\text{PBBR}] = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{BrO}_3^-] = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{HClO}_4] = 0,01 \text{ M}$
 Temperatura $25 \pm 0,2^\circ \text{ C}$

12.1.2 - Concentración de colorante

Se analizaron las curvas Absorbancia vs. tiempo en ausencia de V para tres concentraciones iniciales de PBBR ($2,0 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-5}$ y $10 \cdot 10^{-5}$ M respectivamente). En todos los casos se observó una dependencia lineal de A con t desde el instante en que se inicia la reacción hasta que ca. 83% del colorante fue oxidado. Los valores de $\text{tg}(\alpha)_n^0$ prácticamente no sufren modificación en el ámbito de concentraciones de PBBR estudiado.

Por lo tanto, podría suponerse, en principio, que la reacción no catalizada es de pseudo orden cero con respecto a la concentración de PBBR.

En presencia de 1 ngV/mL, las curvas A vs. t presentan una clara desviación de la linealidad a partir de que ca. 50% del colorante ha sido oxidado.

Estas curvas se linealizan si se representa gráficamente $-\ln A$ vs. t, con lo cual podría suponerse que la reacción catalizada es de primer orden con respecto a la concentración de PBBR.

12.1.3 - Concentración de oxidante

Se estudió la influencia de la concentración de KBrO_3 en la velocidad de la reacción, tanto en presencia como en ausencia de catalizador, en el ámbito de $1,5 \cdot 10^{-3}$ a $9,0 \cdot 10^{-3}$ M.

Para la reacción no catalizada $\text{tg}(\alpha)_n$ es aproximadamente proporcional a la concentración de BrO_3^- hasta $6,0 \cdot 10^{-3}$ M, observándose un aumento muy pronunciado de la velocidad en función de la concentración de oxidante por encima de dicho valor.

En presencia de 2 ng/mL de V(V), $\text{tg}(\alpha)$ es proporcional a la concentración de BrO_3^- en todo el ámbito de concentración de oxidante investigado ($6;0 \cdot 10^{-4}$ a $6,0 \cdot 10^{-3}$). En base a estos hechos experimentales es posible suponer que ambas reacciones son de primer orden con respecto a la concentración de oxidante.

Debido a la presencia de Br^- como impureza en el KBrO_3 , se analizó el efecto de este anión en la reacción no catalizada, agregando concentraciones conocidas del mismo entre 1 y 20 mg/L.

Los valores obtenidos de $\text{tg}(\alpha)_n$ fueron prácticamente idénticos, dentro del error experimental. Es decir, que la velocidad de la reacción no catalizada no se modifica al incrementarse la concentración de bromuro, a diferencia de lo observado para otros azocolorantes como el MB9 (capítulos 8 y 9) y Amaranto (Cap. 11).

12.1.4 - Influencia de la concentración de iones hidrógeno

En la tabla 12.1 se muestran los valores de $\text{tg}(\alpha)_n$, $\text{tg}(\alpha)$ y R en función de la concentración de iones hidrógeno. En todos los casos se ajustó la acidez con HClO_4 .

Tabla 12.1. Variación de las velocidades de las reacciones catalizada y no catalizada con el pH del medio

$[\text{H}^+]$	pH	$\text{tg}(\alpha)_n$	$\text{tg}(\alpha)$	$R = \frac{100[\text{tg}(\alpha) - \text{tg}(\alpha)_n]}{\text{tg}(\alpha)}$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30	$4,80 \cdot 10^{-4}$	$9,65 \cdot 10^{-3}$	95,0
$10,0 \cdot 10^{-3}$	2,00	$2,91 \cdot 10^{-4}$	$9,00 \cdot 10^{-3}$	96,8
$20,0 \cdot 10^{-3}$	1,70	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$9,14 \cdot 10^{-3}$	98,8
$30,0 \cdot 10^{-3}$	1,52	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$9,25 \cdot 10^{-3}$	98,2

$[\text{PBRR}] = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{KBrO}_3] = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{V(V)}]$; 1 ng/mL.

La reacción no catalizada es sumamente lenta en el ámbito de pH estudiado, presentándose una variación compleja de la velocidad en función de la $[\text{H}^+]$.

En la reacción global no se observa una gran variación de la velocidad al disminuir el pH, siendo la tendencia inversa a la que se presenta en el MB9 y en el Amaranto, donde $\text{tg}(\alpha)$ se incrementaba al aumentar la acidez del medio.

De acuerdo con los resultados de la tabla 12.1 la mayor diferencia

relativa entre la velocidad de la reacción global y de la no catalizada, se observa a pH = 1,70. En vistas de la valoración de V(V) con este reactivo, una concentración de H^+ de $2,0 \cdot 10^{-2}$ sería la más adecuada, pero por razones prácticas y para normalizar las condiciones de trabajo con respecto a los colorantes ya investigados (MB9 y Amaranto) se eligió un pH = 2 para confeccionar las curvas de calibración.

Cabe señalar que a pH 1,70 y 1,52 en la reacción no catalizada, la absorbancia aumenta en el transcurso del tiempo, en los primeros instantes de iniciada la reacción, verificándose luego la disminución lineal habitual. Esto podría atribuirse a la formación de un producto de oxidación inicial del PBBR sin que se produzca la ruptura del grupo azo.

12.1.5 - Fuerza iónica

Se modificó la fuerza iónica, μ , del sistema en estudio (por agregado de NaCl 0_4) en el ámbito de 0 a 0,10 M.

Tanto para la reacción no catalizada como para la catalizada, la velocidad inicial disminuye al aumentar la fuerza iónica. Este hecho experimental indicaría una interacción entre especies con carga de distinto signo en las etapas limitantes de ambos procesos.

12.1.6 - Temperatura

Para la reacción no catalizada, a temperaturas comprendidas entre 20 y 51°C, puede ajustarse una ecuación de Arrhenius del tipo $tg\alpha)_n = 1,548 \cdot 10^5 \cdot \exp(-4,93 \cdot 10^3 / T)$ (coeficiente de correlación, $r = 0,9976$). Pequeñas variaciones de temperatura ($\pm 0,2^\circ C$) producen un error en $tg\alpha)_n$ de ca. 1,1%.

De modo similar, para la reacción catalizada entre 20 y 51°C $tg\alpha$ en función de T(K) conduce a la ecuación $tg\alpha = 9,87 \cdot 10^4 \exp(-4,55 \cdot 10^3 / T)$. Una variación de temperatura de $\pm 0,2^\circ C$ a 25°C da lugar a un error en $tg\alpha$ de ca. 1,0%.

En ambos casos los errores relativos son semejantes en magnitud a los que se cometen en la medición de $\text{tg}(\alpha \pm \text{tg}(\alpha))_n$.

12.2 - Calmagite

La figura 12.4 muestra los espectros de absorción del Calmagite y de sus productos en distintas etapas de la oxidación con bromato.

El colorante, en solución acuosa a $\text{pH} = 2$ (con HClO_4) presenta dos máximos importantes: a 525 nm y 320 nm (Figura 12.4 (a)). A medida que avanza la oxidación disminuye la intensidad de la banda a 525 nm y la del pico a 320 nm.

A las dos horas y media aproximadamente, casi desaparece la banda a 525 nm, y el pico a 320 nm sufre un corrimiento batocrómico, apareciendo entonces un máximo a 330 nm (Figura 12.4 (d)). En esta etapa la solución presenta un color amarillo muy pálido.

El espectro del producto final (Figura 12.4 (e)) no evidencia ningún pico importante y la solución se muestra totalmente incolora.

La adición de cantidades crecientes de vanadio (del orden de mg/L) al sistema de la Figura 12.4 (a) produce una notable depresión en la intensidad de la banda a 525 nm observándose un corrimiento batocrómico ($\lambda_{\text{max.}} = 538$ nm para 5 mgV/L). Al mismo tiempo disminuye la intensidad del pico a 320 nm, el cual también experimenta un ligero desplazamiento hacia el rojo ($\lambda_{\text{max.}} = 325$ nm para 5 mg V/L).

Las importantes modificaciones del espectro U.V.-visible del colorante, permiten suponer una interacción metal-ligando semejante a las observadas para el MB9 y PBBR.

Por el método de las variaciones continuas se evaluó la relación metal-ligando para el complejo $\text{V(V)}\text{-PBBR}$, obteniéndose un valor de ca. 1:1. La constante de inestabilidad dio un valor de $7,84 \cdot 10^{-7}$ ($\mu \cong 0,01$; $[\text{HClO}_4] = 0,01 \text{ M}$)

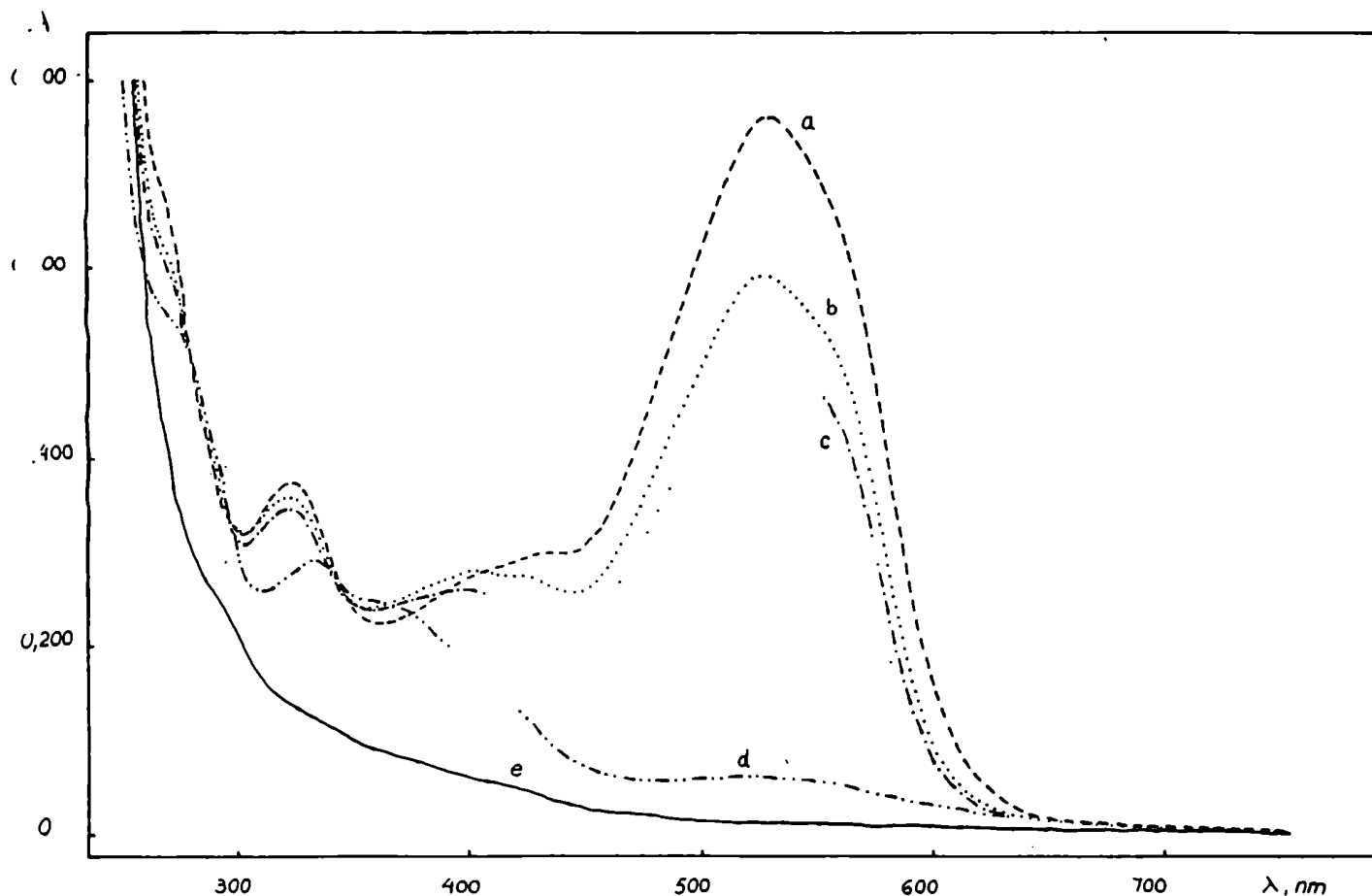


Fig. 12.4 - Espectros de absorción del colorante y de los productos de la oxidación a - t = 0; b - t = 15 min.; c - t = 30 min.; d - t = 2,5 horas; e - t = 5 horas. Concentraciones iniciales de Calmagite, ácido perclórico y bromato de potasio; $8,0 \cdot 10^{-5}$ M; 0,01M y 0,015M, respectivamente.

Influencia de variables

12.2.1 - Concentración de catalizador

En la figura 12.5 se muestran las curvas A vs. t para el Calmagite en presencia de vanadio y en ausencia del mismo a pH = 3 con HClO_4 .

Estas curvas, tal como se aprecia en la Figura 12.5, exhiben dos tramos lineales. El primero de ellos es el de mayor pendiente y su extensión disminuye con el aumento de la concentración de catalizador.

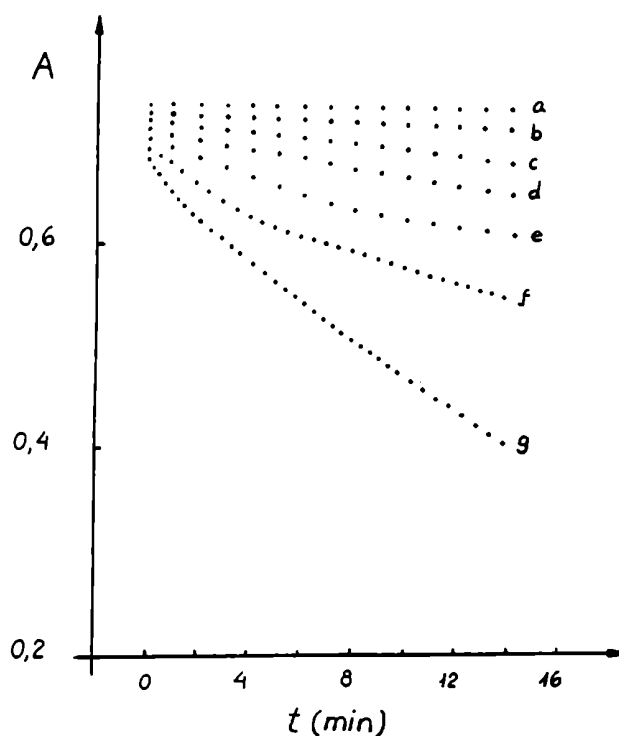


Fig. 12.5 - Variación de la absorbanza con el tiempo para distintas concentraciones de V(V): a: sin vanadio, b; 0,2 ngV/mL; c: 0,5 ngV/mL; d 1,0 ng V/mL; e: 2,0 ngV/mL; f: 5,0ngV/mL, g: 12,0 ngV/mL.
 $[\text{CALM}] = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{BrO}_3^-] = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{HClO}_4] = 0,001 \text{ M}$.
Temperatura $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$.

En las figuras 12.6 (a) y 12.6 (b) se representan las pendientes de la primera zona lineal ($\text{tg}\alpha)_0$) en función de la concentración de V(V), en los ámbitos 0,2 a 12 ngV/mL y 0,2 a 2 ng V/mL respectivamente. Mientras que en 12.6 (c) se representan gráficamente las pendientes del segundo tramo lineal ($\text{tg}\alpha)_1$) vs. la concentración del catalizador en el ámbito de 2 a 12 ngV/mL. $\text{tg}\alpha)_0$, que es un parámetro estimativo de la velocidad inicial de la reacción, aumenta linealmente con la concentración de vanadio hasta 2 ng/mL. A partir de este valor se observa una desviación de la linealidad, presentando la curva concavidad hacia abajo. El ámbito de linealidad queda mejor definido en 12.6 (b).

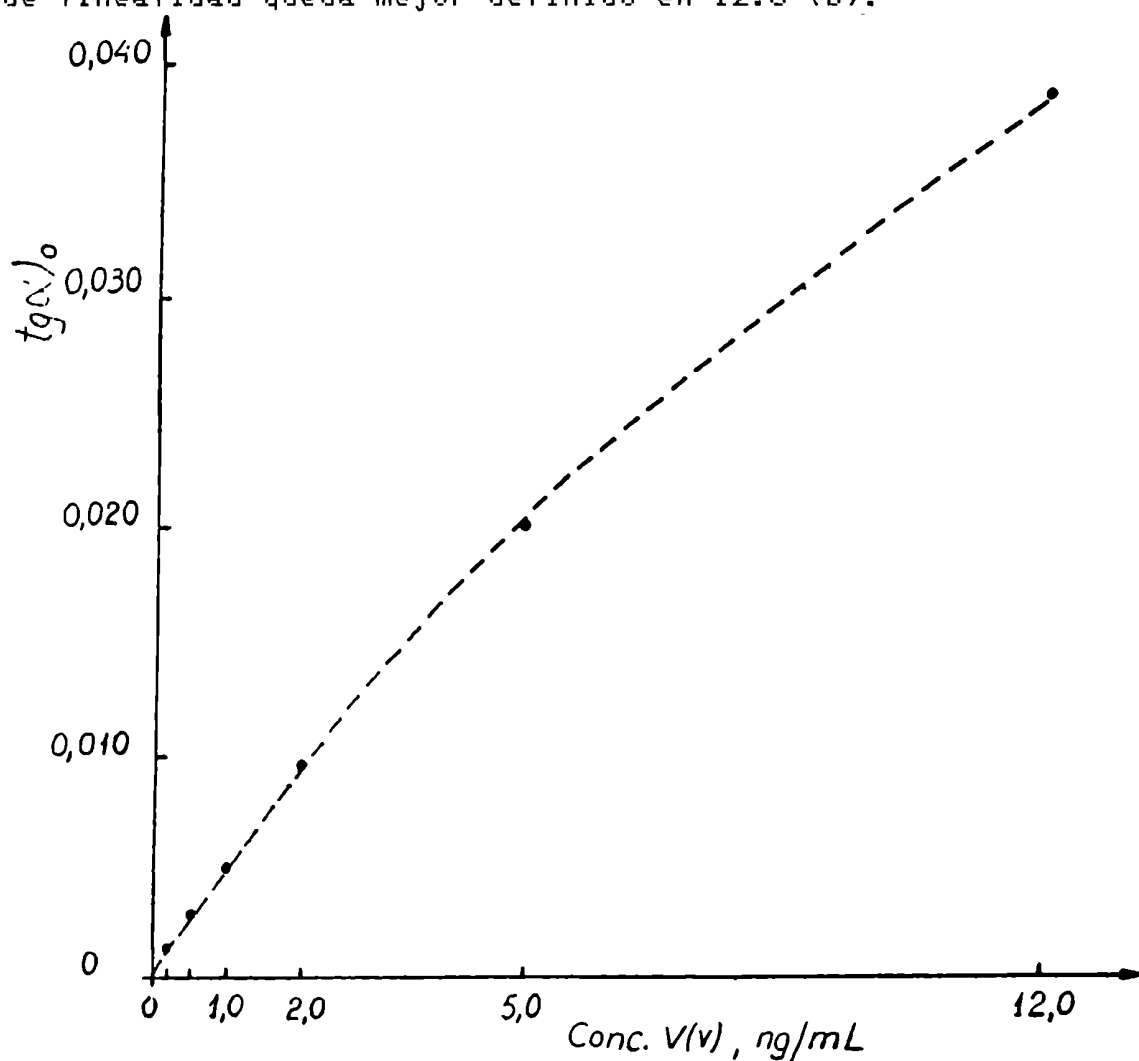


Fig. 12.6 (a) - $\text{tg}\alpha)_0$ en función de la concentración de V(V) en el ámbito de 0,2 a 12 ngV/mL.

$[\text{CALM}] = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{BrO}_3^-] = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{HClO}_4] = 0,001 \text{ M}$.

