

UCH-FC  
DOC - Qu.  
M 828  
C. 1

**DETERMINACIÓN DE Au(III), Cu(II) Y Ag(I)  
POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR  
EN MODALIDAD DERIVADA  
MEDIANTE FORMACIÓN Y EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA DE  
LOS COMPLEJOS FORMADOS CON 1-FENIL-1,2-  
PROPANODIÓXIMA TIOSEMICARBAZONA Y 5-(4-  
SULFOFENILAZO)-8-AMINOQUINOLINA**

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Doctor en Química

Facultad de Ciencias

por

**Libby Andrea Morales Ávila**

Julio, 2007

**Director de Tesis: María Inés Toral Ponce**



FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN

TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata

**LIBBY ANDREA MORALES ÁVILA**

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 27 de noviembre de 2006.

**Director Patrocinante de Tesis:**

Prof. María Inés Toral Ponce

*María Inés Toral Ponce*

**Comisión de Evaluación de la Tesis:**

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram

Dra. Inés Ahumada

Dra. Ida De Gregori

Dr. Víctor Calvo

Dr. Fernando Valenzuela

*[Handwritten signatures in blue ink over horizontal lines]*





Nací en Rancagua el día 9 de Julio de 1977 a las 5:00 AM, siendo la tercera y última hija de Amada Ávila Núñez e Ismael Morales Hernández. En este lugar desarrollé mi vida y realicé la totalidad de mis estudios de enseñanza básica y media. La

escuela D-30, ahora llamada colegio "El Cobre", me acogió durante la enseñanza básica y el liceo de niñas "María Luisa Bombal" fue el escenario en que me desarrollé durante la enseñanza media, el cual a su vez sirvió de trampolín para llegar a esta universidad.

En 1996 continué mis estudios en la carrera de Química Ambiental, la cual al momento de postular me había generado grandes expectativas. Al igual que otros compañeros, egresé de la carrera pensando en continuar mis estudios. Así, en el año 2002, ingresé al Doctorado en Química con la finalidad de complementar la carrera de pre-grado, además de aprender y entender cosas que antes no pude...

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a la profesora María Inés Toral Ponce por la formación académica entregada, su dedicación y apoyo durante todo mi periodo académico.

A los profesores de la comisión evaluadora: Ida De Gregori, Inés Ahumada, Victor Calvo, Fernando Valenzuela y Mehrdad Yazdani-Pedram por su dedicación y contribución al desarrollo de esta tesis.



A la Universidad de Chile por contribuir al desarrollo de esta tesis con la beca de apoyo a la realización tesis doctoral PG/35/2003.

A la Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología del Gobierno de Chile [CONICYT], por la beca que me otorgó para la realización de estudios de Doctorado y la beca de apoyo a la realización de tesis doctoral AT 4040211.

Y finalmente, al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología [FONDECYT] N° 1020692.



# ÍNDICE



<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 ANTECEDENTES	1
1.2 FUNDAMENTOS DE ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA	5
1.3 PRECONCENTRACIÓN EN FASE SÓLIDA	10
1.4 OXIMAS, TIOSEMICARBAZONAS Y AZOCOMPUESTOS COMO LIGANTES	17
1.5 HIPÓTESIS DE TRABAJO	18
1.6 OBJETIVOS	20
1.6.1 Objetivo general	20
1.6.2 Objetivos específicos	20
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>22</b>
2.1 REACTIVOS	22
2.2 MATERIALES	24
2.3 APARATOS E INSTRUMENTOS	25
2.4 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	26
2.4.1 Síntesis de ligantes PPDOT y SPA	26
2.4.2 Determinación de la constante de acidez aparente de SPA	28
2.4.3 Estudio del efecto del pH en la formación de los complejos de Au(III), Cu(II) y Ag(I) con los ligantes PPDOT y SPA	29
2.4.4 Curvas de calibración de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA en solución acuosa	31

2.4.5	Determinación de la estequiometría de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA	33
2.4.6	Curvas de calibración individuales de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT en el intercambiador SP Sephadex C25	36
2.4.7	Optimización de variables en la preconcentración de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA	37
2.4.8	Curvas de calibración de mezclas de complejos en el intercambiador	40
2.4.9	Estudio de interferentes	42
2.4.10	Validación del método con muestra control High Purity QCS 19	44
2.4.11	Muestras reales	44
2.4.12	Isoterma de adsorción de Cu(II) en SPA--DEAE Sephadex A25	46
2.4.13	Procedimiento general para el desarrollo de los métodos	47
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>48</b>
3.1	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS LIGANTES 5-(4-SULFOFENILAZO) -8-AMINOQUINOLINA Y 1-FENIL-1,2-PROPANODIÓL-2-OXIMATIOSEMICARBAZONA	48
3.1.1	Determinación de la constante de acidez aparente de SPA	52
3.2	ESTUDIO DEL EFECTO DEL pH SOBRE LA FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Au(III), Cu(II) y Ag(I) CON LOS LIGANTES PPDOT y SPA	59
3.2.1	Estudio del efecto del pH en la formación de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT	59
3.2.2	Estudio del efecto del pH en la formación de los complejos Au(III)-SPA, Cu(II)-SPA y Ag(I)-SPA	63
3.3	PARÁMETROS ANALÍTICOS DE LOS COMPLEJOS Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA EN SOLUCIÓN ACUOSA	70
3.4	ESTEQUIOMETRÍA DE LOS COMPLEJOS Au(III)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Cu(II)-SPA	76
3.4.1	Estequiometría de los complejos de Au(III), Cu(II) y Ag(I) con PPDOT	78
3.4.2	Estequiometría del complejo de Cu(II) con SPA	102
3.5	DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE FORMACIÓN CONDICIONAL $[K']$ DE LOS COMPLEJOS Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA	110



3.6 DETERMINACIÓN DE Au(III), Cu(II) y Ag(I) MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS CON 1-FENIL-1,2-PROPANODIÓ- 2-OXIMA TIOSEMICARBAZONA Y 5-(4-SULFOFENILAZO)-8-AMINOQUINOLINA	115
3.6.1 Determinación de Au(III), Cu(II) y Ag(I) por formación de complejos con ligante PPDOT	116
3.6.1.1 Estudios preliminares	116
3.6.1.2 Optimización de variables químicas	121
3.6.1.3 Optimización de variables de preconcentración	124
3.6.1.4 Optimización de variables espectrales	128
3.6.1.5 Determinación de parámetros analíticos	139
3.6.1.6 Estudio de interferentes	147
3.6.2 Determinación de Cu(II) por formación de complejo con el ligante SPA	154
3.6.2.1 Estudios preliminares	154
3.6.2.2 Optimización de variables químicas	157
3.6.2.3 Optimización de variables de preconcentración	160
3.6.2.4 Optimización de variables espectrales	162
3.6.2.5 Determinación de parámetros analíticos	166
3.6.2.6 Estudio de interferentes	168
3.7 VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS	170
3.8 APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS	173
3.9 ISOTERMA DE ADSORCIÓN PARA Cu(II) SOBRE SPA-DEAE SEPHADEX A25	176
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>182</b>
<b>5. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>187</b>
<b>6. ANEXOS</b>	<b>196</b>



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Primera derivada del espectro clásico de dos analitos hipotéticos. Ejemplificación de método zero-crossing y método gráfico.	8
<b>Figura 2</b>	Primera y segunda derivada del espectro clásico de una mezcla hipotética que contiene dos analitos.	9
<b>Figura 3</b>	Mecanismo del intercambio catiónico.	11
<b>Figura 4</b>	Estructura del Sephadex de Pharmacia Fine Chemicals, Piscataway, NJ.	16
<b>Figura 5</b>	Diagrama del proceso de síntesis del ligante 1-fenil-1,2-propanodión-2-oximatiosemicarbazona.	26
<b>Figura 6</b>	Diagrama del proceso de síntesis del ligante 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina.	27
<b>Figura 7</b>	Diagrama de flujo para el desarrollo de los métodos analíticos.	47
<b>Figura 8</b>	Estructuras resonantes de PPDOT que contribuyen al cambio del entorno químico de los protones H <sub>1</sub> y H <sub>2</sub> .	50
<b>Figura 9</b>	Espectros de absorción UV-Vis de 1-fenil-1,2-propanodión-2-oximatiosemicarbazona 5x10 <sup>-5</sup> M y 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina 2x10 <sup>-5</sup> M en solución acuosa de diferente pH.	52
<b>Figura 10</b>	Espectros de absorción UV-Vis de 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina 2x10 <sup>-5</sup> M en solución acuosa de diferente pH. Los espectros extremos corresponden a la forma protonada y desprotonada de SPA. Punto isobéptico a 470 nm.	53



<b>Figura 11</b>	Absorbancia en función del pH de una solución de 5-(4- sulfofenilazo)-8-aminoquinolina $2 \times 10^{-5}$ M.	54
<b>Figura 12</b>	pH en función de $\log [(A_{\max} - A)/(A - A_{\min})]$ para la determinación espectrofotométrica del $pK_a$ aparente de 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina por la ecuación linealizada de Henderson - Hasselbach.	55
<b>Figura 13</b>	Estructura de 5 - (4 - sulfofenilazo) - 8 - aminoquinolina en que se indican potenciales grupos de ionización.	56
<b>Figura 14</b>	Estructura desprotonada de 5-(4-sulfofenilazo) -8-aminoquinolina [SPA] y estructuras contribuyentes de resonancia en medio ácido.	58
<b>Figura 15</b>	Absorbancia de los complejos M-PPDOT en función del pH. I.- Cu(II)-PPDOT; II.- Au(III)-PPDOT; III.- Ag(I)-PPDOT. Solución tamponada con $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 0,1 M. Formación de complejos con PPDOT e ión metálico en concentración $4 \times 10^{-4}$ M y $4 \times 10^{-5}$ M, respectivamente.	60
<b>Figura 16</b>	Absorbancia de los complejos M-SPA en función del pH. I.- Au(III)-SPA; II.- Ag(I)-SPA; III.-Cu(II)-SPA. Solución tamponada con $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 0,1 M. Au(III) $3,5 \times 10^{-5}$ M, Ag(I) $7 \times 10^{-5}$ M, Cu(II) $1 \times 10^{-5}$ M. Concentración SPA 10 veces mayor a la de cada ión metálico.	65
<b>Figura 17</b>	Espectros de absorción de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA utilizados para construir las curvas de calibración en solución acuosa, leídos contra blanco de reactivos. I.- Au(III)-PPDOT, II.-Cu(II)-PPDOT, III.-Ag(I)-PPDOT, IV.-Cu(II)-SPA.	71
<b>Figura 18</b>	Espectros de absorción de los iones metálicos Cu(II) y Ag(I) en solución acuosa leídos contra blanco de reactivos. Tampón $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ 0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ 0,12 M, pH 3.	79
<b>Figura 19</b>	Espectros de absorción del ión metálico Au(III) en solución acuosa, leídos	80

contra blanco de reactivos. Tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, pH 3.

- Figura 20** Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Au(III)-PPDOT mediante el método de las variaciones continuas. I.- Espectros de absorción de soluciones de concentraciones variables de PPDOT y Au(III) a concentración total constante  $4 \times 10^{-4}$  M, leídos contra blanco de reactivos sin ligante. II.-A. Variación de la absorbancia en función de la composición de la solución. II.-B. Variación de la absorbancia corregida en función de la composición de la solución. Tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, pH 3.  $\lambda = 360$  nm. 83
- Figura 21** Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Au(III)-PPDOT mediante el método de las variaciones continuas. I.- Espectros de absorción de PPDOT y Au(III)-PPDOT, leídos contra su correspondiente blanco de reactivos. II.- Variación de la absorbancia en función de la composición de la solución considerando blanco de reactivos. Tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, pH 3.  $\lambda = 360$  nm. Concentración total constante  $4 \times 10^{-4}$  M. 84
- Figura 22** Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Ag(I)-PPDOT mediante el método de las variaciones continuas. I.- Espectros de absorción de PPDOT y Ag(I)-PPDOT, leídos contra su correspondiente blanco de reactivos. II.- Variación de la absorbancia en función de la composición de la solución considerando blanco de reactivos. Tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, pH 3.  $\lambda = 351$  nm. Concentración total constante  $1,3 \times 10^{-4}$  M. 86
- Figura 23** Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Cu(II)-PPDOT mediante el método de las variaciones continuas. I.- Espectros de absorción de PPDOT y Cu(II)-PPDOT, leídos contra su correspondiente blanco de reactivos. II.- Variación de la absorbancia en función de la composición de la solución considerando blanco de reactivos. Tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, pH 3.  $\lambda = 380$  nm. Concentración total constante  $2 \times 10^{-4}$  M. 88

<b>Figura 24</b>	Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Au(III)-PPDOT mediante el método de las relaciones molares. I.- Espectros de absorción de soluciones de concentración variable de PPDOT a concentración de Au(III) $6,3 \times 10^{-5}$ M constante, leídos contra blanco de reactivos. II.- Variación de la absorbancia del complejo en función de la concentración de PPDOT considerando blanco de reactivos. Tampón $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ 0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ 0,12 M, pH 3. $\lambda = 360$ nm.	90
<b>Figura 25</b>	Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Ag(I)-PPDOT mediante el método de las relaciones molares. I.- Espectros de absorción de soluciones de concentración variable de PPDOT a concentración de Ag(I) $3,7 \times 10^{-5}$ M constante. II.- Variación de la absorbancia del complejo en función de la concentración de PPDOT considerando blanco de reactivos. Tampón $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ 0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ 0,12 M, pH 3. $\lambda = 351$ nm.	91
<b>Figura 26</b>	Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Cu(II)-PPDOT mediante el método de las relaciones molares. I.- Espectros de absorción de soluciones de concentración variable de PPDOT y concentración de Cu(II) $3,1 \times 10^{-5}$ M constante, leídos contra blanco de reactivos. II.- Variación de la absorbancia del complejo en función de la concentración de PPDOT considerando blanco de reactivos. Tampón $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ 0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ 0,12 M, pH 3. $\lambda = 380$ nm.	93
<b>Figura 27</b>	Estructura del complejo $[\text{Cu(II)-PPDOT}]_2^{+2}$ .	95
<b>Figura 28</b>	Estructuras resonantes del ión 1-fenil-1,2-propanodión-2-oximatiosemicarbazona producidas por desprotonación de la tiosemicarbazona.	96
<b>Figura 29</b>	Estructura de tiosemicarbazona $\text{N}^4$ -sustituida derivada del ácido 5-acetilbarbitúrico en que se muestra su comportamiento tridentado.	98
<b>Figura 30</b>	Estructuras propuestas para los complejos de Ag(I), Au(III) y Cu(II) con el ligante PPDOT. I.- Ag(I)-PPDOT, II.- Au(III)-PPDOT, III.- Cu(II)-PPDOT.	100

<b>Figura 31</b>	Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Cu(II)-SPA mediante el método de las variaciones continuas. I.- Espectros de absorción de SPA y Cu(II)-SPA, leídos contra su correspondiente blanco de reactivos. II.- Variación de la absorbancia en función de la composición de la solución considerando blanco de reactivos. Tampón H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 1 M/H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> Na 0,63 M, pH 9. $\lambda = 550$ nm. Concentración total constante $6,6 \times 10^{-5}$ M.	103
<b>Figura 32</b>	Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Cu(II)-SPA mediante el método de las relaciones molares. I.- Espectros de absorción de soluciones de concentración variable de SPA y concentración de Cu(II) $3,1 \times 10^{-4}$ M constante, leídos contra blanco de reactivos. II.- Variación de la absorbancia del complejo en función de la concentración de PPDOT considerando blanco de reactivos. Tampón H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 1 M/H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> Na 0,63 M, pH 9. $\lambda = 550$ nm.	105
<b>Figura 33</b>	Estructura de SPA en que se muestran los potenciales grupos de interacción de para la formación del complejo Cu(II)-SPA.	106
<b>Figura 34</b>	Estructura de 1-(2-piridilazo)-2-naftol [PAN] en que se muestran los grupos que interactúan con iones metálicos.	106
<b>Figura 35</b>	Estructura propuesta para el complejo formado por Cu(II) con el ligante 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina [SPA] en solución acuosa.	109
<b>Figura 36</b>	Log $K'_{\text{Cu(II)-SPA}}$ en función del pH de la solución.	114
<b>Figura 37</b>	Espectros clásicos de los complejos retenidos en SP Sephadex C25, leídos contra blanco de reactivos. Concentración Au(III) $5 \times 10^{-7}$ M, Cu(II) $1,5 \times 10^{-6}$ M, Ag(I) $9,2 \times 10^{-7}$ M. PPDOT $6,3 \times 10^{-5}$ M, 10 ml de ClCH <sub>2</sub> COOH 0,1 M/ClCH <sub>2</sub> COONa 0,12 M a pH 3. 100 mg de SP Sephadex C25.	118
<b>Figura 38</b>	Espectros de los complejos retenidos en el intercambiador SP Sephadex C25 a diferentes concentraciones. I.- Au(III)-PPDOT, II.- Ag(I)-PPDOT, III.- Cu(II)-PPDOT. PPDOT $6,3 \times 10^{-5}$ M, 10 ml de ClCH <sub>2</sub> COOH 0,1	119

M/CICH<sub>2</sub>COONa 0,12 M, pH 3. 100 mg de SP Sephadex C25.

- Figura 39** Absorbancia de los complejos M-PPDOT en función de la concentración de PPDOT. Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M. (A) Au(III)-PPDOT; (B) Ag(I)-PPDOT; (C) Cu(II)-PPDOT. 10 ml de CICH<sub>2</sub>COOH 0,1 M/CICH<sub>2</sub>COONa 0,12 M, 100 mg de SP Sephadex C25. 122
- Figura 40** Absorbancia de los complejos M-PPDOT en función de volumen de tampón CICH<sub>2</sub>COOH 0,1 M/CICH<sub>2</sub>COONa 0,12 M. Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M. (A) Au(III)-PPDOT; (B) Ag(I)-PPDOT; (C) Cu(II)-PPDOT. PPDOT  $6,3 \times 10^{-5}$  M, 100 mg de SP Sephadex C25. 123
- Figura 41** Absorbancia de los complejos M-PPDOT en función de la masa de SP Sephadex C25. Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M. (A) Au(III) - PPDOT; (B) Ag(I) - PPDOT; (C) Cu(II) - PPDOT. 10 ml de CICH<sub>2</sub>COOH 0,1 M/CICH<sub>2</sub>COONa 0,12 M, PPDOT  $6,3 \times 10^{-5}$  M. 125
- Figura 42** Absorbancia de los complejos M-PPDOT en función del tiempo de agitación mecánica. Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M. (A) Au(III) - PPDOT; (B) Ag(I) - PPDOT; (C) Cu(II) - PPDOT. 10 ml de CICH<sub>2</sub>COOH 0,1 M/CICH<sub>2</sub>COONa 0,12 M, PPDOT  $6,3 \times 10^{-5}$  M, 50 mg de SP Sephadex C25. 126
- Figura 43** Absorbancia de los complejos M-PPDOT en función de la dilución. Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M. (A) Au(III) - PPDOT; (B) Ag(I) - PPDOT; (C) Cu(II) - PPDOT. 10 ml de CICH<sub>2</sub>COOH 0,1 M/CICH<sub>2</sub>COONa 0,12 M, PPDOT  $6,3 \times 10^{-5}$  M, 50 mg de SP Sephadex C 25. 127
- Figura 44** Espectros derivados de los complejos Au(III)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT. Concentración Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M y  $7,6 \times 10^{-7}$  M, Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M y  $2,3 \times 10^{-6}$  M. Factor de escala 10.000, factor de suavizado 40.000. Orden de derivada I.- Primera, II.- Segunda. 130
- Figura 45** Espectros derivados de los complejos Au(III)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT. 131

Concentración Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M y  $7,6 \times 10^{-7}$  M, Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M y  $2,3 \times 10^{-6}$  M. Factor de escala 10.000, factor de suavizado 40.000. Orden de derivada III.- Tercera, IV.- Cuarta.

- Figura 46** Espectros derivados de los complejos Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT. 133  
Concentración Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y  $14 \times 10^{-7}$  M, Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M y  $2,3 \times 10^{-6}$  M. Factor de escala 10000, factor de suavizado 40.000. Orden de derivada I.- Primera, II.- Segunda.
- Figura 47** Espectros derivados de los complejos Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT. 134  
Concentración Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y  $14 \times 10^{-7}$  M, Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M y  $2,3 \times 10^{-6}$  M. Factor de escala 10000, factor de suavizado 40.000. Orden de derivada III.- Tercera, IV.- Cuarta.
- Figura 48** Espectros derivados del complejo Ag(I)-PPDOT con factor de suavizado 135  
5.000, 10.000, 20.000 y 40.000. Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M, segunda derivada, factor de escala 10.000.
- Figura 49** Espectros derivados del complejo Ag(I)-PPDOT con factor amplificador 136  
de escala 4.000, 6.000, 8.000 y 10.000. Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M, segunda derivada, factor de suavizado 40.000.
- Figura 50** Espectros derivados de segundo orden de los complejos. I.- Cu(II)- 138  
PPDOT y Au(III)-PPDOT; II.- Cu(II)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT. Concentración Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M y  $7,6 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y  $14 \times 10^{-7}$  M, Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M y  $2,3 \times 10^{-6}$  M. Factor de escala 10.000, factor de suavizado 40.000.
- Figura 51** Espectros del complejo Au(III)-PPDOT a diferentes concentraciones en 140  
presencia de Cu(II)-PPDOT  $7,9 \times 10^{-7}$  M. 10 ml de  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, PPDOT  $6,3 \times 10^{-5}$  M. 50 mg de SP-Sephadex C25. I.- Espectros clásicos, II.- Espectros derivados.
- Figura 52** Espectros del complejo Cu(II)-PPDOT a diferentes concentraciones en 141  
presencia de Au(III)-PPDOT  $2,5 \times 10^{-7}$  M. 10 ml de  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, PPDOT  $6,35 \times 10^{-5}$  M. 50 mg de SP-Sephadex

C25. I.- Espectros clásicos, II.- Espectros derivados.

- Figura 53** Espectros del complejo Ag(I)-PPDOT a diferentes concentraciones en presencia de Cu(II)-PPDOT  $7,9 \times 10^{-7}$  M. 10 ml de ClCH<sub>2</sub>COOH 0,1 M/ClCH<sub>2</sub>COONa 0,12 M, PPDOT  $6,3 \times 10^{-5}$  M. 50 mg de SP Sephadex C25. I.- Espectros clásicos, II.- Espectros derivados. 144
- Figura 54** Espectros del complejo Cu(II)-PPDOT a diferentes concentraciones en presencia de Ag(I)-PPDOT  $4,6 \times 10^{-7}$  M. 10 ml de ClCH<sub>2</sub>COOH 0,1 M/ClCH<sub>2</sub>COONa 0,12 M, PPDOT  $6,3 \times 10^{-5}$  M. 50 mg de SP Sephadex C25. I.- Espectros clásicos, II.- Espectros derivados. 146
- Figura 55** Espectros derivados de la mezcla de complejos Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT. Interferencia de Rh(III), Mg<sup>2+</sup> y Bi(III). Cu(II)  $3,9 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $2,3 \times 10^{-7}$  M. Concentración Rh(III) 0,63 μM, Mg<sup>2+</sup> 140 μM, Bi(III) 0,4 μM. 149
- Figura 56** Espectros clásicos de los complejos de Au(III), Cu(II) y Ag(I) formados en SPA--DEAE Sephadex A25, leídos contra blanco de reactivos. Concentración Cu(II)  $7,8 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $2,3 \times 10^{-7}$  M, Au(III)  $6,3 \times 10^{-8}$  M. 10 ml de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 1M/H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Na 0,63M a pH 9 y 60 mg SPA--DEAE Sephadex A25. 156
- Figura 57** Absorbancia de SPA--DEAE Sephadex A25 en función de la concentración de SPA. 60 mg de DEAE Sephadex A25. 158
- Figura 58** Absorbancia del complejo Cu(II)-SPA--DEAE Sephadex A25 en función de la concentración de tampón. Concentración Cu(II)  $7,8 \times 10^{-7}$  M, 60 mg de SPA--DEAE Sephadex A25. 159
- Figura 59** Absorbancia del complejo Cu(II)-SPA--DEAE Sephadex A25 en función de la masa de SPA--DEAE Sephadex A25. Concentración Cu(II)  $7,8 \times 10^{-7}$  M, 10 ml de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 1M/H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Na 0,63 M. 161
- Figura 60** Absorbancia del complejo Cu(II)-SPA--DEAE Sephadex A25 en función del tiempo de agitación mecánica. Concentración Cu(II)  $7,8 \times 10^{-7}$  M, 10 162

ml de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1M/ $\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$  0,63M, 60 mg de SPA-DEAE Sephadex A25.

- Figura 61** Espectros derivados de los complejos de Cu(II), Au(III) y Ag(I) con SPA-DEAE Sephadex A25. Concentración Cu(II)  $7,8 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $2,3 \times 10^{-7}$  M, Au(III)  $6,3 \times 10^{-8}$  M. 10 ml de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1M/ $\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$  0,63M a pH 9, 60 mg de SPA-DEAE Sephadex A25. Primera derivada, factor de suavizado 40.000, factor de escala 10.000. 164
- Figura 62** Espectros derivados de primer orden del complejo Cu(II)-SPA-DEAE Sephadex A25 con factor de suavizado 5.000, 10.000, 20.000 y 40.000. Cu(II)  $7,8 \times 10^{-7}$  M, 10 ml de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1 M/ $\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$  0,63 M. Factor de escala 10.000. 165
- Figura 63** Espectros derivados del complejo Cu(II)-SPA-DEAE Sephadex A25 a diferentes concentraciones en presencia de Ag(I)  $2,3 \times 10^{-7}$  M y Au(III)  $6,3 \times 10^{-8}$  M. 10 ml de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1 M/ $\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$  0,63 M. Primera derivada, factor de escala 10.000, factor de suavizado 40.000. 167
- Figura 64** I.- Fotografía de minerales oxidados de cobre, antes de proceso de lixiviación. II.- Fotografía del mineral después de realizar lixiviación. III.- Solución de lixiviado. 173
- Figura 65** Isoterma de adsorción de Cu(II) sobre SPA-DEAE Sephadex A25. 60 mg de SPA-DEAE Sephadex A25, 10 ml de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1M/ $\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$  0,63M.  $\lambda_{\text{Cu(II)-SPA}}$  590nm. 176
- Figura 66** Interacción de  $\text{Cu}^{2+}$  con SPA-DEAE Sephadex A25 y formación del complejo Cu(II)-SPA sobre la fase sólida. 177
- Figura 67** Gráfico de la ecuación de Langmuir para la isoterma de adsorción de Cu(II) sobre SPA-DEAE Sephadex A25. 179

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1</b>	Condiciones experimentales para estudiar el efecto del pH en la formación de los complejos de Au(III), Cu(II) y Ag(I) con el ligante SPA.	30
<b>Tabla 2</b>	Condiciones experimentales para elaborar las curvas de calibración de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA en solución acuosa.	32
<b>Tabla 3</b>	Condiciones experimentales para determinar la estequiometría de los complejos con método de Job y relaciones molares.	34
<b>Tabla 4</b>	Condiciones experimentales en la optimización de las variables químicas y de preconcentración sobre la extracción de los complejos con fase sólida.	35
<b>Tabla 5</b>	Condiciones experimentales en la optimización de las variables químicas y de preconcentración para la extracción de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA en fase sólida.	38
<b>Tabla 6</b>	Análisis elemental, $^1\text{H}$ RMN e IR de ligantes PPDOT y SPA.	49
<b>Tabla 7</b>	Parámetros analíticos para los complejos Au(III)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Cu(II)-SPA en solución acuosa.	73
<b>Tabla 8</b>	Constantes de formación $[K'_f]$ y coeficientes de absorptividad molar de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA.	113
<b>Tabla 9</b>	Parámetros analíticos para los complejos Au(III)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT retenidos en el intercambiador SP Sephadex C25.	120

<b>Tabla 10</b>	Parámetros analíticos para la determinación simultánea de Cu(II)-PPDOT y Au(III)-PPDOT por espectrofotometría derivada de segundo orden.	142
<b>Tabla 11</b>	Parámetros analíticos para la determinación simultánea de Cu(II)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT por espectrofotometría derivada de segundo orden.	145
<b>Tabla 12</b>	Límites de tolerancia para interferentes catiónicos en la determinación simultánea de Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT.	148
<b>Tabla 13</b>	Límites de tolerancia para interferentes aniónicos en la determinación simultánea de Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT.	153
<b>Tabla 14</b>	Parámetros analíticos para la determinación de Cu(II)-SPA-DEAE Sephadex A25.	166
<b>Tabla 15</b>	Límites de tolerancia para interferentes catiónicos y aniónicos en la determinación de Cu(II) por formación de complejo con SPA-DEAE Sephadex A25.	168
<b>Tabla 16</b>	Composición química de la muestra "High Purity Quality Control Standards QCS-19".	171
<b>Tabla 17</b>	Aplicación de los métodos para la determinación de Au(III), Cu(II) y Ag(I) en la muestra "High Purity Quality Control Standards QCS-19".	172
<b>Tabla 18</b>	Concentraciones y porcentajes de recuperación de Cu(II), Au(III) y Ag(I) en muestras reales.	175
<b>Tabla 19</b>	Parámetros de la ecuación de monocapa de Langmuir para la adsorción de Cu(II).	180

## LISTA DE ABREVIACIONES

AAS	Espectrometría de absorción atómica
ICP MS	Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo
SPA	5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina
PPDOT	1-fenil-1,2-propanodión-2-oxima tiosemicarbazona
$\epsilon$	Absortividad molar [ $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]
$\lambda$	Longitud de onda
$K'$	Constante condicional
UD	Unidad de derivadas

## ABSTRACT

Historical effluent discharges from a variety of anthropogenic activities have resulted in contamination of rivers, lakes and other water-bodies. The explosive population growth has exacerbated the adverse impacts on water resources. Since growing populations result in significant increases of metal in different types of water, there is an urgent need to develop new methods for metals determination.

In this context, different methodologies of great versatility, efficiency and sensibility have been developed for the determination of trace metals such as gold, copper and silver. However, these use technologies of high costs and require of sophisticated instruments.

A simple alternative for the determination of trace metals is possible by the digital derivative spectrophotometry technique. This was used for to develop quantitative analytical methods using a previous preconcentration for carrying out the determination of metals and to improve the sensitivity of the methods.

In this thesis, methodologies using different chromophore ligands were developed. For the simultaneous determination of Cu(II)-Au(III), Cu(II)-Ag(I) at trace levels was used 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oximethiosemicarbazone [PPDOT] as ligand and for the determination of Cu(II) in presence of Au(III) and Ag(I) the 5-(4-sulphophenylazo)-8-aminoquinoline [SPA] was used as chromophore ligand. The developed methods were applied to environmental samples such as water, metal residues and geologic samples.

The complexes of Au(III), Cu(II) and Ag(I) in presence of PPDOT ligand, buffer  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0.1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0.12 M (pH 3) were retained on cation exchanger SP Sephadex C25, which presented appropriate spectral behaviors for the development of quantitative analytical methods. The optimal conditions for the preconcentration were 200 ml of final volume with a stirring time of 20 minutes and 50 mg of SP Sephadex C25.

The Cu(II)- Au(III) simultaneous determination by derivative spectrophotometry technique it is possible to carry out using the zero crossing method at 307 nm and 326 nm and for Cu(II)-Ag(I) simultaneous determination was used 321 nm and 427 nm as analytic wavelengths. The detection limits for these metals were near to  $1 \times 10^{-8}$  M.

In the development of the last methodology, determination of Cu(II) in presence of Au(III) and Ag(I), involved the preconcentración of Cu(II) in presence  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1 M/ $\text{NaH}_2\text{BO}_3$  0.63 M to pH 9 through the reaction with SPA as ligand, which was previously retained by means of their sulphonic group in an anionic exchanger DEAE Sephadex A25.

The quantitative retention of Cu(II) was reached in 20 minutes and was used a final volume of 200 ml with 60 mg of SPA--DEAE Sephadex A25. The determination was carried out to 605 nm by the derivative spectrophotometry technique using the graphic method.

The detection and quantification limits show that when a preconcentration is included, the limits are between 12 to 800 times that those determined in an aqueous solution without preconcentration.

The developed methods were validated with a sample High Purity Quality Control Standard QCS-19 enriched with Au and Ag.

The proposed methods were applied in a real sample enriched with Au and Ag, due to the absence of these metallic ions in the sample. The recovery percentages were near to 100% for the enriched real sample.

## RESUMEN

La actividad antropogénica desarrollada en los últimos tiempos ha provocado un aumento del contenido de metales en ríos, lagos y otros cuerpos de agua. Este hecho ha llevado al desarrollo de metodologías de gran versatilidad y sensibilidad para la determinación de metales traza tales como oro, cobre y plata. Sin embargo, estas metodologías son de alto costo, fundamentalmente por la necesidad de adquisición y mantenimiento de la instrumentación requerida, lo que no siempre puede ser solventado por laboratorios de investigación o rutina.

Una alternativa más simple para la determinación de metales traza y que además permite la determinación simultánea de metales, la constituye la espectroscopía de absorción molecular en modalidad derivada. Esta técnica fue la utilizada para el desarrollo de este estudio. En este contexto, este trabajo tuvo por objetivo estudiar vías de preconcentración, para posteriormente desarrollar un método que sea aplicable para la determinación a niveles de traza en muestras ambientales [aguas, residuos metalúrgicos, etc.], siendo igualmente útil para muestras geológicas.

En esta tesis se estudió la factibilidad de realizar metodologías para la determinación simultánea de los pares metálicos Cu(II)-Au(III), Cu(II)-Ag(I) y la determinación de Cu(II) en presencia de Au(III) y Ag(I) basada en la formación de complejos con los ligantes cromóforos 1-fenil-1,2-propanodión-2-oximatiosemicarbazona [PPDOT] y 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina [SPA], respectivamente.

Los complejos de Au(III), Cu(II) y Ag(I) con el ligante PPDOT formados en presencia de 10 ml de tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M [pH 3] fueron retenidos en el intercambiador catiónico SP Sephadex C25, presentando conductas espectrales adecuadas para el desarrollo de métodos analíticos cuantitativos. Las variables de preconcentración óptimas fueron 200 ml de volumen final de la solución con un tiempo de agitación mecánica de 20 minutos y 50 mg de SP Sephadex C25. La técnica de espectrofotometría derivada permitió la determinación simultánea de Cu(II) y Au(III) mediante el método de "zero crossing" a las longitudes de onda de 307 nm y 326 nm, y de Cu(II) y Ag(I) a 321 nm y 427 nm. Los límites de detección de los métodos desarrollados fueron del orden de  $1 \times 10^{-8}$  M.

El desarrollo de la última metodología, determinación de Cu(II) en presencia de Au(III) y Ag(I) y tamponado con  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1 M/ $\text{NaH}_2\text{BO}_3$  0,63 M [pH 9] involucró la preconcentración de Cu(II) a través de su reacción con el ligante SPA, el cual estaba previamente retenido mediante su grupo sulfonato en un intercambiador aniónico DEAE Sephadex A25. La retención cuantitativa de Cu(II) fue lograda con 60 mg de SPA-DEAE Sephadex A25 en un volumen final de 200 ml y 20 minutos de agitación. La determinación fue realizada a 605 nm mediante la técnica de espectrofotometría derivada utilizando método gráfico.

Los resultados mostraron que los límites de cuantificación fueron incrementados de 12 a 800 veces con respecto a los determinados en solución acuosa sin previa preconcentración.

Los métodos desarrollados fueron validados con una muestra certificada High Purity Quality Control Standards QCS-19 enriquecida con Au(III) y Ag(I). Se realizó posteriormente la aplicación en matrices reales enriquecidas con Au(III) y Ag(I), debido

a la ausencia de estos iones metálicos en la muestra. Los porcentajes de recuperación fueron cercanos al 100% en matrices reales.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 ANTECEDENTES

En nuestro país, las actividades de exploración minera tomaron fuerza a partir de 1957 con la creación del Instituto de Investigaciones Geológicas, actual Servicio Nacional de Geología y Minería.

Los importantes yacimientos descubiertos hasta el momento han sido de vital importancia para el desarrollo económico de Chile. Pese a la importancia de la producción mineral, la actividad minera desarrollada en nuestro país genera residuos que se caracterizan por presentar concentraciones importantes de diversos metales, entre los cuales se encuentran metales preciosos y semi preciosos como Au, Pd, Pt, Ag y Cu, entre otros, de diversas utilidades e importante valor económico.

Estudios realizados por Fundación Chile y ENAMI han mostrado que la recuperación de los diversos metales presentes en los desechos pueden proporcionar un aporte económico importante para el país, razón por la cual actualmente se están desarrollando nuevas tecnologías que permitan su recuperación. La importancia que están teniendo los metales es tal, que incluso se pretende recuperar el rodio y rutenio presentes, que actualmente aún no se valorizan.<sup>1</sup> No obstante, no se ha explorado mayormente en nuevas metodologías simples que permitan la determinación de estos metales; siendo de especial interés para este trabajo oro [Au], cobre [Cu] y plata [Ag],

que a diferencia de rodio y rutenio son altamente valorados por presentar utilidad en distintas aplicaciones.