Temperatura $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$

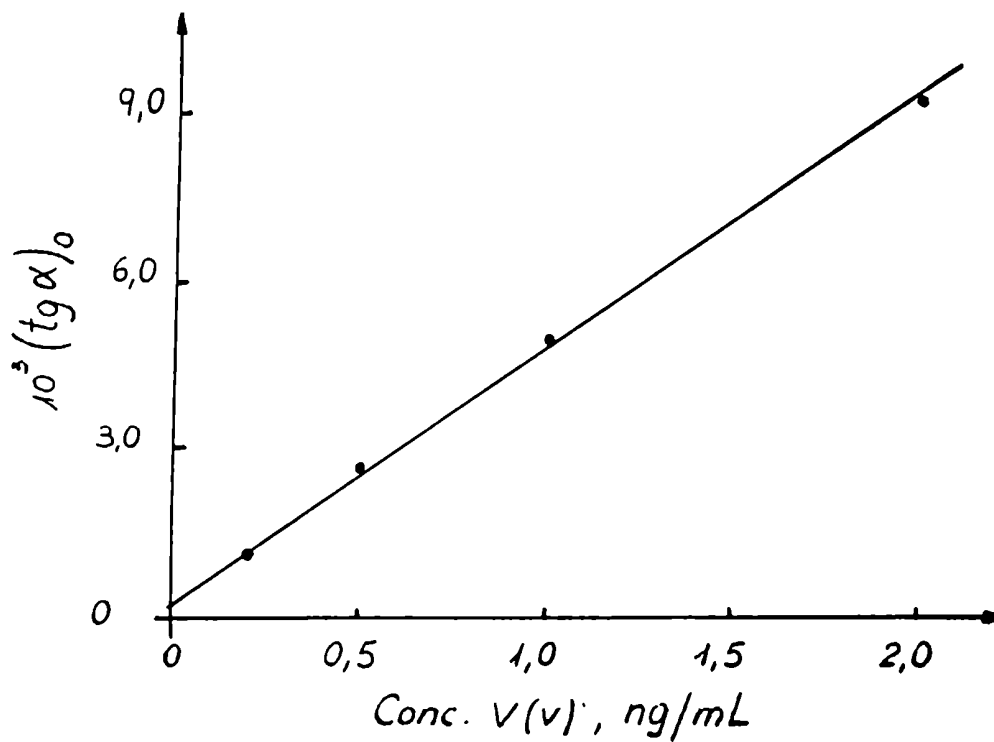


Fig. 12.6 (b) - $tg \alpha)_0$ en función de la concentración de V(V) en el ámbito de 0,2 a 2,0 ngV/mL.

$[CALM] = 8,0 \cdot 10^{-5} M$, $[BrO_3^-] = 9,0 \cdot 10^{-3} M$, $[HClO_4] = 0,001 M$.
 Temperatura $25 \pm 0,2^\circ C$.

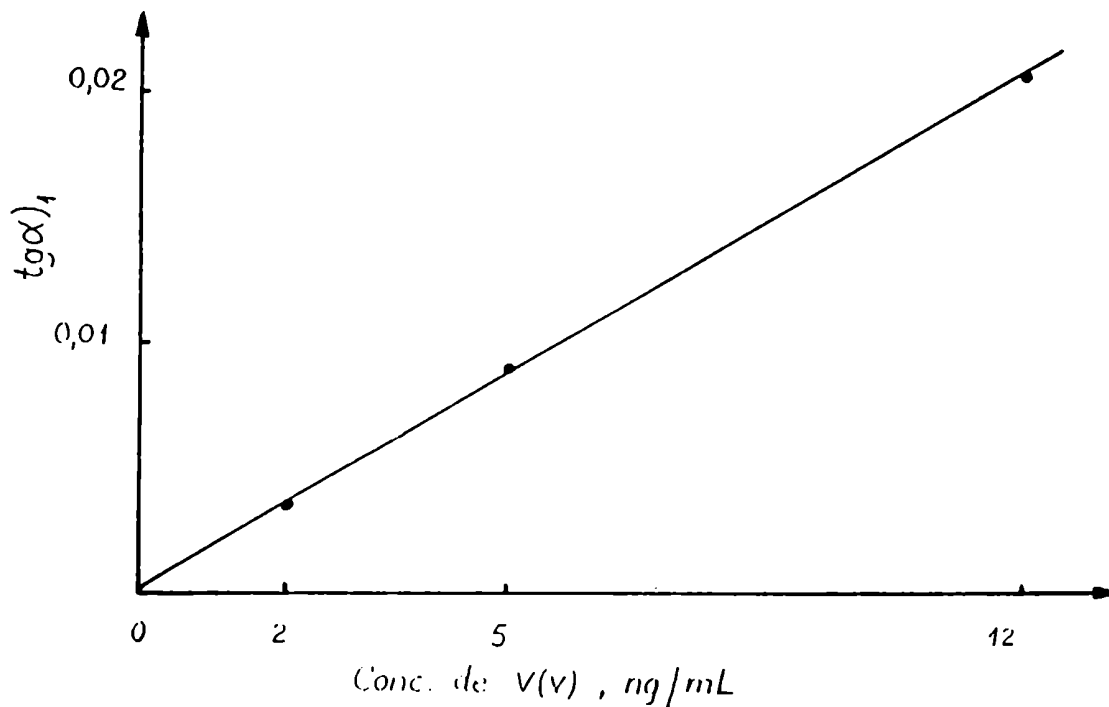


Fig. 12.6 (c) - $tg \alpha)_1$ vs. concentración de V(V) en el ámbito de 2,0 a 12,0 ngV/mL.

$[CALM] = 8,0 \cdot 10^{-5} M$, $[BrO_3^-] = 9,0 \cdot 10^{-3} M$, $[HClO_4] = 0,001 M$.
 Temperatura $25 \pm 0,2^\circ C$.

Las pendientes de la segunda zona lineal de las curvas A vs. t aumentan linealmente con la concentración de catalizador en todo el ámbito ensayado.

La figura 12.6 muestra claramente que el Calmagite podría aprovecharse para valorar trazas de V(V) en dos ámbitos distintos de concentraciones, según la señal utilizada ($\text{tg}\alpha)_0$ ó $\text{tg}\alpha)_1$). Evidentemente, la mayor sensibilidad se alcanza con la curva de calibración $\text{tg}\alpha)_0$ vs, [V(V)] (pendiente $\approx 5,0 \cdot 10^{-3}$), pero queda restringida la zona de respuesta lineal.

Con la representación $\text{tg}\alpha)_1$ vs [V(V)], la sensibilidad es menor (pendiente de la curva de calibración $\approx 1,7 \cdot 10^{-3}$), pero se extiende el ámbito de linealidad hasta ca. 20 ngV/mL. Por otra parte, con esta última forma de curva de calibración, debe esperarse un tiempo muy largo hasta que aparezca la segunda zona lineal en las curvas A vs. t, para bajas concentraciones de V(V), lo que constituye una desventaja desde el punto de vista práctico. Si se trabaja a pH = 2 ([HClO₄] : 0,01 M) y con una concentración de BrO₃⁻ de $3 \cdot 10^{-3}$ M, los resultados son similares que a pH = 3, es decir $\text{tg}\alpha)_0$ vs [V(V)] es lineal hasta 2 ngV/mL y $\text{tg}\alpha)_1$ vs. [V(V)] es lineal hasta ca. 10 ngV/mL.

A pesar de que la ordenada al origen de la curva de calibración es mayor que a pH = 3 ($\text{tg}\alpha)_0^n \rightarrow 0$ a este pH) la pendiente obtenida a pH = 2 (0,02011) es mayor que a pH = 3 con lo cual el efecto catalítico y la sensibilidad para (H⁺) = 0,01 y [BrO₃⁻] = $3 \cdot 10^{-3}$ son mayores que para [H⁺] = 10^{-3} M y [BrO₃⁻] = $9 \cdot 10^{-3}$ M.

En la figura 12.7 (a) y (b) se muestran los valores de $\text{tg}\alpha)_0$ en función de [V(V)] en los ámbitos 0-2 ng/mL y 0-5 ng/mL, respectivamente.

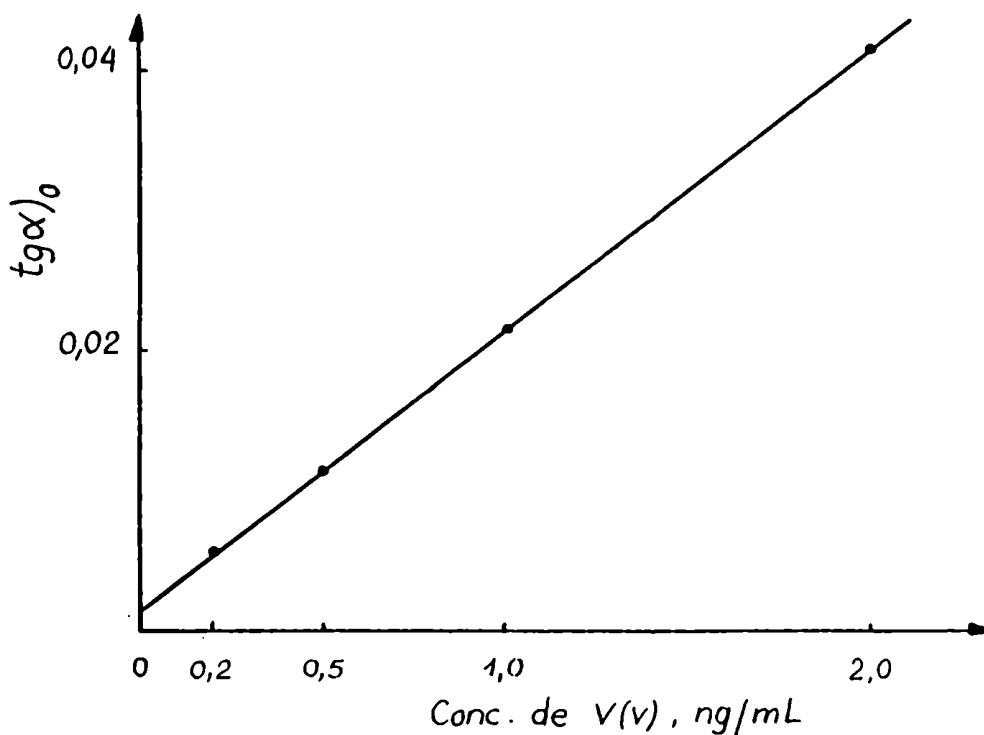


Fig. 12.7 (a) - $\text{tg } \alpha)_0$ vs. concentración de V(V) en el ámbito de 0,2 a 2,0 ngV/mL.

$[\text{CALM}] = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{BrO}_3^-] = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{HClO}_4] = 0,01 \text{ M}$.
 Temperatura $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$.

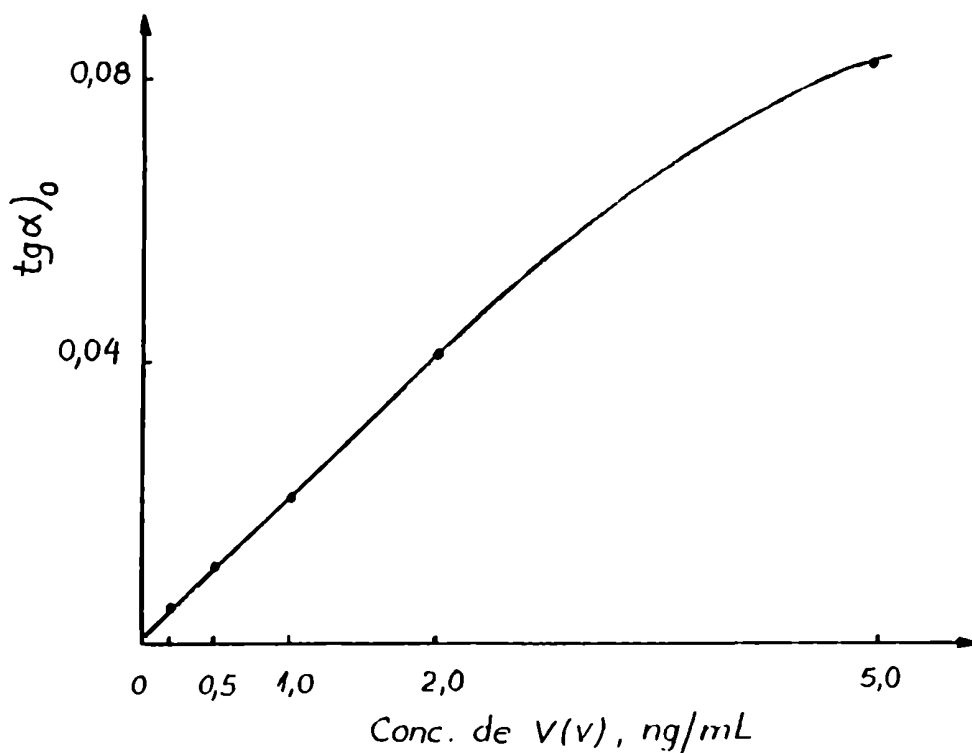


Fig. 12.7 (b) - Idem fig. 12.7 (a) en el ámbito de 0,2 a 5,0 ngV/mL.

12.2.2 - Concentración de colorante

Para la reacción no catalizada se estudiaron las curvas A vs. t para tres concentraciones distintas ($5 \cdot 10^{-5}$ M, $1 \cdot 10^{-4}$ M y $2 \cdot 10^{-4}$ M) de CALM. La primera zona presenta una extensión de alrededor de 45 minutos en los tres casos.

Las representaciones de $-\ln A$ vs. t son lineales desde $t = 0$ hasta t ca. 40 minutos para las tres concentraciones de Calmagite, con lo cual es posible suponer una dependencia de primer orden de la velocidad de la reacción no catalizada con respecto a [CALM], en la primera etapa de oxidación. En presencia de 1 ng V/mL, $\text{tg}(\alpha)_0$ prácticamente no varía al aumentar la concentración de azo compuesto en el ámbito de $5 \cdot 10^{-5}$ M a $2 \cdot 10^{-4}$ M, mientras que $\text{tg}(\alpha)_1$ experimenta un incremento aproximadamente lineal con [CALM].

12.2.3 - Concentración de oxidante

Se investigó la influencia de la concentración de KBrO_3 sobre la velocidad inicial de la reacción no catalizada en el ámbito de $6 \cdot 10^{-3}$ a $6 \cdot 10^{-4}$ M.

$\text{tg}(\alpha)_0^n$ es proporcional a la concentración de oxidante en todo el ámbito ensayado, de manera tal que podría suponerse que la reacción no catalizada es de primer orden con respecto a $[\text{BrO}_3^-]$ (Figura 12.8 (a)).

En presencia de V(V), $\text{tg}(\alpha)_0$ vs. $[\text{BrO}_3^-]$ da una curva cóncava hacia abajo en el ámbito de $6 \cdot 10^{-3}$ a $4,5 \cdot 10^{-2}$ M (Figura 12.8 (b)). Dicha curva se linealiza en una representación gráfica doble logarítmica, obteniéndose una pendiente para la recta de 0,43. Este valor haría suponer en principio un orden ca. 0,5 para la velocidad de la reacción catalizada con respecto a la concentración de KBrO_3 .

Los valores de

$$R = \frac{\text{tg}(\alpha)_0^n - \text{tg}(\alpha)_0^n}{\text{tg}(\alpha)_0}$$

disminuyen en forma continua a medida que aumenta la concentración de BrO_3^- . El valor $3 \cdot 10^{-3}$ M resultó más apropiado desde el punto de vista práctico, para la determinación cinética de vanadio con Calmagite.

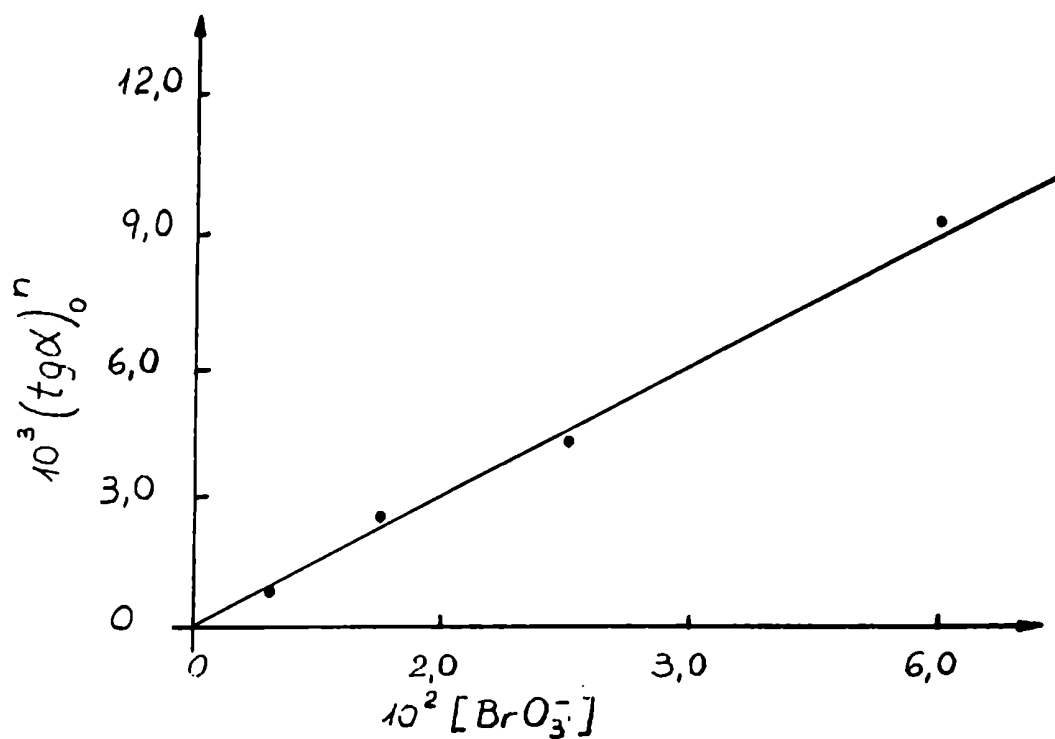


Fig. 12.8 (a) - $\text{tg } \alpha)_0^n$ en función de la concentración de BrO_3^- .
 $[\text{CALM}] = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{HClO}_4] = 0,01 \text{ M}$.

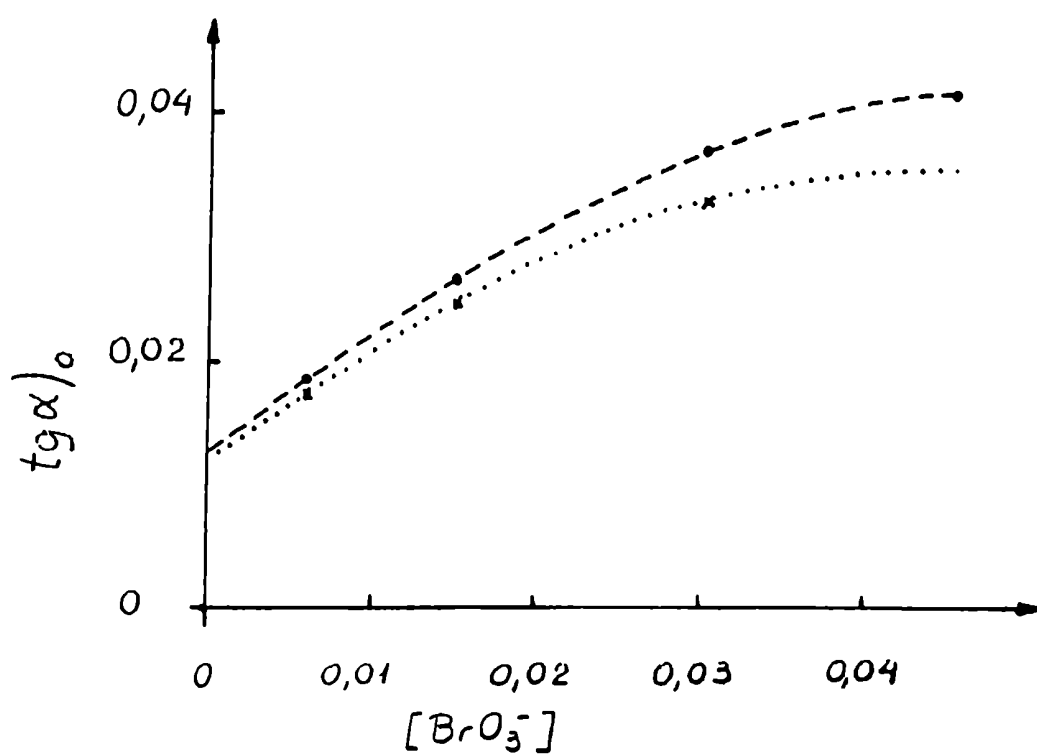


Fig. 12.8 (b) - $\text{tg } \alpha)_0$ vs. $[\text{BrO}_3^-]$; $[\text{CALM}] = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$,
 $[\text{HClO}_4] = 0,01 \text{ M}$, concentración de vanadio (V): $2,0 \text{ ng/mL}$.

Cabe aclarar que se hizo hincapié en la influencia de la concentración de oxidante en la primera etapa de ambas reacciones, por cuanto ésta es la de mayor interés analítico, tal como se trató en 12.2.1.

Por las mismas razones expuestas en el estudio de variables cinéticas para los otros colorantes azoicos, se analizó la influencia de la concentración de Br^- sobre la velocidad de la reacción no catalizada. $\text{tg} \alpha)_0^n$ aumenta con $[\text{Br}^-]$ tal como se muestra en la Figura 12.9.

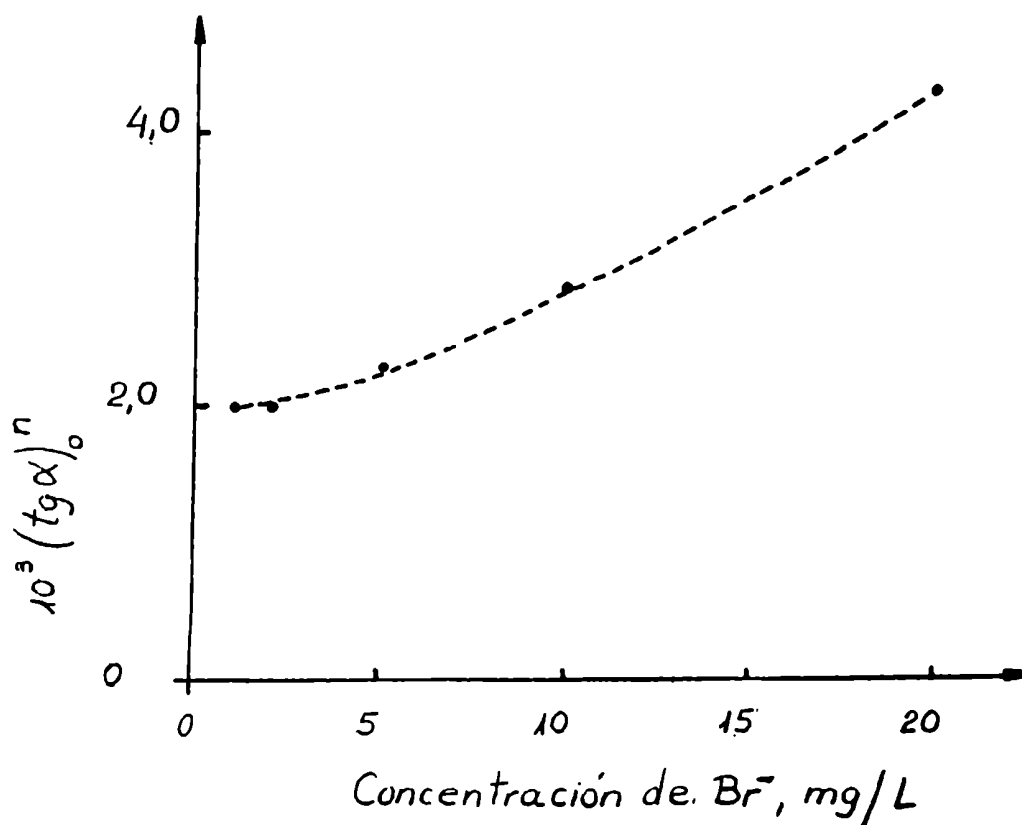


Fig. 12.9 - $\text{tg} \alpha)_0^n$ en función de la concentración de Br^- en el ámbito de 1 a 20 mg Br^- / L
 $[\text{CALM}] = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{HClO}_4] = 0,01 \text{ M}$, $[\text{BrO}_3^-] = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

12.2.3 - Concentración de iones hidrógeno

Se estudió la influencia de la concentración de iones hidrógeno sobre la velocidad inicial de la oxidación en presencia y en ausencia de V(V), en el ámbito de $1,0 \cdot 10^{-3}$ M a 0,2 M. $\text{tg}(\alpha)_0^n$ y $\text{tg}(\alpha)_0$ presentan una variación compleja con la acidez del medio, tal como lo demuestran los datos de la Tabla 12.2.

Tabla 12.2. Variación de las velocidades de las reacciones catalizada y no catalizada con el pH del medio

$[\text{H}^+]$	pH	$\text{tg}(\alpha)_0^n$	$\text{tg}(\alpha)_0$	$R = \frac{\text{tg}(\alpha)_0^n - \text{tg}(\alpha)_0}{\text{tg}(\alpha)_0} \cdot 100$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,0	$\rightarrow 0$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	100
$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,0	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	59,3
0,05	1,3	$7,5 \cdot 10^{-3}$	0,0157	70,5
0,1	1,0	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,0164	77,6
0,2	0,7	0,0110	0,0168	34,3

$[\text{CALM}] = 8 \cdot 10^{-5}$ M; $[\text{BrO}_3^-] = 9 \cdot 10^{-3}$ M; $[\text{V(V)}] = 1$ ng/mL

De acuerdo con los resultados obtenidos, el pH óptimo para valorar V(V) sería 3,0, por cuanto se tiene la mayor diferencia relativa entre las velocidades de ambas reacciones.

Cabe señalar, que para concentraciones de H^+ mayores que 10^{-2} M, $\text{pH} < 2$, se altera la forma de las curvas A vs. t, observándose una zona de ca. 2 minutos de duración donde la velocidad aumenta gradualmente con el tiempo, antes que aparezca el segundo tramo lineal.

12.2.4 - Fuerza iónica

Se varió la fuerza iónica del sistema entre 0,025 y 0,125 por agregado de NaClO_4 y a $\text{pH} = 2$. La velocidad inicial de la reacción no catalizada aumenta al incrementarse μ , lo que indicaría la formación de un complejo activado a partir de dos especies con carga del mismo signo, probablemente por interacción entre BrO_3^- y el colorante.

Mientras que $\text{tg}(\alpha)_0^n$ prácticamente no se modifica al aumentar μ , con lo cual podría pensarse en la participación de alguna especie neutra como el Br_2 en la segunda etapa de la reacción.

En presencia de V(V) , $\text{tg}(\alpha)_0$ disminuye al incrementarse μ , posiblemente como consecuencia de la interacción entre V(V) y el Calmagite (especies con cargas de distinto signo).

Por otro lado, $\text{tg}(\alpha)_1$ se mantiene prácticamente constante en el ámbito de μ señalado. Es probable, de acuerdo con estos resultados, que la formación del complejo intermedio V(V) -colorante sea una etapa lenta, de allí la disminución de la velocidad con la fuerza iónica, en tanto que la descomposición del complejo se produciría rápidamente, para generar los productos (segundo tramo lineal).

12.2.5 - Temperatura

Se estudió la influencia de la temperatura en el sistema Calmagite - BrO_3^- - V(V) entre 18 y 50°C.

Para la reacción no catalizada puede ajustarse una ecuación de Arrhenius del tipo $\text{tg}(\alpha)_0^n = 48,52 \cdot \exp(-2,84 \cdot 10^3 / T)$ (coeficiente de correlación, $r = 0,9872$).

Pequeñas variaciones de temperatura ($\pm 0,2$) producen un error en $\text{tg}(\alpha)_0^n$ de ca. 0,6% a 25°C.

En forma análoga, para la reacción catalizada la velocidad inicial (primera zona lineal) varía con la temperatura conforme a una función del tipo: $\text{tg}(\alpha)_0 = 1107,7 \cdot \exp(-\frac{3,4 \cdot 10^3}{T})$ (coeficiente de correlación, $r = 0,9941$). Una variación de temperatura de $\pm 0,2^\circ\text{C}$ produce un error en $\text{tg}(\alpha)_0$ de 0,8% a 25°C.

En ambos casos los errores relativos son semejantes en magnitud a

los que se cometen en la evaluación gráfica de $\text{tg}\alpha)_0^n$ ó $\text{tg}\alpha)_0$.

12.3 - Estabilidad de los colorantes azoicos

Se investigó la estabilidad de las soluciones acuosas de los colorantes: Mordant Blue 9, Amaranto, PBBR y Calmagite en medio neutro y a pH 2; en este último caso en presencia y en ausencia de V(V). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 12.10, donde se representa ρ vs. tiempo ($\rho = A/A_0$, A es la absorbancia del sistema a un dado tiempo desde que fue preparada la solución y A_0 es la absorbancia inicial).

Se observa claramente que el Amaranto es entre los ensayados el compuesto azoico más estable en solución acuosa en cualquiera de las tres condiciones estudiadas, seguido por el MB9, mientras que el Calmagite y el PBBR evidencian una apreciable descomposición a partir de los 12 días de preparada la solución acuosa correspondiente.

La facilidad de preparación del reactivo y su estabilidad en el medio en que es preparado, son dos puntos a tener en cuenta en lo que respecta a la selección del reactivo más apropiado para la valoración cinética de vanadio (V).

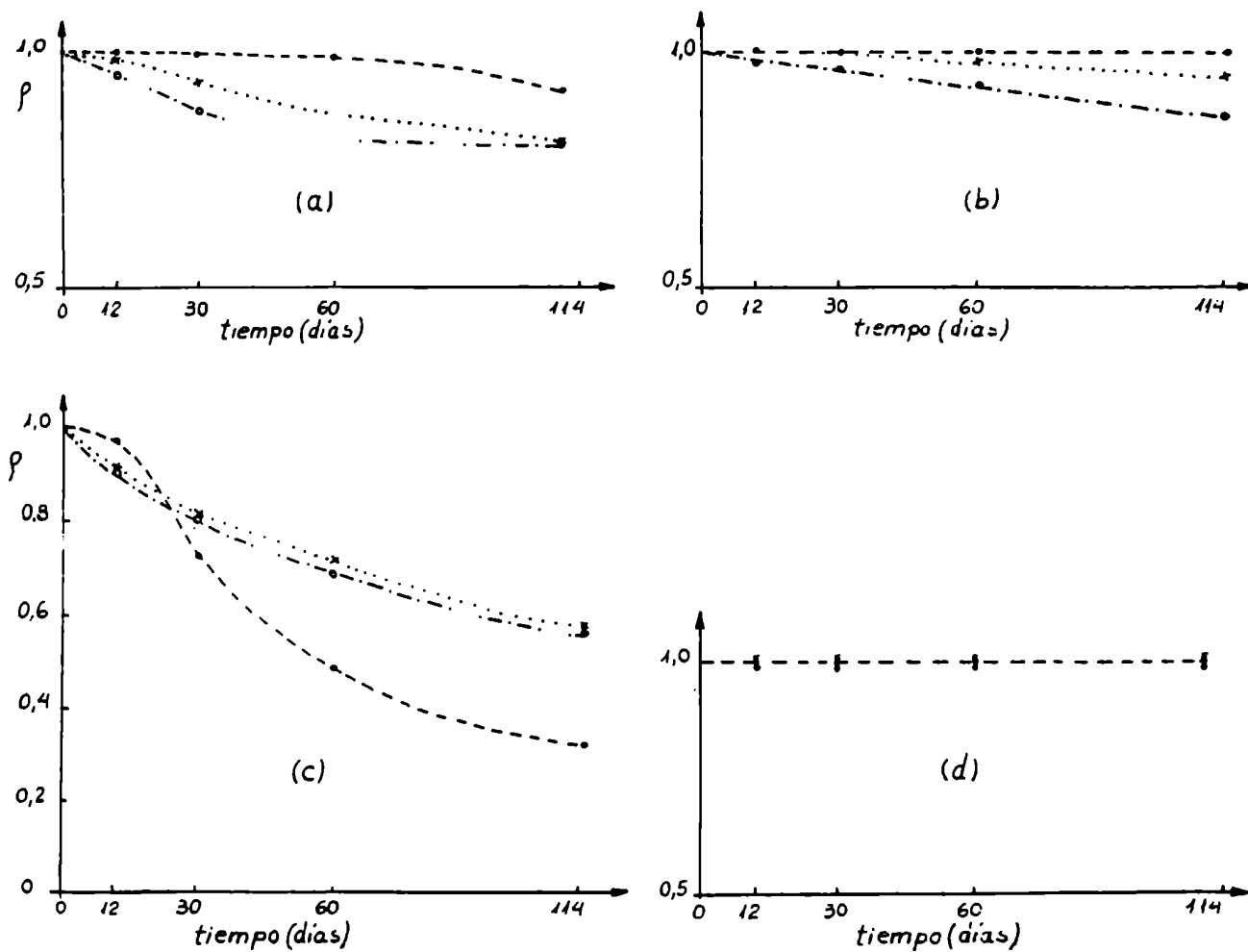


Fig. 12.10 - ρ vs. tiempo para las soluciones acuosas de colorantes azoicos. (a) Calmagite (b) MB9 (c) PBBR (d) Amaranto.

. medio neutro , medio ácido , o medio ácido en presencia de vanadio (V)

CAPITULO 13

VALORACION CATALITICA DE VANADIO EN ORINA Y EN AGUA MINERAL

En el capítulo 10 se realizó un estudio para la valoración de trazas de vanadio en el ámbito de concentraciones de 0,2 a 100 ng/mL en base a la acción catalítica del vanadio (V) sobre la reacción de oxidación del colorante azoico Mordant Blue 9, con bromato de potasio a pH 2 en medio de ácido acético y de ácido perclórico.

En el presente capítulo se utiliza la técnica mencionada para valorar trazas de vanadio en aguas minerales de distintas procedencias, y en orina.

Materiales y reactivos

Aparatos: se empleó un espectrofotómetro UV-visible Zeiss modelo DMR-11. Las medidas de pH se efectuaron en un pH-metro Metrohm modelo E 353 B con electrodo de vidrio Metrohm.

Reactivos: Mordant Blue 9. El colorante es 64% en Mordant Blue 9, 16,9 % en NaCl y 19,1% en Na₂SO₄. La solución 5,0.10⁻⁴ M fue obtenida por disolución en agua. Bromato de potasio 0,3 M: el peso adecuado de KBrO₃ p.a, previamente secado a 120°C durante una hora, fue disuelto en agua. Vanadio (V), 1.000 mg/L: después de secar a 100°C durante una hora, la cantidad requerida de NH₄VO₃ p.a., fue disuelta en agua. Los reactivos auxiliares fueron en todos los casos de calidad p.a. y el agua usada para efectuar las diluciones fue bidestilada sobre cuarzo en un bidestilador Heraeus.

Procedimientos

1 - Agua Mineral

La determinación de vanadio se realizó por curva de calibración y mediante la técnica del agregado patrón. En ambos

casos la señal analítica fue la pendiente de las curvas absorbancia (A) versus tiempo en la zona lineal ($tg\alpha$) (método de las tangentes) (capítulo 10).

a) Curva de calibración

Los patrones fueron preparados agregando 1,00 mL de Mordant Blue 9 (MB9) ca. $5,0 \cdot 10^{-4}$ M, 0,10 ml de $HClO_4$ 1 M, alícuotas de una solución patrón de V(V) de 1.000 ng/mL, de modo tal que las concentraciones estuvieran en el ámbito 0-10 ngV/mL, 0,50 mL de $KBrO_3$ 0,3 M y agua bidestilada hasta completar 10,0 mL. Las muestras se prepararon en forma similar, reemplazando el agregado de vanadio por 1,00 mL de agua mineral.

En el agua mineral pueden existir concentraciones relativamente altas de especies, tales como cloruro, que aceleran la reacción no catalizada, actuando como interferencias aditivas (capítulo 10). Se realizó para cada muestra la medición de $tg\alpha$ el objeto de efectuar la correspondiente corrección de fondo.

b) Técnica del agregado patrón

Se prepararon soluciones con las mismas concentraciones de reactivos que en 1-a), pero incorporando en todas ellas una alícuota de 0,5 ó 1,00 ml de la muestra de agua mineral. Se adicionaron, respectivamente, en cada matraz de 10,00 mL, alícuotas de la solución patrón de V(V), de modo tal que después de llevar a volumen con agua bidestilada, las concentraciones finales de patrón agregado estuvieran en el ámbito de 0-20 ng/mL. La corrección de fondo se realizó como en 1-a).

2 - Orina

a) Curva de calibración

Se tomaron alícuotas de 10,00 ml de orina y se llevaron a sequedad en plancha calefactora a 200°C. Los residuos fueron calcinados en un horno eléctrico a 600°C durante 3 h, tomándose luego con agua bidestilada hasta 10,00 ml. El contenido de vanadio fue determinado por medio de una curva de calibración y efectuando la corrección de fondo, de manera análoga que en 1-a).

b) Técnica del agregado patrón

Se procedió en forma similar que en 1-b), pero adicionando a cada sistema 1,00 ml ó 0,80 ml de la muestra de orina, sin tratamiento previo.

En todos los sistemas se agregaron, respectivamente, alícuotas de la solución patrón, conteniendo cantidades crecientes de V(V), obteniéndose concentraciones finales de patrón agregado, en el ámbito 0-8 ng/mL, llevándose, finalmente a 10,00 mL con agua bidestilada.

La corrección por interferencias aditivas se realizó midiendo $\text{tg}\alpha$ en un sistema semejante al de la muestra, sin agregado patrón, pero adicionando 0,10 mL de EDTA 0,1 M.

La reacción catalítica se siguió espectrofotométricamente a 510 nm en celdas de 10 mm y a temperatura controlada ($25 \pm 0,2^\circ\text{C}$). Para las medidas de absorbancia se utilizó agua bidestilada como blanco.

Resultados y discusión

1 - Agua mineral

Se trabajó inicialmente con muestras de agua mineral de las marcas registradas "Villa del Sur" y "Manera", aplicando el método 1-a) y 1-b). En la tabla 13.1 se muestran los parámetros de la curva de calibración en agua bidestilada y en la tabla 13.3 los valores de la concentración de vanadio en las aguas minerales con sus intervalos de confianza. La concentración de vanadio (V), en cada muestra, fue obtenida interpolando en la curva de calibración la señal analítica corregida, $(\text{Tg}\alpha)_{\text{corr}}$:

$$(\text{Tg}\alpha)_{\text{corr}} = (\text{tg}\alpha)_x - (\text{tg}\alpha)_b + a \quad (13.1)$$

Tabla 13.1. Parámetros de la curva de calibración en agua bidestilada

Parámetro	Con desv. típica $t_{St} = 1$	Intervalo de confianza	
		90 %	95 %
$a = 8,85 \cdot 10^{-4}$	$1,523 \cdot 10^{-4}$	$3,584 \cdot 10^{-4}$	$4,847 \cdot 10^{-4}$
$b = 3,197 \cdot 10^{-3}$	$0,035 \cdot 10^{-3}$	$0,083 \cdot 10^{-3}$	$0,112 \cdot 10^{-3}$

N = 5; desviación típica de regresión: $2,213 \cdot 10^{-4}$; coeficiente de correlación, R: 0,99998; $F_{exp} : 8309$; F ($\nu_1 = 1, \nu_2 = 3, \alpha = 0,9995$): 266

Tabla 13.2. Concentración de vanadio en muestras de agua mineral a partir de la curva de calibración

Muestra	$C_{pred}^{(a)}$ (ng/mL)	Desviación típica ($t_{St} = 1$)	Intervalo de confianza	
			90 %	95 %
"Villa del Sur"	99,53	$99,53 \pm 0,75$	$99,56 \pm 1,76$	$99,60 \pm 2,38$
"Manera"	49,79	$49,79 \pm 0,40$	$49,80 \pm 0,94$	$49,80 \pm 1,27$

(a): Concentración de vanadio (por dilución 8:100 de las muestras) obtenida a partir de los parámetros de la Tabla 13.2

$(\text{tg } \alpha)_x$ es la señal analítica de la muestra; $(\text{tg } \alpha)_b$ es la señal analítica de la muestra en presencia de EDTA; "a" es la ordenada al origen de la curva de calibración.

Al realizar un estudio de interferencias en la valoración cinética de vanadio con MB O (capítulo 10), se comprobó que el EDTA suprime totalmente la actividad catalítica cuando la relación de número de moles de EDTA a número de moles de V(V) es ca. 6.000:1. La velocidad de la reacción en estas condiciones es prácticamente la misma que en un sistema con iguales concentraciones de reactivos, pero exento de vanadio (reacción no catalizada). Por lo tanto, una medida de $\text{tg } \alpha$ en presencia de EDTA permite evaluar la ordenada al origen de una curva de calibración obtenida en la matriz en que se encuentra presente el V(V). De este modo es posible corregir el efecto de interferencias aditivas, o sea, aquéllas que modifican el valor de la velocidad de la reacción no catalizada, pero que no alteran el correspondiente a la catalizada.

Para minimizar el efecto de posibles interferencias multiplicativas, es decir aquéllas que afectan el valor de la pendiente de la curva de calibración, se aplicó la técnica del agregado patrón múltiple, pero corrigiendo en todos los casos el efecto de interferencias aditivas en la forma indicada anteriormente.

En la figura 13.1 se muestran las representaciones gráficas de $(\text{tg } \alpha)_{\text{corr}}$ vs. concentración de V(V) agregado para las aguas "Villa del Sur" y "Manera", con los valores de concentración de vanadio en el sistema final, obtenidos por extrapolación en el eje de las abscisas. Estas muestras de aguas minerales fueron analizadas por espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica, aplicando también la técnica del agregado patrón múltiple (figura 13.2). En la tabla 13.3 se comparan los valores obtenidos por el método cinético y por absorción atómica, observándose muy buena concordancia dentro del error experimental. Las desviaciones típicas de las rectas, señal corregida vs. concentración de V(V) agregado y los intervalos de confianza de los valores predichos para las muestras, permiten afirmar, en términos generales, que el método catalítico propuesto es más preciso que el de absorción atómica. Además, en este último caso deben tenerse en cuenta las dificultades

inherentes debido a la elevada temperatura con que debe operarse para lograr una adecuada eficiencia de atomización del analito ($2.400-2.900^{\circ}\text{C}$) (304), que se traduce en una baja reproducibilidad, escasa duración de las varillas o tubos de grafito y blancos por lo general, relativamente altos.