Tanto oro, cobre y plata pueden ser determinados utilizando espectroscopía de absorción atómica [AAS],<sup>2,3,4,5,6</sup> espectroscopía de fluorescencia,<sup>7</sup> espectrometría de masas atómica y molecular con plasma de acoplamiento inductivo [ICP-MS],<sup>8,9</sup> entre otras. No obstante, si bien estas técnicas son rápidas y sensibles traen asociado un alto costo por instrumental e infraestructura, siendo su uso limitado, sobre todo en países con menos recursos para el control de calidad e investigaciones científicas.

La espectroscopía de absorción molecular, es una de las técnicas analíticas instrumentales más simple y de menor costo. La técnica de espectroscopía de absorción molecular, utilizada en esta tesis, permite identificar y cuantificar una enorme cantidad de especies químicas, siendo el análisis cuantitativo su principal aplicación. Sin embargo, a diferencia de otras técnicas presenta una menor sensibilidad y selectividad, siendo limitantes para la realización de algunas determinaciones complejas. Por esta razón, se ha considerado el empleo de espectrofotometría derivada, la cual es resultado del perfeccionamiento logrado por la espectroscopía de absorción molecular a través del tiempo. Los espectros derivados hacen posible distinguir entre compuestos que tienen espectros solapados, debido a que pueden revelar los detalles de un espectro formado por distintos picos de absorción, los cuales se perderían en un espectro de orden cero.<sup>10</sup> Así, la técnica de espectrofotometría derivada permite en gran parte incrementar la selectividad de un método.

En el análisis inorgánico, la espectrofotometría derivada está siendo extensivamente utilizada para el análisis cuantitativo de mezclas binarias, ternarias y cuaternarias de iones como cobalto, hierro, plomo, cinc y níquel, entre otros;<sup>11,12,13</sup> e incluso la determinación de elementos de transición interna como disprosio, holmio y

erbio ha sido posible por esta técnica.<sup>14</sup> Por lo general, los procedimientos espectrofotométricos para la determinación de cationes o aniones están basados en la formación de complejos con agentes cromóforos, debido a que permiten incrementar tanto la sensibilidad como la selectividad del método, lo que sucede cuando los agentes utilizados son más selectivos para el o los iones metálicos a determinar y sus complejos presentan una alta absortividad molar [ $\epsilon$ ]. En este contexto, los tres iones metálicos en estudio forman complejos con ligantes que poseen átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre como dadores, siendo su afinidad dependiente de la acidez del metal, de acuerdo al criterio de Pearson [ABDB].<sup>15</sup> En este trabajo, se han considerado los ligantes 1-fenil-1,2-propanodión-2-oxima tiosemicarbazona [PPDOT] y 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina [SPA], los cuales han sido reportados para determinación de Cu(II) y Au(III) en solución acuosa, respectivamente.

Hussain R. y colaboradores (2003),<sup>16</sup> han realizado la síntesis del ligante 1-fenil-1,2-propanodión-2-oxima tiosemicarbazona con la intención de potenciar dos ligantes ampliamente utilizados en la determinación de iones metálicos [oximas y tiosemicarbazonas]. Este ligante fue utilizado en una metodología que permite la determinación simultánea de Cu(II) y Ni(II) en semillas y aceite comestible mediante la técnica de espectrofotometría. El método contempla la formación de los complejos Cu(II)-PPDOT [ $\epsilon_{465 \text{ nm}} = 5,56 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ] y Ni(II)-PPDOT [ $\epsilon_{395 \text{ nm}} = 1,01 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ] en solución acuosa tamponada con CH<sub>3</sub>COOH 0,2 M/CH<sub>3</sub>COONa 0,2 M a pH 5 y la posterior determinación simultánea con un sistema de ecuaciones. Los límites de cuantificación del método fueron 0,38 mg/l y 0,42 mg/l para Cu(II) y Ni(II), respectivamente.

El ligante 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina, sintetizado por Zuotao y colaboradores (1999)<sup>17</sup>, fue utilizado en la determinación de Au(III) por espectrofotometría. La metodología contempla la utilización de análisis por inyección en flujo, donde la inyección se realiza con 60  $\mu$ l de una mezcla de una solución 0 – 75 mg/l de Au(III) y de bromuro de cetiltrimetilamonio 0,2%. Esta mezcla es inyectada al carrier de EDTA 1%, al cual se fusiona el flujo de SPA  $2 \times 10^{-4}$  M y NaOH 0,6% para la formación del complejo y su determinación a la longitud de onda de 605 nm. El límite de detección del método fue 1,1 mg/l, su aplicación se llevó a cabo en la determinación de Au(III) en minerales y lodo anódico.

Por otra parte, la sensibilidad de un método también se puede incrementar incorporando una etapa de preconcentración que permita la extracción del analito desde la matriz para posteriormente efectuar la medición instrumental. La preconcentración puede ser realizada tanto en fase líquida como en fase sólida, sin embargo, la extracción en fase sólida es una de las técnicas utilizadas más eficiente para tal finalidad.<sup>18</sup> En este ámbito, tienen un importante rol los intercambiadores iónicos, ya que son particularmente útiles para la separación de especies cargadas, tanto orgánicas como inorgánicas. La medición espectrofotométrica del analito se realiza directamente en la fase sólida, situación que privilegia al máximo la sensibilidad, además de disminuir las operaciones previas, hecho importante, ya que éstas demandan más del 75% del tiempo total que se asigna al proceso analítico y son las principales fuentes del error total cometido en la determinación.<sup>19</sup>

A través del tiempo, se ha demostrado una relación sinérgica entre la función de la preconcentración en fase sólida y los ligantes específicos, generando como resultado un mayor incremento de la selectividad y sensibilidad, ya que disminuye la probabilidad de que varios constituyentes tengan el mismo comportamiento.<sup>20,21,22</sup>

En este contexto, el aporte de la presente tesis es el desarrollo de nuevas metodologías de análisis químico que consideren preconcentración previa a la medición instrumental y espectrofotometría derivada, sensibles y selectivas para la determinación simultánea de Au(III), Cu(II) y Ag(I).

## **1.2 FUNDAMENTOS DE ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA**

La espectrofotometría derivada [DS] es una de las técnicas modernas avanzadas de la espectrofotometría. Actualmente, esta técnica ha llegado a ser muy útil, como un instrumento adicional que ayuda a la resolución de varios problemas analíticos, especialmente en la determinación de compuestos farmacéuticos, clínicos y bioquímicos, como también en los orgánicos e inorgánicos; ya que permite la obtención de información cualitativa y cuantitativa de los espectros de orden cero compuestos por bandas solapadas, poco resueltas o con problemas de interferencias debidas a la absorción de fondo.

La espectrofotometría derivada puede ser utilizada en distintas aplicaciones, distinguiéndose entre éstas el análisis de multicomponentes, el cual consiste de métodos para la determinación de uno o pocos analitos presentes en matrices complejas, pudiendo favorecer la selectividad, sensibilidad y/o la corrección de interferencias.<sup>14,23</sup> El análisis de multicomponentes es posible debido a que la técnica permite la separación de señales solapadas, obteniendo la estructura fina de la especie en cuestión, lo que mejora la resolución, de gran importancia para fines de

cuantificación y para criterios de pureza e identificación, ya que de esta forma se elimina la interferencia causada por la presencia de otros componentes en la muestra. Igualmente, la espectrofotometría derivada es de gran ayuda en la determinación cuantitativa de compuestos cuyas bandas de absorción son muy estrechas y están solapadas con una banda ancha de un segundo componente.

La técnica, está basada en las derivadas de espectros clásicos de absorción UV

- Vis:

$$D^n = d^n A / d^n \lambda \quad (1)$$

Como la ley de aditividad se mantiene, los espectros derivados de una mezcla son la suma de los espectros derivados de cada componente:

$$D^n_{\text{Mezcla}} = D^n_1 + D^n_2 + \dots + D^n_x \quad (2)$$

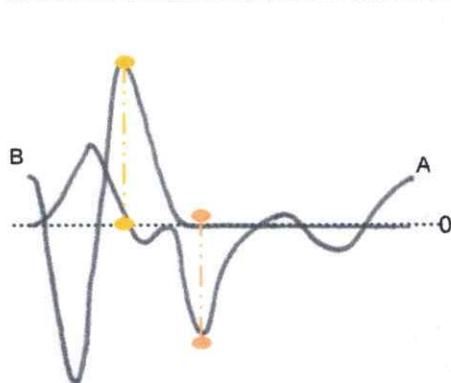
donde el valor de la derivada de orden  $n$  de la mezcla, a una determinada longitud de onda,  $D^n_1, D^n_2, \dots, D^n_x$  son los valores de las derivadas de orden  $n$  a la longitud de onda analítica del 1°, 2°, ...,  $x$  componente de la mezcla.

Una de las modalidades de la espectrofotometría derivada digital, está basada en el modelo matemático propuesto por Savitzky y Golay,<sup>24</sup> en donde la derivación y suavizado del espectro se realiza por la resolución de un polinomio mediante los mínimos cuadrados. Esta técnica, toma en consideración sólo una columna de valores de absorbancias y  $\Delta\lambda$  corresponde al rango de barrido del espectro original. Bajo esta modalidad, a medida que aumenta el orden de la derivada también aumenta la resolución de los espectros, pero con ello disminuye la intensidad de la señal analítica

debido a que hay un mayor procesamiento matemático en la resolución de los polinomios. Esta modalidad será empleada en esta tesis doctoral.

Las características mencionadas, permiten la determinación de hasta cuatro componentes (x) en la muestra por la medida de la amplitud del espectro derivado de la mezcla, a distintas longitudes de onda [ $\lambda_{\text{analítica}}$ ] para cada uno de ellos. Para realizar este tipo de determinaciones, es necesario obtener las derivadas de los espectros de los componentes puros de interés, las cuales tendrán puntos específicos a una determinada longitud de onda en los que la derivada será cero. Así, la superposición de los espectros derivados de los componentes puros muestra claramente las longitudes de onda en las cuales la derivada de un componente es cero mientras la del otro tiene un valor establecido. Si la medición de la altura del pico del espectro derivado del analito de interés es realizada a la longitud de onda a la cual el espectro del otro componente pasa por cero, entonces la medida de la amplitud es proporcional solamente a la concentración del analito [Figura 1]. Esta determinación cuantitativa es llamada "método zero - crossing" y tiene gran importancia en el ámbito analítico, ya que permite la determinación simultánea, si los espectros derivados lo permiten, de más de un analito de interés en una determinada muestra.

Otro método para evaluar la señal analítica en determinaciones simultáneas cuando se utiliza la técnica de espectrofotometría derivada es el método gráfico, el cual se caracteriza porque la derivada de un compuesto no presenta señal en un rango de longitud de onda en tanto que el otro componente si la presenta [Figura 1].



#### Método zero-crossing [ 1 ]

Es posible la determinación de B cuando la derivada de A pasa por cero [zero-crossing].

#### Método gráfico [ 1 ]

Es posible la determinación de A cuando la derivada de B es cero en un rango de longitud de onda.

**Figura 1:** Primera derivada del espectro clásico de dos analitos hipotéticos. Ejemplificación de método zero-crossing y método gráfico.

Emplear espectrofotometría derivada en el análisis químico, trae asociado optimizar variables espectrales tales como: factor de suavizado, factor de escala, orden de derivada y longitud de onda analítica.

El factor suavizador de ruido, el cual es entregado por defecto por el software, tiene importantes efectos en los espectros derivados. El aumento del suavizado privilegia la precisión disminuyendo el ruido, pero al mismo tiempo como consecuencia se genera una disminución de la sensibilidad por disminución de la señal analítica, no obstante, se debe tener presente que ésta decrece en menor intensidad que el ruido. Cuando se aplica el suavizado al análisis cuantitativo, la distorsión de los datos tiene un efecto mínimo sobre los resultados cuantitativos, ya que los errores de distorsión tienden a anularse cuando las muestras y los patrones se suavizan de la misma forma.<sup>10</sup> En general, la selección de este factor se basa en obtener una buena sensibilidad del método sin sacrificar una buena relación señal/ruido.

El factor de escala, tiene como objetivo solamente facilitar la lectura de la señal, permitiendo obtener valores en forma precisa y adecuada para fines analíticos, este

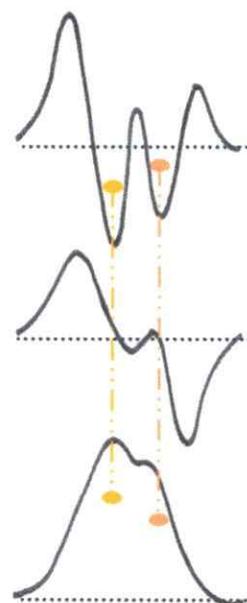
efecto no genera alteraciones en los resultados. Al amplificar la señal, la sensibilidad y el ruido de fondo aumentan en la misma proporción, por lo que los límites de detección y cuantificación permanecen inalterados.

En cuanto al orden de la derivada espectral, los espectros pueden ser derivados en más de un orden, siendo posible emplear desde la primera hasta la cuarta derivada, la que será seleccionada de acuerdo a la complejidad o información que se desee obtener de los espectros clásicos. En este aspecto, la primera y segunda derivada [Figura 2] son de mayor interés para el presente trabajo, ya que perturban en menor grado la sensibilidad,<sup>25</sup> debido a que al incrementar el orden de la derivada disminuye la intensidad de la señal, no obstante la resolución espectral obtenida es mayor. En la selección del orden de la derivada, se debe considerar que existan longitudes de onda características para cada analito.

**Segunda derivada:** los puntos de inflexión del espectro original se convierten en dos máximos llamados satélites, y el máximo de absorción en un mínimo. La segunda derivada, generalmente, proporciona mayor información de la estructura fina del espectro.

**Primera derivada:** los puntos de inflexión del espectro original dan lugar a un máximo. El valor cero corresponde a la posición del máximo de absorción del espectro normal. Este punto es conocido como "zero - crossing".

Espectro clásico de una mezcla [ , ] de dos componentes.



**Figura 2:** Primera y segunda derivada del espectro clásico de una mezcla hipotética que contiene dos analitos.

Finalmente, la longitud de onda analítica [ $\lambda_{\text{analítica}}$ ], es referida a la selección de la longitud de onda a la que se hará la determinación de un analito en presencia de otro. La selección de las longitudes de ondas analíticas, depende fundamentalmente de la conducta espectral de los analitos individuales.

### 1.3 PRECONCENTRACIÓN EN FASE SÓLIDA

A pesar de la selectividad y sensibilidad de algunas técnicas analíticas, como por ejemplo la espectroscopía de absorción atómica, hay una crucial necesidad de preconcentrar elementos traza para su análisis, debido a que en numerosas muestras es frecuente su baja concentración, especialmente en muestras de agua.<sup>26</sup> Adicionalmente, se debe tener en consideración que los analitos se encuentran en las matrices acompañados de diversos componentes, siendo necesario además realizar alguna etapa previa de separación.<sup>27,28</sup>

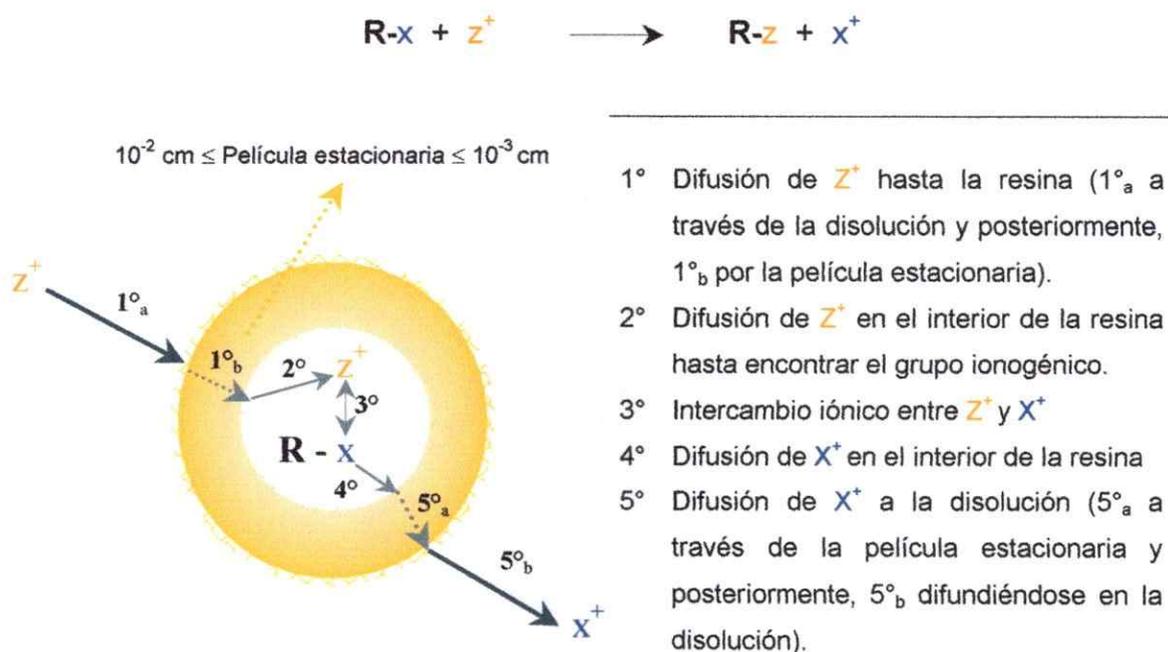
La extracción líquido - líquido es un método clásico tanto para la preconcentración de metales como para la remoción de éstos de la matriz. La extracción en fase sólida [SPE] - cuyas primeras aplicaciones experimentales fueron realizadas en la década del 80 - también posee estas cualidades; no obstante, a diferencia de la anterior presenta importantes beneficios: reduce el uso de solventes y por tanto, la exposición a éstos; además, disminuye costos y tiempo de extracción para la preparación de las muestras.<sup>29</sup> Por consiguiente, en estos últimos años ha sido

empleada sucesivamente para la separación y determinación de iones metálicos, principalmente en muestras de agua, por el grado de sensibilidad que proporciona.<sup>18,30</sup>

El principio de la SPE es similar al de la extracción líquido - líquido, envuelve la partición de un soluto entre dos fases, una líquida [matriz] y una sólida [adsorbente]. Así, la técnica permite la preconcentración y purificación del analito por adsorción en la fase sólida.

El mecanismo de retención depende de la naturaleza del adsorbente y del adsorbato, pudiendo suceder adsorción química o física, quelación o intercambio iónico.

Las fases sólidas que funcionan como intercambiadores iónicos poseen grupos funcionales catiónicos o aniónicos que pueden intercambiar el contra - ión asociado. En el caso particular del intercambio catiónico, el mecanismo sucede como muestra el esquema de la Figura 3.



**Figura 3:** Mecanismo del intercambio catiónico.

La cinética del mecanismo de adsorción es controlada por diversos factores, incluyendo los siguientes procesos: I.- Difusión del soluto desde la solución a la película estacionaria de la partícula. II.- Difusión desde la película estacionaria a la superficie de la partícula [difusión externa]. III.- Difusión desde la superficie a los sitios internos de intercambio en la partícula [difusión de poro]. IV.- Captación, la cual puede envolver diversos mecanismos: adsorción físico-química, intercambio iónico, precipitación o complejación.<sup>31</sup>

El tiempo en que se alcanza el equilibrio de intercambio es una variable de notable importancia y por tanto las consideraciones cinéticas en el cambio iónico son de mayor trascendencia que en la extracción líquido – líquido. En este contexto, la etapa más lenta es la que gobierna la velocidad de intercambio, siendo el paso determinante la velocidad de difusión de los iones móviles, por lo que la cinética del intercambio iónico es un fenómeno fundamentalmente de difusión. En el proceso hay transferencia de iones móviles en el intercambiador y en la disolución.

La transferencia de masa del soluto desde la solución hacia la película estacionaria de la partícula no es una limitante cuando la agitación es suficiente para evitar los gradientes de concentración en la solución. La agitación puede afectar la velocidad de intercambio si el proceso está controlado por la difusión a través de la película estacionaria, ya que el espesor de la misma depende de esta agitación. Al incrementar la velocidad de agitación disminuye el espesor de película y aumenta la velocidad de intercambio, esta relación directa tiene un límite a partir del cual la agitación no afecta al intercambio. Por lo que la velocidad es controlada por la resistencia que genera la transferencia de masa externa [II] y la resistencia de

transferencia de masa intrapartícula [III]. En este aspecto, la ley de Fick puede ser aplicada para describir la velocidad de transferencia de masa.

En la difusión externa [entre 0 y 15 – 20 minutos de contacto] el coeficiente de difusión puede ser determinado a partir de la ecuación  $\ln C(t)/C_0 = -k_f AV^{-1} t$ , cuya gráfica de  $\ln C(t)/C_0$  versus  $t$  (min) permite obtener  $k_f$  [ $C(t)$  concentración de la solución,  $C_0$  concentración inicial de sorbato ( $\text{mg l}^{-1}$ ), superficie de intercambio ( $\text{m}^2$ ) y volumen  $V$  de solución (l)].

La velocidad de difusión intrapartícula, puede ser estimada mediante la ecuación  $q(t) = x_i + k' \sqrt{t}$ . Esta dependencia de la concentración en el sólido sobre  $\sqrt{t}$  ha sido deducida considerando el mecanismo de adsorción controlado por difusión en la partícula y por difusión convectiva en la solución. La pendiente de la zona lineal de la gráfica proporciona la velocidad inicial de adsorción [entre 10 y 30 – 90 min] controlada por difusión de intrapartícula  $k'$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ ).

En la práctica cada paso puede ser controlante de la velocidad, aunque en casos intermedios la velocidad puede estar afectada por ambos.

La difusión de partícula influye cuando la concentración de la solución externa es lo suficientemente grande para que sea la difusión dentro del intercambiador la etapa controlante. La difusión dentro de la partícula depende en primer lugar de la característica de los iones móviles, ya que al ser mayor su carga y tamaño menor será la difusión y por tanto, el proceso será más lento. El grado de reticulación [% DVB que determina la capacidad de hinchamiento] también influye en la difusión, al ser mayor la difusión de partícula también es incrementada.

La difusión de película, solo tiene importancia en la velocidad de intercambio cuando la concentración de iones móviles en la disolución externa es baja. Las

características de los iones [carga y tamaño] influyen en su valor en el mismo sentido que en la difusión de partícula, pero con una intensidad menor.

La concentración de los iones es otro factor que afecta la velocidad de intercambio. Cuando la concentración de iones en la solución es baja, el intercambio entre el intercambiador y la solución está generalmente controlado por la difusión de película, incrementándose la velocidad linealmente a medida que lo hace la concentración hasta cuando la velocidad comienza a ser afectada por la difusión de partícula, llegando a ser la etapa lenta controlante de la velocidad.

El pequeño tamaño de las partículas de intercambiador favorece un intercambio rápido. Cuando la velocidad está controlada por la difusión de película, las partículas pequeñas son más rápidas porque tienen mayor superficie específica, de ahí que haya más difusión por unidad de tiempo y de resina. Si la velocidad está controlada por la difusión de partícula, las partículas pequeñas también son más rápidas, puesto que los iones que se cambian tienen una distancia pequeña para difundirse a través de éstas.

Otra resistencia involucrada en la cinética de adsorción es la velocidad de la reacción, la que toma importancia cuando se lleva a cabo la formación de un complejo en solución acuosa que actúa como adsorbato. Igualmente, esta condición es válida cuando existe complejación en el propio adsorbente. En la reacción, la fuerza motriz que favorece la formación de un complejo es la agitación y el carácter ácido de los iones metálicos, el cual promueve la interacción de éstos con grupos de alta densidad electrónica en ligantes, lo que es favorable desde el punto de vista energético. La agitación se mantiene como fuerza motriz para alcanzar una mayor velocidad de adsorción del complejo, en esta etapa también toma parte de esta fuerza la carga de éste.

Muchos productos naturales y sintéticos muestran propiedades de intercambiadores iónicos; sin embargo, los más importantes son los de tipo orgánico, cuya estructura básica consiste de una red tridimensional hidrofóbica de macromoléculas [polímeros]. Los componentes hidrofílicos e ionizables son introducidos por la incorporación de grupos iónicos, los que establecen la existencia de cargas electrostáticas fijas a la matriz. Existen diversos tipos de intercambiadores iónicos orgánicos, siendo de especial interés para este trabajo los intercambiadores iónicos de dextrano, que son polímeros de la glucosa llamados geles por su blanda estructura.<sup>32</sup>

Un dextrano, entrelazado por moléculas de glicerina, se vende bajo el nombre de Sephadex [Figura 4] y es el utilizado en este trabajo bajo las formas de intercambiador catiónico y aniónico, llamados SP Sephadex C25 y DEAE Sephadex A25, respectivamente. SP Sephadex C25 es intercambiador catiónico ácido fuerte con grupo activo Sulfopropil [ $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ]; el DEAE Sephadex A25 en cambio, contiene el grupo activo Dietilaminoetil [ $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^+$ ] de basicidad intermedia.

El grado de selectividad que se alcance con la utilización de estos geles, depende en gran parte de los iones intercambiados, la naturaleza del cambiador y de la composición de la disolución en contacto.<sup>33</sup> En este contexto, se considera que la utilización de ligantes selectivos con los iones en estudio puede favorecer la selectividad, mediante la formación de complejos que puedan ser, por sus características, más afines con el intercambiador; pues puede tener preferencia por determinadas especies.

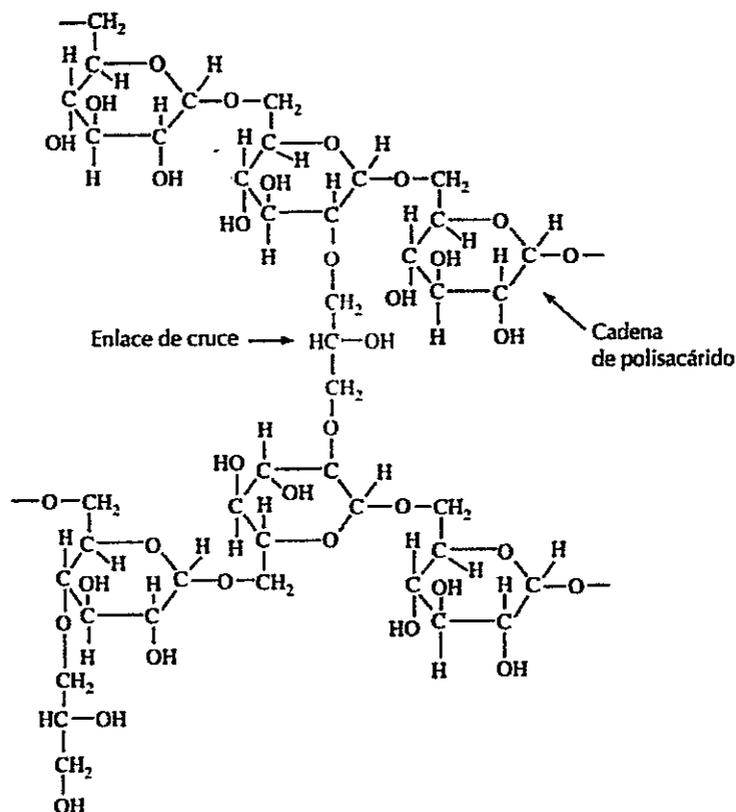


Figura 4: Estructura del Sephadex de Pharmacia Fine Chemicals, Piscataway, NJ.

La utilización de la preconcentración en fase sólida, pretende mejorar los límites de detección [LD] y de cuantificación [LC] que podrían obtenerse de desarrollarse el mismo método espectrofotométrico sin ella; ya que con la preconcentración es posible llegar a niveles de  $\mu\text{g/l}$  y  $\text{ng/l}$ , como lo han demostrado diversos trabajos en los que ha sido necesario preconcentrar los iones a cuantificar debido a su baja concentración en las matrices estudiadas.<sup>12,34,35</sup>

## 1.4 OXIMAS, TIOSEMICARBAZONAS Y AZOCOMPUESTOS COMO LIGANTES

Los tres iones metálicos en estudio forman complejos con ligantes que poseen átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre como dadores, siendo su afinidad dependiente de la acidez del metal, de acuerdo al criterio de Pearson [ABDB].<sup>15</sup> Para iones metálicos blandos como Au(III) y Ag(I), se ha observado el siguiente orden de afinidad con un ligando monodentado  $O < N < S$ ; en uno bidentado la afinidad incrementa con la blandura global de los átomos donantes:  $[O, O] < [O, N] < [N, N] < [N, S]$ .<sup>18</sup> A diferencia de los anteriores, Cu presenta características intermedias, teniendo afinidad tanto por ligandos blandos como duros. Así, la naturaleza del grupo funcional da una idea de la selectividad del ligando con respecto a los elementos traza.

Oximas  $[R_2C=N-OH]$  y tiosemicarbazonas  $[R_2C=N-NH-CS-NH_2]$ , son dos clases de reactivos ampliamente utilizados en la determinación de iones metálicos.<sup>36,37</sup> La síntesis del ligante 1-fenil-1,2-propanodión-2-oximatiosemicarbazona [PPDOT],<sup>18</sup> considera la presencia de estos dos grupos funcionales con la finalidad de potenciar sus propiedades, lo cual ya ha sido reportado para otros ligantes sintetizados previamente para utilizarlos en determinaciones espectrofotométricas.<sup>38</sup>

Existen variados compuestos azoicos  $[-N=N-]$  ampliamente utilizados como agentes complejantes para determinaciones espectrofotométricas,<sup>39</sup> sin embargo, muchas veces éstos presentan una baja selectividad por la utilización, en la síntesis, de reactivos poco selectivos que contienen más de algún grupo cromóforo. Asimismo, muchas veces los reactivos y/o complejos formados son insolubles en agua, generando la necesidad de disponer de solventes orgánicos, ya sea para su disolución o extracción, respectivamente. Por esta razón, a fin de corregir las dificultades, se ha

llevado a cabo la síntesis de 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina [SPA]; donde la presencia del grupo ácido sulfónico permite la solubilidad deseada y sólo átomos de nitrógeno existen como donantes para los iones metálicos, lo que proporciona una mayor selectividad.<sup>17</sup>

Complementariamente, los ligantes utilizados en química analítica también deben ser estables y de alto coeficiente de absortividad molar [ $\epsilon$ ].

En cuanto a la formación de complejos y su preconcentración, los agentes quelantes pueden ser directamente añadidos a la solución para complejar los elementos traza con posterior retención en la fase sólida<sup>40,41</sup> o bien, pueden ser retenidos sobre la fase sólida previamente a la formación del complejo. Para este último propósito, existen tres formas: crear una nueva fase sólida que contenga tales grupos,<sup>42</sup> funcionalizar una fase sólida [enlazando químicamente la molécula con tales grupos]<sup>43,44,45</sup> y retener físicamente al ligante quelante en la fase sólida a través de las fuerzas de van der Waals o interacciones hidrofóbicas.<sup>18,46,47</sup>

## 1.5 HIPÓTESIS DE TRABAJO

- ◆ Debido a que los iones metálicos Au(III), Cu(II) y Ag(I) interaccionan con moléculas orgánicas que poseen átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre con pares electrónicos libres, se postula que es posible la formación de complejos con los ligantes 1-fenil-1,2-propanodión-2-oximatiosemicarbazona y 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina.

- ◆ Es posible separar los complejos de Au(III), Cu(II) y Ag(I) desde la solución acuosa mediante la utilización de extracción en sólido con intercambiadores iónicos, fundamentado en que los complejos en solución serán cargados e interaccionarán electrostáticamente con la estructura cargada del intercambiador, pudiendo ser intercambiados por los contra iones que acompañan a las cargas terminales de los grupos ionizables en la estructura. Asimismo, también puede ser posible la retención del ligante en el intercambiador iónico con la consecuente formación del complejo por interacción del ligante retenido con el ión metálico presente en la solución.

En general, los métodos analíticos desarrollados por la técnica de espectrofotometría de absorción molecular presentan menor sensibilidad y selectividad que los desarrollados por otras técnicas instrumentales, debido al límite de detección de la técnica y al solapamiento de las bandas de especies absorbentes que se encuentran presentes en una matriz, respectivamente. Considerando los postulados anteriormente expuestos, se sostiene la hipótesis de que esta limitante puede ser contrarrestada desarrollando métodos analíticos que incorporen extracción, ligantes orgánicos acordes a las características de los iones metálicos en estudio y espectrofotometría derivada, los cuales en su conjunto permitirán incrementar tanto la sensibilidad como la selectividad del método.

## 1.6 OBJETIVOS

### 1.6.1 Objetivo general

Esta tesis tiene como objetivo general, estudiar vías de preconcentración en fase sólida que permitan desarrollar nuevos métodos analíticos para la determinación simultánea de los pares oro (III), cobre (II) y/o plata (I) por complejación con los ligantes cromóforos 1-fenil-1,2-propanodión-2-oxima tiosemicarbazona y 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina mediante la técnica de espectrofotometría derivada. Los métodos desarrollados se aplicarán a muestras de mineral, residuos líquidos provenientes de la actividad minera y agua natural.

### 1.6.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar los ligantes 1-fenil-1,2-propanodión-2-oxima tiosemicarbazona [PPDOT] y 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina [SPA].
2. Determinar la estequiometría y la constante de formación condicional de los complejos en solución.
3. Preconcentrar los iones en la fase sólida, estudiando dos formas de preconcentración:
  - ◆ Formación del complejo en solución con posterior retención en el sólido.
  - ◆ Retención del ligante en el intercambiador previa a la formación del complejo.
4. Seleccionar las fase(s) sólida(s) a ser utilizada(s) para el desarrollo de los métodos.

5. Desarrollar los métodos analíticos para la determinación simultánea de pares de iones metálicos seleccionados, lo cual contempla:
  - ◆ Optimizar variables químicas.
  - ◆ Optimizar variables de preconcentración.
  - ◆ Optimizar variables espectrales propias de la técnica.
  - ◆ Determinar parámetros analíticos.
6. Validar los métodos con muestra certificada.
7. Aplicar los métodos desarrollados a muestras reales de residuos líquidos provenientes de la actividad minera, minerales y aguas naturales.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 REACTIVOS

#### ◆ Precursores de síntesis

Nitrito de sodio; Merck p.a.

8 - Aminoquinolina; Sigma - Aldrich p.a.

Ácido sulfanílico; Sigma - Aldrich p.a.

1-Fenil-1,2-propanodión-2-oxima; Sigma - Aldrich p.a.

Tiosemicarbazida; Sigma - Aldrich p.a.

#### ◆ Ácidos

Ácido clorhídrico, 37%; Merck p.a.

Ácido perclórico, 70 - 72%; Merck p.a.

Ácido acético glacial 100%; Merck p.a.

Ácido nítrico 65%; Merck p.a.

Ácido sulfúrico 95-97%; Merck p.a.

Ácido ortofosfórico 85%; Merck p.a.

#### ◆ Sólidos

Ácido cloroacético; Merck p.a.

Hidróxido de sodio; Merck p.a.

Ácido bórico; Merck p.a.

Intercambiador SP Sephadex C25, 40-125  $\mu\text{m}$ , 2-2,6 meq/g; Sigma - Aldrich.

Intercambiador DEAE Sephadex A25, 40-125  $\mu\text{m}$ , 3-4 meq/g Sigma - Aldrich.

Oxalato di - sódico; Merck p.a.

Tartrato de sodio; Merck p.a.

Fluoruro de potasio; Merck p.a.

Sulfato de sodio; Merck p.a.

Nitrato de potasio; Merck p.a.

Nitrato de calcio; Merck p.a.

Nitrato de bismuto; Merck p.a.

Nitrato de cromo; Merck p.a.

Sulfato de magnesio; Merck p.a.

Yoduro de potasio; Merck p.a.

Cloruro de potasio; Merck.

Tiocianato de amonio; Merck p.a.

Citrato de amonio; Merck p.a.

Sal di - sódica de ácido etilendiaminotetraacético; Merck p.a.

◆ **Solventes**

Etanol; Merck p.a.

Metanol; Merck p.a.

Agua desionizada [17,0  $\mu\Omega$ ]

N,N - dimetilformamida; Merck p.a.

◆ **Soluciones patrones de elementos**

Au Titrisol; [H(AuCl<sub>4</sub>) · 3H<sub>2</sub>O en HCl 12,7%] 1000 mg/l, Merck.

Cu Titrisol; [CuCl<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O] 1000 mg/l, Merck.

Ag Titrisol; [AgNO<sub>3</sub> en HNO<sub>3</sub> 5%] 1000 mg/l, Merck.

Co Titrisol; [CoCl<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O] 1000 mg/l, Merck.

Zn Titrisol; [ZnCl<sub>2</sub> en HCl 0,06%] 1000 mg/l, Merck.

Cd Titrisol; [CdCl<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O] 1000 mg/l, Merck.

Fe Titrisol; [FeCl<sub>3</sub> en HCl 15%] 1000 mg/l, Merck.

Al Titrisol; [AlCl<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>O] 1000 mg/l, Merck.

Mn Titrisol; [MnCl<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O] 1000 mg/l, Merck.