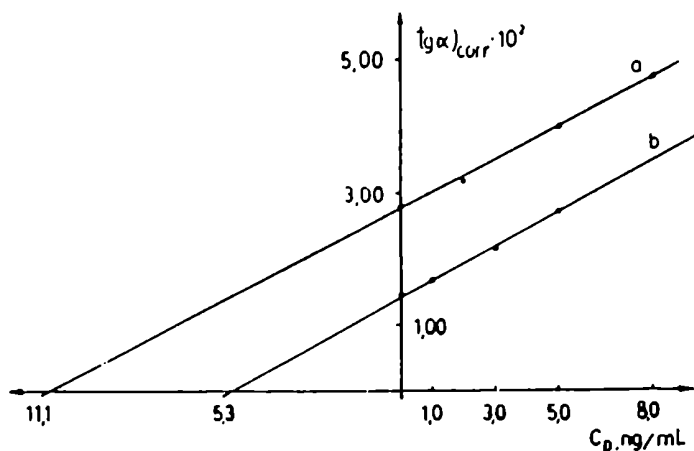


Figura 13.1. $(Tg\alpha)_{corr}$ vs. concentración de V(V) agregado para las aguas: "Villa del Sur" (a) y "Manera" (b).

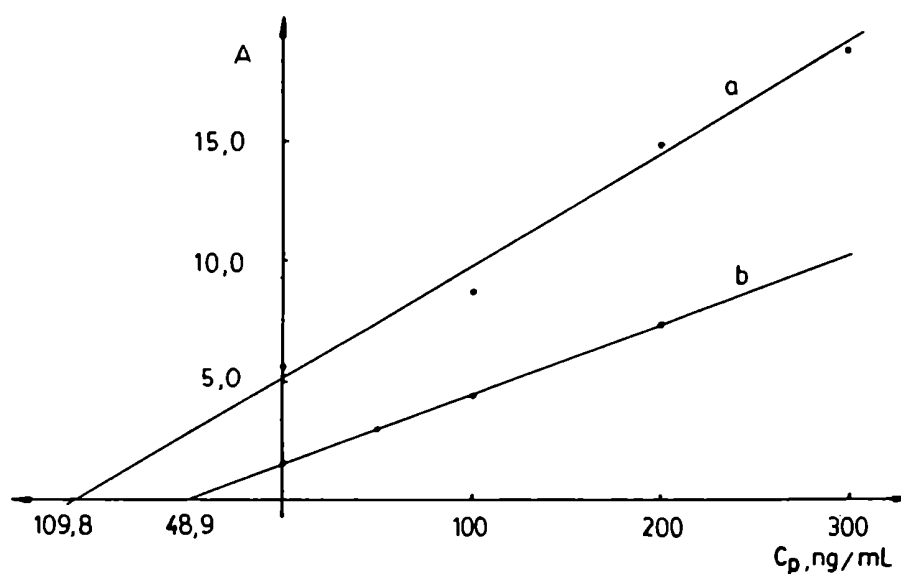


Figura 13.2. Absorbancia vs. concentración de V(V) agregado para las aguas: "Villa del Sur" (a) y "Manera" (b) analizadas por absorción atómica con atomización electrotérmica.

Tabla 13.3. Comparación de los resultados obtenidos por el método cinético y por absorción atómica

Muestra	Método	Conc predicha. (ng/mL)	Intervalo de confianza (ng/mL)		
			$t_{St} = 1$	90 %	95 %
Villa del Sur	Cinético(curva de calibración)	99,5	99,5 ± 0,8	99,6 ± 1,8	99,6 ± 2,4
	Cinético(agregado patrón múltiple)	112,2	111,3 ± 4,4	112,3 ± 12,8	113,5 ± 19,0
	Absorción atómica(agregado patrón múltiple)	109,8	111,5 ± 23,2	125,4 ± 71,2	146,3 ± 112,2
Manera	Cinético(curva de calibración)	49,8	49,8 ± 0,4	49,8 ± 0,9	49,8 ± 1,3
	Cinético(agregado patrón múltiple)	52,5	52,6 ± 2,7	53,3 ± 8,0	54,2 ± 11,9
	Absorción atómica(agregado patrón múltiple)	48,9	48,9 ± 2,3	49,1 ± 6,6	49,4 ± 9,7

Los resultados obtenidos a partir de la curva de calibración en agua bidestilada son concordantes, inclusive en lo que respecta a precisión, a los que surgen del empleo de la técnica del agregado patrón múltiple. De todos modos, es importante señalar que es preferible realizar la valoración de trazas de vanadio (V) en agua mineral, aplicando la última técnica, por cuanto a través de ella se minimizan los posibles errores debidos a especies interferentes que actúen activando o inhibiendo la reacción catalizada. En las condiciones de trabajo, las muestras fueron diluidas 8:100, 1:10 ó 1:20, dado los niveles de vanadio en las mismas, efecto que también permite reducir o eliminar interferencias (capítulo 10). Por lo tanto, en este caso no resulta imprescindible el uso del procedimiento 1-b)

En la tabla 13.4 se indican las concentraciones de vanadio (V) obtenidas en aguas minerales de diversos orígenes, aplicando la técnica del agregado patrón múltiple.

2 - Orina

Con el fin de comprobar la posibilidad de utilizar el método catalítico en la valoración de pequeñas concentraciones de vanadio en orina se preparó un sistema por agregado de 2,00 mL de una solución de 1.000 ng/mL de V(V) en un matraz de 100,0 mL y llevando a volumen con una muestra de orina, que tuviera una concentración de vanadio inferior al límite de detección (<0,2 ng/mL), por lo tanto, la concentración de V(V) en la solución obtenida es ca. 20 ng/mL.

Se determinó la concentración de vanadio en dicha solución sobre la base de la reacción entre MB9 y KBrO_3 , aplicando el método de las tangentes con la técnica del agregado patrón.

Se comprobó que $\text{tg}\alpha$ para un sistema conteniendo 1,00 mL de orina con menos de 0,2 ng/mL (orina sin agregado de V(V)) en 10,00 mL de solución adquiere el mismo valor, dentro del error experimental, que $\text{tg}\alpha$ para un sistema que contenga 1,00 mL de orina con una concentración final de EDTA de 10^{-3} M, con vanadio(V) agregado. Ello demuestra que la adición de EDTA sólo suprime el efecto catalítico del V(V) por la formación de un complejo muy estable (367). Además, permite afirmar que aquellos metales que también formen complejos estables con EDTA, que podrían catalizar la reacción en ausencia de EDTA, tal como el hierro (III), se encuentran en concentraciones suficientemente bajas como para no provocar interferencias. En consecuencia, es factible utilizar la técnica del agregado patrón múltiple representando $(\text{tg}\alpha)_{\text{corr}}$ vs. concentración de V(V) agregado, donde:

$$(\text{tg}\alpha)_{\text{corr}} = \text{tg}\alpha - (\text{tg}\alpha)_b \quad (13.2)$$

$\text{tg}\alpha$ es la señal analítica de la muestra o de la muestra en presencia de agregado patrón; $(\text{tg}\alpha)_b$ es la señal analítica de la muestra con EDTA.

Tabla 13.4. Concentración de vanadio en aguas minerales por el método cinético con la técnica del agregado patrón múltiple

Agua mineral	Desviación típica (a)	Coef. de correlación (a)	Conc predicha. (ng/mL)	Intervalo de confianza (ng/mL)		
				$t_{St} = 1$	90 %	95 %
"Villa del Sur" (Chascomús-Buenos Aires)	$4,305 \cdot 10^{-4}$	0,9992	111,2	111,3 ± 4,4	112,3 ± 12,8	113,5 ± 19,0
"Manera" (Bahía Blanca-Buenos Aires)	$3,558 \cdot 10^{-4}$	0,9988	52,5	52,6 ± 2,7	53,3 ± 8,0	54,2 ± 11,9
"Pebe" (Guaquay-Entre Ríos)	$6,023 \cdot 10^{-4}$	0,9978	48,0	48,2 ± 3,4	49,3 ± 10,1	51,0 ± 15,3
"San Francisco" (Chascomús-Buenos Aires)	$1,192 \cdot 10^{-3}$	0,9989	113,3	113,4 ± 5,4	114,0 ± 12,7	114,7 ± 17,2
"Sky" (San Rafael-Mendoza)	$2,116 \cdot 10^{-4}$	0,9999	25,8	25,8 ± 0,7	25,8 ± 2,0	25,9 ± 2,9
"Sierras de San Luis" (Balde-San Luis)	$3,347 \cdot 10^{-4}$	0,9997	106,2	106,3 ± 3,3	106,7 ± 9,6	107,2 ± 14,2
"Villavicencio" (Villavicencio-Mendoza)	$8,241 \cdot 10^{-5}$	1,000	(b) < 0,2			

(a): La desviación típica de la regresión y el coeficiente de correlación corresponden a las rectas $(tg\alpha)_{corr}$ vs. C_p (concentración de vanadio patrón agregado).

(b): El límite de detección calculado según (cap.10) es de 0,1 ng/mL, en el agua original (dilución 1:2): 0,2 ng/mL

En la figura 13.3 se muestran las representaciones de $(tg\alpha)_{corr}$ vs. concentración de V(V) agregado para dos series: dilución 1,00 mL de orina en 10,00 mL y 0,80 mL en 10,00 mL. Se observa que las pendientes de las rectas son distintas, siendo mayor la que

corresponde a la dilución 0,80 mL en 10,00 mL. Esto indica que en la orina existen especies que pueden provocar interferencia multiplicativa, por lo que resulta necesaria la aplicación de la técnica del agregado patrón. En la orina están presentes ligandos tales como oxalato, citrato, que forman complejos con el vanadio, inhibiendo la reacción catalizada (capítulo 10). En consecuencia, por efecto de la dilución, la señal analítica debería aumentar por la mayor disociación del complejo vanadio-ligando. Con una pequeña dilución (8:10) no se observa actividad catalítica, o sea que $tg\alpha$ permanece prácticamente constante al realizar agregados de cantidades crecientes de V(V), aún entre 10 y 100 ng/mL.

Se aplicó también el procedimiento 2-a) partiendo de orina (concentración de V(V) menor que 0,2 ng/mL) con el agregado de 20 ngV(V)/mL. El ámbito de concentraciones para la curva de calibración se extendió desde 0,5 a 20 ngV(V)/mL. A tal efecto, se trataron 2 alícuotas de 10,00 mL de orina. Se midió $(tg\alpha)_x$ y $(tg\alpha)_b$ (ecuación 12.1) para dos diluciones: 1:10 y 5:10. Se interpoló $(tg\alpha)_{corr}$ en la curva de calibración, obteniéndose los valores de concentración de V(V) en la muestra original con sus intervalos de confianza (tabla 13.5). La buena concordancia obtenida, dentro del error experimental, con dos diluciones para un mismo replicado, permite suponer, que no existen interferencias multiplicativas importantes en la disolución que resulta de llevar a 10,00 mL con agua bidestilada el producto del secado y calcinación de la orina.

Tabla 13.5. Concentración de vanadio en orina por curva de calibración

Replicado	Dilución	Conc predicha. (ng/mL)	Intervalo de confianza (ng/mL)		
			$t_{St} = 1$	90 %	95 %
1	1:10	19,5	19,5 ± 1,0	19,4 ± 2,5	19,4 ± 3,3
	5:10	20,84	20,84 ± 0,18	20,86 ± 0,41	20,86 ± 0,56
2	1:10	21,7	21,7 ± 1,0	21,6 ± 2,4	21,6 ± 3,3
	5:10	21,86	21,86 ± 0,18	21,88 ± 0,42	21,88 ± 0,57

Tabla 13.6. Exactitud en la valoración de vanadio en orina

Técnica	Dilución	Concentración V(V) (ng/mL)	Diferencia con el valor real (ng/mL)
Agregado patrón múltiple con orina sin tratamiento previo	1:10	18,8	- 1,2
	0,8:10	20,0	0,0
Curva de calibración (secado y calcinación de la orina)	1:10	20,6	0,6
	5:10	21,4	1,4

Los valores obtenidos por curva de calibración para cada dilución, respectivamente, son un promedio entre ambos replicados

En la tabla 13.6 se comparan los valores de la concentración de vanadio en el sistema original (orina con vanadio (V) agregado) obtenido por las técnicas aplicadas, con el valor real (20 ng/mL). Los resultados que surgen de la aplicación del procedimiento 2-a) demuestran que existe una buena recuperación del vanadio (luego de la evaporación a sequedad y la calcinación de la orina) dentro del error experimental y teniendo en cuenta los niveles de concentración del analito con que se opera. Por lo tanto, es posible trabajar sin inconvenientes sobre la base de una curva de calibración en agua bidestilada. El límite de detección que se alcanza en estas condiciones, calculado según (capítulo 10) es de 0,2 ng/mL. En cambio, aplicando la técnica del agregado patrón múltiple con un mL de orina, sin tratamiento previo, el límite de detección es de 8 ng/mL.

Así, el procedimiento 2-a) puede utilizarse para valorar concentraciones muy pequeñas de vanadio (V) en orina (ca. 0,5-20 ng/mL), con la desventaja de que se requiere como mínimo un volumen de 10,00 mL de orina y un mayor tiempo de análisis. Estos inconvenientes se superan por aplicación del procedimiento 2-b), que, aunque queda restringido en el ámbito 10-100 ngV(V)/mL, permite encontrar valores suficientemente exactos y precisos de la concentración de vanadio.

Cabe aclarar que cuando se aplicó la técnica del agregado patrón múltiple, al estimar la concentración de las muestras por regresión lineal, se supone que la varianza es constante para todos los puntos de la recta. Esta suposición trae como consecuencia que el valor del intervalo de confianza para la concentración estimada sea alto, en la mayor parte de los casos. A pesar de que la misma suposición de homoscedasticidad se realizó para la regresión lineal aplicada a las curvas de calibración, para un mismo valor de concentración predicho, el intervalo de confianza es menor en este último caso. Esto es debido a que por agregado patrón, la concentración se estima extrapolando sobre el eje de las abscisas, es decir, el valor de C cuando la señal medida es nula. En este punto, las ramas de la hipérbola que representa el intervalo de confianza para la señal, están muy separadas. En cambio, en una curva de calibración, la interpolación del valor C se efectúa, por lo general, en las proximidades de \bar{C} , donde hay menor separación entre las ramas de la hipérbola.

Franke y de Zeeuw (368) cuando realizan un análisis estadístico del método del agregado patrón múltiple, consideran que se ajusta más a la realidad suponer igualdad en los coeficientes de variación (σ_i/μ_i , donde σ_i : desviación típica para la señal y μ_i : valor medio de la señal para una dada concentración). De todos modos, desde el punto de vista práctico, la hipótesis de varianza constante, tenida en cuenta en el presente trabajo, constituye una buena aproximación en la evaluación de los resultados.

El método propuesto para la valoración de vanadio ofrece algunas ventajas con respecto del conocido método catalítico que hace uso de la oxidación del ácido gálico por persulfato (281):

a. Estabilidad del reactivo: MB9 se disuelve en agua a temperatura ambiente, siendo la solución estable durante varios meses. El ácido gálico debe disolverse en agua casi a ebullición, siendo necesario eliminar el ácido no disuelto por filtración, por cuanto éste promueve la rápida precipitación del reactivo.

b. Curva de calibración: con MB9, por el método de las tangentes, la señal analítica ($\text{tg}\alpha$) es lineal con la concentración de vanadio entre 0,2 y 100 ng/mL. En el método del ácido gálico se

pueden determinar concentraciones en el ámbito de 0,1 a 8 ng/mL con una dada curva de calibración, mientras que para valorar concentraciones mayores (hasta 100 ng/mL) debe reducirse el tiempo de reacción.

c. Temperatura: el método del ácido gálico está muy sujeto a pequeñas variaciones de temperatura, no así el del MB9 (capítulo 8).

d. Interferencias: elementos tales como cobalto, cobre, cromo y níquel interfieren más seriamente en el método del ácido gálico que en el del MB9 (281) (capítulo 10).

e. Precisión: la desviación típica relativa de los valores obtenidos con el método del MB9 es menor que en el del ácido gálico.

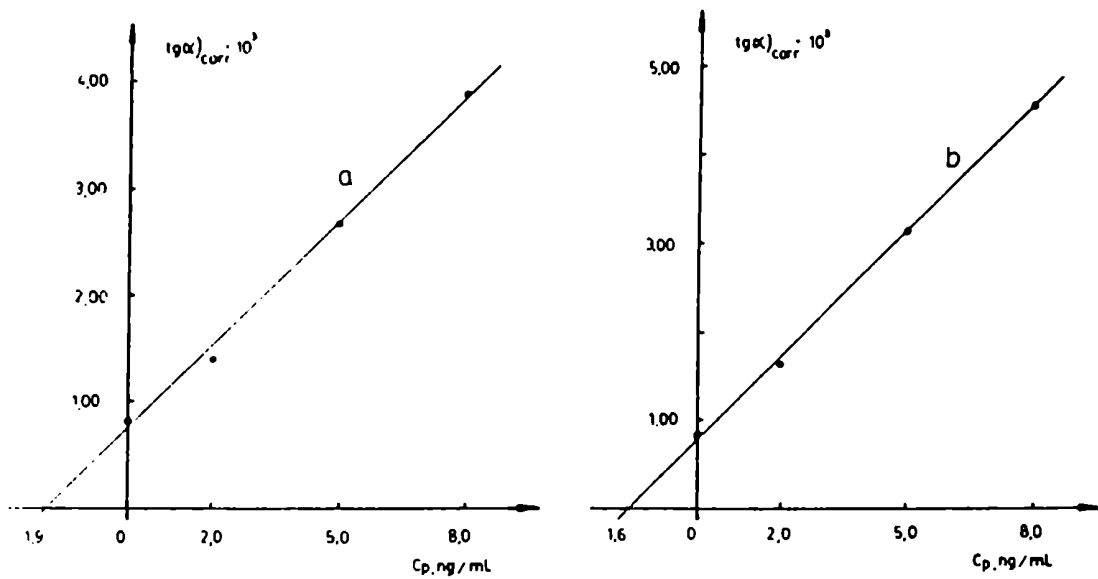


Fig. 13.3 - $(tg\alpha)_{corr}$ vs. concentración de V(V) agregado para diluciones de orina: (a) 1:10 y (b) 0,8:10

CAPITULO 14

INFLUENCIA DE MOLIBDENO (VI) Y TITANIO (IV) EN LA OXIDACION DE MORDANT BLUE 9 CON BROMATO DE POTASIO CATALIZADA POR VANADIO (V)

En el capítulo 10 se realizó un estudio de interferencias en la valoración cinética de V(V) con MB9, encontrándose que el Mo(VI) y el Ti(IV) ejercen un notable efecto inhibitor, tanto en la reacción catalizada como en la no catalizada.

En este capítulo se realiza un estudio más detallado del efecto de estas especies en la oxidación catalítica, en vistas a su posible valoración.

14.1 - Influencia de Mo(VI)

Si se agregan concentraciones crecientes de Mo(VI) (hasta 10 mg/L) a una solución de MB9 $3,8 \cdot 10^{-5}$ M a pH = 2, la absorbancia del colorante a 510 nm disminuye a medida que aumenta la concentración de molibdeno, observándose un fenómeno similar al descrito en el capítulo 8 para el sistema V(V)-MB9.

Este hecho experimental permite suponer la existencia de una importante interacción entre el Mo(VI) y el colorante, que conduciría a la formación de un complejo estable.

Por el método de las variaciones continuas se determinó la relación metal-ligando y la constante de inestabilidad del complejo, obteniéndose los valores 1:1 y $1,6 \cdot 10^{-6}$ respectivamente ([AcOH] = 3,4 M).

Por otra parte se investigó la variación de la velocidad de las reacciones catalizada y no catalizada en función de la concentración de Mo(VI) comprobándose que en ambos casos la velocidad disminuye linealmente con la concentración de inhibidor hasta aproximadamente 4 mg/L. A partir de este valor, la disminución de $\text{tg} \alpha$ es menos notoria, y por encima de 5 mg/L de Mo(VI) la velocidad no experimenta variaciones considerables, pero siempre con tendencia decreciente a medida que aumenta la concentración de interferencia.