Pt Titrisol; [H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> en H<sub>2</sub>O] 1000 mg/l, Merck.

Pb CertiPUR; [Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en HNO<sub>3</sub> 0,5 mol/l] 1000 mg/l, Merck.

Hg CertiPUR; [Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en HNO<sub>3</sub> 2 mol/l] 1000 mg/l, Merck.

Ni CertiPUR; [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en HNO<sub>3</sub> 0,5 mol/l] 1000 mg/l, Merck.

Pd CertiPUR; [Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en HNO<sub>3</sub> 0,5 mol/l] 1000 mg/l, Merck.

Rh; [RhCl<sub>3</sub> en HCl 4,8%] 1005 mg/l, Aldrich.

## 2.2 MATERIALES

Vasos de precipitado

Pipetas

Matraces

Celdas de cuarzo 1 mm de paso óptico

Celdas de cuarzo 1 cm de paso óptico

Porta celdas

Micro pipetas Labopette® [10 - 100  $\mu$ l, 100 - 1000  $\mu$ l]

Magnetos

Puntas Labopette® [10 - 100  $\mu$ l, 100 - 1000  $\mu$ l]

### **2.3 APARATOS E INSTRUMENTOS**

Agitadores magnéticos HANNA HI 190M

Estufa de secado con control de temperatura, Memmert

Balanza analítica Sartorius GMBH, Gottinnhen tipo R-200D

Medidor de pH Orion, Research 701 - A.

Desionizador de agua, Nanopure Barnstead.

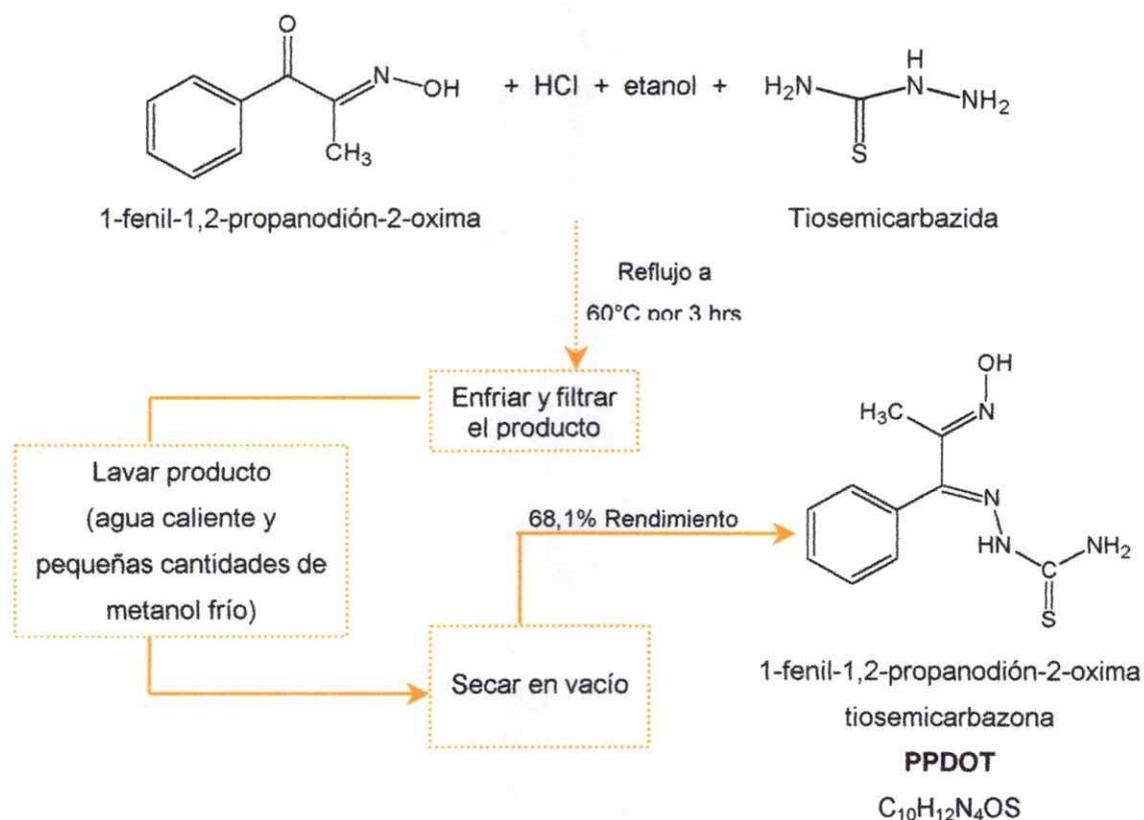
Espectrofotómetro UV-VIS marca SHIMADZU 1603 conectado en línea a un ordenador con software Kit versión 3.7 (P/N 206-60570-04) que permite realizar la derivación de los espectros; por lo tanto, las unidades de derivadas son entregadas directamente por el software.

## 2.4 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

### 2.4.1 Síntesis de ligantes PPDOT y SPA

#### ◆ Síntesis de 1-fenil-1,2-propanodión-2-oximatiosemicarbazona [PPDOT]

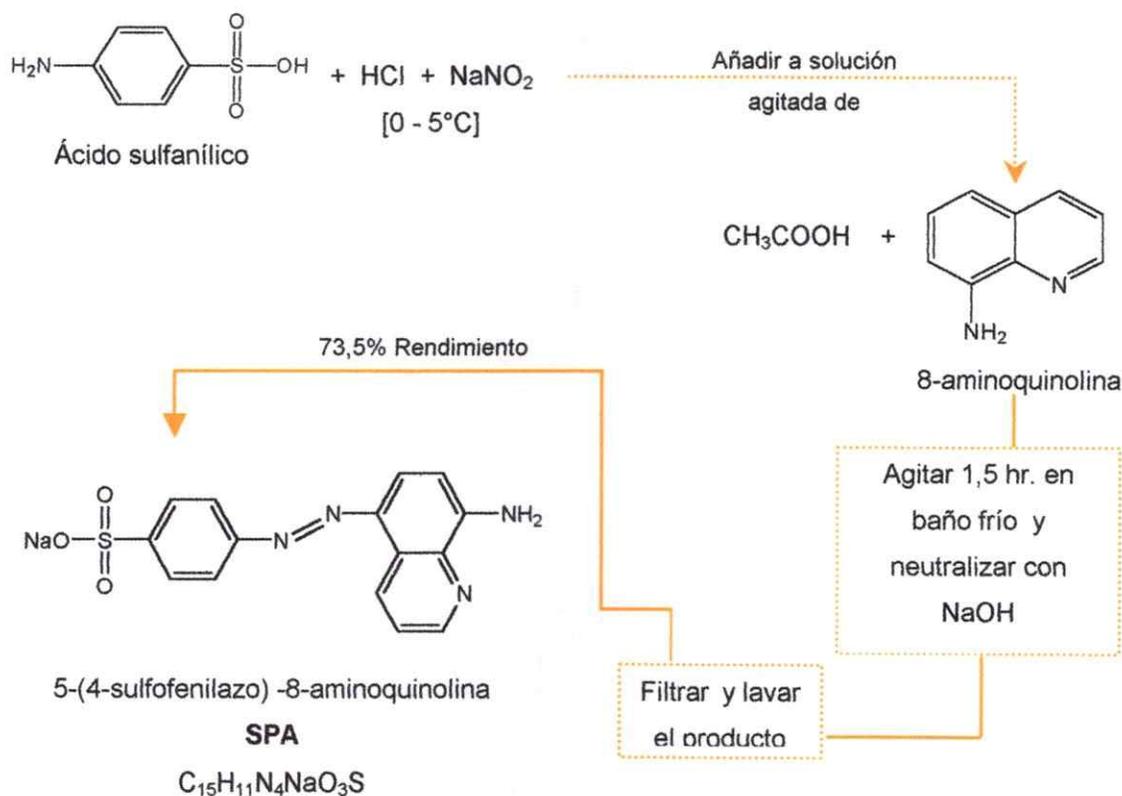
La síntesis de PPDOT<sup>16</sup> se realizó por simple condensación de cantidades equimolares de 1-fenil-1,2-propanodión-2-oxima [5 g] y tiosemicarbazida [2,8 g], en 100 ml de etanol con ácido clorhídrico al 1%, según muestra la Figura 5.



**Figura 5:** Diagrama del proceso de síntesis del ligante 1-fenil-1,2-propanodión-2-oximatiosemicarbazona.

◆ Síntesis de 5-(4-sulfofenilazo) -8-aminoquinolina [SPA]

La síntesis de SPA<sup>17</sup> comenzó por el proceso de diazoación característico de las aminas primarias aromáticas en presencia de ácido nitroso; para ello, se mezclaron 2,1 g de ácido sulfanílico en 2 ml de HCl 37% y 10 ml de agua desionizada con posterior adición de una solución de 8 g de NaNO<sub>2</sub> en 8 ml de agua [0°-5°C]. Posteriormente, concluyó con la reacción de sustitución electrofílica [conocida con el nombre de acoplamiento diazoico], la cual se realizó añadiendo la solución resultante a una solución fría de 8-aminoquinolina [1,6 g en 50 ml de ácido acético 2 M]. Finalmente, se neutralizó la solución con NaOH. Los pasos realizados para la síntesis se esquematizan en la Figura 6.



**Figura 6:** Diagrama del proceso de síntesis del ligante 5-(4-sulfofenilazo) -8-aminoquinolina.

## 2.4.2 Determinación de la constante de acidez aparente de SPA

A partir de una solución  $2 \times 10^{-5}$  M de 5-(4 -sulfonilazo)- 8-aminoquinolina [SPA], se estudió la influencia del pH sobre su comportamiento espectral en un rango de pH de 1 a 12, utilizando como disolvente una solución tampón Britton-Robinson 0,1 M. La solución se preparó en un matraz de 1000 ml, donde se agregó 6,76 ml de ácido ortofosfórico, 6,18 g de ácido bórico y 5,7 ml de ácido acético glacial aforando con agua desionizada. A partir de la solución inicial se prepararon tampones en un rango de pH 1 a 12, adicionando NaOH o HCl 0,1 y/o 2 M, según sea necesario, hasta alcanzar el pH requerido.

El incremento de pH se llevó a cabo en una unidad, incluyendo además los valores intermedios de pH 3,5 y 4,5, ya que por encontrarse dentro del rango de pH en que coexisten las formas protonada y desprotonada de SPA, permitían obtener mayor información sobre el cambio espectral. Las absorbancias de las soluciones preparadas a distintos valores de pH fueron medidas en el espectrofotómetro con sus respectivos blancos de reactivos [tampón a igual pH] en cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico, efectuando un barrido de longitud de onda entre 230 y 800 nm.

Los resultados derivados del estudio de la influencia del pH en el comportamiento espectral de SPA permitieron la determinación del  $pK_a$  aparente mediante la utilización de la ecuación de Henderson - Hasselbach modificada:

$$pH = pK_a + \log \left[ \frac{A_{max} - A}{A - A_{min}} \right] \quad (3)$$

donde  $A_{\max}$  corresponde a la máxima absorbancia observada en el rango de pH escogido,  $A_{\min}$  corresponde a la mínima absorbancia observada en el rango de pH escogido y  $A$  es la absorbancia al pH de la solución en el rango de pH escogido.

Esta ecuación puede tomar la forma de la ecuación de una recta, en tal caso la gráfica de pH versus  $\log (A_{\max} - A)/(A - A_{\min})$  da una línea recta cuyo intercepto es el valor de  $pK_a$ .

### 2.4.3 Estudio del efecto del pH en la formación de los complejos de Au(III), Cu(II) y Ag(I) con los ligantes PPDOT y SPA

A partir de soluciones patrones  $5,1 \times 10^{-3}$  M de Au(III), Cu(II)  $15,7 \times 10^{-3}$  M y  $9,2 \times 10^{-3}$  M Ag(I) se prepararon soluciones de concentración  $5 \times 10^{-4}$  M.

Se preparó un tampón ClCH<sub>2</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COOH/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,1 M en un matraz de 1000 ml, donde se agregó 9,45 g de ácido cloroacético, 6,18 g de ácido bórico y 5,7 ml de ácido acético glacial y se aforó con agua desionizada. A partir de la solución inicial se prepararon soluciones tampones en un rango de pH 1 a 11, adicionando a 200 ml de ésta NaOH o HNO<sub>3</sub> 0,1 y/o 2 M, según sea necesario hasta alcanzar el pH requerido.

- ◆ Estudio del efecto del pH en la formación de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT

Para estudiar el efecto del pH en la formación de los complejos con el ligante PPDOT, en un matraz de 5 ml se agregó 2 ml de tampón

CICH<sub>2</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COOH/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,1 M de pH definido, 0,4 ml de Au(III), Cu(II) o Ag(I) 5x10<sup>-4</sup> M y 1 ml de PPDOT 2x10<sup>-3</sup> M, se diluyó hasta la señal de enrase con el mismo tampón. Se efectuaron las medidas de absorbancia utilizando como blanco de reactivos la misma solución en ausencia del ión metálico. Este mismo procedimiento se realizó utilizando tampones en el rango de pH de 1 a 11.

En celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico se registraron los espectros de absorción de cada solución en el rango de longitud de onda de 230 - 800 nm.

♦ Efecto del pH en la formación de los complejos Au(III)-SPA, Cu(II)-SPA y Ag(I)-SPA

Para estudiar el efecto del pH en la formación de los complejos con el ligante SPA, en matraces individuales de 5 ml se agregó 0,5 ml de tampón CICH<sub>2</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COOH/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,1 M de pH definido. Posteriormente, en cada uno de ellos se añadieron los volúmenes de ión metálico y ligante según muestra la Tabla 1.

**Tabla 1:** Condiciones experimentales para estudiar el efecto del pH en la formación de los complejos Au(III)-SPA, Cu(II)-SPA y Ag(I)-SPA.

	Volumen [ml]	
	Ión metálico	Ligante SPA
	5x10 <sup>-4</sup> M	1x10 <sup>-3</sup> M
Au(III)	0,35	1,75
Cu(II)	0,1	0,5
Ag(I)	0,7	3,5

Cada solución se diluyó hasta la señal de enrase con el mismo tampón. Se efectuaron las medidas de absorbancia utilizando como blanco de reactivos la misma solución en ausencia del ión metálico. Este mismo procedimiento se realizó utilizando tampones en el rango de pH de 1 a 11.

En celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico se registraron los espectros de absorción de cada solución en el rango de longitud de onda de 230 - 800 nm.

#### **2.4.4 Curvas de calibración de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA en solución acuosa**

Las condiciones experimentales en que se realizaron las curvas de calibración de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA son señaladas en la Tabla 2.

**Tabla 2:** Condiciones experimentales para elaborar las curvas de calibración de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA en solución acuosa.

Curvas con ligante PPDOT <sup>a</sup>							
	Volumen						Concentración
	[ml]						[M]
PPDOT	2	2	2	2	2	2	$2,0 \times 10^{-3}$
Au(III)	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	$3,1 \times 10^{-4}$
Ag(I)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	$1,5 \times 10^{-3}$
Cu(II)	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	$3,1 \times 10^{-4}$

Curva con ligante SPA <sup>b</sup>							
	Volumen						Concentración
	[ml]						[M]
SPA	2	2	2	2	2	2	$1,0 \times 10^{-3}$
Cu(II)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	$3,1 \times 10^{-4}$

<sup>a</sup> 0,5 ml de tampón ClCH<sub>2</sub>COOH 0,1 M/ClCH<sub>2</sub>COONa 0,12 M.

<sup>b</sup> 0,5 ml de tampón H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 1 M/H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Na 0,63 M.

Las soluciones fueron aforadas a 10 ml con agua desionizada. Se efectuaron las medidas de absorbancia utilizando como blanco de reactivos la misma solución en ausencia del ión metálico. En celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico se registraron los espectros de absorción de cada solución en el rango de longitud de onda de 230 - 800 nm.

#### **2.4.5 Determinación de la estequiometría de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA**

La composición de cada complejo  $[AB_b]$ , se llevó a cabo mediante el método de Job y de relaciones molares.

Para realizar el método de Job se mezclaron alícuotas de soluciones equimolares de ligante [B] e ión metálico [A], seguido de dilución a un volumen determinado, de forma que la concentración total de B + A permaneciera constante.

En el método de relaciones molares se mantuvo una concentración de ión metálico constante y se varió la concentración del ligante en un volumen final constante.

Las condiciones experimentales en que se utilizó el método de Job y de relaciones molares se muestran en la Tabla 3 y Tabla 4, respectivamente.

**Tabla 3:** Condiciones experimentales para determinar la estequiometría de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(I)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA utilizando el método de Job.

Concentración [M]		Volumen [ml]										
PPDOT		0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Au(III)	$2,0 \times 10^{-3}$	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
PPDOT		0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Cu(II)	$1,0 \times 10^{-3}$	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
PPDOT		0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Ag(I)	$6,7 \times 10^{-4}$	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
SPA		0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Cu(II)	$3,3 \times 10^{-4}$	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0

Las soluciones de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(I)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT fueron aforadas a 5 ml con tampón CICH<sub>2</sub>COOH 0,1M/CICH<sub>2</sub>COONa 0,12 M [pH 3].

La solución del complejo Cu(II)-SPA fue aforada a 5 ml con tampón H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 1M/H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Na 0,63 M [pH 9].

**Tabla 4:** Condiciones experimentales para determinar la estequiometría de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA utilizando el método de relaciones molares.

Concentración [M]		Volumen [ml]											
PPDOT	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2			
Au(III)	$6,2 \times 10^{-4}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
PPDOT	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,3	1,4	1,6	1,8	2,2		
Cu(II)	$3,1 \times 10^{-4}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
PPDOT	$3,2 \times 10^{-4}$	0,3	0,45	0,6	0,75	0,9	1	1,1	1,2	1,35	1,5	1,8	2,5
Ag(I)	$1,5 \times 10^{-3}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
SPA	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3
Cu(II)	$3,1 \times 10^{-4}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Las soluciones de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT fueron aforadas a 10 ml con tampón ClCH<sub>2</sub>COOH 0,1M/ClCH<sub>2</sub>COONa 0,12 M [pH 3].

La solución del complejo Cu(II)-SPA fue aforada a 10 ml con tampón H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 1M/H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Na 0,63 M [pH 9].

En ambos métodos para cada solución se utilizó el respectivo blanco de reactivos, el cual fue preparado bajo las mismas condiciones que las muestras pero sin el analito de interés [ión metálico].

En la determinación de la estequiometría del complejo Au(III)-PPDOT por el método de Job se realizó además la experiencia utilizando como blanco de reactivos el tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M. En este caso la absorbancia del complejo se obtiene restando las absorbancias de las soluciones individuales de ligante PPDOT e ión metálico Au(III), por lo que se prepararon soluciones individuales de estos componentes bajo las mismas condiciones planteadas.

Las medidas de absorbancia fueron realizadas en el espectrofotómetro en celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico y los espectros de absorción de cada solución se registraron en el rango de longitud de onda de 230 - 800 nm.

#### **2.4.6 Curvas de calibración individuales de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT en el intercambiador SP Sephadex C25**

Un volumen de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 y 0,6 ml de Cu (II)  $1,5 \times 10^{-3}$  M, Au (III)  $5 \times 10^{-4}$  M o Ag (I)  $9,2 \times 10^{-4}$  M se adicionó a 100 ml de agua desionizada; posteriormente, se agregó 10 ml de tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M y 2 ml de ligante PPDOT  $6,35 \times 10^{-3}$  M. La solución se llevó a un volumen final de 200 ml con agua desionizada. Después de obtener una agitación homogénea en todas las muestras, se procedió a incorporar 100 mg de SP Sephadex C25 dentro de la solución; luego de 20

minutos de agitación, se llevó a cabo el empaquetamiento del intercambiador en celdas de cuarzo de 1 mm de paso óptico y se registraron los espectros de absorción leídos contra blanco de reactivos en el rango de longitud de onda de 230 a 800 nm. El blanco de reactivos fue preparado en iguales condiciones que las muestras pero con ausencia de ión metálico.

#### **2.4.7 Optimización de variables en la preconcentración de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA**

Las condiciones experimentales para optimizar las distintas variables en la preconcentración de los complejos formados con el ligante PPDOT y SPA se presentan en la Tabla 5.

**Tabla 5:** Condiciones experimentales en la optimización de las variables químicas y de preconcentración para la extracción de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA en fase sólida.

		Volumen [ml]									
Efecto de la concentración de ligante	<sup>a</sup> PPDOT $6,3 \times 10^{-3}$	0,2	0,6	1	2	3	4	6	8	10	12
	<sup>a</sup> SPA $1,5 \times 10^{-3}$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,8				
Condiciones generales											
<sup>a</sup> 0,2 ml de Au(III) $5 \times 10^{-4}$ M, Cu(II) $1,5 \times 10^{-3}$ M o Ag(I) $9,2 \times 10^{-4}$ M 10 ml de tampón ClCH <sub>2</sub> COOH 0,1 M/ClCH <sub>2</sub> COONa 0,12 M Ligante. V <sub>f</sub> : 200 ml, m <sub>f</sub> : 100 mg SP Sephadex C25, t: 20 min.											
<sup>a</sup> V <sub>f</sub> : 200 ml, m <sub>f</sub> : 60 mg de DEAE Sephadex A25, t: 20 min.											
Efecto de la concentración de tampón	<sup>b</sup> ClCH <sub>2</sub> COOH 0,1 M/ClCH <sub>2</sub> COONa 0,12 M		2	4	6	8	10	12			
	<sup>b</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 1M/H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> Na 0,63 M		0,5	1	2	4	6	8	10		
Condiciones generales											
<sup>b</sup> 0,2 ml de Au(III) $5 \times 10^{-4}$ M, Cu(II) $1,5 \times 10^{-3}$ M o Ag(I) $9,2 \times 10^{-4}$ M Tampón 2 ml de PPDOT $6,3 \times 10^{-3}$ M V <sub>f</sub> : 200 ml, m <sub>f</sub> : 100 mg SP Sephadex C25, t: 20 min.											
<sup>b</sup> 0,1 ml de Cu(II) $1,5 \times 10^{-3}$ M Tampón V <sub>f</sub> : 200 ml, m <sub>f</sub> : 60 mg de SPA--DEAE Sephadex A25, t: 20 min.											

Variables químicas

		Masa [mg]						
Efecto de la masa de intercambiador	<sup>c</sup> SP Sephadex C25 <sup>c</sup> SPA--DEAE Sephadex A25 Condiciones generales: <sup>c</sup> 0,2 ml de Au(III) $5 \times 10^{-4}$ M, Cu(II) $1,5 \times 10^{-3}$ M o Ag(I) $9,2 \times 10^{-4}$ M 10 ml de tampón ClCH <sub>2</sub> COOH 0,1 M/ClCH <sub>2</sub> COONa 0,12 M 2 ml de PPDOT $6,3 \times 10^{-3}$ M. V <sub>f</sub> : 200 ml, m <sub>r</sub> : masa indicada, t: 20 min. <sup>c</sup> 0,1 ml de Cu(II) $1,5 \times 10^{-3}$ M 10 ml de tampón H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 1M/H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> Na 0,63 M. V <sub>f</sub> : 200 ml, m <sub>r</sub> : masa indicada, t: 20 min.	50	70	90	150	200		
		60	100	150	200	250	300	350
		Tiempo [min]						
Efecto del tiempo de agitación en la retención	<sup>d</sup> Complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT <sup>d</sup> Ión Cu(II) en SPA--DEAE Sephadex A25 Condiciones generales <sup>d</sup> 0,2 ml de Au(III) $5 \times 10^{-4}$ M, Cu(II) $1,5 \times 10^{-3}$ M o Ag(I) $9,2 \times 10^{-4}$ M 10 ml de tampón ClCH <sub>2</sub> COOH 0,1 M/ClCH <sub>2</sub> COONa 0,12 M 2 ml de PPDOT $6,3 \times 10^{-3}$ M V <sub>f</sub> : 200 ml, m <sub>r</sub> : 50 mg SP Sephadex C25, t: tiempo indicado. <sup>d</sup> 0,1 ml de Cu(II) $1,5 \times 10^{-3}$ M 10 ml de tampón H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 1M/H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> Na 0,63 M. V <sub>f</sub> : 200 ml, m <sub>r</sub> : 60 mg de SPA--DEAE Sephadex A25, t: tiempo indicado.	5	10	15	20	25	30	
		5	10	15	20	25	30	
		Volumen solución [ml]						
Efecto de dilución	<sup>e</sup> Complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT Condiciones generales <sup>e</sup> 0,2 ml de Au(III) $5 \times 10^{-4}$ M, Cu(II) $1,5 \times 10^{-3}$ M o Ag(I) $9,2 \times 10^{-4}$ M 10, 20, 30, 40 ó 50 ml de tampón ClCH <sub>2</sub> COOH 0,1 M/ClCH <sub>2</sub> COONa 0,12 M [Volúmenes de tampón variados sólo para mantener el pH]. 2 ml de PPDOT $6,3 \times 10^{-3}$ M V <sub>f</sub> : volumen indicado, m <sub>r</sub> : 50 mg SP Sephadex C25, t: 20 min.	200	400	600	800	1000		

Variables preconcentración

V<sub>f</sub>: Volumen final con agua desionizada, m<sub>r</sub>: masa de intercambiador, t: tiempo de agitación.

Efectuados los pasos descritos se llevó a cabo el empaquetamiento de la fase sólida en celdas de cuarzo de 1 mm de paso óptico y se registraron los espectros de absorción leídos contra blanco de reactivos en el rango de longitud de onda de 230 a 800 nm. El blanco de reactivos fue preparado en iguales condiciones que las muestras pero con ausencia de ión metálico.

#### 2.4.8 Curvas de calibración de mezclas de complejos en el intercambiador

##### ◆ Complejos formados con el ligante PPDOT

##### - Curva de calibración de la mezcla Cu(II)-PPDOT-Au(III)-PPDOT

La curva de calibración de Cu(II) se realizó en presencia de 0,1 ml de Au(III)  $5 \times 10^{-4}$  M. A partir de una solución de Cu(II)  $1,5 \times 10^{-3}$  M se sacaron alícuotas de 20; 40; 60; 80 y 100  $\mu$ l. Las condiciones óptimas y el procedimiento realizado fue el expuesto en la sección 2.4.6, solo que en lugar de 100 mg de SP Sephadex C25 se utilizaron 50 mg.

La curva de calibración de Au(III) se realizó en presencia de 0,1 ml de Cu(II)  $1,5 \times 10^{-3}$  M. A partir de una solución de Au(III)  $5 \times 10^{-4}$  M se midieron alícuotas de 40; 100; 150; 200 y 250  $\mu$ l. Las condiciones óptimas y el procedimiento realizado fue el expuesto en la sección 2.4.6, solo que en lugar de 100 mg de SP Sephadex C25 se utilizaron 50 mg.

- Curva de calibración de la mezcla Cu(II)-PPDOT-Ag(I)-PPDOT

La curva de calibración de Cu(II) se realizó en presencia de 0,1 ml de Ag(I)  $9,2 \times 10^{-4}$  M. A partir de una solución de Cu(II)  $1,5 \times 10^{-3}$  M se midieron alícuotas de 20; 40; 60; 80 y 100  $\mu$ l. Las condiciones óptimas y el procedimiento realizado fue el expuesto en la sección 2.4.6, solo que en lugar de 100 mg de SP Sephadex C25 se utilizaron 50 mg.

La curva de calibración de Ag(I) se realizó en presencia de 0,1 ml de Cu(II)  $1,5 \times 10^{-3}$  M. A partir de una solución de Ag(I)  $9,2 \times 10^{-4}$  M se midieron alícuotas de 50; 100; 150; 200 y 250  $\mu$ l. Las condiciones óptimas y el procedimiento realizado fue el expuesto en la sección 2.4.6, solo que en lugar de 100 mg de SP Sephadex C25 se utilizaron 50 mg.

Efectuados los pasos descritos se llevó a cabo el empaquetamiento de la fase sólida en celdas de cuarzo de 1 mm de paso óptico y se registraron los espectros de absorción leídos contra blanco de reactivos en el rango de longitud de onda de 230 a 800 nm. El blanco de reactivos fue preparado en iguales condiciones que las muestras pero con ausencia de ión metálico.

◆ Complejos formados con el ligante SPA

La preparación de las muestras se realizó en un volumen final de 200 ml de solución, con 40; 60; 80; 100; 120; 140  $\mu$ l de Cu(II)  $1,5 \times 10^{-3}$  M y 10 ml de tampón  $H_3BO_3$  1M/ $H_2BO_3Na$  0,63 M. A esta solución se agregaron 50  $\mu$ l de Ag(I)  $9,2 \times 10^{-4}$  M, 25  $\mu$ l de Au(III)  $5 \times 10^{-4}$  M y se llevó a 200 ml con agua desionizada. Posteriormente se

agregó 60 mg de SPA-DEAE Sephadex A25 y se agitó durante 20 minutos. El empaquetamiento de SPA-DEAE Sephadex A25 se realizó en celdas de cuarzo de 1 mm de paso óptico y la obtención de los espectros de absorción se realizó con su respectivo blanco de reactivos en el rango de longitud de onda de 230 a 800 nm. El blanco de reactivos fue preparado en iguales condiciones que las muestras pero con ausencia de ión metálico.

#### 2.4.9 Estudio de interferentes

##### ◆ Complejos formados con el ligante PPDOT

Para realizar el estudio de interferentes, como procedimiento general para cualquiera de las dos mezclas se utilizó 50  $\mu\text{l}$  de Cu(II)  $1,5 \times 10^{-3}$  M, Au(III)  $5 \times 10^{-4}$  M y Ag(I)  $9,2 \times 10^{-5}$  M, los cuales se agregaron en diferentes vasos de precipitado de 400 ml junto con 100 ml de agua desionizada. A esta solución se agregó un volumen definido de interferente catiónico, de tal modo de tener una relación conocida entre las concentraciones de los iones metálicos en estudio y el ión interferente. Para cada mezcla, se agregó 10 ml de tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, 2 ml de PPDOT  $6,3 \times 10^{-3}$  M y se llevó a volumen total de 200 ml con agua desionizada. Se agregó 50 mg de SP Sephadex y cada solución se agitó homogéneamente por 20 min.

Se llevó a cabo el empaquetamiento del intercambiador SP Sephadex C25 en celdas de cuarzo de 1 mm de paso óptico y se registraron los espectros de absorción leídos contra blanco de reactivos en el rango de longitud de onda de 230 a 800 nm. El

blanco de reactivos fue preparado en iguales condiciones que la muestra pero con ausencia de ión metálico. Posteriormente se evaluaron las segundas derivadas de los espectros clásicos a las longitudes de onda analíticas de 307 nm y 326 nm para cobre y oro en el par Cu(II) - Au(III), 321 nm y 427 nm para cobre y plata en el par Cu(II) - Ag(I), respectivamente. De esta manera, se evaluó el efecto generado sobre los complejos a determinar simultáneamente.

Este mismo procedimiento se realizó con interferentes aniónicos.

◆ Complejo de Cu(II) formado con el ligante SPA

El estudio de interferentes se realizó agregando un volumen definido de interferente catiónico, de tal modo de tener una relación conocida entre las concentraciones de los iones metálicos en estudio y el ión interferente. El procedimiento realizado es el descrito en la sección 2.4.8 considerando 0,1 ml de Cu(II)  $1,5 \times 10^{-3}$  M. Se llevó a cabo el empaquetamiento de SPA-DEAE Sephadex A25 en celdas cuarzo de 1 mm de paso óptico y se registraron los espectros de absorción leídos contra blanco de reactivos en el rango de longitud de onda de 230 a 800 nm. El blanco de reactivos fue preparado en iguales condiciones que la muestra pero con ausencia de ión metálico. Posteriormente, para determinar el efecto generado sobre el complejo Cu(II)-SPA-DEAE Sephadex A25 se evaluaron las primeras derivadas de los espectros clásicos a la longitud de onda analítica de 605 nm.

Este mismo procedimiento se realizó con interferentes aniónicos.

#### **2.4.10 Validación del método con muestra control High Purity QCS 19**

Los procedimientos seguidos para aplicar los métodos desarrollados con los ligantes PPDOT y SPA fueron los descritos en la sección 2.4.9. Esta muestra fue dividida en dos muestras de 25 ml [A y B]. Para aplicar el método desarrollado con el ligante SPA a la solución A se agregó NaOH 1 M hasta alcanzar pH 5, separando el precipitado inmediatamente por centrifugación. Del sobrenadante se midieron 100  $\mu$ l y posteriormente se aplicó el método. 50  $\mu$ l de la solución B se utilizaron para aplicar los métodos desarrollados con el ligante PPDOT y se adicionó 125  $\mu$ l de EDTA  $5 \times 10^{-3}$  M para eliminar las interferencias generadas por algunos iones metálicos.

#### **2.4.11 Muestras reales**

Los procedimientos seguidos para aplicar los métodos desarrollados con los ligantes PPDOT y SPA fueron los descritos en la sección 2.4.9. El tratamiento de las muestras reales para la determinación de los iones metálicos se describe a continuación:

##### **◆ Lixiviado de muestra mineral**

Se dejó en reposo por 48 horas 101,3 g de mineral en un vaso que contenía 190 ml de solución compuesta por agua desionizada, 3 ml de ácido nítrico 65% y 1 ml de ácido sulfúrico 95-97%. Posteriormente, 1 ml de esta solución se agregó a un matraz de 100 ml y se aforó con agua desionizada. Esta solución

fue dividida en dos soluciones de 50 ml [A y B]. Para aplicar el método desarrollado con el ligante SPA a la solución A se agregó NaOH 1 M hasta alcanzar pH 5, separando el precipitado inmediatamente por centrifugación. Del sobrenadante se midieron 0,2 ml y posteriormente se aplicó el método. 0,2 ml de la solución B se utilizaron para aplicar los métodos desarrollados con el ligante PPDOT y se adicionó 125  $\mu\text{l}$  de EDTA  $5 \times 10^{-3}$  M para eliminar las interferencias generadas por algunos iones metálicos.

◆ Muestra de agua

Esta muestra fue dividida en dos muestras de 50 ml [A y B]. Para aplicar el método desarrollado con el ligante SPA a la solución A se agregó NaOH 1 M hasta alcanzar pH 5, separando el precipitado inmediatamente por centrifugación. Del sobrenadante se midieron 5 ml y posteriormente se aplicó el método. 10 ml de la solución B se utilizaron para aplicar los métodos desarrollados con el ligante PPDOT y se adicionó 125  $\mu\text{l}$  de EDTA  $5 \times 10^{-3}$  M para eliminar las interferencias generadas por algunos iones metálicos.

◆ Muestra de RIL minero

Esta solución fue dividida en dos soluciones de 50 ml [A y B]. Para aplicar el método desarrollado con el ligante SPA a la solución A se agregó NaOH 1 M hasta alcanzar pH 5, separando el precipitado inmediatamente por centrifugación. Del sobrenadante se midió 150  $\mu\text{l}$  y posteriormente se aplicó el método. 150  $\mu\text{l}$  de la solución B se utilizaron para aplicar los métodos

desarrollados con el ligante PPDOT y se adicionó 125  $\mu$ l de EDTA  $5 \times 10^{-3}$  M para eliminar las interferencias generadas por algunos iones metálicos.

#### 2.4.12 Isoterma de adsorción de Cu(II) en SPA-DEAE Sephadex A25

La isoterma de adsorción fue realizada preparando soluciones con 0,04 - 0,09 - 0,14 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 y 0,6 ml de Cu  $1,5 \times 10^{-3}$  M, bajo el mismo procedimiento general planteado en la sección 2.4.8; transcurrido el tiempo de agitación, se procedió a empaquetar el Cu(II)-SPA-DEAE Sephadex A25 en las celdas de cuarzo de 1 mm y a obtener los espectros de absorción. El blanco de reactivos fue preparado bajo las mismas condiciones que la muestra en ausencia de Cu(II). La absorbancia obtenida en cada experimento fue luego interpolada en una curva de calibración realizada en fase sólida. Así, se obtuvo la concentración de Cu(II) retenida en el sólido y por diferencia la concentración de Cu(II) en solución.

Todos los espectros de absorción fueron registrados en el rango de longitud de onda de 230 a 800 nm.

### 2.4.13 Procedimiento general para el desarrollo de los métodos

Las correspondientes etapas para el desarrollo y aplicación de los métodos se muestran en la Figura 7.

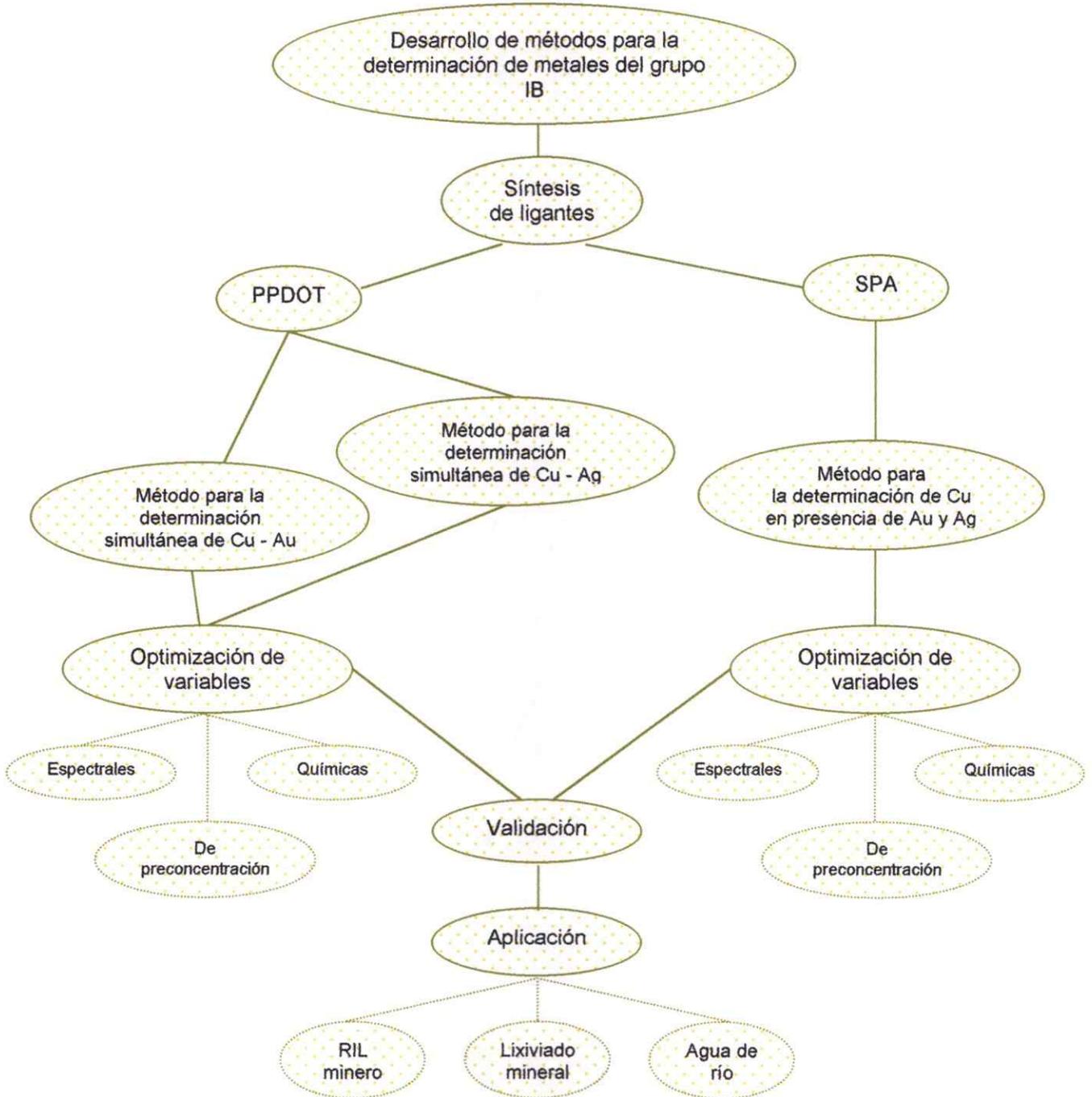


Figura 7: Diagrama de flujo para el desarrollo de los métodos analíticos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los métodos analíticos cuantitativos desarrollados por espectrofotometría derivada en fase sólida para la determinación de Au(III), Cu(II) y Ag(I) se llevaron a cabo sintetizando en primera instancia los ligantes 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina [SPA] y 1-fenil-1,2-propanodión-2-oximatiosemicarbazona, los cuales fueron posteriormente caracterizados y utilizados para lograr los objetivos propuestos.

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS LIGANTES 5-(4-SULFOFENILAZO) -8-AMINOQUINOLINA Y 1-FENIL-1,2-PROPANODIÓN-2-OXIMATIOSEMICARBAZONA

Se realizó la caracterización de 5-(4-sulfofenilazo) -8-aminoquinolina [SPA] y 1-fenil-1,2-propanodión-2-oximatiosemicarbazona [PPDOT] mediante  $^1\text{H}$  RMN, IR, análisis elemental y espectroscopia de absorción molecular, los resultados de  $^1\text{H}$  RMN, IR y análisis elemental son presentados en la Tabla 6.

Para el ligante PPDOT el porcentaje elemental teórico es 50,81% C; 23,7% N; 5,12% H y 13,56% S, el cual está en concordancia con los valores experimentales mostrados en la Tabla 6. Sin embargo, el porcentaje elemental teórico para el ligante SPA 51,40% C; 15,99% N; 3,16% H y 9,15% S no concuerda con el obtenido experimentalmente. Se estima que esta diferencia en los porcentajes es debida a la

presencia de agua en el producto de síntesis del ligante SPA, ya que la caracterización química por  $^1\text{H}$  RMN muestra la presencia de una señal intensa a 3,4 ppm.

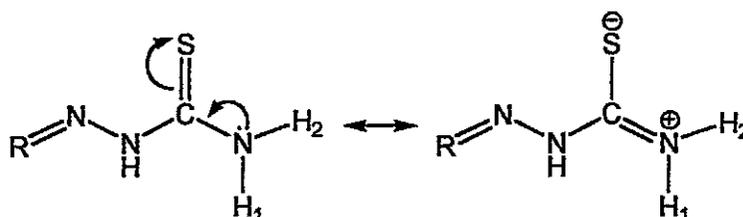
**Tabla 6:** Análisis elemental,  $^1\text{H}$  RMN e IR de ligantes PPDOT y SPA.

Ligante	Análisis elemental	$^1\text{H}$ RMN	IR
		DMSO $d_6$ (ppm)	KBr ( $\nu$ $\text{cm}^{-1}$ )
PPDOT	50,99% C; 23,86% N; 5,24% H; 13,66% S.	$-\text{CH}_3$ 2,2 (3H), Ar-H 7,2-7,5 (5H), $\text{NH}_2$ 8,1 - 8,4 (2H), NH 8,6 (1H); OH 11,7 (1H).	OH 3.428; NH sim-asim 3.359-3.261; C=N 1.624; C=S 1.125.
SPA	45,88% C; 14,34% N; 3,34% H; 8,67% S.	Ar-H 6,95 (1H), 9,25 (1H), 7,7-7,9 (4H), $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ 7,65 (1H), 8 (1H), 8,85 (1H), $\text{NH}_2$ 7,1 (2H).	OH, NH 3.500-3.000; N=N 1.385; S(=O) $_2$ 1.193; C=C 1.621, C=N 1.511.

Considerando este hecho, se supuso la presencia de agua en el peso molecular del ligante SPA, encontrándose que con dos moléculas de agua, los porcentajes elementales se acercan bastante más a los obtenidos experimentalmente con valores de 46,6% C; 14,5% N; 3,9% H y 8,3% S. El producto de síntesis del ligante SPA fue secado en vacío, por lo que la presencia de agua solamente podría ser atribuida a la existencia de moléculas de agua de cristalización en la estructura del ligante SPA por formación de puentes de hidrógeno con átomos electronegativos como oxígeno y nitrógeno, como se ha planteado en la síntesis de 4-(2-piridilazo)-resorcinol [PAR].<sup>48</sup> Esta condición es observada en el espectro IR, ya que la ancha banda entre 3.000 y 3.550  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida a grupos  $-\text{OH}$  asociados por enlaces intermoleculares de hidrógeno. Cabe señalar que el grupo  $-\text{NH}$  también presenta señal en esta región y al

igual que el grupo  $\text{-OH}$  presenta ensanchamiento de su banda ante la presencia de enlaces intermoleculares de hidrógeno.

De acuerdo al análisis de  $^1\text{H}$  RMN realizado al ligante PPDOT, existen dos señales de protones independientes para la amina de la tiosemicarbazona, a diferencia de la señal única que se podría esperar con integración para dos. Este hecho, podría ser explicado en términos de la resonancia que se genera, como muestra la Figura 8 los pares de electrones libres del nitrógeno son deslocalizados ayudando a la formación del tiolato  $[\text{-S}]$ . Esta estructura posee un doble enlace entre el nitrógeno amino y el carbono, lo que le proporciona rigidez al enlace y consecuentemente un entorno químico distinto para los hidrógenos del grupo amino, con lo que dejan de ser protones equivalentes.



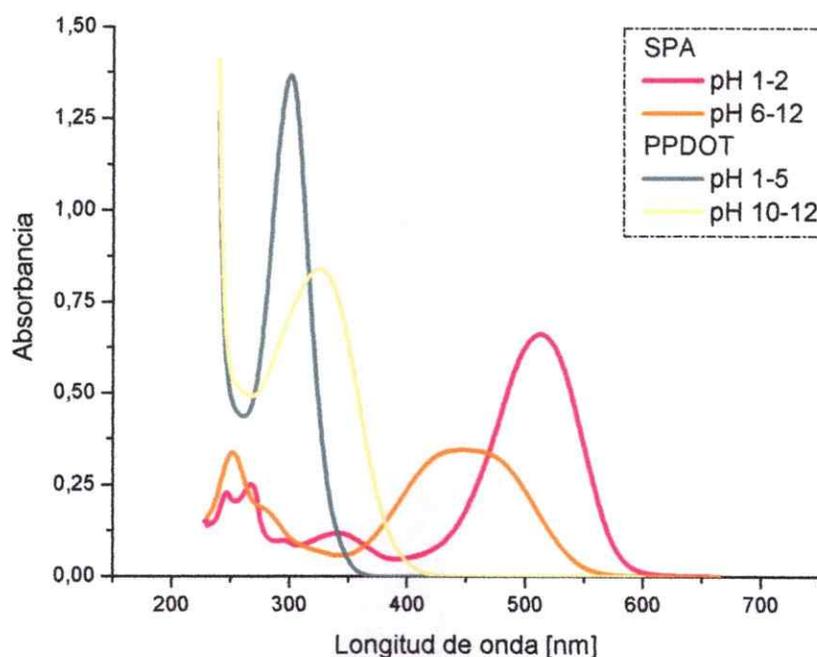
**Figura 8:** Estructuras resonantes de PPDOT que contribuyen al cambio del entorno químico de los protones  $\text{H}_1$  y  $\text{H}_2$ .

Al igual que en el análisis elemental, los datos obtenidos en la caracterización de los ligantes por  $^1\text{H}$  RMN e IR confirman las estructuras de éstos; ya que muestran claramente la presencia de los protones y grupos principales de las moléculas.<sup>49</sup>

La caracterización de los ligantes por espectroscopía de absorción molecular se llevó a cabo realizando un estudio del efecto del pH con tampón Britton Robinson 0,1 M.

El ligante PPDOT presenta un máximo de absorción a 300 nm en medio ácido, el cual es estable en el rango de pH 1 - 5 y a 325 nm en medio básico, manteniéndose por sobre pH 10 [Figura 9]. Cambios espectrales entre pH 5 y 10 son atribuidos a las distintas estructuras del ligante producto de la disociación de los grupos ácidos. Las constantes de disociación ácida para PPDOT han sido reportadas en literatura como 6,53 y 8,55,<sup>16</sup> correspondientes a  $pK_{a1}$  y  $pK_{a2}$  respectivamente, siendo el  $pK_{a1}$  atribuido a la desprotonación del nitrógeno hidrazínico en la tiosemicarbazona y el  $pK_{a2}$  a la desprotonación de la oxima, ya que estos grupos funcionales generalmente presentan valores de  $pK_a$  cercanos o mayores a 9.<sup>50,51</sup>

El ligante SPA presenta un máximo de absorción a 446 nm en medio ácido [pH 1-2] y a 513 nm por sobre pH 5 [Figura 9]. La constante de disociación ácida de este ligante no ha sido reportada por Zuotao y colaboradores,<sup>17</sup> por lo que será determinada en la sección 3.1.1.



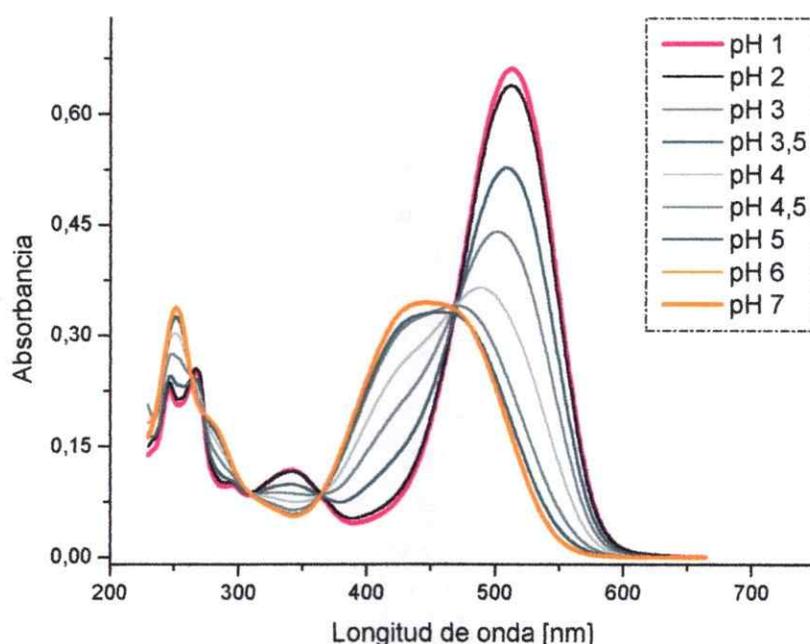
**Figura 9:** Espectros de absorción UV-Vis de 1-fenil-1,2-propanodión-2-oxima tiosemicarbazona  $5 \times 10^{-5}$  M y 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina  $2 \times 10^{-5}$  M en solución acuosa de diferente pH.

### 3.1.1 Determinación de la constante de acidez aparente de SPA

La determinación de la constante de disociación del ligante 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina [SPA] se realizó mediante un estudio de su comportamiento espectral a distintos valores de pH. La Figura 10 presenta los espectros obtenidos en un rango de pH de 1 a 7. Los espectros presentan máximos de absorción importantes en medio básico y ácido a 446 nm y 513 nm, respectivamente. A medida que aumenta la acidez del medio, se genera un desplazamiento del máximo de la banda de absorción a 446 nm hacia mayores longitudes de onda, debido a la variación que sufre

la estructura molecular de SPA. En forma inversa, se observa un efecto hipsocrómico a medida que aumenta el pH, ya que el máximo de absorción existente a 513 nm comienza a sufrir un corrimiento hacia menores longitudes de onda.

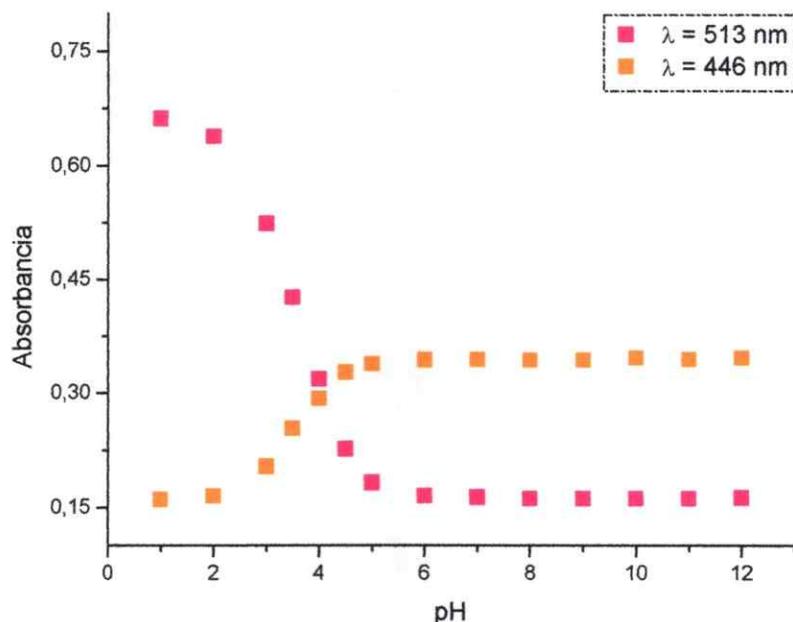
La superposición de los espectros a distintos valores de pH, permite determinar el punto isobéptico a 470 nm. En un equilibrio, este punto de entrecruzamiento de los espectros es característico de las dos especies contribuyentes.



**Figura 10:** Espectros de absorción UV-Vis de 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina  $2 \times 10^{-5}$  M en solución acuosa de diferente pH. Los espectros extremos corresponden a la forma protonada y desprotonada de SPA. Punto isobéptico a 470 nm.

Del estudio del efecto del pH de la solución sobre la absorbancia del ligante fue estudiado a las longitudes de onda de los máximos de absorción a 446 y 513 nm [Figura 11], revelando que la absorbancia es independiente cuando los valores de pH son 1 y 2 ó superiores a 5, a ambas longitudes de onda. Del comportamiento de la

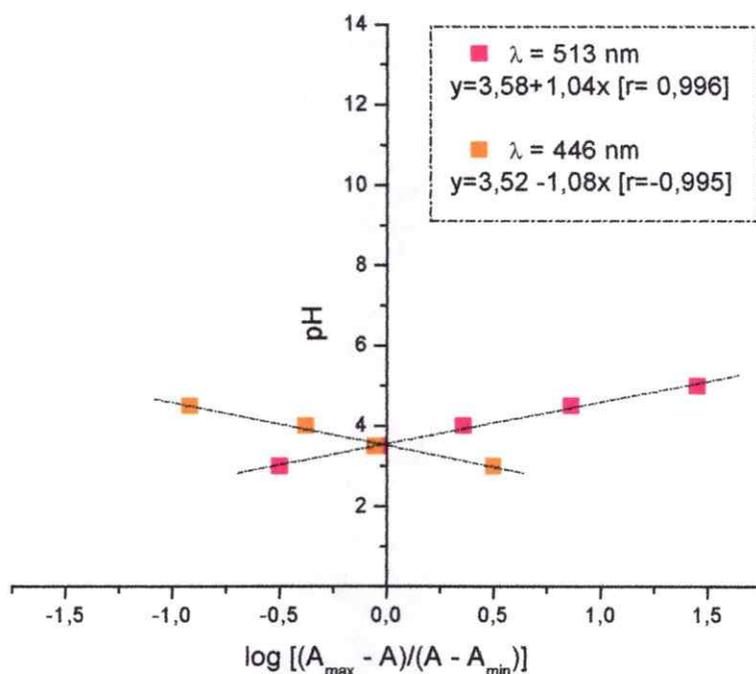
absorbancia de las señales espectrales a estas dos longitudes de onda se puede inferir que 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina presenta sólo una constante de disociación en el rango de pH estudiado.



**Figura 11:** Absorbancia en función del pH de una solución de 5-(4- sulfofenilazo)-8-aminoquinolina  $2 \times 10^{-5}$  M.

Los datos obtenidos en este estudio fueron utilizados para calcular el  $pK_a$  de 5-(4- sulfofenilazo)-8-aminoquinolina [SPA] de acuerdo a la ecuación de Henderson - Hasselbach modificada [Ecuación 3].<sup>52</sup> El valor de  $pK_a$  para SPA fue calculado por el método de regresión lineal, donde el pH fue la variable dependiente y el  $\log(A_{\max} - A)/(A - A_{\min})$  la variable independiente, como se presenta en la Figura 12. A la longitud de onda de 513 nm, el valor de  $A_{\max}$  es la absorbancia presentada a pH 2 y  $A_{\min}$  la

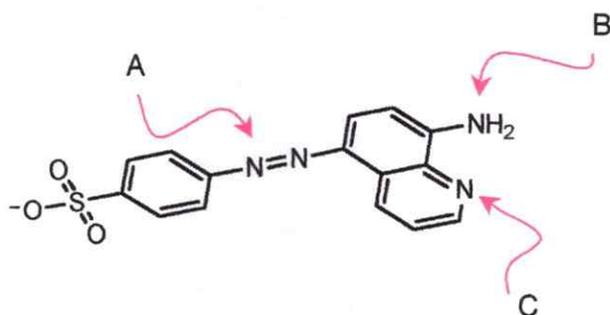
absorbancia presentada a pH 6, debido a que en estos valores extremos comienza a generarse constancia entre las absorbancias a medida que se incrementa o disminuye el pH, de acuerdo al caso correspondiente. El valor de A es la absorbancia que presenta cada espectro en el rango de pH 3 - 5 a 513 nm. Para la longitud de onda de 446 nm, el valor de  $A_{\max}$  fue obtenido a pH 2 y  $A_{\min}$  a pH 5; al igual que en el caso anterior los valores de A son determinados para el rango de pH entre  $A_{\max}$  y  $A_{\min}$ . El valor de  $pK_a$  obtenido para 5-(4- sulfofenilazo)-8-aminoquinolina fue de  $3,55 \pm 0,03$ .



**Figura 12:** pH en función de  $\log [(A_{\max} - A)/(A - A_{\min})]$  para la determinación espectrofotométrica del  $pK_a$  aparente de 5-(4-sulfofenilazo)-8- aminoquinolina por la ecuación linealizada de Henderson - Hasselbach.

La molécula 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina [SPA] presenta un color fucsia en medio ácido y un color naranja en medio básico. Los diferentes colores son originados por las distintas estructuras de la forma protonada y desprotonada de la molécula, las cuales difieren en su distribución electrónica y en la extensión de la deslocalización por resonancia.

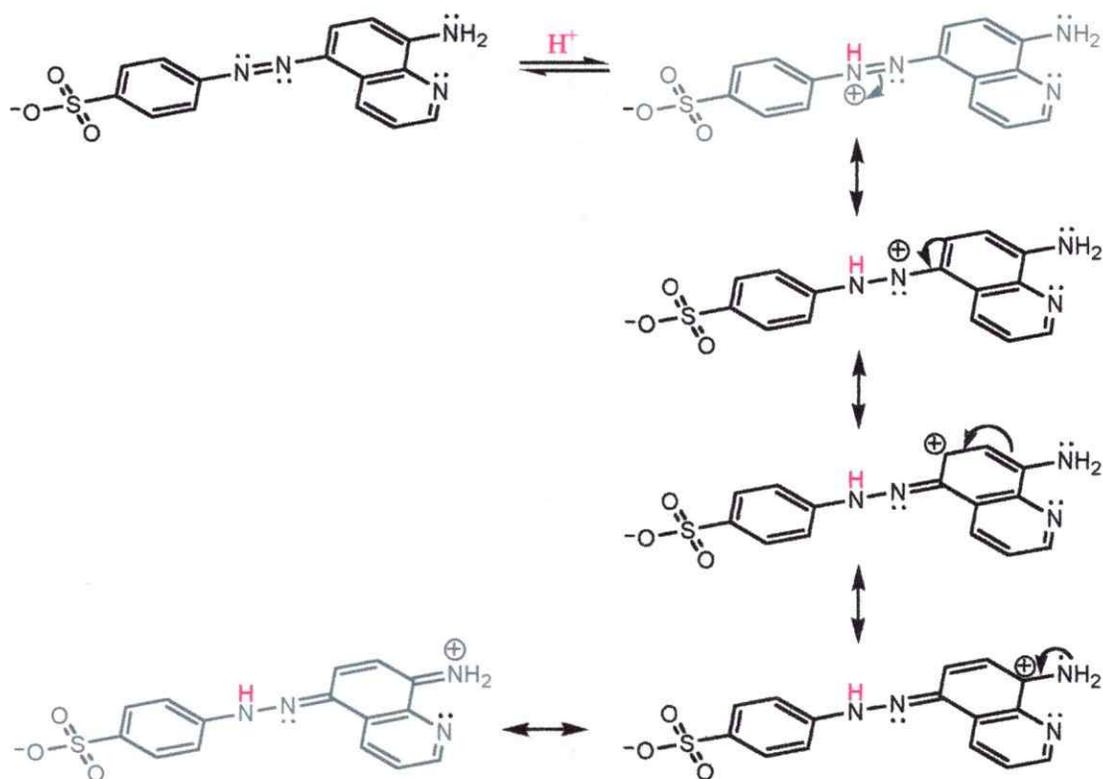
En medio ácido, los cambios generados en la estructura de la molécula son debidos a la protonación de un sitio con alta densidad electrónica. Como muestra la Figura 13, los nitrógenos del grupo azo [A], el nitrógeno de la amina primaria [B] y el nitrógeno piridínico en la quinolina [C] corresponden a los grupos potencialmente protonables, ya que el grupo sulfonato actúa como una base tan débil que imposibilita el ataque directo del protón. No obstante, si bien el nitrógeno piridínico [C] puede actuar como base débil [ $pK_a$  5,29 de la piridina<sup>53</sup>], la protonación de éste no explicaría el efecto batocrómico presentado, el cual es característico de una mayor conjugación. Cabe señalar que el par de electrones disponibles en el nitrógeno ocupa un orbital  $sp^2$  en el plano de la cadena, no un orbital  $p$  alineado con el sistema  $\pi$ , razón por la cual no existe participación en la deslocalización.<sup>54</sup>



**Figura 13:** Estructura de 5 - (4 - sulfofenilazo) - 8 - aminoquinolina en que se indican potenciales grupos de ionización.

Las características de 5-(4-sulfenilazo)-8-aminoquinolina tienen similitud con algunas presentadas por indicadores ácido-base. En este sentido, indicadores cuyas estructuras son análogas a la de SPA, por la presencia de los sitios A y B, presentan en medio ácido la protonación de un nitrógeno del grupo azo [-N=N-] con la correspondiente generación de estructuras resonantes estabilizadoras de la carga generada. Así por ejemplo, el indicador anaranjado de metilo de color rojo en medio ácido, presenta un incremento en la resonancia, ocurriendo  $10^8$  veces más rápido en la forma protonada.<sup>55</sup> También el indicador naranja I, en su conversión a su forma básica conjugada por disociación del grupo fenólico, origina una estructura deslocalizada que proporciona un color rojo, siendo en este caso la estructura quinoidal responsable de los cambios de color.<sup>52</sup>

En medio ácido, como muestra la Figura 10, 5-(4-sulfenilazo)-8-aminoquinolina presenta una intensa banda de absorción a la longitud de onda de 513 nm. De acuerdo a lo reportado en literatura, bandas de absorción entre 500 y 540 nm son atribuidas a iones azonio.<sup>55</sup> Basándose en lo anteriormente expuesto, se presenta en la Figura 14 la forma desprotonada de SPA y sus potenciales estructuras zwitteriónicas en medio ácido.



**Figura 14:** Estructura desprotonada de 5-(4-sulfofenilazo) -8-aminoquinolina [SPA] y estructuras contribuyentes de resonancia en medio ácido.

De esta manera, el incremento de resonancia en la estructura para estabilizar la carga generada pareciera ser la responsable del color y el consecuente corrimiento de la banda de absorción a mayores longitudes de onda.

### 3.2 ESTUDIO DEL EFECTO DEL pH SOBRE LA FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Au(III), Cu(II) Y Ag(I) CON LOS LIGANTES PPDOT Y SPA

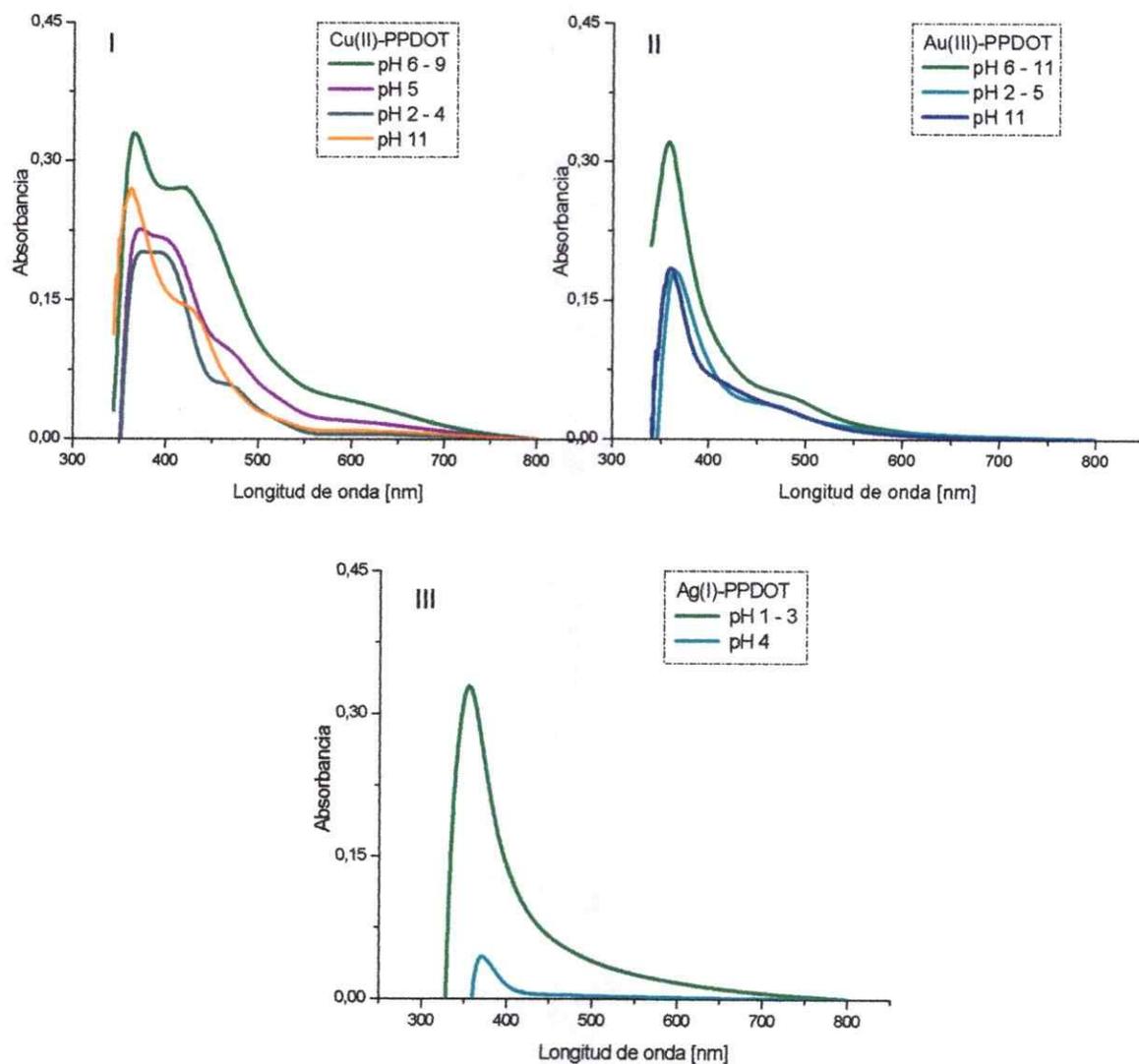
Una vez sintetizados y caracterizados los ligantes PPDOT y SPA se procedió a estudiar el efecto del pH en un rango de 1 a 11, a fin de observar en solución acuosa el comportamiento espectral de los complejos con los iones metálicos Au(III), Ag(I) y Cu(II).

#### 3.2.1 Estudio del efecto del pH en la formación de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT

En la Figura 15 se presenta el estudio del efecto del pH en la formación de los complejos con el ligante PPDOT.

Para el caso particular del ión metálico Cu(II), Figura 15.1 Es posible observar que en el rango de pH 2 - 4 existe formación de un complejo que mantiene su banda espectral. Sin embargo, a pH 5 se genera un cambio espectral del complejo. Esta dependencia del pH en la forma e intensidad de las bandas espectrales, puede ser atribuida a variaciones en la absorción del complejo propiamente tal y del ligante debido al cambio de pH generado, ya que en esta zona existen distintas especies del ligante de acuerdo a los valores de  $pK_a$  [6,5]. Sobre pH 9, comienza a disminuir la intensidad de la banda de absorción del complejo, lo que es atribuible a la formación de especies hidroxiladas de Cu(II), ya que a altos valores de pH el aporte de iones hidroxilo comienza a ser importante, lo que trae como consecuencia el aumento de  $\alpha_M$

para el equilibrio  $M + L \rightleftharpoons ML$  y la disminución de la constante condicional del complejo  $K'_f = \{[ML]^{\alpha_{ML}} / ([M]^{\alpha_M}[L]^{\alpha_L})\}$ .

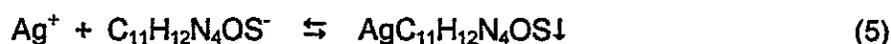
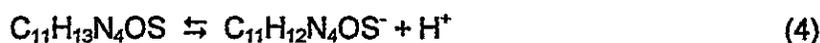


**Figura 15:** Absorbancia de los complejos M-PPDOT en función del pH. I.- Cu(II)-PPDOT; II.- Au(III)-PPDOT; III.- Ag(I)-PPDOT. Solución tamponada con  $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_3\text{BO}_3$  0,1 M. Formación de complejos con PPDOT e ión metálico en concentración  $4 \times 10^{-4}$  M y  $4 \times 10^{-5}$  M, respectivamente.

La Figura 15. II presenta los espectros obtenidos para el complejo formado por Au(III) con el ligante PPDOT. El ión metálico Au(III) forma complejo con el ligante PPDOT en un amplio rango de pH, no obstante, a partir de pH 6 si bien la forma de la banda espectral es la misma, presenta un pequeño corrimiento del máximo de absorción de 360 nm a 354 nm, el cual puede ser atribuido a las variaciones en la absorción del ligante como se mencionó con anterioridad, ya que el corrimiento del máximo también se lleva a cabo a pH 6. Al igual que el complejo formado por Cu(II) con el ligante PPDOT, el complejo formado por Au(III) con este ligante comienza a disminuir la absorbancia a valores de pH superiores a 8. El ión Au(III) por ser un catión muy ácido requiere formar complejos que presenten una alta constante de estabilidad, de modo que las constantes condicionales sean lo suficientemente altas como para favorecer la formación del complejo, evitando la formación de especies hidroxiladas. En medio básico, la formación de estas últimas provocan una disminución de la constante condicional por aumento de  $\alpha_M$ , lo que trae como consecuencia que la señal decaiga debido a que la formación del complejo principal está desfavorecida.

El estudio del efecto del pH en la formación del complejo de Ag(I) con el ligante PPDOT puede ser observado en la Figura 15.III. El ión metálico Ag(I) forma complejo con el ligante PPDOT y a partir de valores de pH superiores a 4 comienza a generarse precipitación de éste en la solución. Tomando en consideración la estructura del ligante PPDOT, los grupos que pueden ionizarse son la oxima [-OH] y la tiosemicarbazona [-NH], sin embargo, como se señaló en la sección 3.1, las oximas poseen valores de  $pK_a$  cercanos a 9, lo que indica que la precipitación del complejo está relacionada con la desprotonación del nitrógeno hidrazínico en la tiosemicarbazona. Por otra parte, de acuerdo al criterio de Pearson Ag(I) es un ión metálico blando cuya afinidad se incrementará con el carácter blando global de los

átomos donantes. De esta manera, se postula que la formación del complejo Ag(I)-PPDOT se lleva a cabo a través del azufre tiocarbonilo y el nitrógeno imino perteneciente a la tiosemicarbazona, generándose precipitación de éste cuando se incrementa el pH por causa de la desprotonación del nitrógeno hidrazínico del ligante PPDOT, lo cual genera formación del tiolato que neutraliza la carga de Ag(I) como muestran las Ecuaciones 4 y 5:



La disminución de la solubilidad de  $AgC_{11}H_{12}N_4OS$  puede ser entendida en términos del producto de solubilidad [Ec. 6] del complejo formado con el ligante  $C_{11}H_{12}N_4OS^-$  [HL]. A medida que incrementa el pH el complejo es más insoluble como se puede deducir de la Ecuación 7.

$$K_{s0} = [Ag^+][HL] \quad (6)$$

$$s = [Ag^+]$$

$$s = [H_2L] + [HL] + [L^-]$$

$$s = [HL][H^+]/K_{a1} + [HL]$$

$$s = [HL]([H^+]/K_{a1} + 1) \Rightarrow [HL] = s/([H^+]/K_{a1} + 1)$$

$$K_{s0} = s^2/([H^+]/K_{a1} + 1) \Rightarrow K_{s0} ([H^+]/K_{a1} + 1) = s^2 \Rightarrow \sqrt{K'_{s0}} = s \quad (7)$$

Debido a las características presentadas por los complejos de Cu(II), Ag(I) y Au(III) con el ligante PPDOT en el rango de pH estudiado, se seleccionó pH 3 como

óptimo para poder llevar a cabo el trabajo de investigación propuesto con los tres iones metálicos. La precipitación del complejo formado por el ligante PPDOT con Ag(I) no permitió trabajar a valores de pH mayores en que se presentaba una mejor sensibilidad, no obstante, esta pérdida en sensibilidad queda compensada por la incorporación de preconcentración en el procedimiento experimental.

El pH 3 de la solución fue proporcionado por el tampón ClCH<sub>2</sub>COOH 0,1 M/ClCH<sub>2</sub>COONa 0,12 M, el cual además de asegurar una capacidad tampónica adecuada por poseer pK<sub>a</sub> 2,9 proporciona una fuerza iónica constante al medio.

### **3.2.2 Estudio del efecto del pH en la formación de los complejos Au(III)-SPA, Cu(II)-SPA y Ag(I)-SPA**

En la Figura 16 se presenta el estudio del efecto del pH sobre la formación de los complejos de Au(III), Cu(II) y Ag(I) con el ligante SPA.