En la figura 14.1 se representan los valores de $\text{tg} \alpha$ en función de la concentración de Mo(VI) entre 0 y 2,0 mg/L. Se obser-

va claramente la disminución lineal de la señal analítica con la concentración de inhibidor, vale decir que en el ámbito mencionado

$$\text{tg}\alpha)^* = \text{tg}\alpha - K^* \cdot C_{Mo} \quad (14.1)$$

donde $\text{tg}\alpha)^*$ es la señal analítica en presencia de inhibidor y K^* una constante positiva

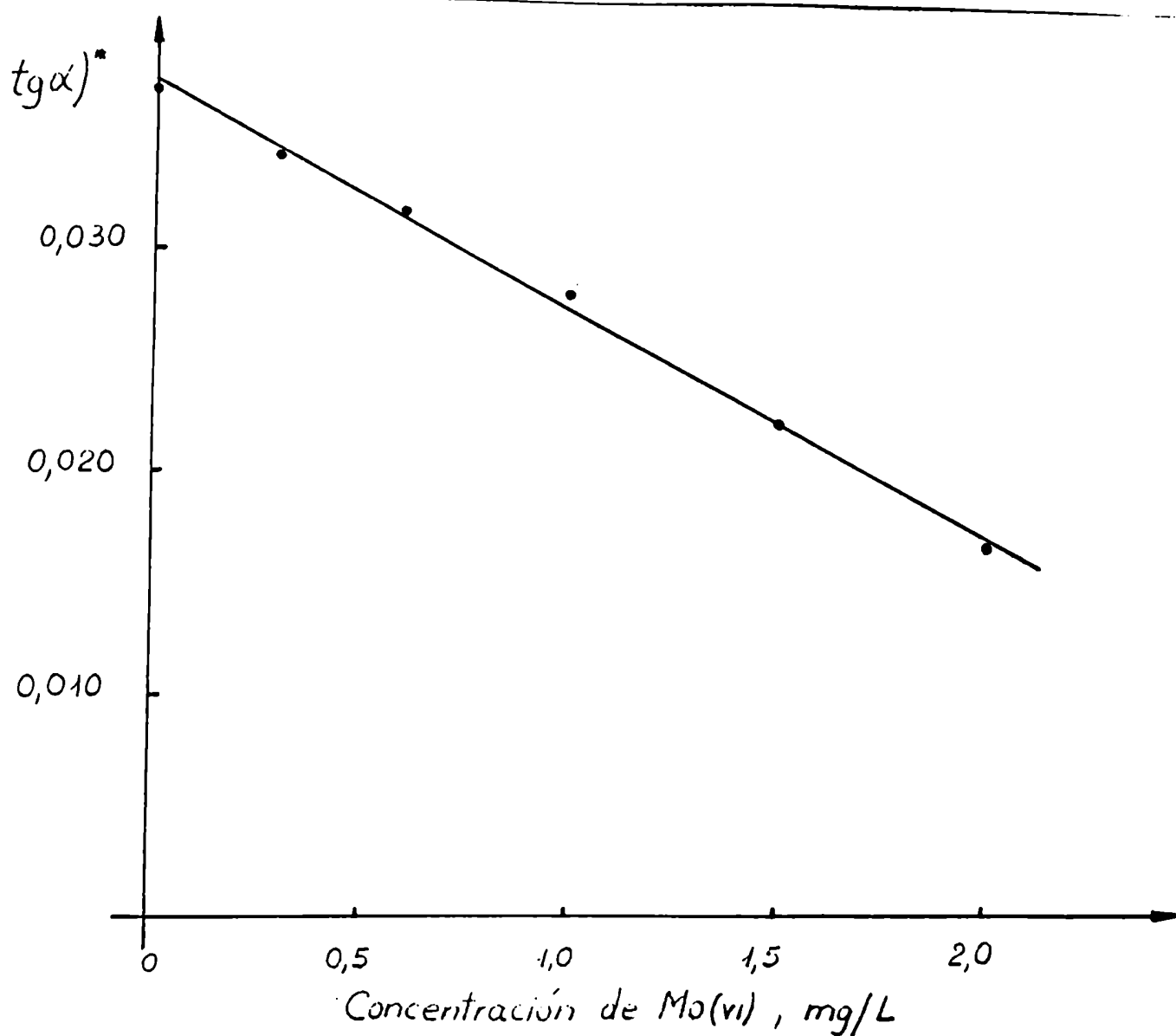


Fig. 14.1 - $\text{tg}\alpha)^*$ vs. concentración de Mo(VI), concentración de V(V): 0,1 mg/L; [AcOH] = 3,4M; $[\text{BrO}_3^-]$ = 0,015M; $[\text{MB9}] = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Por otro lado se comprobó que a una dada concentración de Mo(VI), la velocidad de la reacción aumenta con la concentración de V(V), de manera tal que

$$\text{tg}\alpha)^* = \text{tg}\alpha)^* ([V(V)], [Mo(VI)]) \quad (14.2)$$

si se mantiene constante el resto de las variables cinéticas.

Con el fin de establecer la forma de la función (14.2) se realizó un experimento variando la concentración de Mo(VI) entre 0 y 2 mg/L para tres concentraciones distintas de V(V) entre 0 y 0,10 mg/L.

La figura 14.2 muestra una representación gráfica tridimensional de $\text{tg}\alpha)^*$ en función de las concentraciones de V(V) y Mo(VI), que da como resultado un plano. Esto implica que dentro de los ámbitos de concentraciones ensayados, la señal analítica aumenta linealmente con la concentración de catalizador, si se mantiene constante la de Mo(VI), mientras que disminuye linealmente con la concentración de inhibidor al permanecer constante la de V(V).

Por lo tanto, es posible concluir que $\text{tg}\alpha)^*$ en el sistema investigado en el presente capítulo responde a una función del tipo:

$$\text{tg}\alpha)^* = A + B[V(V)] + C[Mo(VI)] \quad (14.3)$$

donde A, B y C constantes, $A > 0$; $B > 0$ y $C < 0$.

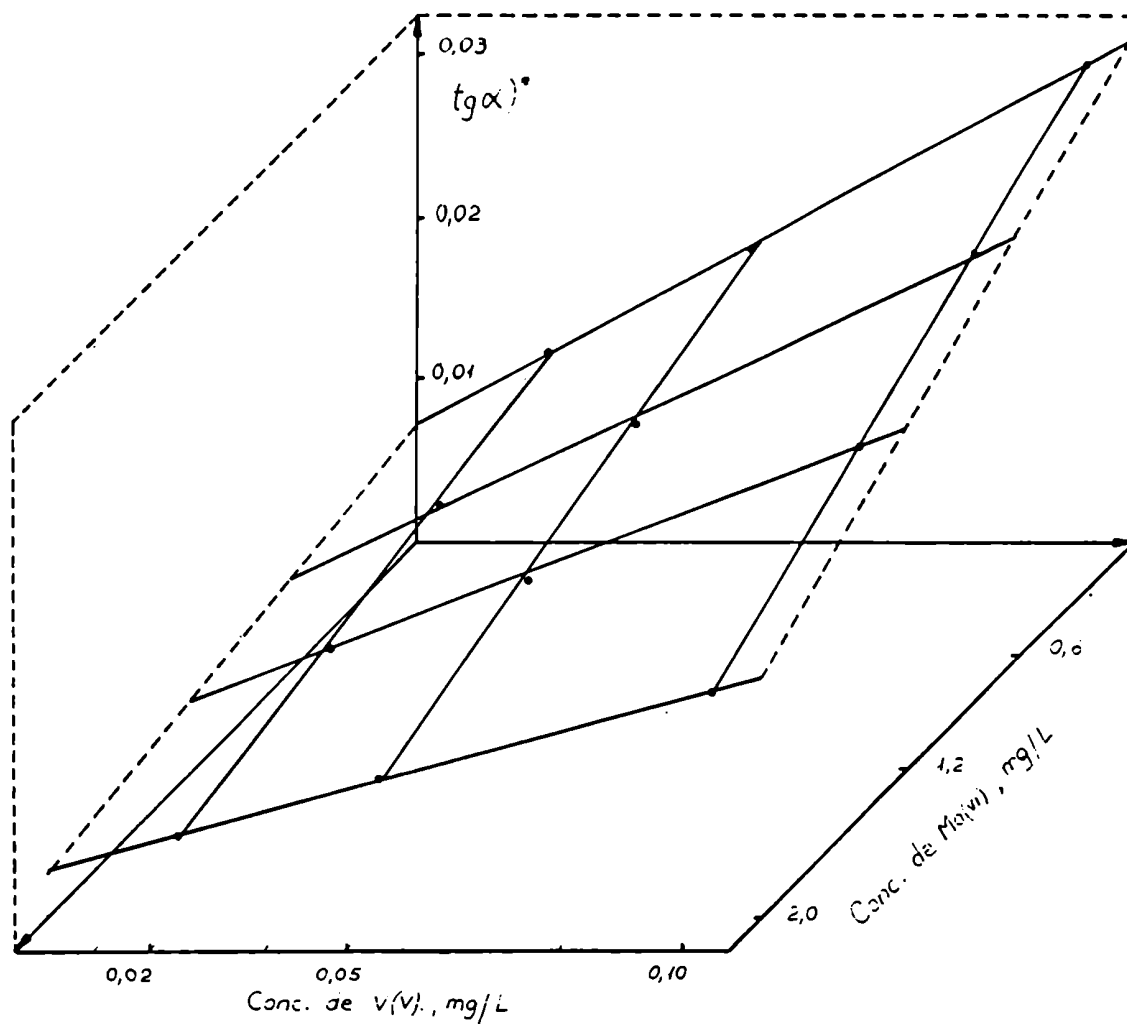


Fig. 14.2 - $\text{tg } \alpha)^*$ en función de las concentraciones de V(V) y Mo(VI). $[\text{BrO}_3^-] = 0,015\text{M}$; $[\text{AcOH}] = 3,4\text{M}$. $[\text{MB9}] = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

El efecto inhibitor del Mo(VI) sobre la velocidad de la reacción global (capítulo 8 y 9) puede emplearse para valorar a esta especie en el ámbito de 0,3 a 2,0 mg/L, utilizando como curva de calibración una representación del tipo de la figura 14.1. Además, teniendo en cuenta que la señal analítica en un sistema donde ambos, catalizador e inhibitor se encuentran presentes, varía de acuerdo con (14.3) que es una función relativamente simple, esto permitiría valorar simultáneamente V(V) y Mo(VI). La medida de $\text{tg } \alpha$ no es suficiente para el cálculo de la concentración de las dos especies, por cuanto esta magnitud es función de las dos variables [Mo(VI)] y [V(V)].

Se comprobó que la absorbancia inicial del MB9, en el medio en que se lleva a cabo la oxidación catalítica, disminuye linealmente con la concentración de Mo(VI) hasta ca. 2,5 mg/L, produciendo el V(V) un efecto similar en el mismo ámbito de concentraciones (capítulo 8).

En la figura 14.3 se representa gráficamente la absorbancia inicial del MB9 en función de las concentraciones de Mo(VI) y de V(V), obteniéndose como resultado un plano. Por lo tanto, es posible concluir que A_0 (absorbancia inicial del sistema MB9-V(V)-Mo(VI) responde a una función del tipo:

$$A_0 = a + b [V(V)] + c [Mo(VI)] \quad (14.4)$$

a, b, c son constantes, $a > 0$; $b < 0$ y $c < 0$. a: representa la absorbancia del colorante en ausencia de V(VI) y Mo(VI)

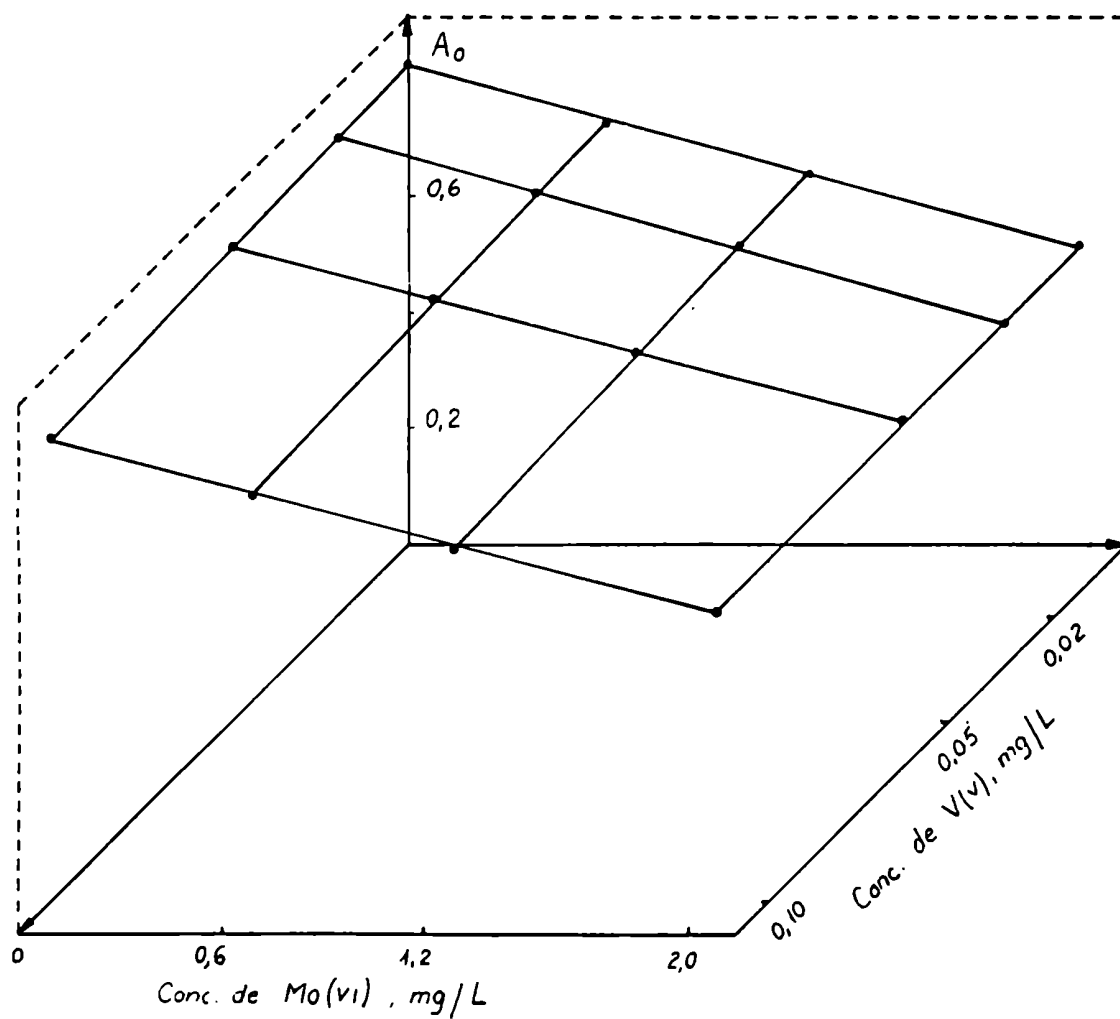


Fig. 14.3 - A_0 en función de las concentraciones de Mo(VI) y V(V).
 $[\text{BrO}_3^-] = 0,015\text{M}$; $[\text{AcOH}] = 3,4\text{M}$, $[\text{MB9}] = 3,8 \cdot 10^{-5}\text{M}$.

En base a las ecuaciones (14.3) y (14.4) es factible la valoración simultánea de V(V) y Mo(VI) en una solución en los ámbitos de concentraciones de 0-0,1 mg/L y 0-2,0 mg/L respectivamente, por cuanto dichas expresiones conforman un sistema lineal de dos ecuaciones con dos incógnitas.

Para llevar a cabo la determinación de ambos iones basta con medir: a) la absorbancia inicial y la velocidad de reacción ($\text{tg}\alpha$)* para la muestra incógnita, b) las mismas señales para sistemas conteniendo distintas concentraciones de catalizador e inhibidor en los ámbitos señalados, con el fin de calcular los valores de las constantes A, B, C, a, b y c, o sea, los parámetros de las funciones (14.3) y (14.4).

La resolución del sistema lineal que resulta al reemplazar $\text{tg}\alpha$)* y A_0 por los valores correspondientes a la muestra incógnita, permite calcular las concentraciones de ambas especies. Con el fin de ejemplificar la aplicación del procedimiento descrito se determinaron las concentraciones de V(V) y Mo(VI) en una muestra de agua con cantidades conocidas de las dos especies. Los datos de las figuras 14.3 y 14.4 fueron procesados estadísticamente, obteniéndose por regresión lineal múltiple los parámetros de las funciones (14.3) y (14.4), con los siguientes resultados:

$$\text{tg}\alpha)^* = 0,0156 + 7089 [V(V)] - 618 [Mo(VI)] \quad (14.5)$$

$$A_0 = 0,836 - 13692 [V(V)] - 14727 [Mo(VI)] \quad (14.6)$$

donde las concentraciones V(V) y Mo(VI) están dadas en mol/L.

Los valores de $\text{tg}\alpha$)* y A_0 para la muestra fueron 0,0158 y 0,668, respectivamente.

En la tabla 14.1 se comparan los valores de las concentraciones de vanadio (V) y molibdeno (VI) calculados por resolución del sistema lineal, con los reales

Tabla 14.1. Valoración simultánea de V(V) y Mo(VI)

Especie	Concentración en la muestra (mg/L)	Concentración calculada (mg/L)	Error absoluto (Δ) (mg/L)
V(V)	0,05	0,048	- 0,002
Mo(VI)	1,00	1,01	+ 0,01

Los valores de Δ son lo suficientemente bajos como para justificar la validez del método analítico.

Para comprobar la bondad del ajuste a los datos experimentales de las ecuaciones (14.5) y (14.6) se realizó un análisis de varianza con los resultados que se indican en las tablas 14.2 y 14.3.

Tabla 14.2. Análisis de varianza para la correlación de $\text{tg}(\alpha)$ con [V(V)] y [Mo(VI)]

Fuente de variación	Suma de cuadrados	grados de libertad (J)	cuadrado medio (CM)	F experimental (F _{exp})
SS _B	$1,464 \cdot 10^{-4}$	1	$1,464 \cdot 10^{-4}$	26,66
SS _C	$7,786 \cdot 10^{-5}$	1	$7,786 \cdot 10^{-5}$	14,18
SS _{expl}	$2,243 \cdot 10^{-4}$	2	$1,121 \cdot 10^{-4}$	20,42
SS _ε	$1,098 \cdot 10^{-5}$	2	$5,49 \cdot 10^{-6}$	1
SS _T	$2,352 \cdot 10^{-4}$	4		

El modelo de regresión elegido se ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales al nivel de significación $\alpha = 0,025$, por cuanto el F_{exp} correspondiente a la suma de los cuadrados explicados por la regresión (o sea 20,42) es mayor que $F(2;4; \alpha = 0,025) = 10,6$.

El ajuste más significativo corresponde a la variable [V(V)], pues:

$$F_{exp} (B) = 26,66 > F(2; 4 ; \alpha = 0,01) = 21,2$$

En tanto que para la variable [Mo(VI)], el ajuste resulta significativo al nivel $\alpha = 0,025$

$$F_{exp} (C) = 14,18 > F (2;4; \alpha = 0,025) = 10,6$$

Tabla 14.3. Análisis de varianza para la correlación de A_0 con [V(V)] y [Mo(VI)]

Fuente de variación	Suma de cuadrados (SS)	grados de libertad (J)	cuadrado medio (CM)	F experi- mental (F _{exp})
SS _b	$8,923 \cdot 10^{-4}$	1	$8,923 \cdot 10^{-4}$	26,77
SS _c	0,1548	1	0,1548	4644
SS _{expl}	0,1557	2	0,07785	2336
SS _ε	$3 \cdot 10^{-4}$	9	$3,333 \cdot 10^{-5}$	1
SS _T	0,1560	11		

Se observa que el ajuste de los valores experimentales al modelo planteado para la regresión es altamente significativo, por cuanto los F_{exp} para SS_b, SS_c y SS_{expl} son mucho mayores que el F para la menor probabilidad (Error α) proporcionado por tablas (364), o sea

$$F(9; 11; \alpha = 0,0005) = 9,48$$

Los valores obtenidos de F_{exp} para las distintas fuentes de variación, evidencian claramente que, aunque el ajuste del modelo es, en general, altamente significativo, la mayor parte de la variación es atribuible a la variable $[Mo(VI)]$, es decir, que los datos de $[Mo(VI)]$ se ajustan con mayor significación que los datos de $[V(V)]$ en los ámbitos de concentraciones estudiados.

La magnitud de la constante de inestabilidad del complejo MB9-Mo(VI) es del mismo orden que la del complejo MB9-V(V) (capítulo 8). En consecuencia, podría pensarse que el efecto inhibitor del molibdeno (VI) en la degradación oxidativa, tiene lugar debido a una disminución de la concentración de colorante libre en el sistema por una asociación con el interferente.

En otras palabras, $tg\alpha$ disminuye a medida que aumenta la concentración de Mo(VI) por ser más baja la concentración de colorante disponible para interaccionar con el BrO_3^- o el V(V).

La concentración de colorante libre en presencia de Mo(VI) estaría dada por $[C]^T - [MoC]$, donde $[MoC]$ representa la concentración del complejo Mo(VI)-MB9. Si se calcula la concentración del colorante libre a $t = 0$ en función de la concentración total de Mo(VI), $[Mo]_0$, y se realiza un desarrollo en serie de McLaurin, tomando los dos primeros términos, resulta:

$$[C]_0 \cong 1 - \frac{[Mo]_0 \cdot [C]_0^T}{K_i + [C]_0^T} \quad (14.7)$$

donde

$[C]_0$: concentración de colorante libre en presencia de Mo(VI)

K_i : constante de inestabilidad del complejo Mo(VI)-MB9.

Esta expresión es válida hasta 2,0 mg/L de Mo(VI).