El ión metálico Au(III) forma complejo con el ligante SPA en el rango de pH 4 – 11. Como se observa en la Figura 16.I, la formación del complejo Au(III)-SPA comienza a pH 4 y presenta su máxima intensidad a pH 8, ya que a valores de pH mayores comienza a disminuir la intensidad de la señal debido a la formación de especies hidroxiladas como se expuso en la sección 3.2.1. El complejo de Au(III)-SPA presenta una baja sensibilidad en comparación al complejo de Cu(II)-SPA [Figura 16.III].

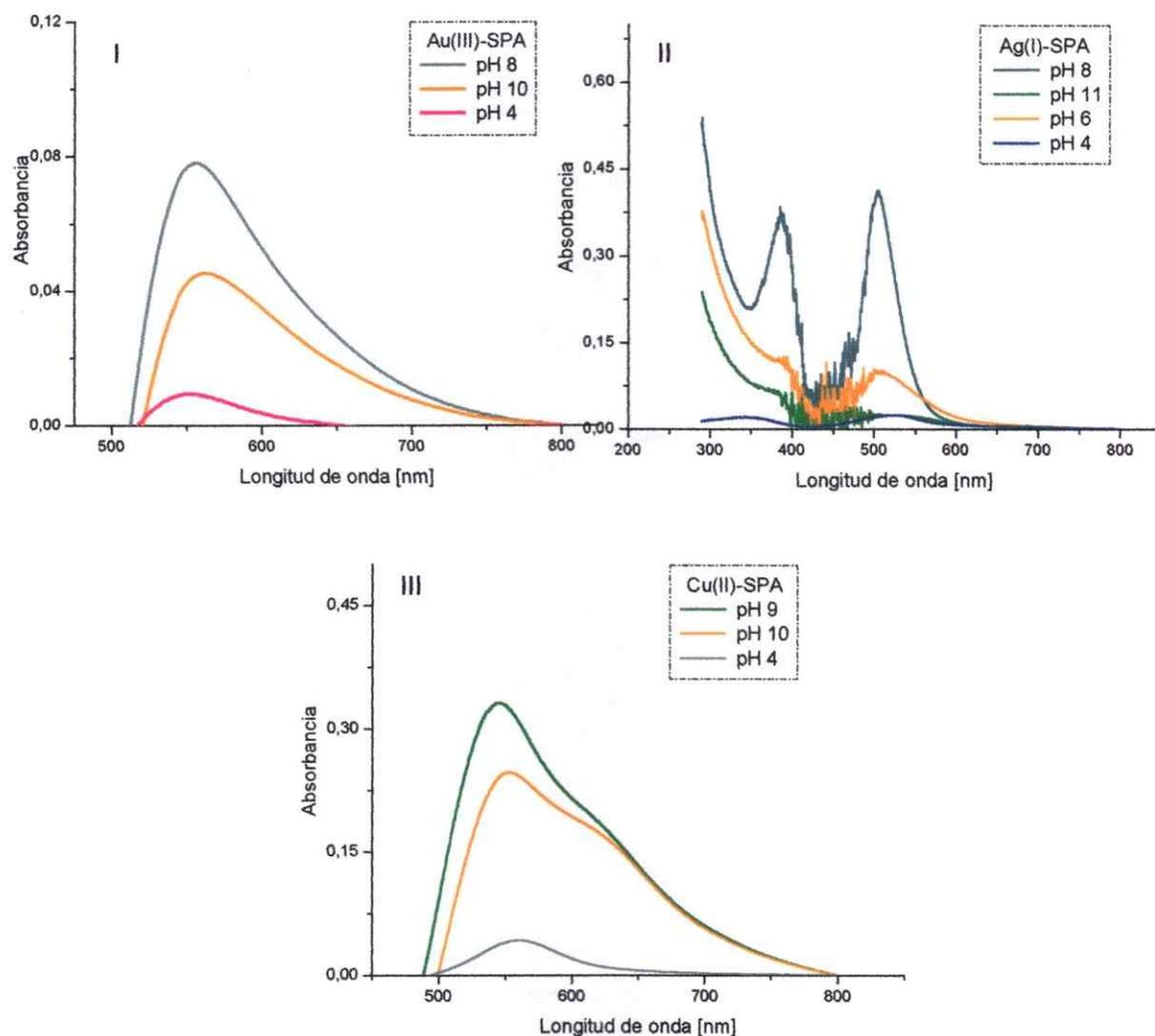
Los resultados del estudio de pH para el complejo formado por Ag(I) con el ligante SPA mostraron que al igual que el complejo de Au(III)-SPA solo existe

formación del complejo en el rango de pH 4 – 11. En la Figura 16.II, se muestran algunos de los espectros obtenidos para el complejo Ag(I)-SPA a distintos valores de pH, como es posible observar el complejo no presenta bandas de absorción bien definidas, ya que éstas se encuentran en la misma zona de absorción del ligante SPA y al ser tan intensa la señal de este último por estar en altas concentraciones no permite una correcta lectura. Estas condiciones no son adecuadas para el desarrollo de métodos analíticos, ya que en general se busca una zona libre espectralmente de interferencias del ligante utilizado.

Para el ión metálico Cu(II), Figura 16.III, es posible observar que a partir de pH 4 comienza a generarse la formación de un complejo que mantiene su banda espectral. En el rango de pH 4 - 11 el complejo presenta su máximo de absorción a pH 8,5 - 9; sin embargo, a mayores valores de pH comienza a disminuir su intensidad, lo cual puede ser atribuido como se mencionó anteriormente a la formación de especies hidroxiladas.

Entre pH 8,5 y 9 la absorbancia es máxima y constante, es decir la formación del complejo es cuantitativa, sin embargo, trabajar experimentalmente en este rango de pH requiere la presencia de un medio fuertemente tamponado para asegurar tener resultados exactos y favorecer la robustez del método. Considerando que los complejos de Au(III) y Ag(I) con el ligante SPA son de baja sensibilidad, se orientó el estudio para la determinación de Cu(II) a pH 9.

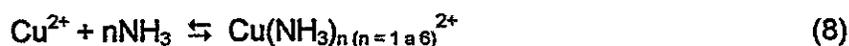
Para tal efecto existía la posibilidad de utilizar tampón  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  y  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$ , ya que los ácidos de estos tampones tienen un valor de  $\text{pK}_a$  muy cercano al valor requerido, proporcionando una alta capacidad tampónica al medio.



**Figura 16:** Absorbancia de los complejos M-SPA en función del pH. I.- Au(III)-SPA; II.- Ag(I)-SPA; III.-Cu(II)-SPA. Solución tamponada con  $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_3\text{BO}_3$  0,1 M. Au(III)  $3,5 \times 10^{-5}$  M, Ag(I)  $7 \times 10^{-5}$  M, Cu(II)  $1 \times 10^{-5}$  M. Concentración SPA 10 veces mayor a la de cada ión metálico.

Tomando en consideración que el amoníaco forma complejos con Cu(II), se estimó necesario determinar su efecto en conjunto con las especies hidroxiladas sobre la constante de formación condicional  $K'$  del complejo. Para el caso del tampón  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$ , se determinó sólo la contribución de las especies hidroxiladas que

afectarían a la constante de formación, ya que Cu(II) no forma complejos con el tampón. Para tal efecto, se utilizaron los balances de masas y equilibrios involucrados, comenzando por el de Cu(II) con NH<sub>3</sub>, descrito por la Ecuación 8:



El ión metálico Cu(II) forma 6 complejos con NH<sub>3</sub>, cuyas constantes totales se informan a continuación:<sup>56</sup>

$$\log K_1 = 4,15 \quad K_1 = 1,4 \times 10^4 \quad \Rightarrow \beta_1 = K_1 = 1,4 \times 10^4 \quad (9)$$

$$\log K_2 = 3,5 \quad K_2 = 3,2 \times 10^3 \quad \Rightarrow \beta_2 = K_1 K_2 = 4,5 \times 10^7 \quad (10)$$

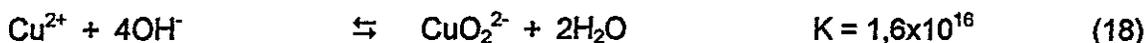
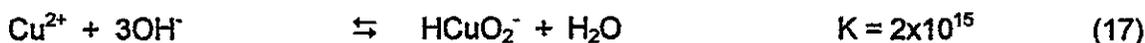
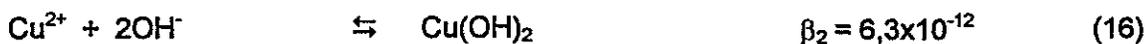
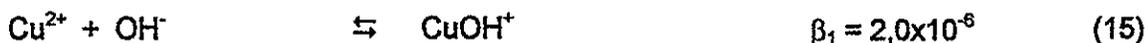
$$\log K_3 = 2,89 \quad K_3 = 7,8 \times 10^2 \quad \Rightarrow \beta_3 = K_1 K_2 K_3 = 3,4 \times 10^{10} \quad (11)$$

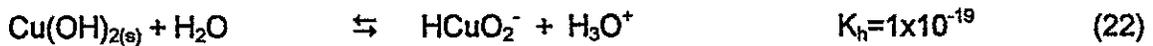
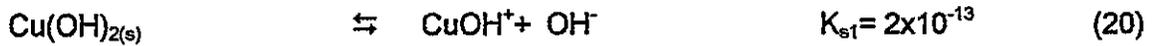
$$\log K_4 = 2,13 \quad K_4 = 1,4 \times 10^2 \quad \Rightarrow \beta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4 = 4,7 \times 10^{12} \quad (12)$$

$$\log K_5 = -0,5 \quad K_5 = 0,32 \quad \Rightarrow \beta_5 = K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 = 1,5 \times 10^{11} \quad (13)$$

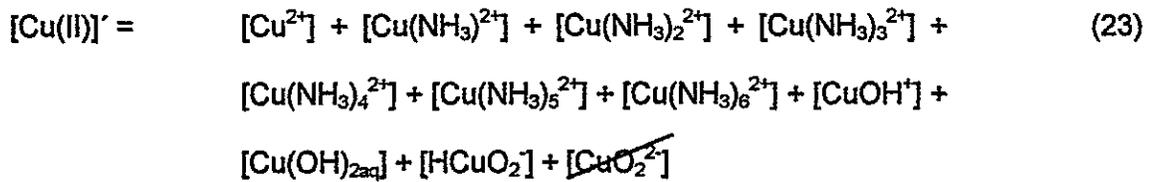
$$\log K_6 = -2,5 \quad K_6 = 3,2 \times 10^{-3} \quad \Rightarrow \beta_6 = K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 = 4,7 \times 10^9 \quad (14)$$

en conjunto con los equilibrios para las especies hidroxiladas [Ec 15 - 22].<sup>57,58</sup>



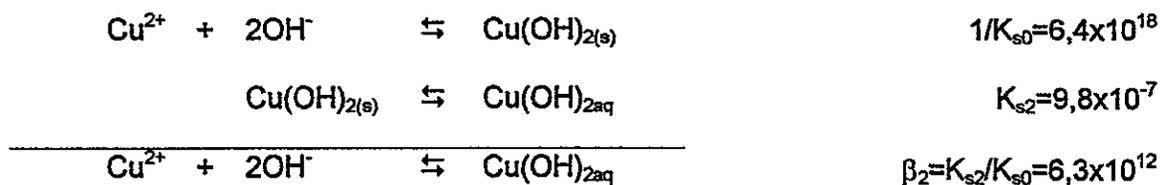
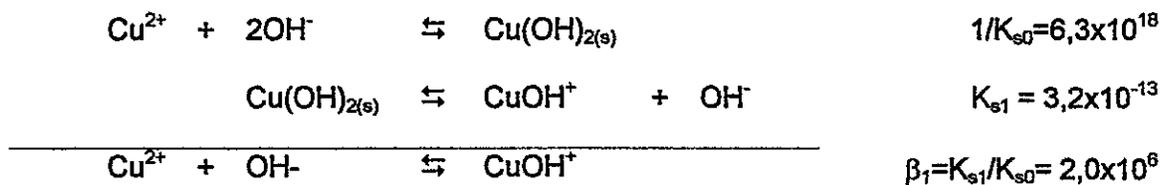


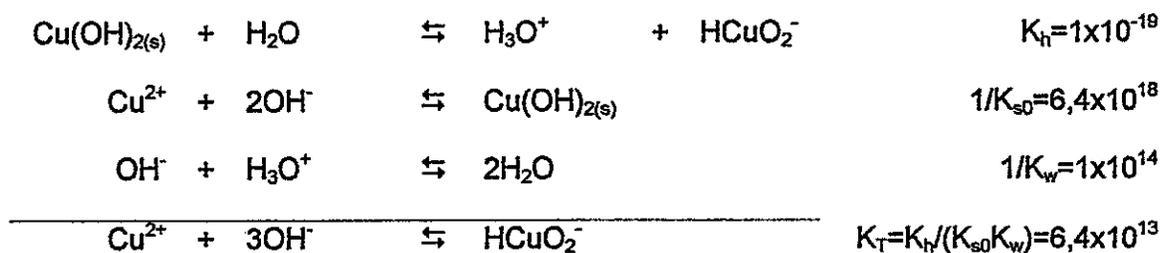
es posible escribir para el ión Cu(II) en solución acuosa tamponada con  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ :



donde la especie  $[\text{CuO}_2^{2-}]$  es despreciable de acuerdo al diagrama  $\log C - \text{pH}$  para Cu(II).<sup>59</sup>

Con el objeto de obtener  $\alpha_{\text{Cu}}$  se consideró la combinación de los diferentes equilibrios involucrados en la formación de especies hidroxiladas, incluyendo las interacciones con la especie  $\text{Cu(OH)}_{2(s)}$ .





De esta manera, reemplazando las especies

$$\begin{aligned}
 [\text{Cu(II)}]' = & [\text{Cu}^{2+}] + \beta_1[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3] + \beta_2[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^3 + \\
 & \beta_4[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4 + \beta_5[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^5 + \beta_6[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^6 + K_{s1}/K_{s0}[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}] \\
 & + K_{s2}/K_{s0}[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}]^2 + K_T[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}]^3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{Cu(II)}]' = & [\text{Cu}^{2+}] \{ 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 + \beta_5[\text{NH}_3]^5 + \\
 & \beta_6[\text{NH}_3]^6 + K_{s1}/K_{s0}[\text{OH}] + K_{s2}/K_{s0}[\text{OH}]^2 + K_T[\text{OH}]^3 \}
 \end{aligned}$$

Entonces, a pH 9 y en tampón  $\text{NH}_3$  0,063 M/ $\text{NH}_4^+$  0,1 M se tiene:



$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 0,163 \quad \Rightarrow \quad [\text{NH}_3] + [\text{NH}_3][\text{H}^+]/K_a = 0,163$$

$$[\text{NH}_3] \{ 1 + [\text{H}^+]/K_a \} = 0,163$$

$$[\text{NH}_3] = 0,063 \text{ mol/l}$$

Por lo tanto:

$$[\text{Cu(II)}]' = [\text{Cu}^{2+}]\{82,3 \times 10^6\} \Rightarrow \alpha_{\text{Cu}} = 82,3 \times 10^6$$

Para el ligante SPA:



$$[\text{SPA}]' = [\text{SPA}] + [\text{SPA} \text{H}^+]$$

$$[\text{SPA}]' = [\text{SPA}] + [\text{SPA}][\text{H}^+]/K_a \Rightarrow [\text{SPA}]' = [\text{SPA}]\{1 + [\text{H}^+]/K_a\}$$

De acuerdo a los valores obtenidos en la sección 3.1.1, se puede considerar que el término  $[\text{H}^+]/K_a$  es despreciable frente a 1.

$$[\text{SPA}]' = [\text{SPA}]\{1\} \Rightarrow \alpha_{\text{SPA}} = 1$$

Para el complejo:

$$[\text{Cu(II)-SPA}]' = [\text{Cu(II)-SPA}] \quad \therefore \Rightarrow \alpha_{\text{Cu(II)-SPA}} = 1$$

Por consiguiente, para la expresión de la constante condicional  $K'$  del complejo Cu(II)-SPA:

$$K' = \frac{[\text{Cu(II)-SPA}]\alpha_{\text{Cu(II)-SPA}}}{[\text{SPA}]\alpha_{\text{SPA}}[\text{Cu}^{2+}]\alpha_{\text{Cu}}} \quad (26)$$

se tiene

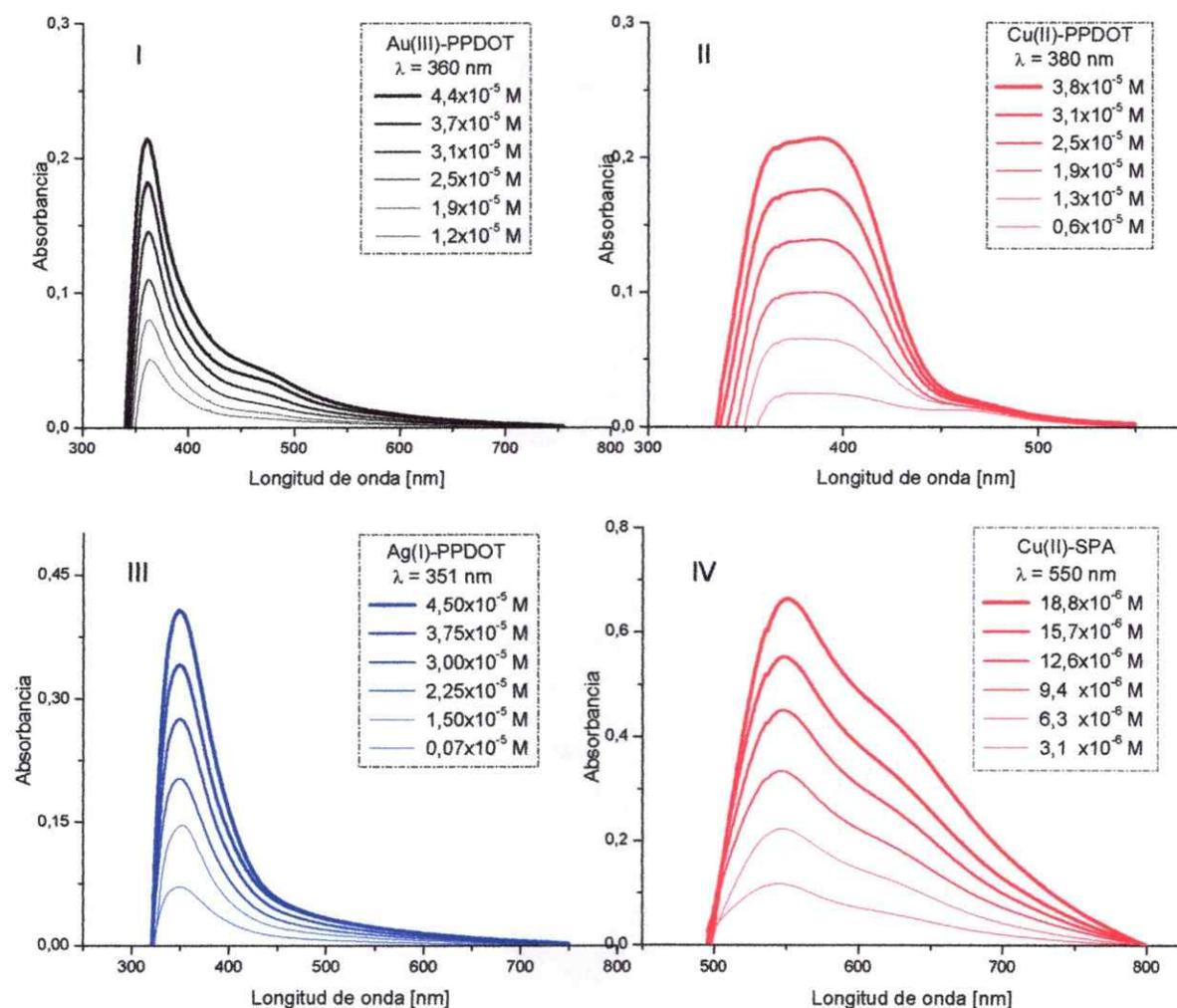
$$K' = \frac{[\text{ML}]}{[\text{L}][\text{M}]} 82,3 \times 10^6 \quad (27)$$

lo que muestra una disminución de la constante condicional del complejo en  $82,3 \times 10^6$  veces solo por emplear tampón  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , ya que la contribución de las especies hidroxiladas frente a éste fue despreciable. Con la finalidad de no afectar el equilibrio entre  $\text{Cu(II)}$  y el ligante SPA se seleccionó el tampón  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$  pH 9 para posteriores estudios. En este último caso la contribución de  $\alpha_{\text{Cu}}$  solamente es debida a la formación de especies hidroxiladas en el medio, las cuales afectan a la constante de formación condicional por disminución en 653 veces.

### **3.3 PARÁMETROS ANALÍTICOS DE LOS COMPLEJOS Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT Y Cu(II)-SPA EN SOLUCIÓN ACUOSA**

Los espectros utilizados para construir las curvas de calibración para los complejos de Au(III)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Cu(II)-SPA en solución acuosa se presentan en la Figura 17.

Como es posible observar, existe correlación entre la absorbancia y la concentración de todos los complejos estudiados.



**Figura 17:** Espectros de absorción de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA utilizados para construir las curvas de calibración en solución acuosa, leídos contra blanco de reactivos. I.-Au(III)-PPDOT, II.-Cu(II)-PPDOT, III.-Ag(I)-PPDOT, IV.-Cu(II)-SPA.

El límite de detección [LD] de cualquier método analítico está determinado por la concentración mínima de analito que puede ser detectada con un razonable grado de certeza. Por otra parte, la sensibilidad de un método analítico se define como la

razón entre la variación en la respuesta instrumental y la concentración de analito, lo cual corresponde a la pendiente de la curva de calibración [S]. De acuerdo a la IUPAC<sup>60</sup>, cuando se realizan mediciones contra blanco de reactivos estos dos parámetros analíticos están relacionados mediante la Ecuación 28:

$$LD = k S_b/S \quad (28)$$

donde  $k$  es una constante numérica,  $S_b$  es la desviación estándar del blanco de reactivos y  $S$  es la sensibilidad del método. Mientras la IUPAC recomienda un valor de  $k$  igual a 3, el cual implica un riesgo del 7% para tomar decisiones falsas positivas [concluir que el analito está presente cuando está ausente] o decisiones falsas negativas, en el caso contrario.

En las mismas condiciones de  $S_b$  y  $S$ , el límite de cuantificación [LC] queda determinado mediante la utilización de la Ecuación 28 cuando  $k$  adquiere el valor de 10.

La desviación estándar del blanco de reactivos, producto de 11 medidas independientes, debe ser determinada a la longitud de onda analítica de cada complejo.

En la Tabla 7, se presentan los parámetros para los complejos Au(III)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Cu(II)-SPA en solución acuosa. Como es posible observar, la mayor sensibilidad la presenta el complejo de Cu(II)-SPA, lo que permite determinar concentraciones menores de cobre en comparación a la que se determinaría con el ligante PPDOT para el mismo ión metálico.

**Tabla 7:** Parámetros analíticos para los complejos Au(III)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Cu(II)-SPA en solución acuosa.

Complejo	Ecuación de la recta	r	LD $\times 10^{-7}$ M	LC $10^{-7}$ M
Au(III)-PPDOT $\lambda = 360$ nm	$A = [44 \pm 1] \times 10^2 C(M) + [-7 \pm 20] \times 10^{-4}$	0,999	$33 \pm 1$	$109 \pm 2$
Ag(I)-PPDOT $\lambda = 351$ nm	$A = [88 \pm 3] \times 10^2 C(M) + [9 \pm 60] \times 10^{-4}$	0,999	$15 \pm 1$	$49 \pm 2$
Cu(II)-PPDOT $\lambda = 380$ nm	$A = [58 \pm 1] \times 10^2 C(M) + [3 \pm 3] \times 10^{-3}$	0,999	$16 \pm 1$	$52 \pm 1$
Cu(II)-SPA $\lambda = 550$ nm	$A = [340 \pm 5] \times 10^2 C(M) + [13 \pm 5] \times 10^{-3}$	0,999	$1,23 \pm 0,02$	$4,1 \pm 0,1$

$$\sigma_{\text{Au(III)-PPDOT}} = 4,8 \times 10^{-3}, \sigma_{\text{Ag(I)-PPDOT}} = 4,3 \times 10^{-3}, \sigma_{\text{Cu(II)-PPDOT}} = 3,0 \times 10^{-3}, \sigma_{\text{Cu(II)-SPA}} = 1,4 \times 10^{-3}.$$

Los límites de detección presentados en la Tabla 7 para la determinación de Cu(II) son similares a los encontrados en literatura sin realizar preconcentración. Por ejemplo, otros derivados de 8-aminoquinolina tales como 5-(3-fluo-4-clorofenilazo)-8-aminoquinolina, 5-(3-fluo-4-clorofenilazo)-8-bencenosulfonamidoquinolina y 4,4'-bis(8-aminoquinolina-5-azo)-bifenil han sido utilizados para la determinación de trazas de Cu(II) mediante la formación de complejos que exhiben una intensa fluorescencia. Los límites de detección obtenidos con estos ligantes se encontraron entre 0,2 y 0,8  $\mu\text{g/l}$ . Estos métodos tuvieron aplicación en muestras de minerales, agua y pelo.<sup>7</sup> También se han encontrado métodos desarrollados con las técnicas de espectroscopía de absorción atómica y espectroscopía de absorción molecular. Con esta última técnica se han desarrollado metodologías que contemplan el análisis por inyección en flujo

(FIA), como es el trabajo expuesto por Haj-Hussein A. (1996),<sup>61</sup> donde la determinación de Cu(II) se basa en la señal generada a 240 nm producto de su complejación con pirofosfato. Con esta metodología el límite de detección fue 300 µg/l.

Los límites de detección presentados en la Tabla 6 son altos si se considera que en general estos iones se encuentran en bajas concentraciones, especialmente Au(III) y Ag(I). Debido a ello, en literatura se han encontrado investigaciones sobre determinación de Cu(II), Au(III) y Ag(I) que han considerado la utilización de preconcentración mediante extracción en líquido o en sólido en conjunto con la técnica a emplear. Con la técnica de espectrofotometría generalmente se encuentran distintos tipos de metodologías, las que incorporan extracción en fase líquida y aquellas que incorporan extracción en fase sólida. En esta última modalidad, es posible encontrar el método desarrollado por Yamini Y. y colaboradores (1999),<sup>35</sup> en el cual se realiza la preconcentración del complejo Cu(II)-Neocuproína en discos de membrana de octadecilsilica, donde la posterior elución con solvente permite su recuperación y determinación. El límite de detección alcanzado por esta metodología fue de 0,12 µg/l permitiendo su aplicación para la determinación de cobre en muestras de agua.

La extracción y preconcentración de cobre al estado de Cu(I) sin elución ha sido utilizada por Toral M.I. y colaboradores (2002)<sup>62</sup> para la determinación de este ión por espectrofotometría en modalidad derivada. Esta metodología contempló la retención de cobre al estado de complejo con el ligante Neocuproína en un intercambiador catiónico SP Sephadex C25 a pH 5 y su cuantificación directamente en la fase sólida por tercera derivada a 477 nm. El límite de detección fue 0,14 µg/l y la desviación estándar relativa 1,8%.

La espectroscopía de absorción atómica, también se ha empleado para el desarrollo de metodologías con extracción en fase sólida. Esta técnica ha sido utilizada por Soyak M. y colaboradores (2006)<sup>63</sup> en la extracción y preconcentración de Cu(II) desde aguas naturales, basándose en la biosorción sobre *Aspergillus fumigatus* inmovilizada en resina Diaion HP-2MG. El límite de detección de este método es 0,3 µg/l con una desviación estándar relativa menor al 7%.

En cuanto a metodologías para la determinación de Au(III) y Ag(I), la revisión bibliográfica ha mostrado que existen diversos trabajos basados en las técnicas anteriormente descritas. Así por ejemplo, la determinación de Ag(I) en solución acuosa por espectroscopía de absorción atómica [llama], se ha llevado a cabo mediante la extracción y preconcentración del complejo formado con ditizona en presencia del surfactante Triton X-114 mediante "cloud point extraction" [CPE], una técnica que permite reducir el costo, el consumo y la exposición a solventes. El límite de detección fue de 0,56 µg/l.<sup>64</sup> Otra metodología para la determinación de este ión metálico ha sido desarrollada por Mondal B. y colaboradores (2001)<sup>4</sup>, donde se ha realizado la extracción y preconcentración de Ag(I) en una resina funcionalizada con 6-mercaptopurina por complejación. La desorción de Ag(I) se realiza con una solución de ácido perclórico y tiourea. El límite de detección alcanzado fue 26 µg/l.

También se ha reportado la metodología para la determinación simultánea de Ag(I) y Au(III). El estudio realizado por Zhang S. y colaboradores (2002)<sup>22</sup> ha mostrado que es posible la extracción y preconcentración de estos iones por inyección en flujo, utilizando en columna sílica gel modificada con el compuesto amidinotioureico. La posterior elución de los analitos con tiourea permite su determinación por espectroscopía de absorción atómica [llama]. Los límites de

detección fueron 1,1  $\mu\text{g/l}$  y 13  $\mu\text{g/l}$  para Ag(I) y Au(III), respectivamente. La desviación estándar relativa fue 1,2% en ambos casos. Una metodología más sensible para la determinación de Au(III) en aguas naturales ha sido propuesta por Yu M. y colaboradores (2003).<sup>65</sup> La determinación de Au(III) se llevó a cabo por espectroscopía de absorción atómica [horno grafito] previa preconcentración en fibras de algodón [tiol] y extracción con metil isobutilcetona. El límite de detección fue 0,02 ng/l y la desviación estándar relativa 9,4%.

Estos resultados muestran el grado de sensibilidad que es posible alcanzar utilizando preconcentración previamente a la medición instrumental, lo que además permite disminuir los límites de detección y de cuantificación. En este aspecto, el objetivo principal de este estudio es poder determinar estos iones metálicos a nivel de traza, disminuyendo los límites de detección y cuantificación obtenidos en solución acuosa por incorporación de preconcentración en fase sólida.

### **3.4 ESTEQUIOMETRÍA DE LOS COMPLEJOS Au(III)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT Y Cu(II)-SPA**

Las relaciones estequiométricas de los complejos fueron determinadas mediante el método de Job,<sup>68,67</sup> el cual permite determinar el número de ligantes [b] que participan en el equilibrio:



Para ello, se midieron experimentalmente las absorbancias de las disoluciones preparadas de acuerdo a lo planteado en la sección 2.4.5, a la longitud de onda de máxima absorción del complejo en estudio. La concentración del producto  $A_aB_b$  tiene un máximo para una relación molar  $A/B$  igual a  $a/b$ , por lo que una gráfica de las absorbancias frente a la fracción molar  $[\chi]$  del ligante B da una curva que tiene un máximo a  $\chi = b/(a + b)$ .

De esta forma, la fracción molar  $[\chi]$  del ligante en la cual se produce el máximo de absorción del complejo permite determinar  $b$  en  $A_aB_b$  como muestra la Ecuación 30:

$$b = \chi / (1 - \chi)^{a-1} \quad (30)$$

El método de las variaciones continuas [Job] ha sido comúnmente usado para el estudio de estequiometría de reacciones y constantes de formación de complejos.<sup>68</sup>

Sin embargo, presenta algunas limitaciones:

- ◆ El método no es aplicable cuando existen equilibrios adicionales a  $aA + bB \rightleftharpoons A_aB_b$  y se forman otros compuestos, ya que afecta la determinación de la relación  $a/b$  y con ello la constante de formación.
- ◆ Si la reacción procede con la formación de un número arbitrario de otras especies  $aA + bB \rightleftharpoons A'_aB'_b + dD + eE + \dots$  [con  $A'$  y  $B'$  fracción de A y B en el complejo] la concentración máxima de  $A'_aB'_b$  aún ocurre a la relación molar  $a/b$ .
- ◆ El hecho que solo sea conocida la relación  $a/b$  pero no sus valores individuales.

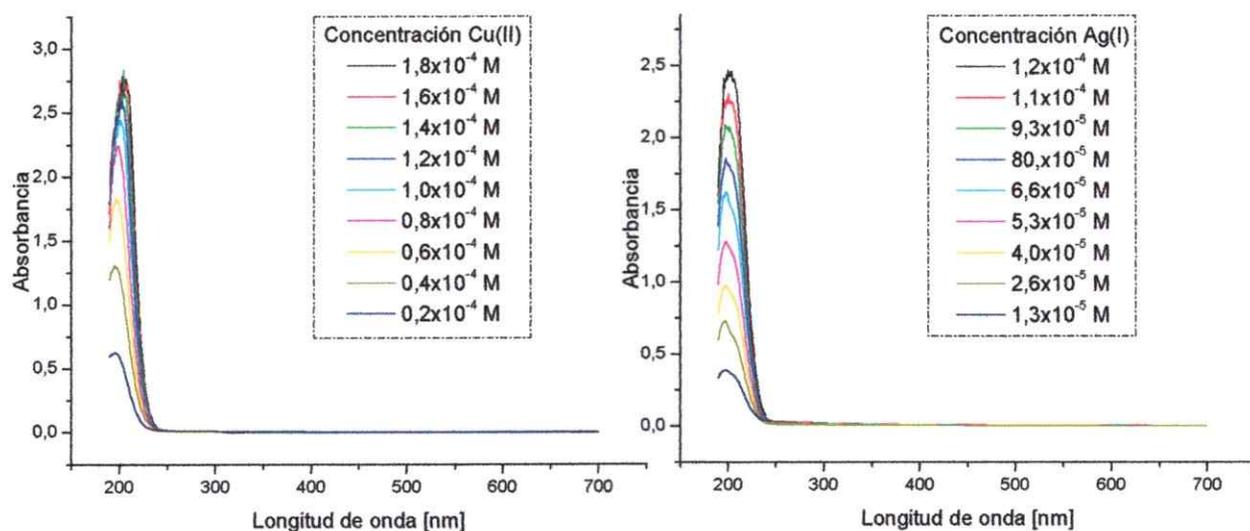
- ◆ La mala definición del máximo en la gráfica de Job cuando el complejo es de moderada a baja estabilidad genera que la curva experimental quede totalmente plana en la vecindad del máximo.
- ◆ Variaciones en la fuerza iónica influyen en la determinación de  $a/b$  y la constante de formación del complejo.

Con el fin de corroborar la estequiometría de los complejos también se utilizó el método de relaciones molares de acuerdo a la metodología planteada en la sección 2.4.5.

### 3.4.1 Estequiometría de los complejos de Au(III), Cu(II) y Ag(I) con PPDOT

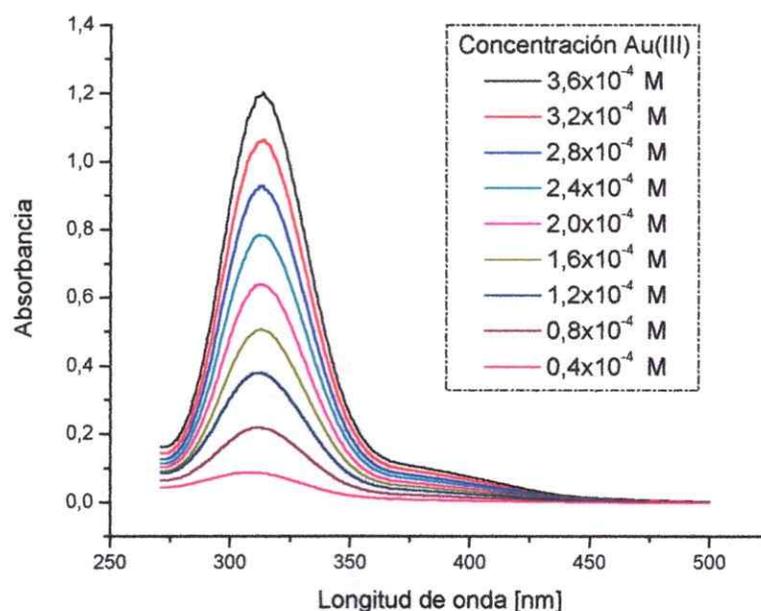
En la Figura 18 se presentan los espectros obtenidos para los cationes Cu(II) y Ag(I) en disolución acuosa. Como es posible observar, los espectros de Cu(II) y Ag(I) presentan un máximo de absorción centrado a longitudes de onda de 196 y 199 nm, respectivamente.

La característica espectral presentada por los iones metálicos Ag(I) y Cu(II) permite la determinación de la estequiometría del complejo a longitudes de onda superiores a 250 nm sin considerar la contribución de éstos en la absorbancia obtenida. De esta forma, la banda espectral presentada por el ligante PPDOT a pH 3 [Figura 9] es la que condiciona la zona en que es posible realizar las medidas de absorbancia atribuidas únicamente a los complejos formados entre éste y los iones metálicos.



**Figura 18:** Espectros de absorción de los iones metálicos Cu(II) y Ag(I) en solución acuosa leídos contra blanco de reactivos. Tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, pH 3.