Si se reemplaza la ecuación (14.7) en la expresión de $tg\alpha$ para la

reacción global (ecuación 9.3.2), resulta:

$$\frac{\text{tg}(\alpha)^*}{a_c b} = K_2 K [\text{BrO}_3^-]_0^2 + K_2 [\text{Br}^-]_f [\text{BrO}_3^-]_0 + k_c [\text{V}]_0 - \frac{k_c [\text{V}]_0 [\text{Mo}]_0 [\text{Cl}]_0^T}{K_i + [\text{Cl}]_0^T} + K_1 [\text{BrO}_3^-]_0^2 - K_1 [\text{BrO}_3^-]_0 \frac{[\text{Mo}]_0 [\text{Cl}]_0^T}{K_i + [\text{Cl}]_0^T} \quad (14.8)$$

Al despreciar el término que incluye el producto $[\text{V}]_0 [\text{Mo}]_0$, por ser mucho menor que $k_c [\text{V}]_0$ la ecuación resultante es una función lineal múltiple de $[\text{V}(\text{V})]$ y $[\text{Mo}(\text{VI})]$, que se ajusta a los datos experimentales dentro del error, hasta ca. 2,0 mg/L de $\text{Mo}(\text{VI})$ y 0,1 mg/L de $\text{V}(\text{V})$ como puede comprobarse reemplazando los valores de las constantes.

En rigor, la ecuación correcta para calcular la velocidad en presencia de $\text{Mo}(\text{VI})$, sería

$$\frac{\text{tg}(\alpha)^*}{a_c b} = K_2 K [\text{BrO}_3^-]_0^2 + K_2 [\text{Br}^-]_f [\text{BrO}_3^-]_0 + (k_c [\text{V}]_0 + K_1 [\text{BrO}_3^-]_0^2) \cdot ([\text{Cl}]_0^T - [\text{MoCl}]) \quad (14.9)$$

Los valores experimentales se ajustan a esta ecuación hasta ca. 10 mg/L.

14.2 Influencia del $\text{Ti}(\text{IV})$

El $\text{Ti}(\text{IV})$ produce una depresión de la absorbancia del colorante MB9 muy semejante a la observada en el caso del $\text{V}(\text{V})$ y del $\text{Mo}(\text{VI})$, que ocurre como consecuencia de la formación de un complejo con el reactivo.

Por el método de las variaciones continuas se determinó la relación metal-ligando y la constante de inestabilidad del complejo, obteniéndose los valores 1:1 y $2,7 \cdot 10^{-6}$ respectivamente ($[\text{AcOH}] = 3,4 \text{ M}$).

Por otro lado, se analizó la variación de la velocidad de la reacción global en función de la concentración de $\text{Ti}(\text{IV})$, comprobándose que $\text{tg}(\alpha)^*$ disminuye linealmente con la concentración

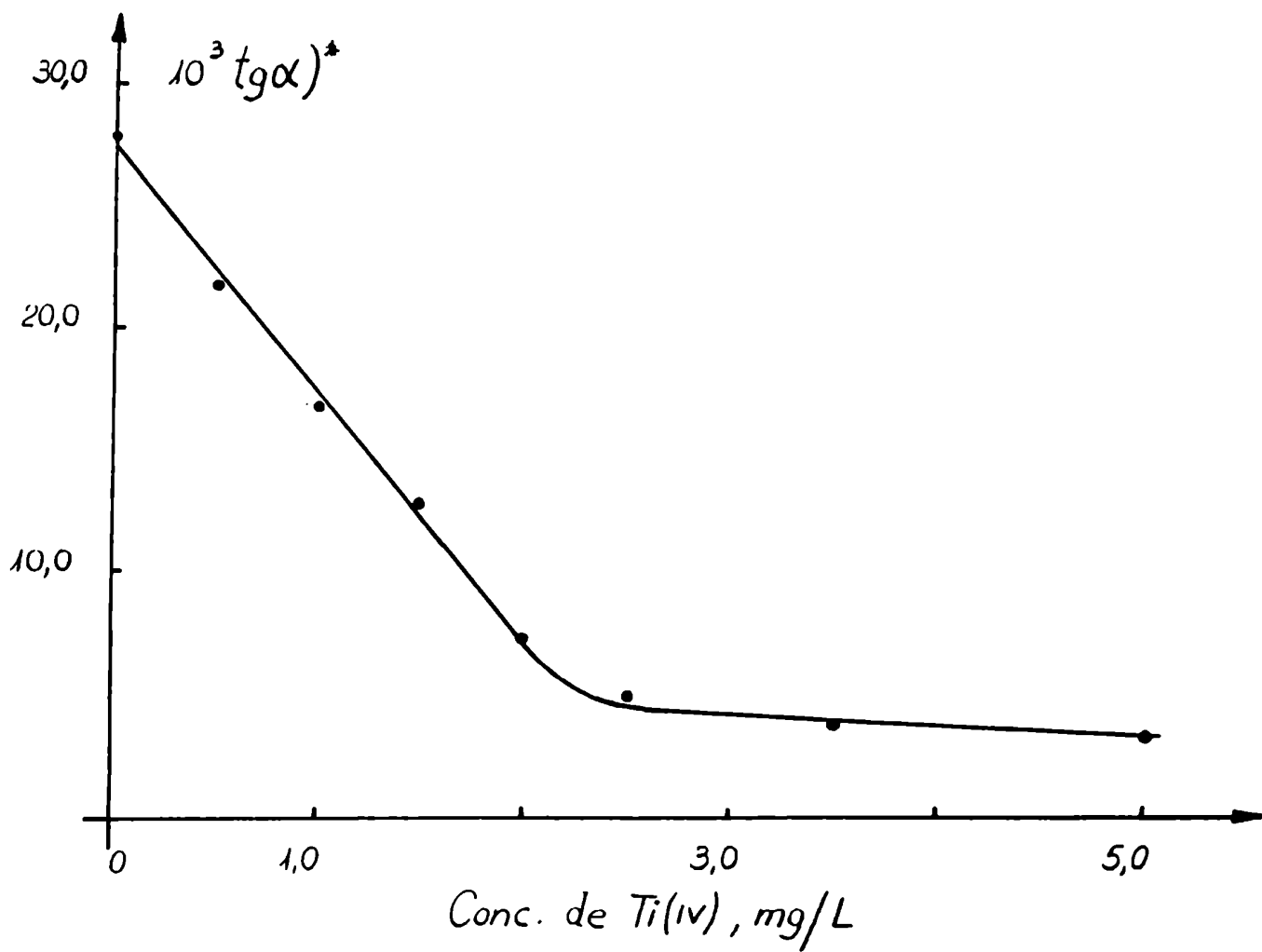


Fig. 14.4 - $\operatorname{tg} \alpha$ vs. concentración de Ti(IV) . $[\text{BrO}_3^-] = 0,015\text{M}$; $[\text{AcOH}] = 3,4\text{M}$; Concentración de $\text{V(V)}: 0,1 \text{ mg/L}$; $[\text{MB9}] = 3,8 \cdot 10^{-5}\text{M}$

El comportamiento del Ti(IV) es muy similar al de Mo(VI), pero la principal diferencia radica en que el cambio brusco de pendiente para el Mo(VI) se verifica entre 3,5 y 4,0 mg/L aproximadamente, mientras que en el caso del Ti(IV) se produce entre 2,0 y 2,5 mg/L.

La molaridad del Ti(IV) en el punto de cambio de pendiente es de ca. $4,1 \cdot 10^{-5}$ M, mientras que para el Mo(VI) de ca. $3,7 \cdot 10^{-5}$ M. Teniendo en cuenta que ambas especies interferentes forman complejos 1:1 con el colorante, y que la concentración de MB9 en los sistemas estudiados es de $3,8 \cdot 10^{-5}$ M, la razón molar en el punto de cambio de pendiente es aproximadamente igual a 1 en ambos casos. Esto justificaría en gran medida la explicación dada en 14.1 para el Mo(VI), que la velocidad de reacción disminuye porque el interferente forma un complejo estable con el MB9, "secuestrando" colorante del sistema de reacción.

La disminución de la velocidad es importante hasta que se alcanza el punto de equivalencia, luego todo el colorante forma parte del complejo con el interferente, de manera tal que el V(V) compete con el Mo o el Ti.

A partir de allí el agregado de concentraciones mayores de interferencia (Mo ó Ti) reprime la disociación del complejo (teorema de Le Chatelier), de manera tal que no se producen variaciones muy grandes en la concentración de colorante libre.

En consecuencia, la velocidad disminuye poco luego del punto de equivalencia a medida que aumenta la concentración de interferente.

Este comportamiento del Ti(IV) conjuntamente con la disminución lineal de A_0 con su concentración, posibilita la valoración simultánea de Ti(IV) y V(V), operando de manera similar que en el caso del molibdeno (ver 14.1).

Los resultados obtenidos para una muestra sintética conteniendo V(V) y Ti(IV) se muestran en la Tabla 14.4

Tabla 14.4. Valoración simultánea de V(V) y Ti(IV)

Espece	concentración en la muestra (mg/L)	concentración calculada (mg/L)	Error absoluto(Δ) (mg/L)
V(V)	0,03	0,032	+ 0,002
Ti(IV)	1,50	1,48	- 0,02

CONCLUSIONES

De los colorantes estudiados que son oxidados por bromato de potasio, si bien el Amaranto es el colorante más estable, la dependencia compleja entre la señal analítica medida y la concentración de catalizador, limitan enormemente su aplicabilidad para la valoración de trazas de Vanadio (Cap. 11).

Por otra parte, en las condiciones óptimas de pH y concentración de oxidante, con el PBBR y el Calmagite se obtienen curvas de calibración ($\text{tg}\alpha$ vs. concentración de V(V)) con mayor pendiente que en el caso del MB9, con lo cual la sensibilidad obtenida con los dos primeros es, en principio, más elevada.

Las curvas A vs. t para el PBBR presentan una gran dispersión. Esto se traduce en una mayor imprecisión para la evaluación de $\text{tg}\alpha$ y consecuentemente una dispersión alta en la curva de calibración. Luego, este reactivo no es el más adecuado para una valoración exacta y precisa de pequeñas cantidades de V(V). Además, se debe tener en cuenta que un aumento en la desviación típica de la regresión, se traduce en un aumento en el límite de detección (Cap. 10).

Para el Calmagite, la complejidad de las curvas A vs. t limita el ámbito de aplicación de este colorante como reactivo para la valoración de vanadio. Empleando como señal analítica $\text{tg}\alpha)_0$ la curva de calibración es lineal hasta 2 ngV/mL, mientras que midiendo $\text{tg}\alpha)_1$ el ámbito de linealidad se extiende hasta ca. 20 ngV/mL pero con una gran pérdida en sensibilidad y, dificultades prácticas como la necesidad de que la reacción prosiga durante tiempos muy largos para bajas concentraciones de vanadio.

Las consideraciones anteriores permiten llegar a la conclusión que el MB9 sería el reactivo más apropiado, entre los estudiados, para la valoración de vestigios de V, por cuanto: a) Es de fácil preparación b) Su solución acuosa presenta buena estabilidad, inclusive en presencia de V(V) a pH = 2 c) $\text{tg}\alpha$ aumenta linealmente con la concentración de V(V) entre 0 y 100 ng/mL d) Las curvas A vs. t presentan una zona lineal relativamente amplia y una muy pequeña dispersión, factores que minimizan el error en la medida de $\text{tg}\alpha$, tendiendo a disminuir el límite de detección.

Por otra parte, en el estudio de la influencia de variables en la oxidaciones de los distintos azocolorante investigados, se comprobó que el comportamiento de los mismos en dichas reacciones

presenta diferencias notables.

En términos generales esas diferencias podrían atribuirse a que los colorantes, si bien tienen una estructura global común (son azocompuestos con grupos $-\text{SO}_3^-$ que le confieren una apreciable solubilidad en agua), presentan sustituyentes y/o posiciones de sustituyentes distintos.

Con respecto a la catálisis por vanadio (V) de la oxidación por BrO_3^- , que es el tema de mayor interés, se demostró en los capítulos 8, 9 y 11, que la presencia de un grupo $-\text{OH}$ adyacente al azo es condición fundamental para que se manifieste el efecto catalítico del vanadio. Además, se probó que el mecanismo de la oxidación catalítica presenta diferencias sustanciales si se forma o no un complejo estable entre el reactivo y el catalizador. Ese complejo estable aparece solamente si el azocompuesto presenta dos grupos hidroxilo adyacentes al azo. Los colorantes que cumplen con esta condición son el MB9, el PBBR y el Calmagite, pero no el Amaranto.

Por otro lado, en el capítulo 11 se hace hincapié en las diferencias de comportamiento entre el Bordeaux y el Amaranto. A pesar de que las estructuras de ambos compuestos sea similar, el Amaranto al poseer un grupo sulfónico adicional y en posición "para" con respecto al azo justifica las diferencias encontradas.

Si se analiza en detalle el estudio de la influencia de variables para la oxidación catalítica de los distintos azocolorantes, es posible comprobar que a igualdad de concentraciones de V(V) y de iones H^+ , el PBBR es el que requiere una menor concentración de BrO_3^- para alcanzar un valor preestablecido de $\text{tg}\alpha$, seguido en orden creciente por el calmagite, el MB9 y el Amaranto. Es de notar que a $\text{pH} = 2$ y a concentraciones de BrO_3^- tan bajas como $6,0 \cdot 10^{-4}$ M el V(V) ejerce un efecto catalítico muy importante en la oxidación del PBBR. En consecuencia resulta evidente que la estructura de los colorantes influye decisivamente sobre la facilidad de oxidación de los mismos.

La influencia de la concentración de Br^- sobre la velocidad de la reacción no catalizada resultó muy útil para demostrar la naturaleza autocatalítica de dicha reacción en el caso del MB9 y del Amaranto. Para el PBBR se observó que concentraciones creciente de Br^- prácticamente no modifican el valor de $\text{tg}\alpha)_n$, y además que la reacción no presenta un período de inducción. Por lo tanto, podría

concluirse que la oxidación del PBBR tiene lugar a través de la interacción directa entre BrO_3^- y colorante, lo que está de acuerdo con la mayor facilidad de oxidación de este reactivo.

En el caso del Calmagite, los dos tramos lineales de las curvas A vs. t, permiten suponer que se producen dos reacciones consecutivas: en la primera de ellas, de mayor velocidad se produciría un compuesto de más baja absorptividad molar que el reactivo, el cual se degradaría en la segunda etapa.

En las mismas condiciones de temperatura, fuerza iónica y pH, trabajando con la concentración óptima de oxidante, la mayor pendiente en la curva de calibración señal vs. concentración de V(V) se obtiene para el Calmagite (representación $\text{tg } \alpha$)₀ vs ppb de V(V)), en orden decreciente le siguen el PBBR y el MB9. En el caso del Amaranto la pendiente aumenta con la concentración de V(V), pero toma valores aún más bajos que para el MB9 a concentraciones de V(V) del orden de ng/ml.

El mayor efecto catalítico del V(V) en la oxidación del Calmagite estaría relacionado con la más alta estabilidad del complejo V-colorante.

Es muy probable que el complejo V-Calmagite resulte más estable debido a la ausencia de grupos atradores de electrones en el anillo bencénico unido al azo y a la presencia de un grupo metilo en el mismo, con lo cual podría aumentar ligeramente la densidad electrónica en el N del $-\text{N}=\text{N}-$ con respecto a los otros colorantes.

Cabe aclarar que una mayor estabilidad del complejo vanadio-colorante se corresponde con una más elevada afinidad reactivo-catalizador, que facilitaría la óxido-reducción ulterior del complejo.

En base al estudio de interferencias realizado para la valoración cinética de V(V) con MB9 (Capítulo 10), en el capítulo 14 se analiza la posibilidad de valorar Mo(VI) y Ti(IV) a nivel de trazas debido al efecto inhibitor que estos iones producen en la reacción catalizada.



BIBLIOGRAFIA

- 1a - A. Frost y R.G. Pearson "Kinetics and mechanism". 2da. ed. John Wiley & Son, Inc, 1961. -Cap 2 pág. 8.
- 1b - cap. 5 pág 99
- 1c - cap. 8 pág. 172
- 1d - cap. 5 pág. 77
- 1e - cap. 4 y 5
- 1f - pág. 150
-
- 2 - V. Caneda. Cinética Química. O E A. Monografía Nro. 18, 1978
- 2b - cap. 9 pág.83
- 2c - cap. 5 pág. 41
- 2d - cap. 9 pág.84
- 2e - cap. 4 pág. 30
- 2f - pág. 65
-
- 3- S.L. Friess, E.S. Lewis and A. Weissberger (editors),
2a. edic. "Technique of organic Chemistry, vol VIII- Part I:
Investigation of rates and mechanisms of reactions, cap. III pág. 120
-
- 4a - K.J. Laidler "Cinética de reacciones"
1a. ed, 1a. parte. Reacciones homogéneas en fase gaseosa. Cap.
1, pág. 17.
- 4b - cap. 2, pág. 66
- 4c - cap. 1, pág.48
-
- 5 - M. Letort. Tesis, Universidad de París, 1937; j. Chim . Phys.,
206 (1937); Bull. Soc. Chim . France, 9, 1 (1942).
-
- 6 - H. Eyring, F. Johnson and R. Gensler, J. Phys. Chem., 50, 453
(1946).
-
- 7 - R. Livingston, Physico Chemical Experiments, Mac Millan, New
York, 1957, pp. 41-42.

- 8 - M. L. Bender, "Mechanisms of homogeneous catalysis from protons to proteins" 1a ed. John Wiley sons, Inc., 1971, cap. 1. pág. 1
- 9 - W. Ostwald, Phys. Z, 3, 313 (1902).
- 10 - R. P., Bell. Acid-Base Catalysis, Clarendon Press, Oxford, Inglaterra (1941)
- 11 - K. J. Laidler and I. M. Loquet, J. Phys. Chem., 54, 519 (1950).
- 12 - L. Michaelis and M. L. Menten, Biochem. Z., 49,333 (1913).
- 13 - Z. Arkosi, Ein Beitrag zur Mikrobestimmung einiger hochwertiger Schwermetallionen auf Grund ihrer Katalytische Wirkung; Katalytische Analyse, Juris-Verlag, Zurich, 1956.
- 14 - R. A. Geitz, Kinetic Analytical Methods, in Methods of Analysis of High Purity Substances, Kharkov, 1962.
- 15 - H. B. Mark, Jr., L. J. Papa and C.N. Reilley, Advan. Anal. Chem. Instr., 1963, 2, 255.
- 16 - H. B. Mark and G. A. Rechnitz, Kinetics in Analytical Chemistry, Interscience New York, 1968.
- 17 - K. B. Yatsimirskii (ed.) Methods for Analysis of Chemical Reagents, 1966, No. 13. Kinetic Methods of Analysis (in Russ). IREA, Moscow, 1966
- 18 - Idem, Kinetic Methods of Analysis, 2nd. Ed., Khimia, Moscow, 1967; 1st. Ed., Pergamon, Oxford, 1965
- 19.- P. R. Bontchev, Talanta, 17, 499 (1970).
- 20 - R. G. R. Bacon, Chem. Ind. London, 19, 1962.

- 21 - E. T. Denisov and N. M. Emanuel, Usp. Khim 1960, 29, 1409.
- 22 - Energies of Rupture of Chemical Bonds, Ionization Potentials, Electron Affinities (in Russ). Izdat. Akad. Nank USSR, Moscow, 1962
- 23 - M.V. Bazilenskii and Kh. S. Bagdasar'yan, Kinetics Catalysis, (USSR), 1964, 5, 215.
- 24 - R. G. Caldwell and J. L. Jhong; J. Am. Chem. Soc. 84,2878 (1962).
- 25 - D. S. Davies, H. L. Goldsmith, A. K. Gupta and G. R. Lester, J. Chem. Soc., 4962, 1956.
- 26 - G. Engelsma and E. Javinga, Tetrahedron, 2, 289, 1958.
- 27 - W. A. Waters, "Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds", Methuen, London, 1964.
- 28 - T. A. Cooper and W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1538 (1964).
- 29 - J. S. Litter and W.A. Waters, *ibid*, 1929 (1959).
- 30 - S. K. Saha and A. K. Chaudhieri, J. Indian Chem. Soc., 42, 735 (1965)
- 31 - R. I. Yadav and W. V. Bhagwat, *ibid.*, 41, 25 (1964).
- 32 - B. C. Gilbert and R. D. C. Norman, J. Chem. Soc. (B) 86, 1966.
- 33 - T. J. Stone and W. A. Waters, Proc. Chem. Soc. 253 (1962)
- 34 - J. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 86, 1446, (1964).
- 35 - R. Liendberg (ed.), Autoxidation and Autooxidants, Vol I, Interscience, New York, 1961.