A diferencia de los espectros de absorción de los cationes Ag(I) y Cu(II), el espectro de Au(III) presenta un máximo de absorción a 313 nm [Figura 19]. La banda espectral abarca la longitud de onda de 360 nm, en la cual el complejo Au(III)-PPDOT presenta su máxima absorción. En este caso existe contribución por parte de Au(III) a la absorbancia obtenida cuando se registra el espectro del complejo.



**Figura 19:** Espectros de absorción del ión metálico Au(III) en solución acuosa, leídos contra blanco de reactivos. Tampón ClCH<sub>2</sub>COOH 0,1 M/ClCH<sub>2</sub>COONa 0,12 M, pH 3.

De igual forma, cuando el ligante utilizado en la formación del complejo experimenta absorción a longitudes de onda mayores de 300 nm y no es considerado en el blanco de reactivos genera un aporte en la absorción, por lo que la absorción determinada a 360 nm, donde se produce el máximo de absorción del complejo Au(III)-PPDOT, se ve incrementada por el aporte de ambos contribuyentes [Figura 20] y consecuentemente la gráfica de Job presenta valores de absorbancia cuando la  $\chi$  del ligante es 0 y 1, absorbancias que son atribuidas específicamente a Au(III) cuando la  $\chi_{\text{PPDOT}}$  es 0 y al ligante PPDOT cuando la  $\chi_{\text{PPDOT}}$  es igual a 1, como muestra la Figura 20.II.

Así, de acuerdo a la ley de aditividades, los espectros mostrados en la Figura 20.1 son producto de la contribución de las especies absorbentes PPDOT, Au(III) y Au(III)-PPDOT, por lo que representan la absorbancia total de la mezcla en la disolución. Conociendo los espectros de los componentes puros, se puede descomponer matemáticamente el espectro de la mezcla, ya que a cada longitud de onda la absorbancia de una disolución es la suma de las absorbancias de cada una de las especies:

$$A_{\text{mezcla}} = \epsilon_{\text{Au(III)}} b C_{\text{Au(III)}} + \epsilon_{\text{PPDOT}} b C_{\text{PPDOT}} + \epsilon_{\text{Au(III)-PPDOT}} b C_{\text{Au(III)-PPDOT}} \quad (31)$$

donde  $\epsilon$  es la absorptividad molar de cada especie a una determinada longitud de onda,  $b$  la longitud del paso de la celda y  $C_{\text{Au(III)}}$  y  $C_{\text{PPDOT}}$  son las concentraciones totales del ión metálico y el ligante puro en la disolución, respectivamente.

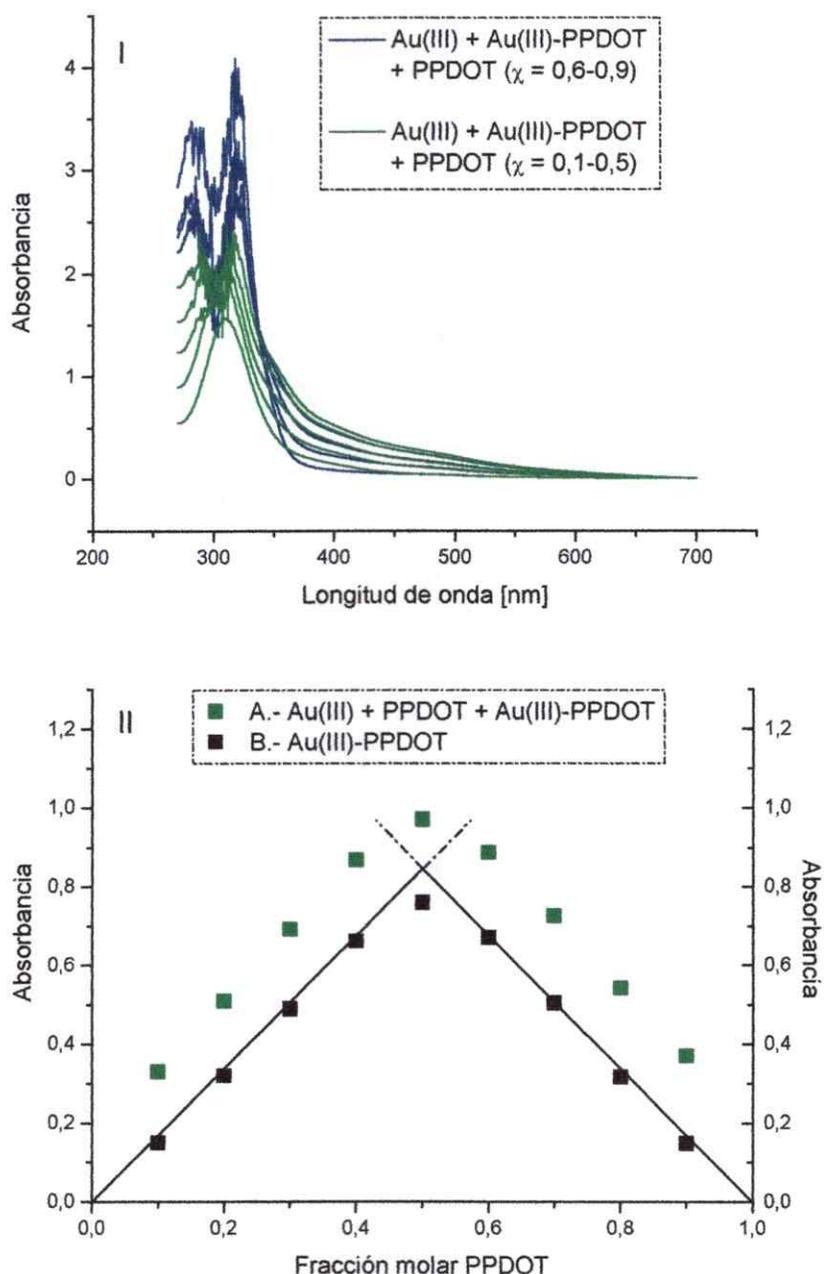
Para el caso particular del complejo Au(III)-PPDOT, es posible obtener la absorbancia corregida ( $A_c$ ), la que se define como la absorbancia medida menos la absorbancia que se produciría por el ligante PPDOT y el ión metálico Au(III):

$$A_c = A_{\text{mezcla}} - \epsilon_{\text{Au(III)}} b C_{\text{Au(III)}} - \epsilon_{\text{PPDOT}} b C_{\text{PPDOT}} = \epsilon_{\text{Au(III)-PPDOT}} b C_{\text{Au(III)-PPDOT}} \quad (32)$$

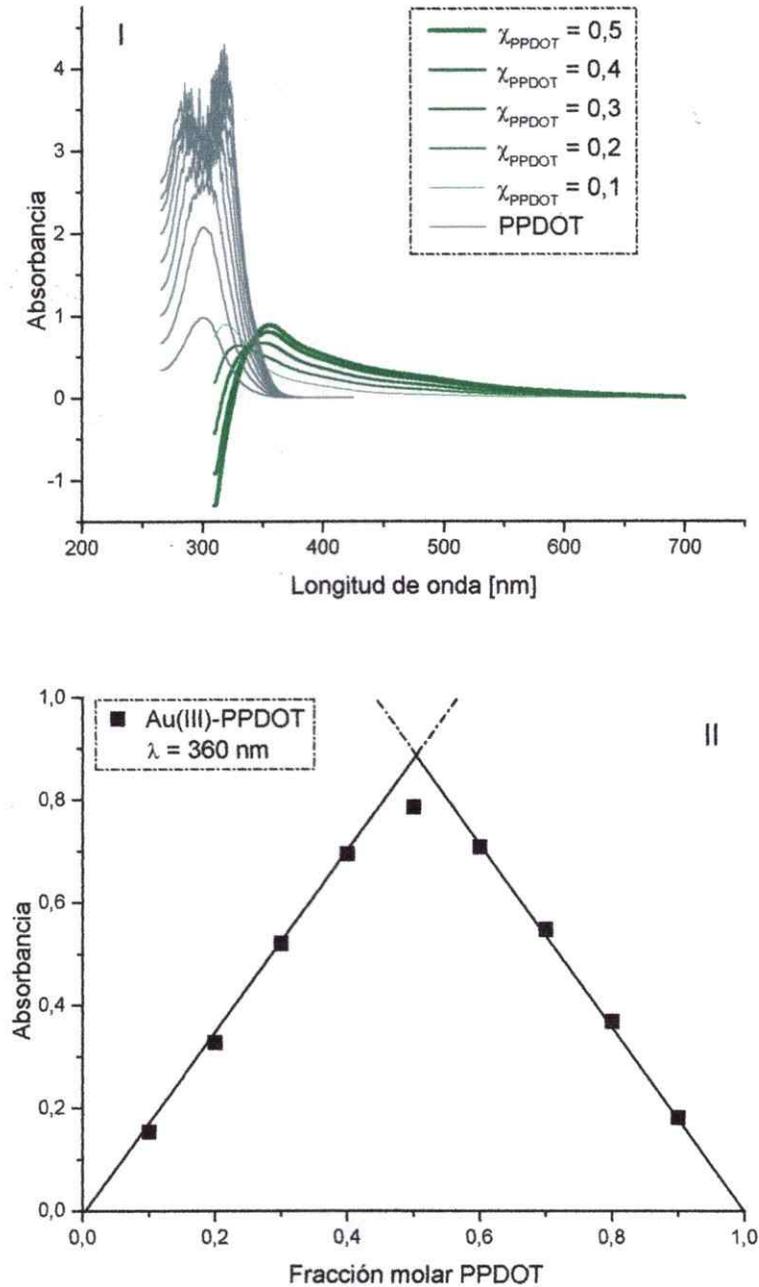
Entonces, mediante la ley de Beer para las disoluciones puras del ión metálico Au(III) y el ligante PPDOT se tiene  $A_{\text{PPDOT}} = \epsilon_{\text{PPDOT}} b C_{\text{PPDOT}}$  y  $A_{\text{Au(III)}} = \epsilon_{\text{Au(III)}} b C_{\text{Au(III)}}$ , de donde es posible obtener las absorptividades molares  $[\epsilon]$  del ligante y el catión para utilizarlas en la Ecuación 32, determinando la absorbancia corregida.

A partir de los espectros presentados para Au(III) en la Figura 19, se obtuvo a la longitud de onda de 360 nm un valor de  $\epsilon_{\text{Au(III)}} = 470 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . A igual longitud de onda, se determinó que el ligante PPDOT presenta  $\epsilon_{\text{PPDOT}} = 590 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  empleando los espectros presentados en la Figura 21. I. De esta manera, con conocimiento de la concentración analítica utilizada y las absorptividades molares de los contribuyentes Au(III) y PPDOT es posible determinar la absorbancia corregida para el complejo Au(III)-PPDOT. La gráfica de Job, con la nueva absorbancia permite establecer que la estequiometría del complejo formado es 1:1.

También esta determinación se realizó registrando primero la absorbancia del blanco de reactivos y posteriormente restando ésta a la absorbancia medida a la muestra, para obtener así la verdadera absorbancia del complejo de interés a distintas longitudes de onda [Figura 21]. Este procedimiento, cuando no existe aporte adicional del ión metálico, permite obtener directamente el espectro y la absorbancia del complejo. No obstante, como ya se ha mencionado, existe aporte de Au(III) a la absorbancia presentada por el complejo Au(III)-PPDOT, la cual es evidente en los espectros mostrados en la Figura 20.I, ya que las bandas de absorción del complejo presentan variaciones en su forma a medida que se varía la concentración de Au(III) en la solución. A diferencia del ligante no ha podido ser directamente contrarrestada por el instrumento, por lo que en este caso, la corrección de la absorbancia del complejo debe hacerse como se mencionó anteriormente. De esta manera fue posible obtener las absorbancias corregidas para realizar la gráfica de Job, la cual fue análoga a la presentada con antelación [Figura 20.II].

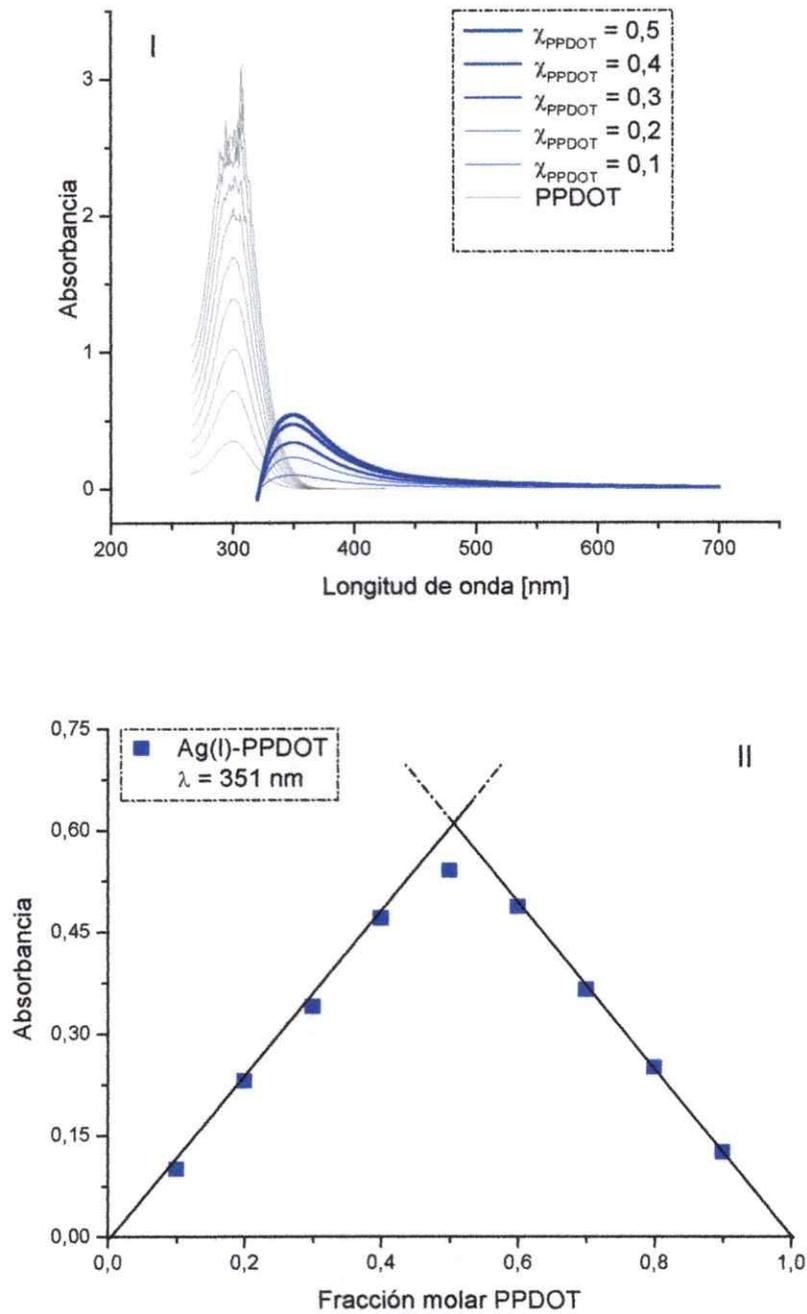


**Figura 20:** Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Au(III)-PPDOT mediante el método de las variaciones continuas. I.- Espectros de absorción de soluciones de concentraciones variables de PPDOT y Au(III) a concentración total constante  $4 \times 10^{-4}$  M, leídos contra blanco de reactivos sin ligante. II.-A. Variación de la absorbancia en función de la composición de la solución. II.-B. Variación de la absorbancia corregida en función de la composición de la solución. Tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, pH 3.  $\lambda = 360$  nm.



**Figura 21:** Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Au(III)-PPDOT mediante el método de las variaciones continuas. I.- Espectros de absorción de PPDOT y Au(III)-PPDOT, leídos contra su correspondiente blanco de reactivos. II.- Variación de la absorbancia en función de la composición de la solución considerando blanco de reactivos. Tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, pH 3.  $\lambda = 360 \text{ nm}$ . Concentración total constante  $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

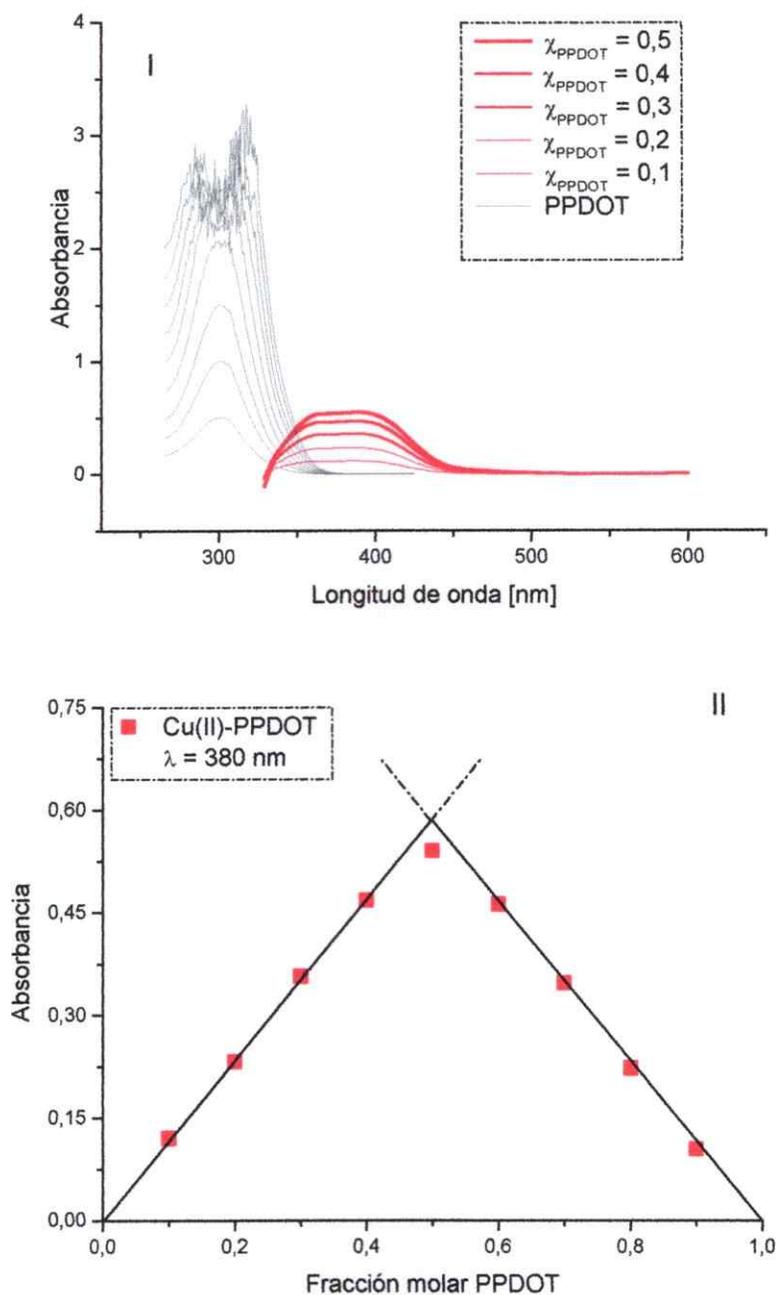
A diferencia de las bandas de absorción de Au(III), Cu(II) y Ag(I) no presentan absorción por sobre los 250 nm y la única contribución que puede existir a la absorción de cada complejo es la del ligante PPDOT, ya que si bien éste presenta su máximo de absorción a 300 nm abarca levemente los 351 nm, afectando principalmente la absorción del complejo Ag(I)-PPDOT. No obstante, en este caso esta contribución puede ser minimizada utilizando el último procedimiento descrito, debido a que al utilizar el ligante PPDOT en el blanco de reactivos la absorbancia de éste es restada a la de la muestra de interés, permitiendo obtener directamente la señal del complejo. En la Figura 22.I es posible observar los espectros del ligante PPDOT y del complejo Ag(I)-PPDOT obtenidos mediante el método de Job. La gráfica realizada [Figura 22.II] ha mostrado que Ag(I) forma complejo 1:1 con el ligante PPDOT.



**Figura 22:** Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Ag(I)-PPDOT mediante el método de las variaciones continuas. I.- Espectros de absorción de PPDOT y Ag(I)-PPDOT, leídos contra su correspondiente blanco de reactivos. II.- Variación de la absorbancia en función de la composición de la solución considerando blanco de reactivos. Tampón

$\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, pH 3.  $\lambda = 351$  nm. Concentración total constante  $1,3 \times 10^{-4}$  M.

El complejo formado por Cu(II) con el ligante PPDOT presenta una ancha banda de absorción, lo que permite trabajar a longitudes de onda mayores sin contribución del ligante [Figura 23.I]. En este contexto, la banda espectral de este complejo es la que se ha visto menos influenciada por la absorción del ligante. En la Figura 23.II, se presenta la gráfica de Job para el complejo a la longitud de onda de 380 nm, como es posible observar este complejo también presenta una relación estequiométrica con el ligante PPDOT de 1:1.

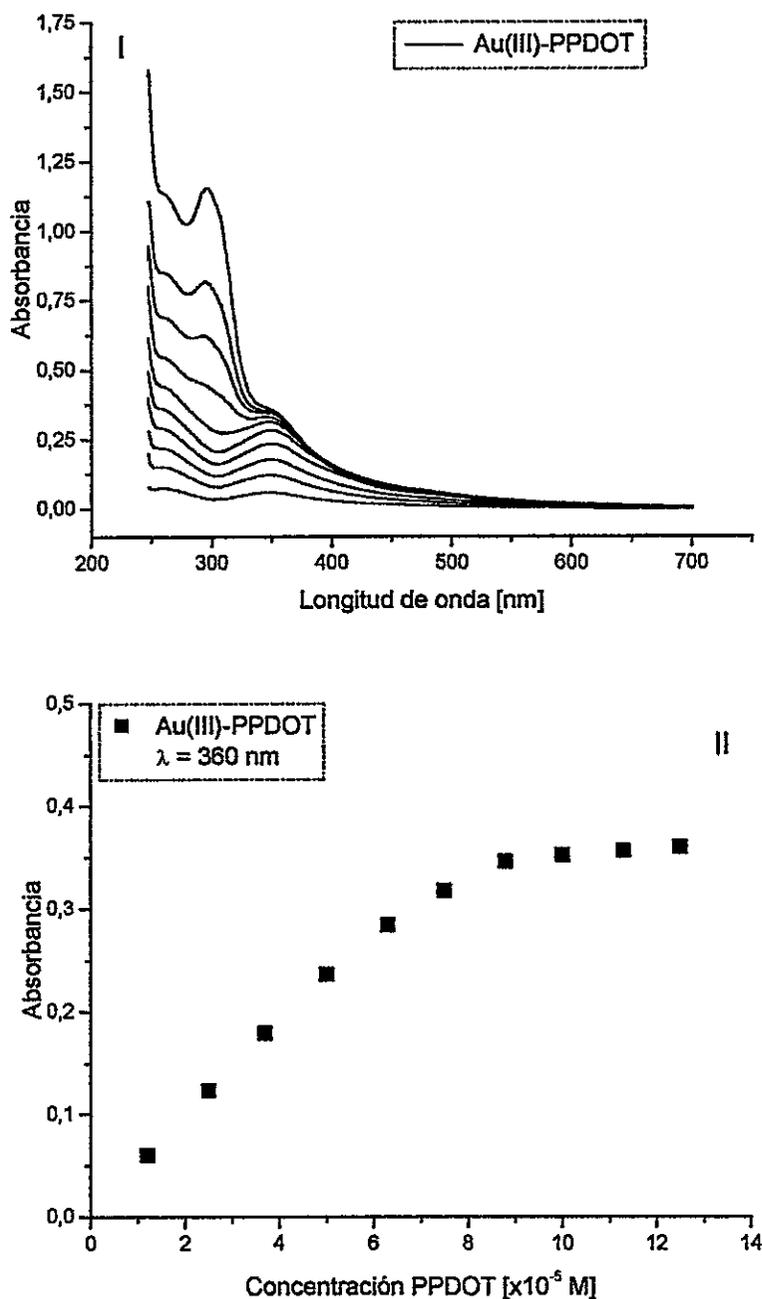


**Figura 23:** Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Cu(II)-PPDOT mediante el método de las variaciones continuas. I.- Espectros de absorción de PPDOT y Cu(II)-PPDOT, leídos contra su correspondiente blanco de reactivos. II.- Variación de la absorbancia en función de la composición de la solución considerando blanco de reactivos. Tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, pH 3.  $\lambda = 380 \text{ nm}$ . Concentración total constante  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

Con la finalidad de verificar los resultados obtenidos en cuanto a la estequiometría de los complejos formados por Au(III), Ag(I) y Cu(II) con el ligante PPDOT, se utilizó el método de las relaciones molares para cada uno de ellos manteniendo la concentración de ión metálico constante mientras se varía la concentración del ligante PPDOT.

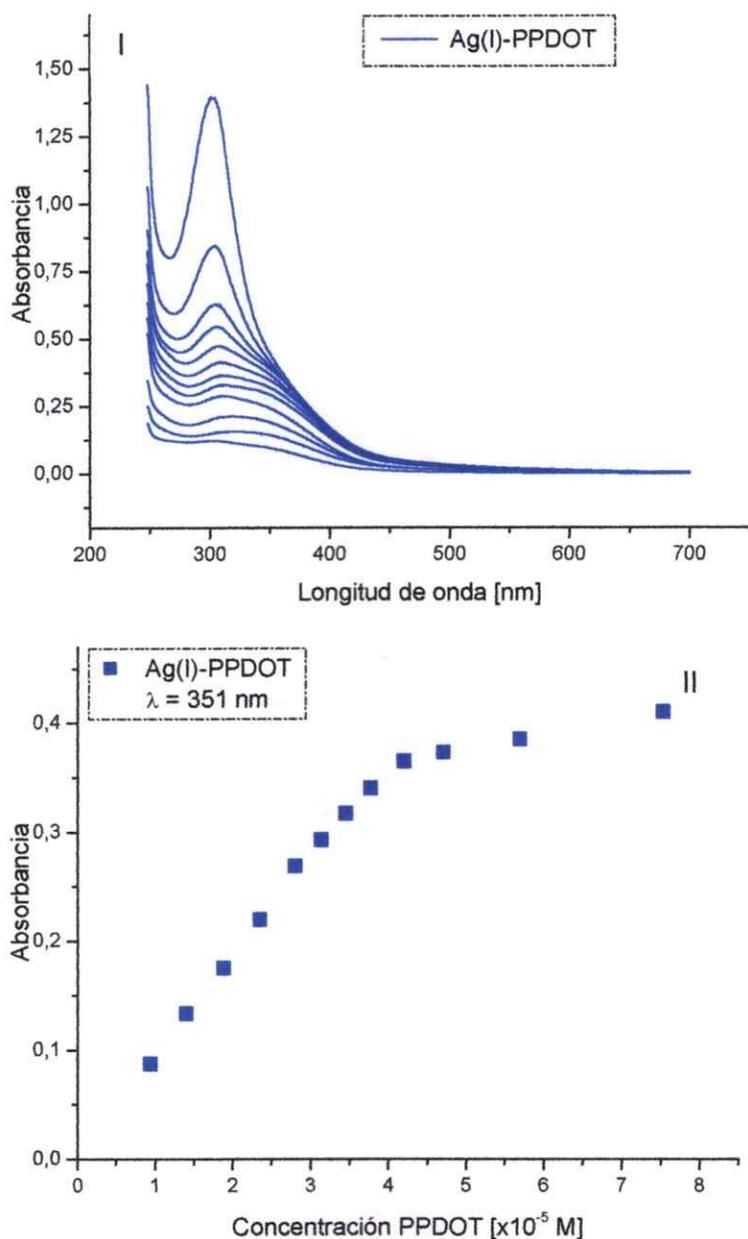
En la Figura 24, se muestran los resultados obtenidos para la formación del complejo Au(III)-PPDOT al agregar PPDOT a una concentración constante de Au(III)  $6,3 \times 10^{-5}$  M.

Los espectros de la Figura 24.I muestran como el ligante PPDOT comienza a satisfacer la relación Au(III)/PPDOT necesaria para la formación cuantitativa del complejo, la cual es alcanzada con una concentración  $7,5 \times 10^{-5}$  M. A la longitud de onda de 360 nm, donde el complejo Au(III)-PPDOT presenta el máximo de absorción, comienza a generarse un pequeño incremento en la absorción por sobre  $7,5 \times 10^{-5}$  M de PPDOT, debido a la contribución que tiene el ligante por sí mismo a la absorbancia a esa longitud de onda. El efecto del exceso de ligante también queda de manifiesto cuando a partir de esa concentración comienza a aparecer el máximo de absorción a 300 nm. En la Figura 24.II, puede ser observado más claramente el efecto de la concentración de PPDOT en la formación del complejo Au(III)-PPDOT, las concentraciones de PPDOT utilizadas entre  $1,2 \times 10^{-5}$  M y  $7,5 \times 10^{-5}$  M contribuyen a la formación del complejo, en tanto que concentraciones superiores sólo producen incremento en la absorción por exceso de ligante. Los resultados obtenidos comprueban la estequiometría del complejo determinada por el método de Job.



**Figura 24:** Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Au(III)-PPDOT mediante el método de las relaciones molares. I.- Espectros de absorción de soluciones de concentración variable de PPDOT a concentración de Au(III)  $6,3 \times 10^{-5}$  M constante, leídos contra blanco de reactivos. II.- Variación de la absorbancia del complejo en función de la concentración de PPDOT considerando blanco de reactivos. Tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, pH 3.  $\lambda = 360$  nm.

En la Figura 25, se muestran los resultados obtenidos para la formación del complejo Ag(I)-PPDOT.

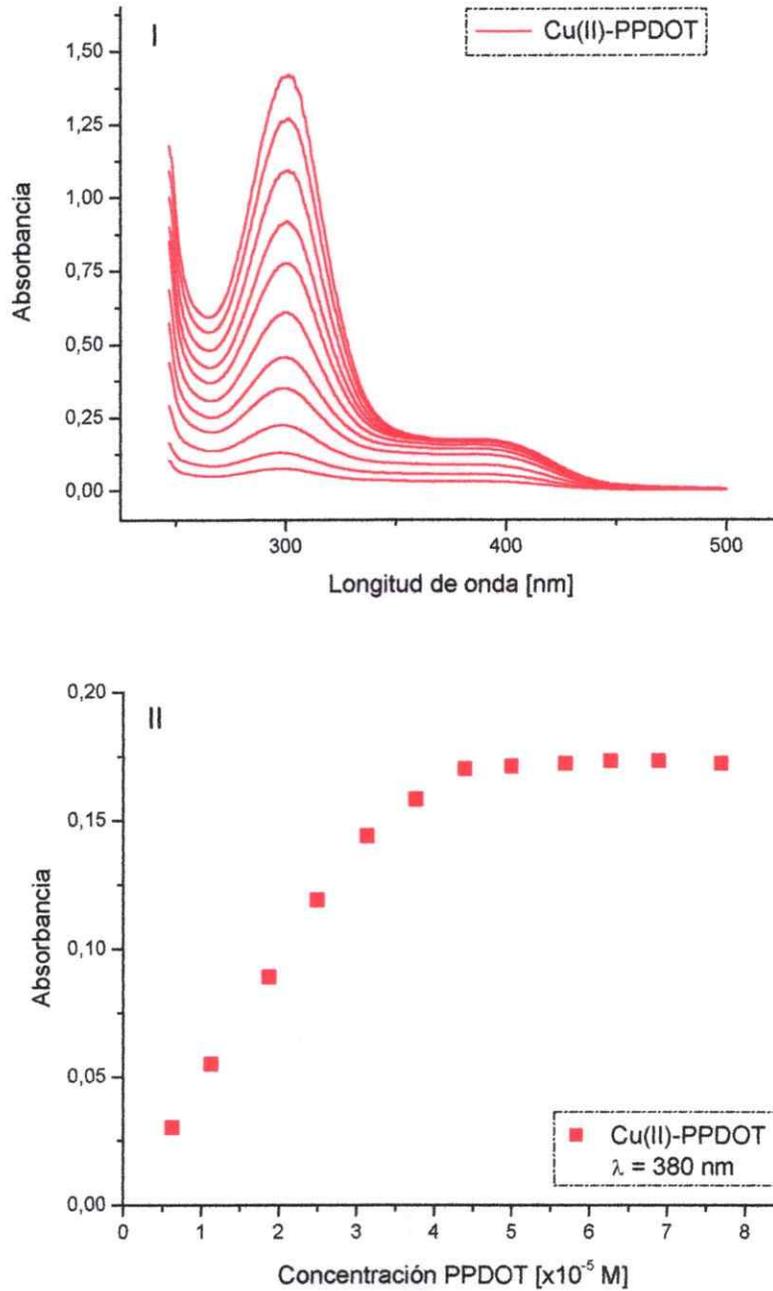


**Figura 25:** Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Ag(I)-PPDOT mediante el método de las relaciones molares. I.- Espectros de absorción de soluciones de concentración variable de PPDOT a concentración de Ag(I)  $3,7 \times 10^{-5}$  M constante. II.- Variación

de la absorbancia del complejo en función de la concentración de PPDOT considerando blanco de reactivos. Tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, pH 3.  $\lambda = 351$  nm.

La Figura 25.I muestra el cambio espectral del complejo a medida que se aumenta la concentración del ligante PPDOT. Con una concentración  $4,2 \times 10^{-5}$  M de PPDOT en principio queda satisfecha la relación  $\text{Ag(I)}/\text{PPDOT}$  para que la formación del complejo sea cuantitativa. Concentraciones superiores del ligante PPDOT comienzan a mostrar con más intensidad el máximo de absorción de éste a 300 nm y a contribuir en la absorción a la longitud de onda de 350 nm donde absorbe el complejo, aportando con más absorción que en el caso del complejo  $\text{Au(III)}$ , ya que el máximo de absorción del complejo  $\text{Ag(I)-PPDOT}$  se encuentra más cerca del máximo de absorción del ligante. Este efecto es evidente en la Figura 25.II, donde la absorción del complejo  $\text{Ag(I)-PPDOT}$  se ve incrementada por el aporte del ligante entre  $4,2 \times 10^{-5}$  M y  $7,5 \times 10^{-5}$  M.

Finalmente, en la Figura 26 se presentan los resultados obtenidos para el complejo  $\text{Cu(II)-PPDOT}$ . Como es posible observar en la Figura 26.I a diferencia de los complejos de  $\text{Au(III)}$  y  $\text{Ag(I)}$  con el ligante PPDOT, el complejo de  $\text{Cu(II)}$  no presenta contribución del ligante a la longitud de onda de 380 nm, lo que permite que la absorbancia del complejo logre alcanzar una constancia a  $4,4 \times 10^{-5}$  M [Figura 26.II]. Sin embargo, pese a que el ligante no absorbe a 380 nm igualmente es posible ver la contribución de éste a la longitud de onda de su máximo de absorción a 300 nm cuando la relación óptima  $\text{Cu(II)}/\text{PPDOT}$  es sobrepasada [Figura 26.I].

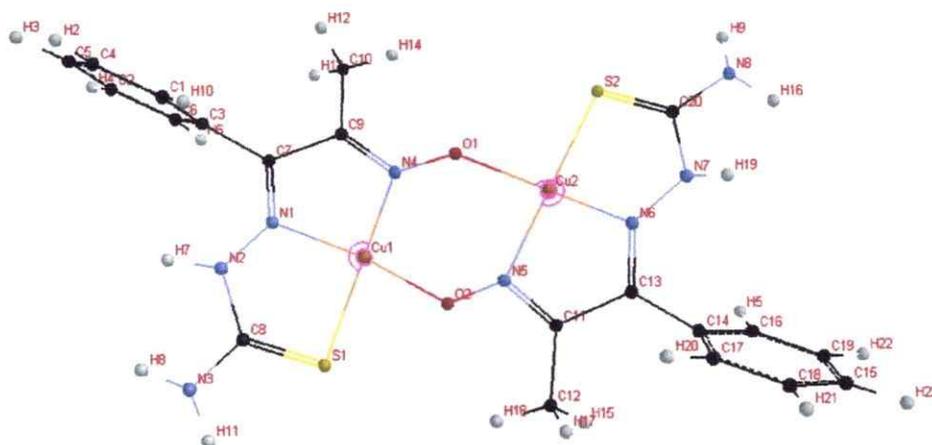


**Figura 26:** Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Cu(II)-PPDOT mediante el método de las relaciones molares. I.- Espectros de absorción de soluciones de concentración variable de PPDOT y concentración de Cu(II)  $3,1 \times 10^{-5}$  M constante, leídos contra blanco de reactivos. II.- Variación de la absorbancia del complejo en función de la concentración de PPDOT considerando blanco de reactivos. Tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, pH 3.  $\lambda = 380$  nm.

Los resultados obtenidos con el método de relaciones molares ha permitido corroborar la estequiometría de los complejos formados con el ligante PPDOT, todos los iones metálicos forman complejos de relación 1:1.

En literatura, Hussain R. y colaboradores han reportado estudios realizados con el ligante PPDOT, el cual ha sido sintetizado bajo las mismas condiciones que se han descrito en esta tesis. Los resultados de su caracterización por  $^1\text{H}$  RMN e IR no difieren significativamente de los presentados en el presente trabajo. En un primer artículo<sup>16</sup>, el ligante fue utilizado en una metodología que permite la determinación de Cu(II) en semillas y aceite comestible mediante la técnica de espectrofotometría. El método contempla la formación del complejo Cu(II)-PPDOT con exceso de ligante [10:1] en tampón  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,2 M/ $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,2 M a pH 5. Bajo estas condiciones la absorptividad molar  $\epsilon$  del complejo en solución acuosa es  $5,56 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$  a 465 nm. Se informa para el complejo Cu(II)-PPDOT una estequiometría 1:2 determinada mediante el método de Job y de relaciones molares, sin embargo, no se muestran resultados experimentales que avalen la obtención de esta estequiometría. Posteriormente, en un segundo artículo<sup>69</sup> presentan nuevos estudios formando el complejo en una relación 1:1 de ión Cu(II) y ligante PPDOT en medio de etanol y calentamiento con reflujo a 60°C. En esta síntesis el producto de reacción de color negro es colectado por filtración y caracterizado por IR. Cambios de bandas a menores frecuencias en los espectros IR sugieren la participación del azufre tiocarbonilo [ $>\text{C}=\text{S}$ ] y el nitrógeno imino [ $>\text{C}=\text{N}$ ] en los complejos de coordinación, la banda atribuida al grupo -OH desaparece del espectro del complejo, lo que sugiere la desprotonación del grupo con la consiguiente participación en la formación de éste. Basándose en los resultados obtenidos bajo las condiciones de síntesis anteriormente

señaladas Hussain R. y colaboradores proponen la formación del complejo  $[\text{Cu}(\text{II})\text{-PPDOT}]_2\text{Cl}_2$  [Figura 27], lo que equivale a una estequiometría 1:1.

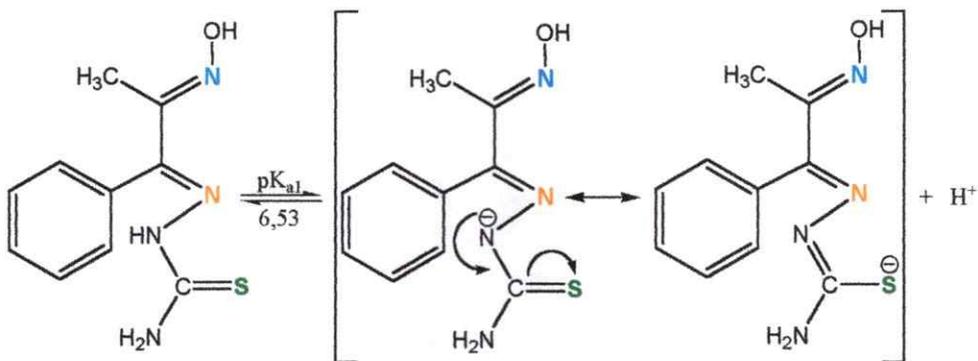


**Figura 27:** Estructura del complejo  $[\text{Cu}(\text{II})\text{-PPDOT}]_2^{+2}$ .

Cabe señalar que en los estudios expuestos por Hussain R. y colaboradores las distintas estequiometrías son posibles debido al cambio de condiciones experimentales para el sistema  $\text{Cu}(\text{II})/\text{PPDOT}$ . En este contexto, el resultado expuesto por Hussain R. y colaboradores para la formación del complejo en solución acuosa<sup>16</sup> no se contrapone con el obtenido en esta tesis, ya que los estudios realizados han mostrado bandas espectrales distintas a pH 3 y 5, lo que posibilita la formación de distintos complejos bajo estas condiciones. Además, las características estructurales del ligante permiten que éste pueda actuar distintamente de acuerdo al medio, lo que queda manifestado por la variedad de grupos coordinantes en la molécula. En este aspecto, la formación de complejos con estequiometría 1:1 es factible, ya que el objetivo de la síntesis del

ligante PPDOT era acoplar dos reactivos utilizados independientemente en determinaciones espectrofotométricas, como se expuso en la sección 1.4. La presencia de oxima y tiosemicarbazona permite que éste pueda actuar como un ligando multidentado.

La Figura 28 muestra los posibles grupos de interacción entre los iones metálicos y el ligante PPDOT. De acuerdo a literatura, la tiosemicarbazona puede participar en la formación de complejos a través del nitrógeno imino [N], el azufre tiocarbonilo [S] o ambos a la vez.<sup>70,71,72</sup> En los casos en que la tiosemicarbazona es desprotonada, el tiolato generado en la estructura resonante de PPDOT participaría en la formación del complejo. Por otra parte, el nitrógeno [N] de la oxima también puede contribuir en la formación de complejos,<sup>73,74,75</sup> así como el grupo diimina [-N=C-C=N-] formado por la unión de los dos reactivos en PPDOT.



**Figura 28:** Estructuras resonantes del ión 1-fenil-1,2-propanodión-2-oximatiosemicarbazona producidas por desprotonación de la tiosemicarbazona.

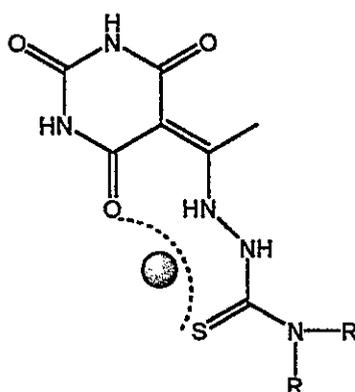
La configuración  $d^{10}$  existente en  $Ag(I)$  no proporciona energía de estabilización del campo de los ligantes, de manera que otros factores rigen la coordinación más

estable, la cual es lineal con número de coordinación 2. De acuerdo a literatura, se ha atribuido mayor estabilidad a los complejos de Ag(I) con átomos dadores de azufre en comparación a sus análogos de nitrógeno debido a la fuerza de polarización del ión Ag(I) y a la alta polarizabilidad de los átomos dadores blandos. En este contexto, se estima que la formación del complejo de Ag(I) con PPDOT es debida a la interacción con el azufre y el nitrógeno imino [N] en la tiosemicarbazona, lo que generaría un complejo catiónico.

La configuración  $d^8$  en Au(III) es ideal para la formación de complejos cuadrados planos con ligantes de campo fuerte.<sup>76</sup> Al igual que Ag(I), Au(III) tiende a interactuar más con azufre que con nitrógeno y oxígeno, teniendo más afinidad por nitrógeno frente a este último de acuerdo al criterio de Pearson. Sin embargo, debido a la presencia de un solo azufre como donante, el número de coordinación debe ser alcanzado por otros grupos donantes en la molécula, siendo por los átomos de nitrógeno su mayor afinidad. En bibliografía, se ha atribuido la participación de la tiosemicarbazona en la formación de complejos con Au(III) mediante N y S, pero como Au(III) necesita satisfacer el número de coordinación 4 debe existir también participación del nitrógeno de la oxima. Con tres átomos donantes la geometría de coordinación 4 es estabilizada con la participación de moléculas de disolvente [agua, metanol, etanol, etc.], como lo han planteado algunos estudios de ligantes tridentados que poseen grupo oxima u otros grupos donantes cercanos a la tiosemicarbazona.<sup>77,78</sup>

Cu(II) no posee ni la estabilidad de la subcapa llena de la configuración  $d^{10}$ , ni la energía de estabilización del campo de los ligantes que suele presentarse en el caso  $d^8$ . Se conocen muchos complejos pentacoordinados tanto con geometría de pirámide cuadrada como de bipirámide trigonal y como ejemplos del número de coordinación cuatro están las especies cuadradas planas y tetraédricas,<sup>76,79</sup> en este caso particular

se presume un comportamiento análogo al descrito para Au(III). En literatura se ha encontrado que estructuras tridentadas similares a la de PPDOT como por ejemplo piridoxal-4fenil-3-tiosemicarbazona<sup>75</sup> y tiosemicarbazonas N<sup>4</sup>-sustituidas derivadas de ácido 5-acetilbarbitúrico<sup>77</sup> forman complejos 1:1 con Cu(II). En la Figura 29, se muestra la estructura de tiosemicarbazonas N<sup>4</sup>-sustituidas derivadas de ácido 5-acetilbarbitúrico, donde se esquematiza el sitio de interacción de los iones metálicos con el ligante tridentado. Como se puede observar, la estructura mostrada en la Figura 29 es similar a la de PPDOT presentada en la Figura 28.



**Figura 29:** Estructura de tiosemicarbazona N<sup>4</sup>-sustituida derivada del ácido 5-acetilbarbitúrico en que se muestra su comportamiento tridentado.

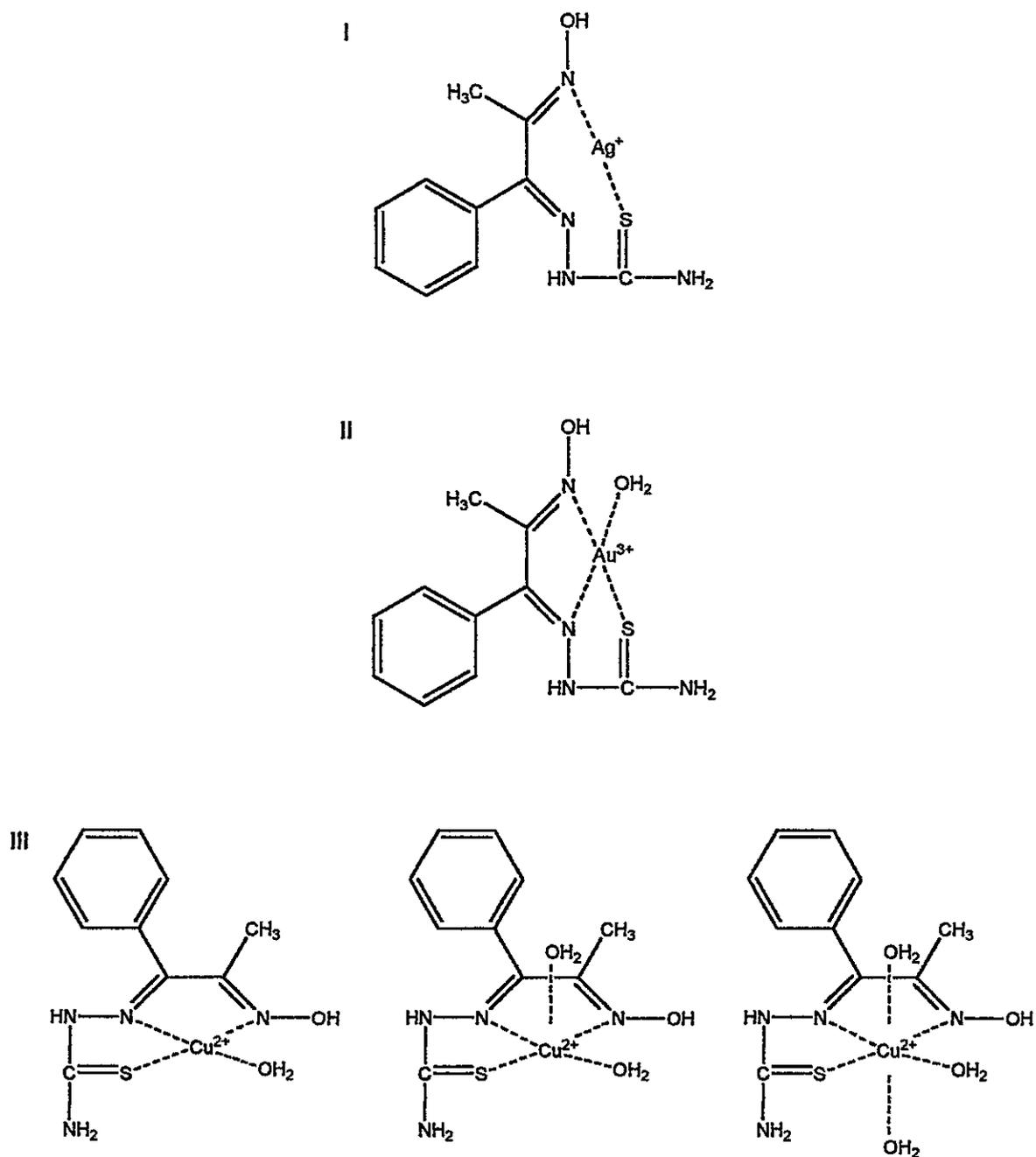
Con el objeto de tener más antecedentes para postular las estructuras de los correspondientes complejos, se realizó el estudio de espectrometría de masa en *baja resolución* por FAB [bombardeo con átomos rápidos] muestra el espectro de masas de los complejos de Ag(I)-PPDOT, Au(III)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT formados en relación metala:ligante 1:1 a pH 3 con tampón ClCH<sub>2</sub>COOH 0,1 M/ClCH<sub>2</sub>COOH 0,12 M. Los

iones moleculares  $[M + 1]^+$  o  $[M - 1]^+$  resultan de la adición o sustracción de un protón en presencia del ión reactivo.<sup>80</sup>

El espectro de masa del complejo Ag(I)-PPDOT muestra el ión molecular  $[C_{11}H_{13}AgN_4OS]^+$  a relación  $m/z$  341,3. Los espectros de masa individuales de los complejos Au(III)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT muestran los fragmentos iónicos  $[C_{11}H_{13}AuN_4OS \cdot H_2O]^+$  y  $[C_{11}H_{13}CuN_4OS \cdot 3H_2O]^+$ ,  $[C_{11}H_{13}CuN_4OS \cdot 2H_2O]^+$ ,  $[C_{11}H_{13}CuN_4OS \cdot H_2O]^+$ ,  $[C_{11}H_{13}CuN_4OS]^+$  a relación  $m/z$  453,7 y 352,5; 334,9; 318,7 y 297,6 respectivamente.

Los resultados obtenidos a partir de los espectros de masa de los complejos concuerdan con aquellos proporcionados por los experimentos realizados en este trabajo. De este modo, queda en evidencia que el ligante PPDOT es un ligante multidentado que permite la formación de estos complejos en estequiometría 1:1, mediante la formación de enlaces covalentes coordinados, debido a que los pares de electrones son proporcionados por el átomo dador del ligante y el solvente.

Considerando los resultados y basándose en la revisión bibliográfica realizada en cuanto a estructuras de ligantes similares a PPDOT, se proponen las estructuras de los complejos Ag(I)-PPDOT, Au(III)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT según se muestra en la Figura 30.



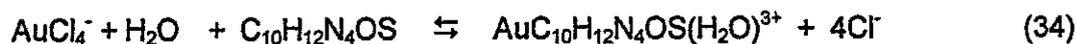
**Figura 30:** Estructuras propuestas para los complejos de Ag(I), Au(III) y Cu(II) con el ligante PPDOT. I.- Ag(I)-PPDOT, II.- Au(III)-PPDOT, III.- Cu(II)-PPDOT.

Las geometrías planteadas son adoptadas considerando la participación del grupo tiocarbonilo [S] y diimina [-N=C-C=N-] como se expuso por Hussain R. y colaboradores al estudiar los grupos coordinantes del ligante PPDOT. Al actuar como un ligando tridentado, puede generarse insaturación en el complejo desde el punto de vista de coordinación y el impedimento estérico puede evitar que ligandos adicionales se coordinen con el metal, en estos casos el agua es el mejor agente coordinante para satisfacer el número de coordinación requerido. El hecho que PPDOT sea un ligando blando y voluminoso favorece la formación de geometrías con números de coordinación bajos.

Las geometrías más comunes son lineal y cuadrada plana para los iones metálicos Ag(I) y Au(III), Cu(II), respectivamente. Sin embargo, la presencia de agua en el complejo Cu(II)-PPDOT deja de manifiesto la posibilidad de formación de un complejo octaédrico o pirámide de base cuadrada con agua de hidratación por puentes de hidrógeno como muestra la Figura 30, en este aspecto, cabe señalar que no necesariamente la presencia de agua es debida a coordinación, ya que el agua en complejos de cobre se encuentra en el ápice axial débilmente ligada por efecto de Jahn-Teller, pudiendo ser eliminada en condiciones de deshidratación. De esta manera, la formación de un complejo Cu(II)-PPDOT cuadrado plano con 2 moléculas de agua de hidratación presentes por formación de puentes de hidrógeno es la geometría más probable.

Las Ecuaciones 33, 34 y 35 muestran los equilibrios en solución acuosa de acuerdo a los resultados obtenidos.



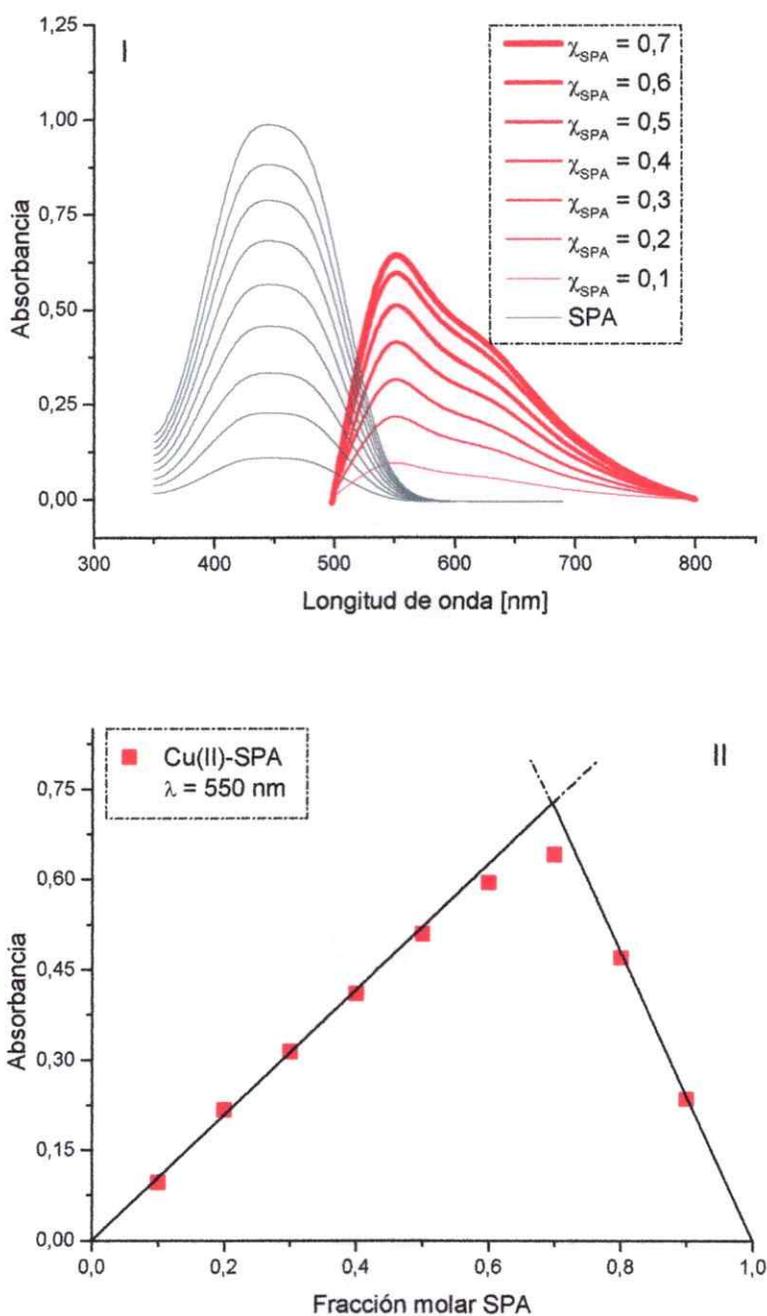


### 3.4.2 Estequiometría para el complejo Cu(II)-SPA

La determinación de la estequiometría del complejo se realizó bajo el mismo procedimiento expuesto para Ag(I) y Cu(II) con el ligante PPDOT.

La Figura 31, muestra los resultados obtenidos para la determinación estequiométrica del complejo mediante el método de Job. En la Figura 31.I se puede observar el comportamiento espectral del complejo generado a medida que se varió la fracción molar del ligante SPA.

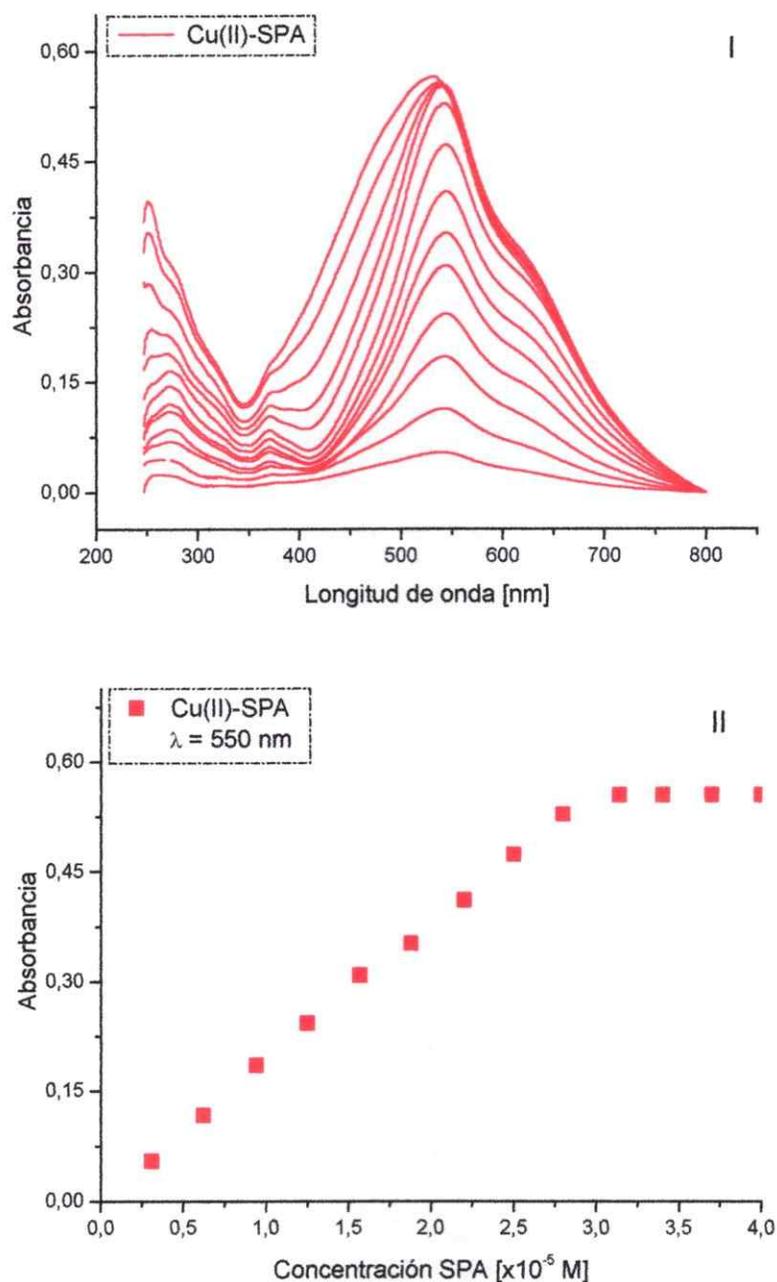
En la Figura 31.II se representa la gráfica de Job para el complejo, en ésta se observa que el máximo de absorción del complejo Cu(II)-SPA se generó a una fracción molar  $[\chi]$  de 0,7, lo que de acuerdo a la Ecuación 30 equivale a dos ligantes SPA por un ión metálico de Cu(II).



**Figura 31:** Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Cu(II)-SPA mediante el método de las variaciones continuas. I.- Espectros de absorción de SPA y Cu(II)-SPA, leídos contra su correspondiente blanco de reactivos. II.- Variación de la absorbancia en función de la composición de la solución considerando blanco de reactivos. Tampón  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1 M/ $\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$  0,63 M, pH 9.  $\lambda = 550 \text{ nm}$ . Concentración total constante  $6,6 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

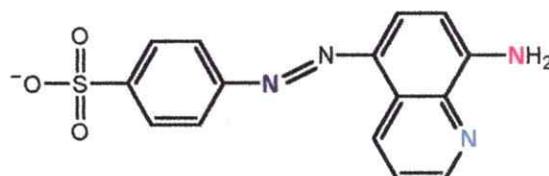
Al igual que para los complejos de Au(III), Cu(II) y Ag(I) con el ligante PPDOT, se corroboraron los resultados obtenidos mediante el método de las relaciones molares variando la concentración de ligante SPA mientras que la de Cu(II) permanece constante en la solución.

En la Figura 32.I, se muestran los espectros obtenidos para el complejo Cu(II)-SPA a medida que se incrementa la concentración de SPA en la solución. Como muestra la Figura 32.II concentraciones de el ligante SPA superiores a  $3,1 \times 10^{-5}$  M no contribuyen a la formación de más complejo, pues la absorbancia de éste permanece constante; por el exceso de ligante comienza a variar la señal espectral del complejo hacia la izquierda de su máximo de absorción. Los resultados obtenidos concuerdan con los del método de Job [Figura 31], el complejo posee relación estequiométrica 1:2.



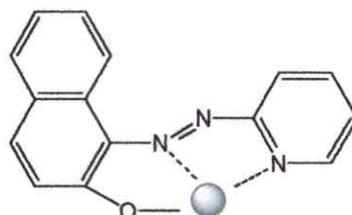
**Figura 32:** Determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Cu(II)-SPA mediante el método de las relaciones molares. I.- Espectros de absorción de soluciones de concentración variable de SPA y concentración de Cu(II)  $1,5 \times 10^{-5}$  M constante, leídos contra blanco de reactivos. II.- Variación de la absorbancia del complejo en función de la concentración de PPDOT considerando blanco de reactivos. Tampón  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1 M/ $\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$  0,63 M, pH 9.  $\lambda = 550$  nm.

El ligante SPA [Figura 33] podría participar en la formación de complejos a través del grupo azo [-N=N-], la amina [-NH<sub>2</sub>] y el nitrógeno piridínico [N].



**Figura 33:** Estructura de SPA en que se muestran los potenciales grupos de interacción de para la formación del complejo Cu(II)-SPA.

No obstante, la complejación a través del grupo azo [-N=N-] puede llevarse a cabo sólo mediante la participación de un nitrógeno y generalmente esta intervención se produce cuando existe un grupo donante en la posición orto del anillo, permitiendo interactuar juntos por cercanía con el ión metálico, tal es el caso del 1-(2-piridilazo)-2-naftol [PAN], mostrado en la Figura 34.



**Figura 34:** Estructura de 1-(2-piridilazo)-2-naftol [PAN] en que se muestran los grupos que interactúan con iones metálicos.

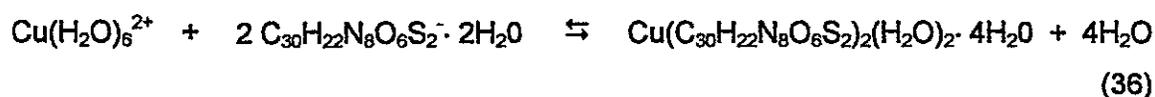
Los complejos con PAN son generados por el enlace del ión metálico al oxígeno del grupo OH, al nitrógeno de la piridina y al nitrógeno azo<sup>78</sup>. Esta interacción que existe en el PAN así como en otros ligantes orgánicos<sup>81</sup> no puede ser adquirida por SPA, ya que en su estructura el grupo azo se encuentra bastante distante de los otros grupos funcionales. De esta forma dos moléculas de SPA no podrían contribuir con los sitios suficientes para completar el número de coordinación de Cu(II) y obtener una geometría tetraédrica o cuadrada plana. Por lo que se estima que la participación en la formación del complejo con Cu(II) es de la 8-aminoquinolina mediante la amina -NH<sub>2</sub> y el nitrógeno piridínico -N-. Estudios realizados han propuesto la formación de complejos con estequiometría 1:2 de paladio, cobre y cobalto con 8-aminoquinolina a través de estos grupos,<sup>82</sup> lo que avala la participación propuesta del nitrógeno piridínico y el grupo amino.

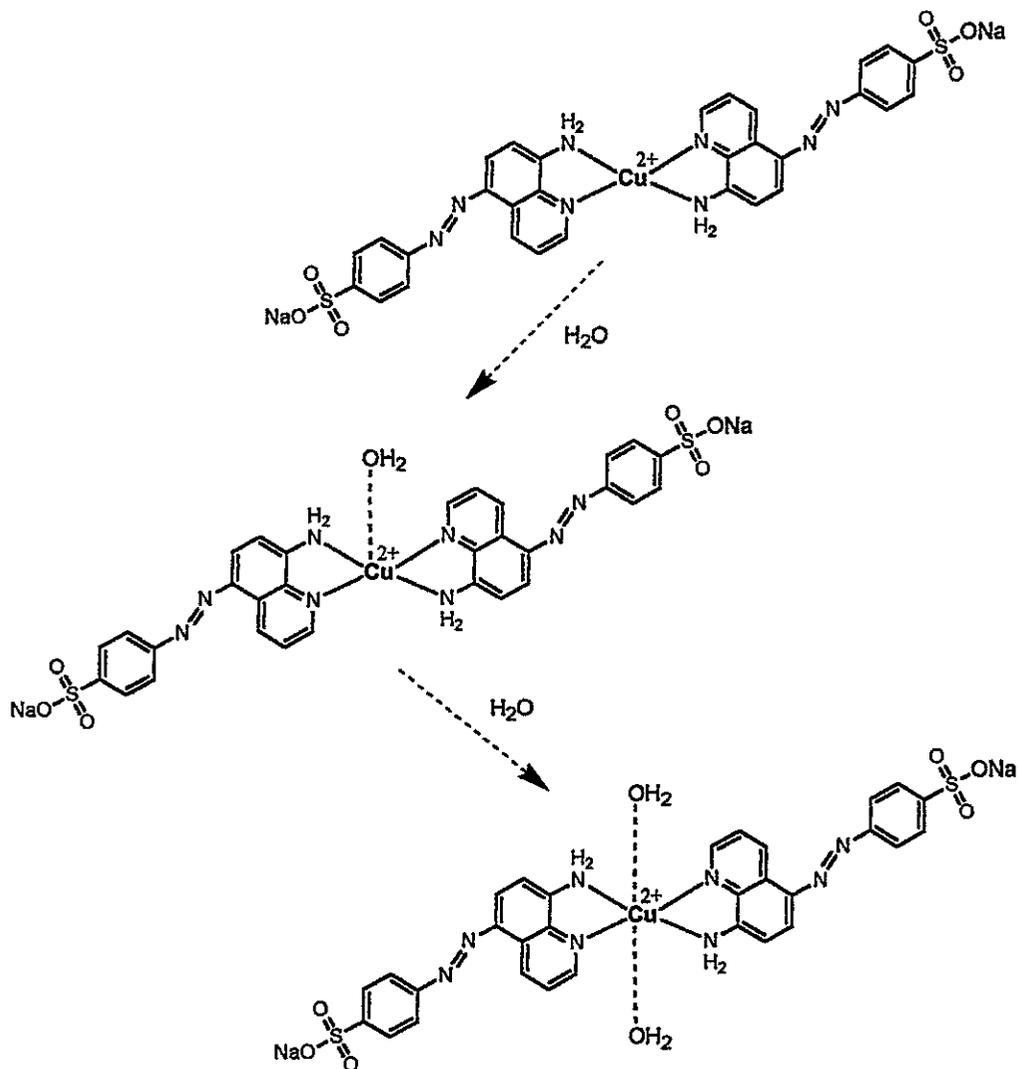
El estudio de espectrometría de masa en *baja resolución* por FAB [bombardeo con átomos rápidos] muestra el espectro de masas del complejo de Cu(II) formado con el ligante SPA, donde se identifican los iones moleculares  $[C_{30}H_{22}CuN_8Na_2O_6S_2 \cdot 6H_2O]^+$ ,  $[C_{30}H_{22}CuN_8Na_2O_6S_2 \cdot 5H_2O]^+$ ,  $[C_{30}H_{22}CuN_8Na_2O_6S_2 \cdot 3H_2O]^+$ ,  $[C_{30}H_{22}CuN_8Na_2O_6S_2]^+$  y  $[C_{30}H_{22}CuN_8O_6S_2]^+$ , los cuales aparecen a relación m/z 874,44; 856,11; 818,98; 761,34 y 719,79, respectivamente. Los resultados evidencian la participación de agua en la formación del complejo, coincidiendo con lo observado experimentalmente. En solución acuosa, cuando el agua tiene la posibilidad de participar en la formación del complejo a través de sus pares de electrones no compartidos, el complejo generado es de color morado; sin embargo, cuando el complejo se lleva a sequedad cambia a color fucsia, con la consecuente eliminación

del agua de coordinación, la cual puede volver a incorporarse cuando el sólido vuelve a solvotarse.

Considerando las características del ión metálico Cu(II) en cuanto a números de coordinación y la estequiometría del complejo Cu(II)-SPA obtenida por los distintos métodos, se estima que en el sólido deshidratado el complejo Cu(II)-SPA puede presentar una geometría cuadrada plana o tetraédrica, siendo la cuadrada plana la más adecuada para la consiguiente formación de un complejo pentacoordinado de geometría pirámide cuadrada resultante de la adición del quinto ligante H<sub>2</sub>O débilmente unido. La formación de un complejo con número de coordinación 6 y geometría octaédrica producto de una segunda molécula de agua como agente coordinante también es probable, ya que es una de las geometrías más comunes adoptada por este ión metálico. Las posibles estructuras para este complejo son mostradas en la Figura 35.

En solución acuosa, el grupo sulfonato del ligante SPA queda dissociado del ión sodio, lo que genera la formación del complejo según la Ecuación 36:





**Figura 35:** Estructura propuesta para el complejo formado por Cu(II) con el ligante 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina [SPA] en solución acuosa.

### 3.5 DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE FORMACIÓN CONDICIONAL $[K'_f]$ DE LOS COMPLEJOS Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT Y Cu(II)-SPA

A partir de la estequiometría de los complejos determinada en la sección 3.5, es posible plantear el balance de masas para determinar la constante de formación condicional experimental de los complejos de Au(III), Cu(II) y Ag(I) con el ligante PPDOT en conjunto con la constante de formación condicional de Cu(II) con el ligante SPA.

Para la formación del complejo de Au(III) con el ligante PPDOT, se considera el siguiente equilibrio:



donde, la constante de formación condicional está dada por:

$$K'_f = [\text{Au(III)-PPDOT}] / \{[\text{Au(III)}][\text{PPDOT}]\} \quad (38)$$

A partir de los balances de masas:

$$C_{\text{Au(III)}} = [\text{Au(III)}] + [\text{Au(III)-PPDOT}]$$

$$C_{\text{PPDOT}} = [\text{PPDOT}] + [\text{Au(III)-PPDOT}]$$

despejando en los balances de masa se puede reemplazar en la Ecuación 38:

$$K_f = \frac{[\text{Au(III)-PPDOT}]}{\{(C_{\text{Au(III)}} - [\text{Au(III)-PPDOT}]) (C_{\text{PPDOT}} - [\text{Au(III)-PPDOT}])\}}$$

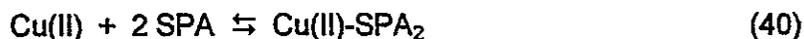
Empleando la ley de Beer es posible determinar la concentración del complejo formado, y la ecuación puede ser reescrita como:

$$K_f = \frac{[A/(l\epsilon_{\text{Au(III)-PPDOT}})]}{\{(C_{\text{Au(III)}} - [A/(l\epsilon_{\text{Au(III)-PPDOT}})]) (C_{\text{PPDOT}} - [A/(l\epsilon_{\text{Au(III)-PPDOT}})])\}} \quad (39)$$

De esta manera, la constante de formación condicional para el complejo Au(III)-PPDOT puede ser determinada experimentalmente utilizando el máximo de absorción en la gráfica de Job, que representa la absorbancia del complejo en equilibrio,  $\epsilon_{\text{Au(III)-PPDOT}}$  proveniente de la curva de calibración para el complejo a 360 nm y las concentraciones del ión metálico libre y PPDOT libre en la solución. En la Figura 17.1, se presenta la curva de calibración para el complejo formado por Au(III) con el ligante PPDOT.

En forma análoga, se realizó la determinación de la constante de formación condicional de los complejos de Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT, cuyas curvas de calibración son también presentadas en la Figura 17 a las longitudes de onda de 380 nm y 351 nm respectivamente.

El ión metálico Cu(II) forma complejo con el ligante SPA en relación 1:2, la derivación de la constante de formación condicional para el complejo debe replantearse de acuerdo al siguiente equilibrio:



formulándose como:

$$K_f = [\text{Cu(II)-SPA}] / \{[\text{Cu(II)}][\text{SPA}]^2\} \quad (41)$$

y considerando los balances de masas:

$$C_{\text{Cu(II)}} = [\text{Cu(II)}] + [\text{Cu(II)-SPA}_2]$$

$$C_{\text{SPA}} = [\text{SPA}] + 2[\text{Cu(II)-SPA}_2]$$

se puede reescribir:

$$K'_f = [A/(\epsilon_{\text{Cu(II)-SPA}_2})] / \{ (C_{\text{Cu(II)}} - [A/(\epsilon_{\text{Cu(II)-SPA}_2})]) (C_{\text{SPA}} - 2[A/(\epsilon_{\text{Cu(II)-SPA}_2})])^2 \} \quad (42)$$

Basándose en lo anteriormente expuesto, se obtuvieron las constantes de formación condicional para los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA, las cuales son presentadas en la Tabla 8 en conjunto con las absorptividades molares  $[\epsilon]$  de cada complejo.