- 36 - L. K. J. Tong and M. S. Glesmaun, J. Am. Chem. Soc., 79, 583 (1957).
- 37 - J. D. Edwards and J. L. Cashaw, *ibid*, 76, 4141 (1954).
- 38a - P. R. Bontchev and B. G., Jeliaskowa, Mikrochim. Acta, 116 (1967).
- 38b - *Idem* 38a p. 125.
- 38c - P. R. Bontchev and B. Eutimoma, Mikrochim. Acta, 492 (1967).
- 39a - P. R. Bontchev, Mikrochim. Acta (1962) 584.
- 39b - *idem* pag 592.
- 40 - L. I. Budarin and K. E. Frick, Zavodsk. Lab., (1960), 26, 1018.(1960).
- 41 - H. V. Malmstadt and T. P. Hadjiioannou, Anal. Chem., 35, 2157 (1963).
- 42 - P. R. Bonchev, A. A. Alexeiev and B. Dimitrova, Talanta, 16, 597 (1969).
- 43 - A. A. Alexeiev and P. R. Bontchev, Z. Phys. Chem., 242, 333 (1969).
- 44 - I. F. Dolmanova and V. M. Pschkova. Zh. Analit. Khim. 19, 297 (1964).
- 45 - T. Shiokawa and S. Susuki, Nippone Kagaku Zasshi, 71, 7 (1950).
- 46 - D. A. House, Chem. Rev., 62, 185 (1962).
- 47 - W. C. E. Higginson, D. Lutton and P. Wright, J. Chem. Soc., 1380 (1953)

- 48 - A. M. Armstrong and J. Halpern, *Can. J. Chem.* 35, 1020 (1957).
- 49 - K. G. Ashurt and W. C. E. Higginson, *J. Chem. Soc.*, 3044. (1953).
- 50 - F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanisms of inorganic reactions*, 2nd. Ed., Wiley, New York (1967).
- 51 - H. Taube, *Record Chem. Progr. Kresge-Hooker Sci Lib*, 17, 25 (1956).
- 52 - W. C. E. Higginson and J. W. Marshall, *J. Chem. Soc.* 447 (1957).
- 53 - J. W. Cahn and R. E. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2568 (1954).
- 54 - P. A. Rodríguez and H. L. Pardue, *Anal. Chem.*, 41, 1369 (1969)
- 55 - R. L. Habig and T. B. Worthington and H. L. Pardue, *Anal. Chem.*, 39, 600 (1967).
- 56 - K. B. Yatsimirskii and G. A. Karacheva, *Zh. Neorgan. Khim*, 3, 352 (1958).
- 57 - J. Bognar and S. Sarosi, *Anal. Chim. Acta.* 29, 406, 1963.
- 58 - T. J. Lewis, D. H. Richards and D. A. Salter, *J. Chem. Soc.* 2434 (1963).
- 59 - H. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2036 (1952).
- 60 - P. R. Bontchev and V. Michaylova, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2945 (1967).
- 61 - M. Michaylova, B. Evtimowa and P. R. Bontchev, *Mockrochim. Acta*, 922 (1968).

- 62 - A. Fernando, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem*, 7, 234, 1965.
- 63 - J. V. Rund and R. A. Plane, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 367 (1964).
- 64 - Serie de Irwing Williams, *Chem. Soc.*, 3192 (1953)
- 65 - N. V. Sidwick; *J. Chem. Soc.*, 433, 1941.
- 66 - L. P. Tikhonova and K. B. Yatsimirskii. *Zh Neorgan. Khim*, 11, 2259 (1966).
- 67 - K. B. Yatsimirskii and L. P. Tikhonova, *Zh. Neorgan Khim*, 10, 2070 (1965).
- 68 - S. Asperger and J. Murati, *Anal. Chem*, 26, 543 (1954).
- 69 - S. Asperger and D. Cuprahi, *J. Chem. Soc.*, 1041 (1953).
- 70 - S. Asperger and P. Pavlovic, *Anal. Chem.*, 28, 1761 (1956).
- 71 - P. Pavlovic and S. Asperger, *Anal. Chem.*, 31, 939 (1959).
- 72 - J. Kraljic, *Mikrochim. Acta*, 586 (1960).
- 73 - T. Pinter and H. Dresner, *Mikrochim. Acta*, 805 (1955).
- 74 - K. B. Yatsimirskii, *Pure Appl. Chem.*, 6, 117 (1963).
- 75 - W. Blaedel and G. Hicks, in C. Reilly, Ed., *Advances in Analytical Chemistry and instrumentation*, vol 3, Wiley-Interscience, New York, 1964.
- 76 - I. M. Kolthoff and P. J. Elving (Ed), *Treatise on Analytical Chemistry, Part I, Theory and Practice*, 2nd. edition, Vol I page 678, John Wiley & Sons New York - Chichester - Brisbane - Toronto.

- 77 - H. Irving y R. y P. Williams, Nature 162, 746 (1948) y Chem. Soc., 3192 (1953)
- 78 - D. H. Adams, Biochim. Biophys. Acta, 3, 1 (1949).
- 79 - Blanchard, M. D. Green; V. Nocito-Carroll, and S. Ratner, J. Biol. Chem, 163, 137 (1946).
- 80 - Szebelledy, L., and M. Ajtal, Mikrochim Acta, 25, 258 (1938).
- 81 - Guilbault, G. G., and W. H. Mc. Curdy, Jr., Anal. Chem., 32, 647 (1960).
- 82 - P. R. Bontchev. Talanta 19, 675, (1972).
- 83 - T. Shiokawa and S. Susuki, J. Chem. Soc. Japan, 71, 629 (1950); Chem. Abstr., 45, 6538 (1951).
- 84 - K. B. Yatsimirskii, Kinetics Catalysis (USSR), 4, 931, (1965).
- 85 - J. V. Rund and R. A. Plane; J. Am. Chem. Soc., 86, 367 (1964).
- 86 - V. Michaylova and P. R. Bontchev, Mikrochim acta, 344 (1970).
- 87 - Idem. ibid, 688 (1970).
- 88 - P. R. Bonchev and B. G. Jeliaskova, Inorg. Chim. Acta 1, 249 (1967).
- 89 - J. Chatt; L. A. Duncanson and L. M. Venanzi; J. Chem. Soc., 4456 (1955).
- 90 - L. E. Orgel; J. Inorg. Nucl. Chem, 2, 137 (1956).
- 91 - N. Uri; J. Phys. Colloid. Chem, 53, 1070 (1949).
- 92 - P. R. Bontchev, M. Mileva and B. G. Jeliaskova, Inorg. Chim. Acta 5, 75. (1971).

- 93 - R. A. Marcus; J. Chem. Phys., 24, 966 (1956).
- 94 - A. A. Alexiev and P. R. Bontchev, Mikrochim. Acta, 13 (1970).
- 95 - P. R. Bonchev, A. A. Alexiev and B. Dimitrova, Talanta, 16, 597 (1969).
- 96 - P. R. Bontchev, A. A. Alexiev and I. Dimitrova, Mikrochim Acta, 1104 (1970).
- 97 - P. R. Bontchev and Z. Mladenova, Mikrochim. Acta, 427 (1967).
- 98 - P. R. Bontchev, Mikrochim Acta, 577 (1962).
- 99 - L. K. J. Tong and M. C. Glesmann, J. Am. Chem. Soc., 90, 5164 (1968).
- 100 - P. R. Bontchev, Mikrochim Acta, 79 (1964).
- 101 - J. N. Brönsted; Z. Physik. Chem., 502, 169 (1922).
- 102 - N. Bjerrum; Z. Physik. Chem., 108, 82 (1924).
- 103 - J. A. Christiansen; Z. Physik. Chem., 113, 35 (1924).
- 104 - G. Scatchard; Chem. Revs., 10, 229 (1932).
- 105 - C. W. Davies, en Progress in Reaction Kinetic, Ed. G. Porter, Pergamon Press, Pág. 161 (1961).
- 106 - E. Hückel; Physik. Z., 26, 93 (1925).
- 107 - P. Debye y J. Mc Aulay, Physik. Z., 26, 22 (1925).
- 108 - R. H. Stokes y R. A. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 70, 1870 (1948).

- 109 - F. A. Long y W. F. Mc Devit; Chem. Revs, 51, 119 (1952).
- 110 - L. S. Kassel, Kinetics of Homogeneous Gas Reactions, A. C. S. Monograph 57 (1932) pág. 150.
- 111 - G. Svehla, The Analyst, 94, 513 (1969).
- 112 - "Guelin's Handbuch der organischen chemie", System Nunumer 8, Jod. Verlag Chemie, Weinheiru, Revised edition, p. 5563 (1955).
- 113 - Thompson, H. , and Svehla, G. Microchem. J, 13, 576 (1968).
- 114 - Bognar; J. And Sarosi, Sz, Analytica Chim. Acta, 29, 406 (1963).
- 115 - Bognar, J. and Jellinek, O. Mikrochim. Acta, 317 (1964).
- 116 - Svehla, G. , and Erdey, L. Microchem. J., 1968, 13, 576.
- 117 - Wilson, R. L. Ingle. J. D., Jr, Anal. Chem. 49, 1066 (1977).
- 118 - De Olivera, W. A., Meditsch, Jorge, Rev. Quím. Ind (Rio de Janeiro), 45, 525 (1967); Anal. Abstr. 32, 385 (1977).
- 119 - Hargis, L. Anal. Chem. 41, 597 (1969).
- 120 - Funahashi, S., Yamada, S. Tanaka, M. Anal. Chim. Acta 56, 371 (1971).
- 121 - Popa, G., Costache, D. An. Univ. Bucaresti, Scr. Stiint Natur. Chim. 17, 21 (1968).
- 122 - Popa, G., Costache, D., Rev. Roum. Chim. 13, 573 (1968).
- 123 - Popa, G., Costache, D. Rev. Roum. Chim. 12, 963 (1967).

- 124 - Chistyakov, N., Sb. Nauch. Tr, Ivan Gos. Med. Inst. 31, 65 (1965).
- 125 - Trofinov, N. V., Kanaev, N. A., Busev, A. J. Zh. Anal. Khim., 29, 2001 (1974).
- 126 - Bognar, J., Jellinek, O. Acta Chim. Acad, Sci Hung. 35, 13 (1963).
- 127 - Efsthathiou, C. E., Hadjiioannou, T. P. Anal. Chim. Acta, 89, 391 (1977).
- 128 - Rigin , V. I. , Bakmurov, A. S. Zh. Anal. Khim, 31, 93 (1976).
- 129 - Aleksiev, A. A. , Bontchev P., Gancheva, S. Mikrochim Acta II (5-6) 487 (1976).
- 130 - Aleksiev, A. A., Bontchev P. Bardarov, V. Mikrochim Acta II (5-6) 535 (1976).
- 131 - Kurzawa, V., Kurzawa, Z. Swit Z. Chem. Anal. (Warsaw) 21, 791 (1976).
- 132 - Pantel, S. Anal. Chim. Acta 104, 205 (1979).
- 133 - Ramasawy S. M. , Mottola, H. A. Anal. Chim. Acta 127, 39 (1981).
- 134 - Schurig, H; Muller, H., Acta Hydrochim Hydrobiol. 7, 281 (1979).
- 135 - Alekseeva, I., Nemzer. I. I., Zh Anal.Khim. 24, 1393 (1969).
- 136 - Alekseeva, I. Nemzer, I. I. Zh anal. Khim. 25, 1118 (1970).

- 137 - Sharipov, R., Songina, O. Zh Anal. Khim, 21, 800 (1966).
- 138 - Schurig, H. Mueller, H., Z. Chemie. 15, 286 (1975), Anal. Abstr. 30, 210 (1976).
- 139 - Tabata, M., Tanaka, M. Anal. Lett. 13 (A6) 427 (1980).
- 140 - Tikhonova, L., Yatsimirskii, Zh. Anal. Khim. 23, 1413 (1968).
- 141 - Tikhonova, L. P., Yatsimirkii, K. B., Svarkovskaya, I. P. ,Zh. Anal. Khim. 25, 1766 (1960).
- 142 - Yatsimirkii, K. B., Tikhonova, L. P. Goucharik, V. P., Kudinova, G. V. Chem. Anal. (Versaw) 17, 789 (1972)
- 143 - Lukovskaya, N. M., Kushchevskaya, N. F. Ukr. Khim. Zh., 42, 87 (1976) Anal Abstr. 31, 136 (1976).
- 144 - Babkin, M. P. , Zh. Analit Khim, 17, 256 (1962).
- 145 - Nikolelis, D. P., Hadjiannou, T. P. Analyst (London) 102, 591 (1977).
- 146 - Pantaler, R. P., Alfinova, L. D. , Bulgakova, H. M. Zh. Anal. Khim. 30, 1584 (1975).
- 147 - Pantaler, R. P., ALfinova, L. D. , Bulgakova, A. M. Zh. Anal. Khim. 30, 1834 (1975).
- 148 - Bartkus, P., Nanjokaetis, A., Jasinskiene, E. Nauchn, Tr. Vyssh. Ucheb. Zaved Lit SSR, Khim Khim Tekhnol., 15 (1974), Anal. Abstr. 31, 33 (1976).
- 149 - Shafran. I. G., Rozenblyum, V. P., Shteinberg, G. A., Tr. Vses. Nauch-Issled Inst. Khim. Reakt, Osobo Chist Khim Veshchest 31, 171 (1969).

- 150 - Fuge, R., Analyst (London), 95, 171 (1970).
- 151 - Otto, M., Müller, H. Talanta, 24, 15 (1977).
- 152 - Quin, B. F.; Wood, P. H.; Analyst (London) 104, 552 (1979).
- 153 - Zhao Lun, F., Shu Kun, X. Anal Chim. Acta 145, 143 (1983).
- 154 - Alekseeva, I. I., Khanitonovich, K. F., Morozova, L. G., Izv. Vyssh. Ucheb Zaved Khim. Khim Teknol, 19, 1521 (1976) Anal. Abstr. 32, 100 (1977).
- 155 - Bognar, J., Sarosi, S. Z., Anal Chim. Acta 29, 383 (1961).
- 156 - Dutt., V. V. S. E., Mottola, H. A., Anal. Chem. 48, 80 (1976).
- 157 - Rigin, V. I., Bakhmurov, A. S., Blokhin., A. I. Zh. Anal. Khim., 30, 2431 (1975).
- 158 - Morozova, R. P., Volynets, M. P. and Guizburg, M. A. Zh. Anal. Khim 30, 1836 (1975).
- 159 - Rysev, A. P., Alekseeva, I. I. Koryakova, S. F. Zhitenko, L. P. Yatsimirskii. A. I., Zh. Anal. Khim 31, 108 (1976).
- 160 - Toropova, V., Anisimova, L., Pavlichenko, I. Bankovskii, Y. Zh. Anal. Khim 24, 1031 (1969).
- 161 - Kawashima, T., Kal., J. Takashima, S. Anal. Chim. Acta 89, 65 (1977).
- 162 - Rigin, V.I., Alekseeva, G.I., Zh. Anal. Khim. 30, 2372 (1975).
- 163 - Kuroda, K., Salto, T. Kluchi, T., Oguma, K. Fresenius Z. Anal. Chem. 277, 29 (1975).
- 164 - Litvinenko, V. A. , Zh. Anal. Khim, 23, 1807 (1968).

- 165 - Hadjiannou, T, Valkana, C., Hem, Hron, 32, 89, (1967).
- 166 - Pavlova, V. K., Pilipenko, A. T., Voevutskaya, R. N. Zh. Anal. Khim. 30, 2190 (1975).
- 167 - Kobayashi, K.; Fujiwara, K., Haragushi, H., Fuwa, K. Bull., Chim. Soc. Jpn, 52, 1932 (1979).
- 168 - Babko, A., Dubovenko, L., Terletskaia, A. Ukr. Khim. Zh, 32, 1326 (1966).
- 169 - Lakin, H. W., Thompson, C. E. Science. 141, 42 (1963).
- 170 - Simons, F. Q. , Grimaldi, F. S. , Anal. Chem. 34,1361 (1962).
- 171 - Wolf, C. M., Schwing, J. P., Bull. Soc. Chim, Fr (5-6) 657 (1976), Anal. Abstr. 31, 438 (1976).
- 172 - Mueller, H.; Otto, M. Mikrochim. Acta I (5-6) 519 (1975).
- 173 - Alekseeva, I. I. , Ruzinov, L. P.; Khachatryan, E. G., Chernyshova, L., M. Zh. Neorg. Khim. 24, 3004 (1979). Chem. Abstr. 1980, 92, 65329 h.
- 174 - Jonnalagadda, S. B. Anal. Chem, 55, 2253 (1983).
- 175 - Ditzler, M. A.; Keohan, F. L., Gutknecht, W. F. Anal. Chim Acta 135, 69 (1982).
- 176 - Rubio, S. , Gómez-Hus, A., Valcárcel, M. Talanta. 31, 783 (1984).
- 177 - Cabello-Thomas, M., West, T. Talanta, 16, 781 (1969).
- 178 - Barkauskas, Yu K, Ramanauskas, Z. Zavod. Lab. 49, 22 (1983) Industrial Lab. (Engl. Transl.) 49, 1126 (1983).

- 179 - Toda, K., Sanemasa, I.; Deguchi, T. *Bunseki Kagaku*, 34, 31 (1985).
- 180 - Iwase, A.; Kudo, S. Tanaka, N. *Anal. Chim. Acta*, 110, 157 (1979).
- 181 - Yamane, T. *Bunseki Kagaku* 33 E 203 (1984).
- 182 - Jones, S. D., Spencer, C. P., Truesdale, V. W. *Analyst* (London) 107, 1417 (1982).
- 183 - Pantel, S. *Anal. Chim. Acta*, 141, 353 (1982).
- 184 - Hems, R., Kirkbright, G., West, T., *Talanta*. 16, 789 (1969).
- 185 - Masalovich, V. M., Agasyan, P. K., N. Kolaeva, E. R., *Tr. Ural. Nauch Issled, Khim. Inst.* 19, 173 (1970).
- 186 - Michalski, E., Wtorkowska, A., *Chem. Anal. (Warsaw)* 7, 783 (1962).
- 187 - Pantaler, R. P., Pulyaeva, I. V., *Zh. Anal. Khim.* 32, 394 (1977).
- 188 - Mentasti, E., Pelizzetti, E. *Anal. Chim. Acta* 78, 227 (1975).
- 189 - Okutani, T., Kotani, H; Utsumi, S., *Bunseki Kagaku* 26, 116 (1977).
- 190 - Jasinkiene, E., *Umbraziunalte, O. Nauchn. Tr. Vyash. Ucheb Zaved, Lit SSR, Khim Khim. Tekhnol.* 133 (1974) *Anal. Abstr.*, 31, 28 (1976).
- 191 - Jasinkiene, E., *Umbraziunalte, O. Zh. Anal. Khim* 30, 1950 (1975).
- 192 - Jasinkiene, E. *Umbraziunalte, O. Zh Anal. Khim.* 30, 982 (1975).

- 193 - Shveikina, R. V., *Izv. Vyssh. Ucheb Zaved, Khim. Khim Teknol.* 17, 935 (1974).
- 194 - Sierra Jiménez, T., Sánchez Pedreño, C. Pérez Ruiz, T., Martínez Lozano, C., Hernández Córdoba, M. *An. Quím.* 73, 67 (1977) *Anal. Abstr.* 33, 18 (1977).
- 195 - Semi, D. R., Carr, P. W., Klatt, L. N. *Anal. Chem.* 48, 954 (1976).
- 196 - Ushakova, N. M., *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2, Khim.* 22, 78 (1981) *Chem. Abstr.* 94, 1981, 149768 C.
- 197 - Klyachko, Yu A., Sladova, T. V. *Zavod. Lab.* 46, 499 (1980) *Industr. Lab. (Engl. Transl.)* 46, 538 (1980).
- 198 - Shapilov, O. D., *Zh. Anal. Khim* 35, 2199 (1980). *J. Anal Chem USSR (Engl. Transl.)* 35, 1429 (1980).
- 199 - Zolotova, G. A., Streltsova, I. D., Gorchkov, T. A. Yusuf. Ba, Volodina, M. A., Dolmanova, I. F. *Zh. Anal Khim* 39, 1886 (1984), *J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 39, 1505 (1984).
- 200 - Thompsen, J. C., Mottola, H. A. *Anal. Chem.* 56, 2834 (1984).
- 201 - Tawa, R., Hirose, S. *Chem. Pharm. Bull.* 27, 2515 (1980).
- 202 - Janjic, T. J., Milovanovic, G. A. *Anal. Chem.* 45, 390 (1973).
- 203 - Babko A. K., Markova, L. V., Maximenko, T. S. *Zh Anal. Khim* 23, 1268 (1968).
- 204 - Suteau, A. Crisan, I. A., Mindrutru, E. *Rev. Roumaine Chim.* 15, 1187 (1970).
- 205 - Kreuger, R., Ves. S., Jeselcskis, B. *Talanta* 18, 116 (1971).

- 206 - Milovanovic, G. A., Sekheta, M. A., Petrovic, I. M. *Microchem. J.* 27, 135 (1982).
- 207 - Urunnely, T. *Anal. Chem.* 40, 1494 (1968).
- 208 - Dolmanova, I. F., Zolotova, G. A. Kamentseva, O. V., Koroleva, M. V. *Zh Anal. Khim.* 28, 1484 (1983) *J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 38, 1132 (1984).
- 209 - Milovanovic, G. A., Sekheta, M. A., *Mikrochim. Acta* 111, 477 (1984).
- 210 - Shapenova, G. Kh. *Sb., Nauchn., Tr. Tehk. Gos Univ. un. V. I. Lenina* 622, 68 (1980). *Chem. Abstr.* 1898, 95, 138268 m.
- 211 - I- San Lin, Schjeide, O. *Anal. Biochem.* 27, 473 (1969).
- 212 - Richmond, J., Rainey, C. Meloau, C. C., *Anal. Lett.* 9, 105 (1976).
- 213 - Janjiric, T. J., Milovanovic, G. A. *Anal. Chim. Acta* 85, 169 (1976).
- 214 - Antonov, V. N., Kreingol'd, S. V., *Zh. Anal. Khim.* 31, 193 (1976).
- 215 - Pantel, S. *Anal. Chim. Acta*, 152, 215 (1983).
- 216 - Pantel, S. *Anal. Chim. Acta*, 171, 363 (1985).
- 217 - Timotheou-Potamia, M., Sarautonis, E. G. Calokerinos, A. C., Hadjioannou, T. P. *Anal Chim. Acta*, 171, 363 (1985).
- 218 - Pérez Ruiz, T. Martínez Lozano, C. Hernández Lozano, M. *An. Quím.* 783, 241 (1962).
- 219 - Sheean, T. L., Hércules, D. M. *Anal. chem.* 49, 446 (1977).

- 220 - Fernández, A. A., Sobel, C. Jacobs, S. L. Anal. Chem. 35, 1721 (1963).
- 221 - Gupta, Y. K., Ghosh, S. J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 178 (1959).
- 222 - Gupta, Y. K., Ghosh, S. J. Inorg. Nucl. Chem. 11, 62 (1959).
- 223 - Gupta, Y. K., Ghosh, S. J. Inorg. Nucl. Chem. 11, 320 (1959).
- 224 - Csany, L. J., Kaszai, S., Molnar, I. Talanta 10, 449 (1963).
- 225 - Csany, L. J., Batyai, J., Solymosi, F., Z. Anal. Chem. 195, 9 (1963).
- 226 - Haight, G. P., Frankenberg, C von, Acta Chem. Scand. 15, 1016 (1961).
- 227 - Haight, G. P., Katz, A. Acta Chem Scand. 16, 659 (1962).
- 228 - Haight, G. P. Mohilner, P. Katz, A. Acta Chem. Scand. 16, 221 (1962).
- 229 - Rechnitz, G. A., Laitinen, H. A. Anal. Chem. 33, 1473 (1961).
- 230 - Bishop, E., Ottaway, J. M., Short, G. D. Anal. Chim. Acta 27, 528 (1962).
- 231 - Weisz, H., Meiners, W. Anal. Chim. Acta 90, 71 (1977).
- 232 - Delumiyea, R., Hartkoff, A. V., Anal. Chem. 48, 1402 (1976).
- 233 - Weisz, H, Meiners, W., Fritz, G. Anal. Chim. Acta 107, 301 (1979).
- 234 - Klockow, D., Graf, G. F., Auffarth, J. Talanta 26, 733 (1979).

- 235 - Yatsimirskii, K. B., Zapunnyi, S. I., Budarin, L. I.,
Feldman, L. S., Kazakevich, M. Z. *Zavod. Lab.*, 43, 920 (1977)
Chem Abstr. 88, 1978 138.304a.
- 236 - Townshend, A., Vaughan, A., *Anal. Chim. Acta* 49, 366 (1970).
- 237 - Donángelo, C. M., Chang, G. W., *Clin.Chim.Acta* 113, 201
(1981).
- 238 - Ditzler, M., Gutknecht, W. F. *Anal. Lett A11*, 611 (1978).
- 239 - Ditzler M. A., Gutknecht, W. F., *Anal. Chem* 52, 614 (1980).
- 240 - Narchtman, F., Knapp, G., Spitzz, H. j. *Chromatogr.* 149, 193
(1978).
- 241 - Laukmayr, E. P., Maichin, B., Knapp, G.J. *Fresenius Z. Anal.
Chem.* 301, 187 (1980).
- 242 - Laukmayr, E. P., Maichin, B. Knapp, G., *J. Chromatogr.* 224,
239 (1981).
- 243 - López Cueto, G., Cueto Rajón, A. (Universidad de Alicante,
España) Poster P.I. 3 Abstracts "First International
Chemistry", Córdoba, Spain Sept. 27-30 (1983).
- 244 - Meyerstein Guest, editor, "Israel Journal for Chemistry", vol
25, part II (1985).
- 245 - Grases, F., March, J. G. *Analyst (London)* 110, 975 (1985).
- 246 - Lázaro, F., Luque de Castro, M. D., Valcarcel M., *Fresenius,
Z. Anal. Chem.*, 320, 128 (1985).
- 247 - Hernández Córdoba, M., Sánchez-Pedreño, K. López Pelegrin, P.
V. *Anales Univ. Murcia (Ciencias)* 43, 79 (1984).

- 248 - Sánchez-Pedreño, C., Alvero Quinto, M. I., García García, M. S. Quim. Anal. (Barcelona) 4, 168 (1985).
- 249 - Weiz, H., Meiners, W. Talanta, 26, 769 (1979).
- 250 - Faulker Hudson, T.G., "Vanadium Toxicology and biological significance", Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London -New York, 1964, p.1.
- 251 - Marden, J. W. y Rich, M. N. Industr. Eng. Chem., 19, 786 (1927).
- 252 - CRC Handbook of Chemistry and Physics '57 ed 1976/77 pág. 13-57.
- 253 - Beauvallet, M. P. Acad. Sci (Paris) 49, 301 (1859).
- 254 - Terreil, M. A. Acad. Sci (Paris) 51, 94 (1860).
- 255 - Bertrand, D., Bull. Soc. Chim. biol. 23, 391 (1941).
- 256 - Henze, M. and Hoppe-Seyler's, Z. Physiol. Chem 72, 494 (1911).
- 257 - Henze, M. and Hoppe-Seyler's, Z. Physiol. Chem. 86, 340 (1913).
- 258 Biggs, W. R. and Swinehart, J. H. "Metal Ions in biological system" (Siegel H., Editor), M. Dekker New York, 6, 141 (1976).
- 259 - Webb, D. A., J. exp. Biol. 16, 499 (1939).
- 260 - Noddack, I y Noddack W., Ark. Zool. 32, 1 (1940).
- 261 - Bertrand, D. Bull. Soc. Chim. biol. 25, 36 (1943).
- 262 - Ishibashi, M., Shigematsu, T. y Nakagawa, Y. Bull. Inst. Chem. Res (Kyoto Univ.) 24, 68 (1951).

- 263 - Califano, L y Caselli, P., Publ. Staz. Zool. Nápoli 21, 261 (1948).
- 264 - Califano, L y Boeri, E. J. Exp. Biol. 27, 253 (1950).
- 265 - Boeri, E. y Ehrenberg, A., Arch. Biochem. 50, 404 (1954).
- 266 - Bielig, H. J. y Bayer, E., Experientia (Basel) 10, 300 (1954).
- 267 - Daniel, E. P. and Hewston, E. M. Amer. J. Physiol., 136, 772 (1942).
- 268 - Perry, Jr. H. M. y Perry, E. F. J. Clin. Invest. 38, 1452 (1959).
- 269 - Tipton, I. H. "Metal binding in medicine". Lippincott, Philadelphia y Montreal.
- 270 - Byrne, A. R. and Kosta, L. Sci. Total Environ 10, 17 (1978).
- 271 - Buchet, J. P., Knepper, E. and Lauwerys, R. Anal. Chim. Acta 136, 243 (1982).
- 272 - Shei, F., Wan, U. and Tze, Y., Hua Hsueh Tung Pao, 9, 19 (1980) C.A.:94, 11411b (1981).
- 273 - Valentin, H., Rep. EUR 6388, Environ Res. Programme, Coum. Eur. Communities, 89 (1980).
- 274 - Allen, R. O. and Steinnes, E. Anal. Chem., 50, 1553 (1978).
- 275 - Byrne, A. R. and Kosta, L. Sci Total Environ, 13, 87 (1979).
- 276 - Sabbioni, E., Marafante, E., Pietra, R., Goetz, L; Girardi, F. and Orvini, E., Nuclear Activation Technique in the life Sciences, 1978, IAEA, Viena, 179, 1979.

- 277 - Ryan, D. E.; Holzbecher and Stuart, D. C. Clin. Chem 24, 1996 (1978).
- 278 - Creason, J. P.; Hinners, T. A.; Bunigarner, J. E. and Pinkerton, C. Clin. Chem. 21, 603 (1975)
- 279 - Masironi, R. and Urbic, J. Radioanal. Chem. 54, 77 (1979).
- 280 - Byrne, A. R. and Urbic, J. Radioanal. Chem. 54, 77 (1979).
- 281 - Fishman, M. J. and Skougstad, M. W. Anal. Chem 36, 1643 (1964).
- 282 - Vouk, V., Vanadium. Handbook on the Toxicology of metals, Elsevier, North Holland, Amsterdam 659, 1979.
- 283 - Weiss, H. V. and Guttman, M. A. Talanta, 24, 509 (1977).
- 284 - Annon, D. I.; Amer. J. Bot. 25, 322 (1938).
- 285 - Mazé, P. , Mazé Jr., P. J. C. R. Soc. Biol. (Paris) 132, 375 (1939).
- 286 - Warrington, K. Am. Appl. Bot. 38, 624 (1951).
- 287 - Bertrand, D. Bull. Soc. Chim. biol. 23, 467 (1941).
- 288 - Bertrand, D. Am. Inst. Pasteur 68, 226 (1942).
- 289 - Annon, D. I. and Wessel, G. Nature (Lond.) 172, 1039 (1953).
- 290 - Horner, C. K., Burk, D. Allison, F. E. and Sherman, M. S. J. agric. Res. 65, 173 (1942).
- 291 - Takahashi, H. and Nason, A. Biochim. biophys Acta.(Amst) 23, 433 (1957).

- 292 - Chasteen, N. D., Struct. Bonding, 53, 105 (1983)
- 293 - Christian, G. D. and Feldman, F. J. "Atomic Absorption Spectroscopy. Applications in Agriculture Biology and Medicine", Wiley-Interscience, New York p. 277, 1970.
- 294 - Lewis, C. E. A. M. A. Arch. Ind. Health, 19, 419 (1959).
- 295 - Mascitelli-Coriandoli, E and Citteris, C. Nature, 283, 1527 (1959).
- 296 - Pacheco, H. "El Colesterol", Ed. Universitaria de Buenos Aires, Buenos Aires 68 y 102, 1969.
- 297 - De Bruin, A., Biochemical Toxicology of Enviromental Agents, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- 298 - Crews, M. G. and Hopkins, L. L. Systemic Aspects of Biocompatibility, CRC Press, Boca Raton, Fla 1, 179, 1981.
- 299 - Hopkins, D. P., World Corps. 6, 81 (1954) chem. abstr.: 48, 314 d (1954).
- 300 - Nancollas, G. H. (Editor), Biological Mineralization and Desmineralization, Springer, Berlin (1982).
- 301 - Pethes, G., Elemental Analysis of Biological Materials, IAEA, Viena, 3 (1980).
- 302 - Heyliger, C. E.; Tahiliani, A. G. and Mc. Neill, J. H., Science, 227, 1474 (1985).
- 303 - Michaux, P.; Boiteau, H. L. et Tolot, F. Arch. Mal. Prof. Méd., Travail Sec. Soc. 32, 1 (1971).
- 304 - Tsalev, D. L. and Zaprianov, Z. K., Atomic Absortion Spectrometry in occupational and Enviromental health practice,

CRC Press, Boca Raton, Fla. 1, 1983.

- 305 - Rostoker, W. "The metallurgy of vanadium" John Wiley, New York (1958).
- 306 - Busch, P. M. and mc Nulty, K. W. "Vanadium. Bureau of Mines, Minerals Year Book", U. S. Department of the Interior (1959).
- 307 - Davies, E. J. Dyers' and Cleaners' Research Organisation, Leeds, England. Personal communication (1958).
- 308 - D. Costache, Rev. Roum. Chim. 16, 6, 849 (1971).
- 309 - Colour Index, The American Association of Textile Chemists and Colorists Vol 3, 2a. edicion, Bradford and Lowele (USA) p. 3074.
- 310 - C. W. Fuller and J. M. Ottaway, Analyst 95, 28 (1970).
- 311 - C. W. Fuller and J. M. Ottaway, Analyst 95, 34 (1970).
- 312 - C. W. Fuller and J. M. Ottaway, Analyst, 95, 41 (1970).
- 313 - Littler, J. S. and Waters, W. A. J. Chem. Soc. 1299 (1959).
- 314 - A. L. Şuteau and Nascu, Rev. Roum. Chim. 15, 1759 (1970).
- 315 - Quang Weiguo, Anal. Chem. 55, 2043 (1983).
- 316 - Forteza, R , Cerdá, N. Anal. Chem. 58, 453 (1986).
- 317 - Fukasawa, T., Yamane, T. Bunseki Kagaku 26, 692 (1977).
- 318 - Fukasawa, T., Yamane, T. Anal. Chim. Acta 88, 147 (1977).
- 319 - Pilipenko, A. T., Mitropolitska, E. V., Lukovskaya N. M. Ukr. Khim Zh., 41, 1196 (1975), Anal. Abstr. 30, 497 (1976).

- 320 - Hirayama, K, Unochara, N. Bunseki Kagaku 29, 733 (1980).
- 321 - Kreingol'd, S. U., Yutal, E. M. Pokrovskaya, I. E., Ivanov, YU.A. Zavod. Lab. 47 , 17 (1981) Chem. Abstr. 95, 34812t (1981).
- 322 - Garcia Sánchez, F. Navas, A. Santiago, M., Grases, F. Talanta 28, 833 (1981).
- 323 - Hiraki; Shimizu, N; Nishikawa, Y; Shigematsu, T. Bunsek Kagaku, 30, 780 (1981).
- 324 - Pilipenko, A. T. Bakal, G. F.; Lisetskaya, G. S. Ukr. Khim Zh (Russ-Ed.) 47, 975 (1981) Chem. Abstr. 95, 180245b.
- 325 - Sevillano Cabeza, A. Medina Escriche, J., Bosch-Reig, F. Analyst (London) 109, 1559 (1984)
- 326 - Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry, Perkin Elmer, Norwalk, Conn. 1976.
- 327 - Welz, B. "Atomic Absorption Spectroscopy" Verlag Chemie, New York, 1976.
- 328 - Fernández, F. J. and Iannarone, J. At. Absorpt. Newsl. 17, 117 (1978).
- 329 - Buchet, J. P., Knepper, E. and Lauwerys, R., Anal. Chim. Acta 136, 243 (1982).
- 330 - Ishizaki, M. and Ueno, S. Talanta 26, 523 (1979).
- 331 - Hulanicki, A., Karwowska, R. and Stanczak, J. Talanta 27, 214 (1980).
- 332 - Buttgerit, G., Fresenius Z. Anal. Chem., 267, 81 (1973).

- 333 - Barboati, M. M. and Jasini, G., *Talanta* 29, 107 (1982).
- 334 - Schramel, P. *Anal. Chim. Acta* 67, 69 (1973).
- 335 - Studnicki, M., *Anal. Chem.* 52, 1762 (1980).
- 336 - Sandell, "Colorimetric Metal Analysis" 3a. edición, pág. 925.
- 337 - Y. Schaeppi y W. D. Treadwell, *Helv. Chim. Acta* 31, 557 (1948).
- 339 - E. Merck "Reactivos orgánicos para el análisis inorgánico", 3ra. edición, Darmstadt, 1966, pág. 127.
- 340 - Neisel, T., Guilbault, G. (Inst. Gen. Anal. Chem., Tch. Univ. Budapest, Hung.) *Proc. Anal. Chem. Conf; 3rd.* 1970, 1, 209-21 (Eng) *Chem. Abstr.* 74, 82717d (1971).
- 341 - Neisel, T., Guilbault, G. , *Anal. Chim. Acta* 50 (1), 143 (1970).
- 342 - Neisel, T., Guilbault, G. *Anal. Chim. Acta*, 50 (1), 151 (1970).
- 343 - Blotcku, A. J.; Falcone C., Medina, V. A. and Rack, E. P. *Anal. Chem.* 51 (2), 178 (1979).
- 344 - Malyuta, V. F., Solomatin, V. T., Berezhnoi, A. I. *Zavod. Lab.* 2983, 49, 12-14; C.A.: 98, 227164d (1983).
- 345 - Malyuta, V. F.; Nemodruk, A. A., Solomatin V. T. *Zh. Anal. Khim.* 38, 233 (1983) C. A.: 98, 190872e (1983).
- 346 - Li, H., *Fenxi Huaxue* 10, 454 (1982) C. A. : 98, 100343f (1983).
- 347 - Stuzka, V; Zapletalok, M. *Acta Univ. Palacki Alumuc., Fec.*

- Rerum Nat. 73 (Chem 21) 75 (1982).
- 348 - Colour Index, vol. 1 p. 1507, vol 3, p. 3065, 2a. ed. 1956. Suplemento 1963, p. s 137, Mass. (U. S. A.).
- 349 - Souchay, P., "Ions minéraux condensés, Masson & Cie, 1968, p. 67.
- 350 - Pasto, D. J., Johnson, C. R. "Determinación de estructuras orgánicas", Ed. Reverté , 1977, p. 113.
- 351 - Serguéiev, G., Kazanskaia, N., Uzhinov, B., Papisova, V. "Métodos experimentales de la cinética química", Editorial Mir, Mos, 1975, p. 12.
- 352 - Cid, N. P., García Vior, L. O. "Memoria del XIV Congreso Latinoamericano de Química" vol. 1, San José, Costa Rica, 1-7 febrero 1981, p. 159.
- 353 - Laboratory Chemicals, Plastic ware and Lab. Safety Products, Mallinckrodt, Inc., 1981-82, p. 235.
- 354 - Clifford, A. F., "Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis", Prentice Hall, Inc., 1961, p. 389.
- 355 - Montes, A. L., "Bromatología", Editorial Universitaria de Buenos Aires, Tomo II, 1969, p. 493.
- 356 - Clare, B. W., Chemical Engineering 23, 83 (1982).
- 357 - Mc. Millan, J. A. "Paramagnetismo electrónico" Monografía Nro. 14, O. E. A. Washington, 1975, p. 70.
- 358 - Kokoszka, G. F., Gordon, G. "Technique of Inorganic Chemistry". Editores H. B. Jonasseu y A. Weissberger, vol III, Interscience Publishers, New York, 1968, p.238.

- 359 - Saraceno, A. J., Fanale, D. T., Anal. Chem. 33, 500 (1961).
- 360 - Meisel, T.; Guilbaut, G., Anal. Chim. Acta, 50, 143 (1970).
- 361 - Laitinen, H. A. and Boyer, K. W., Anal. Chem. 44, 920 (1972).
- 362 - Isac, D.; Miracec, M., Proșteanu, N., Simon, Z. Revue Roumaine de chimie, 25, 29 (1980).
- 363 - Winefordner, J. D., "Trace Analysis: Spectroscopic Methods for Elements" John Wiley & Sons, 1976, p.3.
- 364 - B. Ostle, "Estadística Aplicada", Limusa-Wiley México, 1980.
- 365 - Mitchell, D. G., Mills, W. N., Garden, J. S., Zdeb, M., Anal. Chem. 49, 1655 (1977).
- 366 - Blaedel, W. J., Iverson, D. G., Anal. Chem 48, 2027 (1976).
- 367 - Ringbom, A; Sutonen, S., Skifvars, B. Acta chem. Scand. 11, 551 (1957).
- 368 - Franke, J. P. and De Zeeuw, R. A., Anal. Chem., 50, 1374 (1978).

Una parte de este trabajo de tesis ha sido publicada.
A continuación se detallan los títulos de los trabajos y las correspondientes referencias bibliográficas.

a) Oxidación de Mordant Blue 9 con bromato catalizada por vanadio (v)

I - Influencia de variables

Revue Roumaine de Chimie, 32, 1, 51-62 (1987)

(Capítulo 8)

b) Oxidación de Mordant Blue 9 con bromato catalizada por vanadio (v)

II - Cinética y mecanismo

Revue Roumaine de Chimie, 32, 2, 203-213 (1987)

(Capítulo 9)

c) Valoración cinética de vanadio con Mordant Blue 9

Anales de la Asociación Química Argentina

Vol 75, Nro.2, 181 (1987)

(Capítulo 10)

d) Valoración catalítica de vanadio en orina y en agua mineral

Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana

Vol XX, Nro.2, 163-175 (1986)

(Capítulo 13)