Tabla 8: Constantes de formación [ $K_f$ ] y coeficientes de absortividad molar de los complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-SPA.

Ión metálico	PPDOT <sup>†</sup>		SPA <sup>†</sup>	
	$K_f$ 18 °C, pH 3	$\epsilon$ [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$K_f$ 18 °C, pH 9	$\epsilon$ [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
Cu(II)	2,5x10 <sup>6</sup>	58x10 <sup>2</sup> ± 124	2,2x10 <sup>11</sup>	34x10 <sup>3</sup> ± 539
Au(III)	1,7x10 <sup>5</sup>	44x10 <sup>2</sup> ± 100	—	—
Ag(I)	2,9x10 <sup>6</sup>	88x10 <sup>2</sup> ± 265	—	—

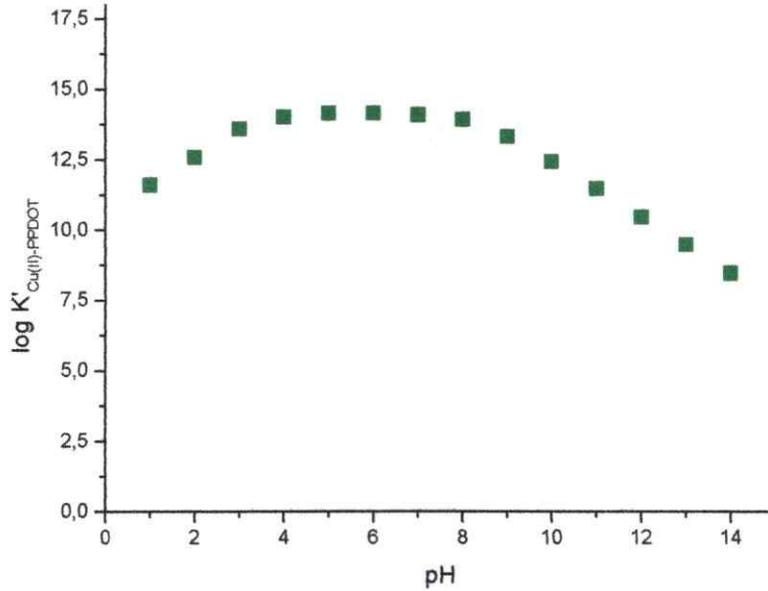
<sup>†</sup> Promedio de dos determinaciones.

Como se puede observar en la Tabla 8, el complejo de Cu(II)-SPA es el que presenta la mayor constante de formación condicional, ya que la formación del complejo se ve más favorecida por la participación del ligante desprotonado, lo que no sucede en el caso del ligante PPDOT, pues la constante de formación condicional para los complejos formados con éste se ve influenciada por el valor de  $\alpha_L$ , lo cual resulta en una disminución de la constante de formación condicional para estos complejos.

De acuerdo a cálculos teóricos que consideran  $\alpha_L = \{1 + [H^+]/K_a\}$  y  $\alpha_M$ , donde  $\alpha_L$  representa las especies del ligante SPA y  $\alpha_M$  está en función de todas las especies hidroxiladas que se forman con Cu(II) a distintos valores de pH<sup>83</sup>, la constante de formación condicional del complejo de Cu(II) con el ligante SPA varía con el pH conforme a la Figura 36, donde es posible observar que teóricamente permanece prácticamente constante en el rango de pH 4 a 7, comenzando a decaer a valores de pH superiores a 9 debido al predominio de especies hidroxiladas.

Experimentalmente, la formación del complejo comienza a pH 4 para llegar a su máximo entre pH 8,5 y 9, decayendo a valores de pH superiores. En este aspecto, la información teórica coincide con la experimental, la constante de formación condicional

del complejo Cu(II)-SPA disminuye por la presencia de especies hidroxiladas importantes de Cu(II).



**Figura 36:** Log  $K'_{\text{Cu(II)-SPA}}$  en función del pH de la solución.

No obstante, los datos experimentales no coinciden con la predicción teórica a bajos valores de pH, lo cual podría ser atribuido a la poca disponibilidad del ligante como especie SPA para la formación del complejo, ya que como se mostró en la sección 3.1.1 solo sobre pH 5,6 la especie desprotonada [SPA] predomina frente a [HSPA<sup>+</sup>].

### **3.6 DETERMINACIÓN DE Au(III), Cu(II) Y Ag(I) MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS CON 1-FENIL-1,2-PROPANODIÓL-2-OXIMA TIOSEMICARBAZONA Y 5-(4-SULFOFENILAZO)-8-AMINOQUINOLINA**

A continuación, se presentan las optimizaciones realizadas en el desarrollo de los nuevos métodos analíticos. Esta sección será dividida en dos partes, ya que los métodos a desarrollar emplearán distintos agentes quelantes, PPDOT y SPA.

Los primeros resultados presentados, serán los obtenidos con PPDOT, el cual será utilizado en el desarrollo de dos métodos analíticos. El primero de ellos, será para la determinación simultánea de Cu(II) y Au(III), y el segundo, para la determinación simultánea de Cu(II) y Ag(I), ambos mediante método de "zero crossing". Pese a ser dos métodos distintos, la optimización de variables, por ser con el mismo agente quelante y tener a Cu(II) en común, será presentada en conjunto en la misma sección.

Posteriormente, en forma separada se presentarán los resultados de la optimización de las variables implicadas para desarrollar el método con el ligante SPA, el cual es para la determinación de Cu(II) en presencia de Au(III) y Ag(I) mediante método gráfico.

### 3.6.1 Determinación de Au(III), Cu(II) y Ag(I) por formación de complejos con ligante PPDOT

#### 3.6.1.1 Estudios preliminares

Basándose en los resultados obtenidos en la sección 3.2, se utilizó tampón ClCH<sub>2</sub>COOH 0,1 M/ClCH<sub>2</sub>COONa 0,12 M a pH 3 para realizar los estudios de preconcentración de los complejos de los iones metálicos Au(III)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT en intercambiadores iónicos.

Las características estructurales del ligante PPDOT permitieron la formación de complejos catiónicos con los tres iones metálicos en estudio. Considerando esta premisa, el comportamiento de los complejos M-PPDOT se estudió en los intercambiadores catiónicos AG 50wx2, 50wx8-100 y SP Sephadex C25, siendo exitosamente retenidos en el SP Sephadex C25 [Figura 37] de acuerdo a las Ecuaciones 45, 46 y 47:



donde Sep: Sephadex C25

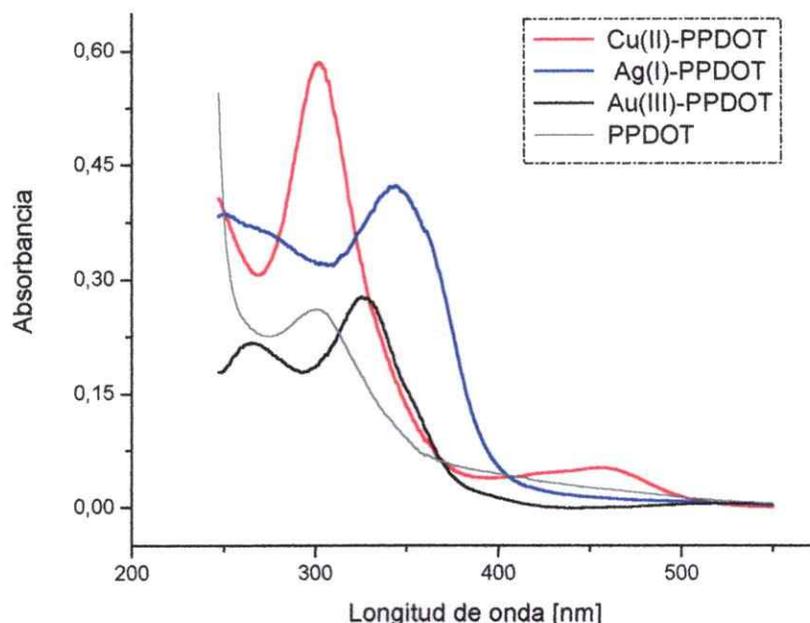
Este intercambiador catiónico proporcionó señales de mayor intensidad y una mejor definición de las bandas espectrales, aspectos importantes al momento de desarrollar el método, pues alcanzar una mayor preconcentración permite incrementar

la sensibilidad del método y curvas bien definidas favorecen la precisión. Además, el intercambiador SP Sephadex C25 presenta granos más regulares, lo que permite lograr una buena repetibilidad, debido a que se favorece el paso de luz por los espacios intersticiales en forma homogénea.

Cabe destacar que para realizar mediciones en el intercambiador es necesario utilizar celdas de 1 mm, ya que permite minimizar los efectos de dispersión de la luz. En los métodos de preconcentración la necesidad de utilizar esta celda trae como consecuencia que la sensibilidad disminuya en 10 veces. Sin embargo, ésta queda totalmente compensada al medir directamente al analito en el intercambiador, ya que la sensibilidad puede ser mejorada hasta 2.000 veces dependiendo del volumen de la fase acuosa utilizada y de la masa del intercambiador.

La Figura 37 muestra los espectros de los tres complejos retenidos en el intercambiador SP Sephadex C25. Los espectros de los complejos retenidos en el intercambiador difieren levemente de los espectros obtenidos en solución acuosa, en particular los complejos Cu(II)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT, lo que puede ser atribuido al entorno químico del complejo, ya que a diferencia de lo experimentado en solución acuosa, en el intercambiador existen fuertes interacciones electrostáticas e hidrofóbicas, las que pueden modificar la conducta espectral de los complejos. Adicionalmente, se debe considerar que la afinidad del intercambiador por el ligante PPDOT es baja, permitiendo observar el espectro completo de los complejos cuando se resta el blanco de reactivos, lo que no es posible en solución acuosa, ya que la intensa señal del blanco abarca prácticamente toda la zona de medición instrumental alrededor de 300 nm, no permitiendo observar el comportamiento espectral de los complejos en solución acuosa en la zona de absorción del ligante. Así, los resultados

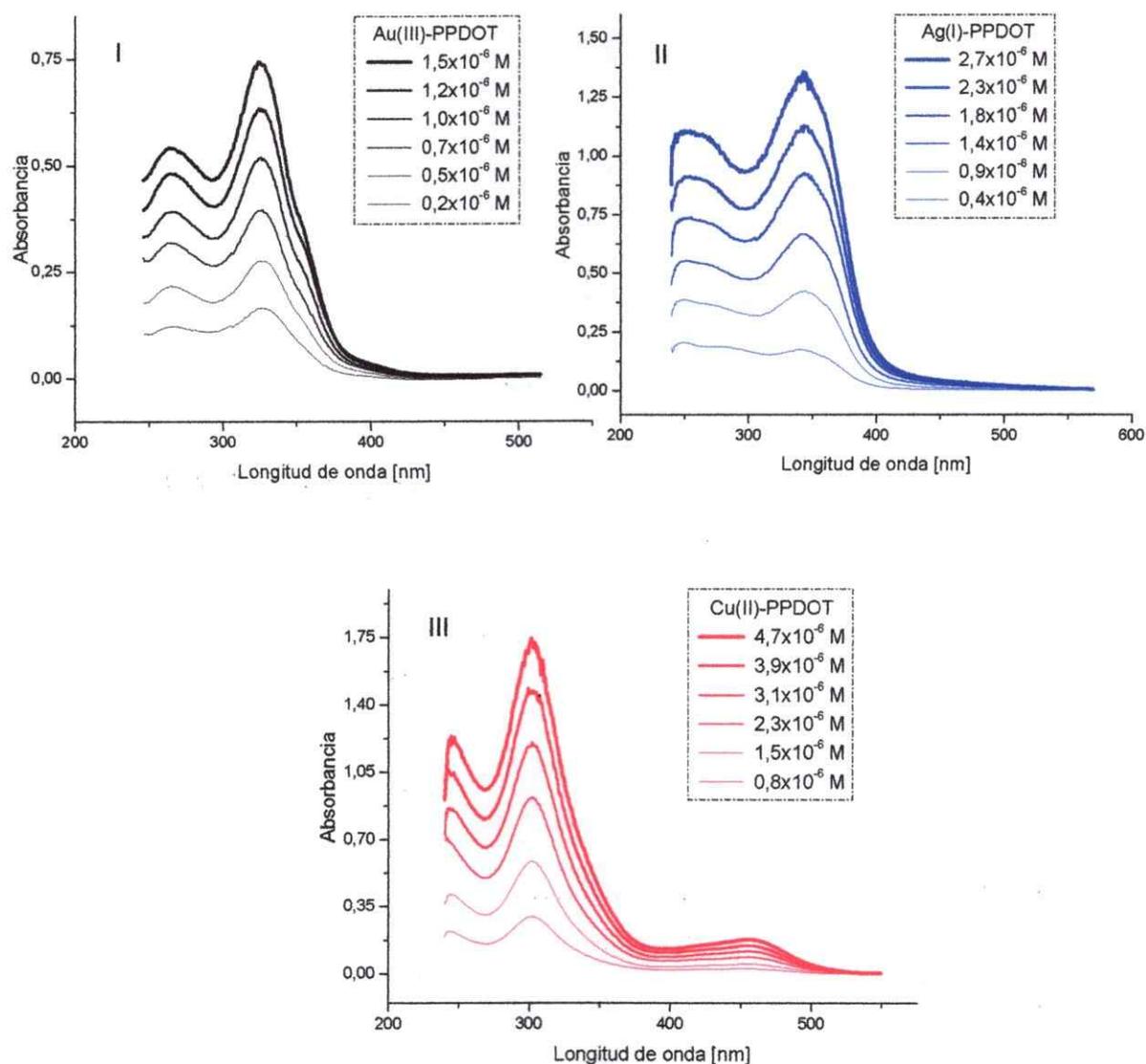
obtenidos de los complejos retenidos en el intercambiador presentan información espectral que antes no se encontraba.



**Figura 37:** Espectros clásicos de los complejos retenidos en SP Sephadex C25, leídos contra blanco de reactivos<sup>1</sup>. Concentración Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M, Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M, Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M. PPDOT  $6,3 \times 10^{-5}$  M, 10 ml de  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M a pH 3. 100 mg de SP Sephadex C25.

Con la finalidad de comprobar si existía proporcionalidad entre las señales espectrales obtenidas y la concentración, se realizaron las curvas de calibración respectivas. La formación y retención de los tres complejos en el intercambiador catiónico es proporcional a la concentración como se puede observar en la Figura 38, obteniéndose linealidad.

<sup>1</sup> El blanco de reactivos se obtiene bajo las mismas condiciones de las muestras, sólo se excluyen los analitos [Cu(II), Au(III) y Ag(I)].



**Figura 38:** Espectros de los complejos retenidos en el intercambiador SP Sephadex C25 a diferentes concentraciones. I.- Au(III)-PPDOT, II.- Ag(I)-PPDOT, III.- Cu(II)-PPDOT. PPDOT  $6,3 \times 10^{-5}$  M, 10 ml de  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, pH 3. 100 mg de SP Sephadex C25.

En la Tabla 9, se presentan los parámetros analíticos para la determinación de cada ión metálico bajo las condiciones anteriormente descritas.

**Tabla 9:** Parámetros analíticos para los complejos Au(III)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT retenidos en el intercambiador SP Sephadex C25.

Curva de calibración	Ecuación de la recta $A = \varepsilon' C(M) + n$	r
Au(III)-PPDOT $\lambda = 325 \text{ nm}$	$A = [45 \pm 1] \times 10^4 C(M) + [5 \pm 1] \times 10^{-2}$	0,999
Ag(I)-PPDOT $\lambda = 344 \text{ nm}$	$A = [48 \pm 1] \times 10^4 C(M) + [1 \pm 1] \times 10^{-2}$	0,999
Cu(II)-PPDOT $\lambda = 303 \text{ nm}$	$A = [38 \pm 1] \times 10^4 C(M) + [1 \pm 1] \times 10^{-2}$	0,999

Los resultados de la Tabla 9 muestran que la preconcentración de los complejos generó un incremento de la absorptividad molar aparente  $[\varepsilon']$ .

La optimización de las variables químicas y de preconcentración se realizó por espectrofotometría clásica a las longitudes de onda de 325 nm, 344 nm y 303 nm para los complejos Au(III)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT, respectivamente.

### 3.6.1.2 Optimización de variables químicas

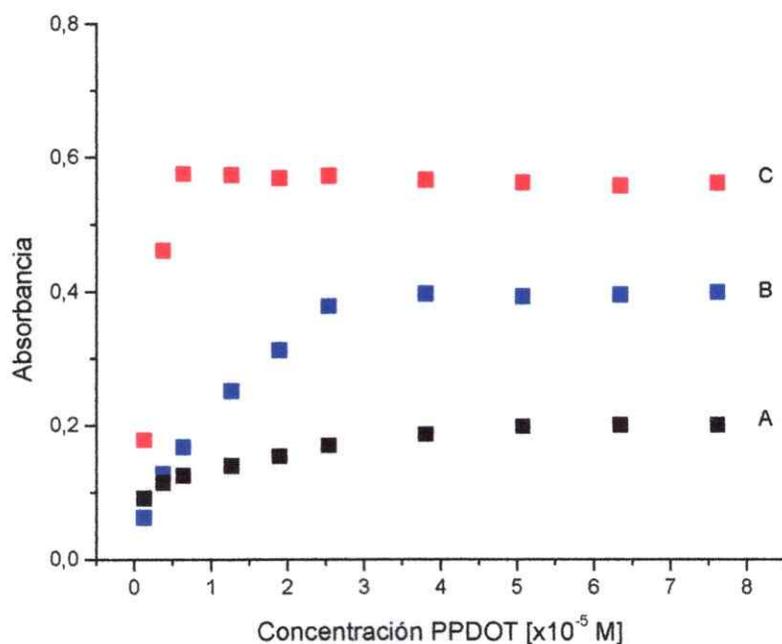
Optimizar variables químicas tiene como objetivo encontrar las condiciones óptimas para lograr que la formación o retención de los correspondientes complejos sea cuantitativa, para ello se estudió el efecto de la concentración de PPDOT y la concentración de tampón en la formación de los complejos.

#### ◆ Concentración de PPDOT

La concentración del ligante PPDOT fue variada desde  $1,3 \times 10^{-6}$  M hasta  $7,6 \times 10^{-5}$  M. En la Figura 39 es posible observar que bajas concentraciones de ligante PPDOT no permiten la formación cuantitativa del complejo, particularmente de los complejos de Ag(I)-PPDOT y Au(III)-PPDOT, ya que la concentración de los iones metálicos Au(III) y Ag(I) es menor que la de Cu(II). De esta manera, considerando las concentraciones utilizadas de Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M fue posible establecer mediante los resultados de la gráfica que es necesario que exista una relación de ligante PPDOT/ión metálico de 50:1, 27:1 y 4:1, respectivamente.

Entre  $3,8 \times 10^{-5}$  M y  $7,6 \times 10^{-5}$  M la absorbancia fue máxima y constante para los tres complejos, lo que indica que la formación y retención de los complejos fue cuantitativa, corroborado por la ausencia de señales de éstos en el sobrenadante y siendo considerada despreciable la concentración del complejo en fase acuosa.

Se seleccionó una concentración de  $6,3 \times 10^{-5}$  M para asegurar un intercambio cuantitativo y tener en consideración la posible presencia de otros iones en matrices reales que puedan consumir ligante.

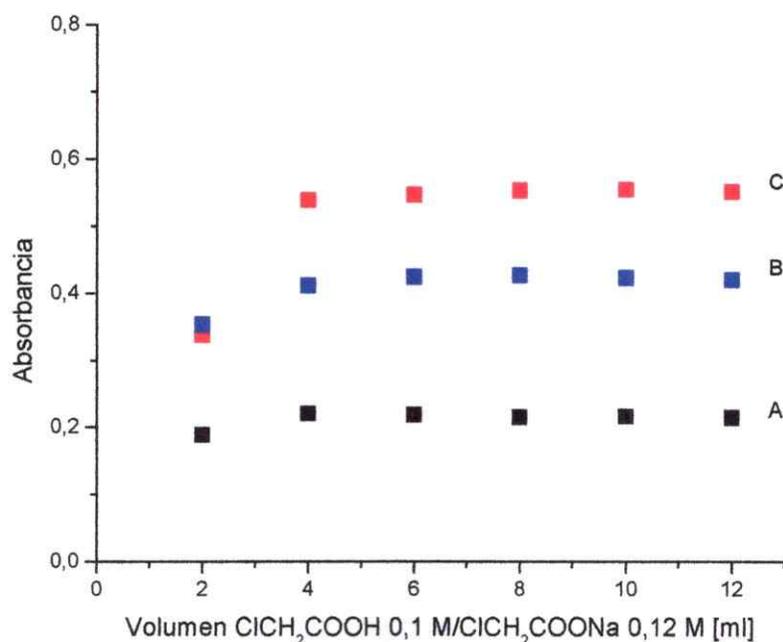


**Figura 39:** Absorbancia de los complejos M-PPDOT en función de la concentración de PPDOT. Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M. (A) Au(III)-PPDOT; (B) Ag(I)-PPDOT; (C) Cu(II)-PPDOT. 10 ml de  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, 100 mg de SP Sephadex C25.

◆ Concentración de tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COONa}$

El efecto del tampón fue estudiado variando el volumen de tampón  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M en la solución en un rango de 2 a 12 ml. Como muestra la Figura 40, un volumen de tampón de 2 ml no proporciona el pH necesario para la formación cuantitativa de los complejos, perdiendo el tampón su capacidad tampónica debido a la dilución. Para todos los complejos a partir de un volumen de 4 ml el tampón proporciona el pH necesario a la solución para la formación y retención

cuantitativa de los complejos. A partir de este volumen, las señales son constantes para cada complejo; pero, con la finalidad de mantener el sistema bien tamponado y considerando que éste no afecta las señales espectrales de los complejos, se seleccionó un volumen de 10 ml de tampón.



**Figura 40:** Absorbancia de los complejos M-PPDOT en función de volumen de tampón CICH<sub>2</sub>COOH 0,1 M / CICH<sub>2</sub>COONa 0,12 M. Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M. (A) Au(III)-PPDOT; (B) Ag(I)-PPDOT; (C) Cu(II)-PPDOT. PPDOT  $6,3 \times 10^{-5}$  M, 100 mg de SP Sephadex C25.

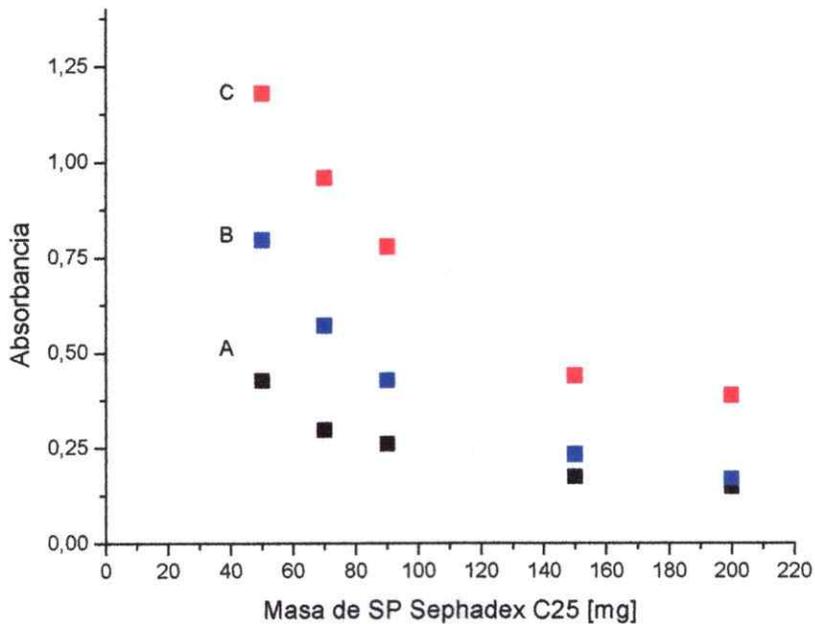
### 3.6.1.3 Optimización de variables de preconcentración

La optimización de las variables de preconcentración se llevó a cabo estudiando el efecto de la masa de la fase sólida SP Sephadex C25, del tiempo de agitación y de la dilución del complejo en solución.

#### ◆ Masa de SP Sephadex C25

El efecto de la variación de la masa de intercambiador llevó a un cambio en la intensidad de la absorbancia [Figura 41], siendo ésta menor cuando mayor es la masa de intercambiador utilizada, debido a que la relación complejo/intercambiador decrece, lo que desfavorece el efecto positivo de la preconcentración.

Con la finalidad de privilegiar la sensibilidad se consideró utilizar 50 mg de SP Sephadex C25, ya que a menor masa la relación analito/resina es más alta, favoreciendo la señal analítica. El efecto de la masa es significativo, por lo cual el intercambiador SP Sephadex C25 debe ser pesado con una incerteza de  $\pm 0,01$  mg.



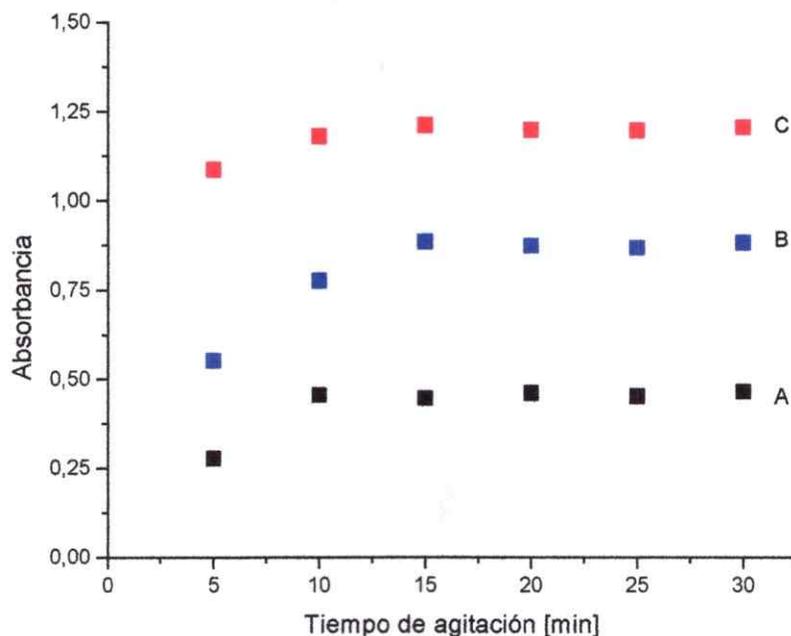
**Figura 41:** Absorbancia de los complejos M-PPDOT en función de la masa de SP Sephadex C25. Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M. (A) Au (III) - PPDOT; (B) Ag (I) - PPDOT; (C) Cu (II) - PPDOT. 10 ml de  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, PPDOT  $6,3 \times 10^{-5}$  M.

#### ◆ Tiempo de agitación mecánica

El tiempo de agitación, también juega un rol fundamental en la retención de los complejos en el intercambiador.

Para estudiar esta variable se midió la absorbancia en intervalos de 5 minutos en un rango de 5 a 30 minutos. Como muestra la Figura 42, entre 15 y 30 minutos existe constancia de la señal espectral, por lo que un tiempo de agitación de 20

minutos se consideró óptimo, ya que la interacción de los complejos con el intercambiador es relativamente rápida.



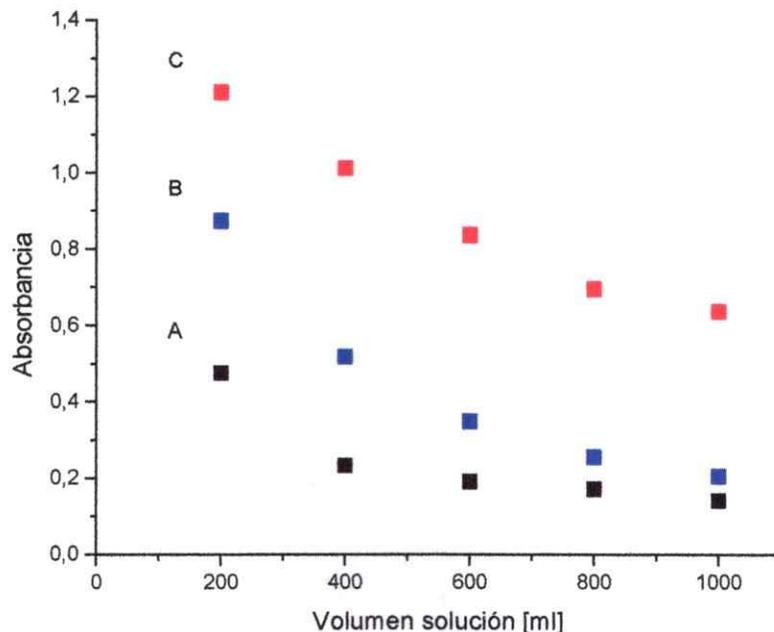
**Figura 42:** Absorbancia de los complejos M-PPDOT en función del tiempo de agitación mecánica. Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M. (A) Au (III) - PPDOT; (B) Ag (I) - PPDOT; (C) Cu (II) - PPDOT. 10 ml de  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, PPDOT  $6,3 \times 10^{-6}$  M, 50 mg de SP Sephadex C25.

#### ◆ Dilución del complejo

Para estudiar el efecto de la dilución del complejo, se trabajó con 200  $\mu\text{l}$  de ión metálico Cu(II)  $1,57 \times 10^{-3}$  M en 200, 400, 600, 800 y 1000 ml de volumen final. Si bien las concentraciones difieren, en todos los casos el número de moles de Cu(II) es igual

a  $3,14 \times 10^{-7}$ , siendo la masa del analito la misma, por lo que se podría esperar constancia en los valores de absorbancia, sin embargo, se observó que la absorbancia de la señal es menos intensa, debido a que disminuyen los choques efectivos que favorecen la preconcentración, lo cual se podría mejorar con agitación externa aumentando así la sensibilidad. Un efecto similar se observa en la Figura 43 para los complejos Ag(I)-PPDOT y Au(III)-PPDOT.

Tomando en consideración los resultados anteriormente mencionados se seleccionó un volumen de 200 ml con el objeto de favorecer la sensibilidad de los métodos.



**Figura 43:** Absorbancia de los complejos M-PPDOT en función de la dilución. Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M. (A) Au (III) - PPDOT; (B) Ag (I) - PPDOT; (C) Cu (II) - PPDOT. 10 ml de  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, PPDOT  $6,3 \times 10^{-5}$  M, 50 mg de SP Sephadex C 25.

#### 3.6.1.4 Optimización de variables espectrales

Debido a que el método considera la determinación simultánea de metales por la técnica de espectrofotometría derivada, es necesario realizar la optimización de variables espectrales tales como el orden de derivada, factor de suavizado, factor amplificador de escala y longitud de onda analítica [ $\lambda_{analítica}$ ].

##### ◆ Orden de derivada

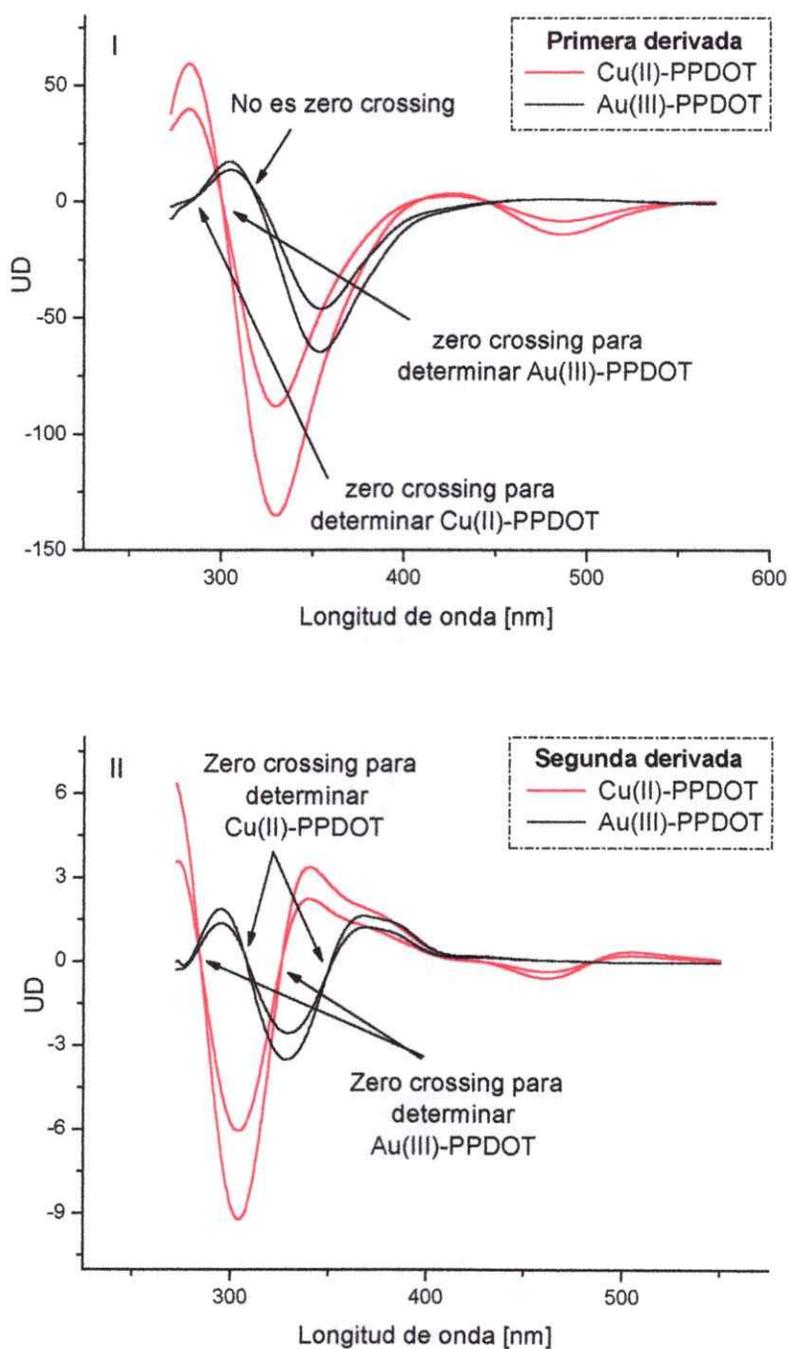
La utilización del método de "zero crossing" es adecuado para la determinación de varios analitos en una mezcla, sin embargo, tal finalidad es dependiente del orden de la derivada a emplear, ya que éste debe ser seleccionado cuando permite la determinación simultánea de los analitos de interés en una mezcla, debido a que tienen zonas o longitudes de ondas que son atribuibles específicamente a cada uno de ellos.

En la Figura 44 y 45, se presentan los órdenes de derivadas de los espectros individuales de los complejos de Cu(II) y Au(III) con el ligante PPDOT con la finalidad de seleccionar el orden de la derivada que conduzca a resultados exactos en la determinación simultánea de estos iones metálicos en una mezcla. En la Figura 44.1 es posible observar que la primera derivada del complejo Au(III)-PPDOT presenta un "zero crossing", permitiendo realizar la determinación de cobre en la mezcla, ya que al generarse un "zero crossing" las unidades de derivadas correspondientes a este complejo son cero, así las unidades de derivadas a la longitud de onda de este "zero crossing" son únicamente correspondientes al complejo Cu(II)-PPDOT y son proporcionales a su concentración. El mismo esquema sucede con el caso contrario,

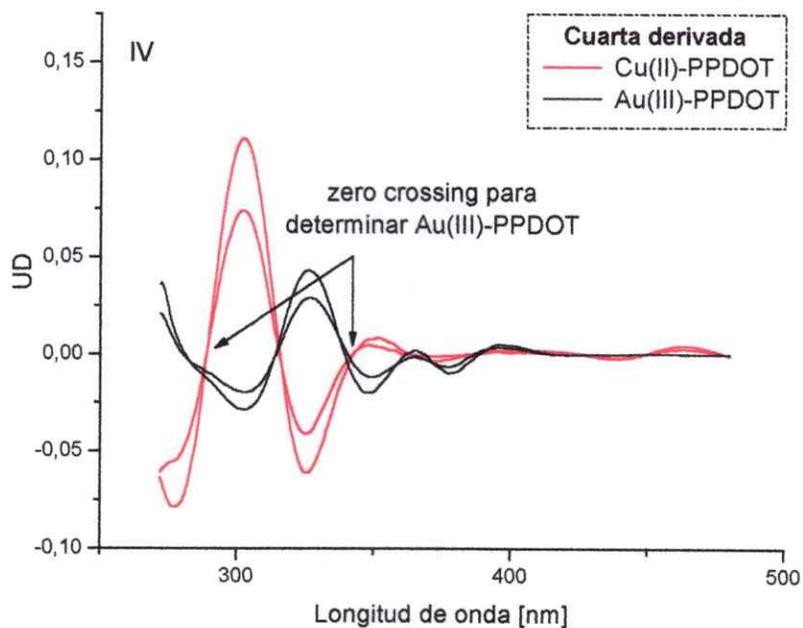
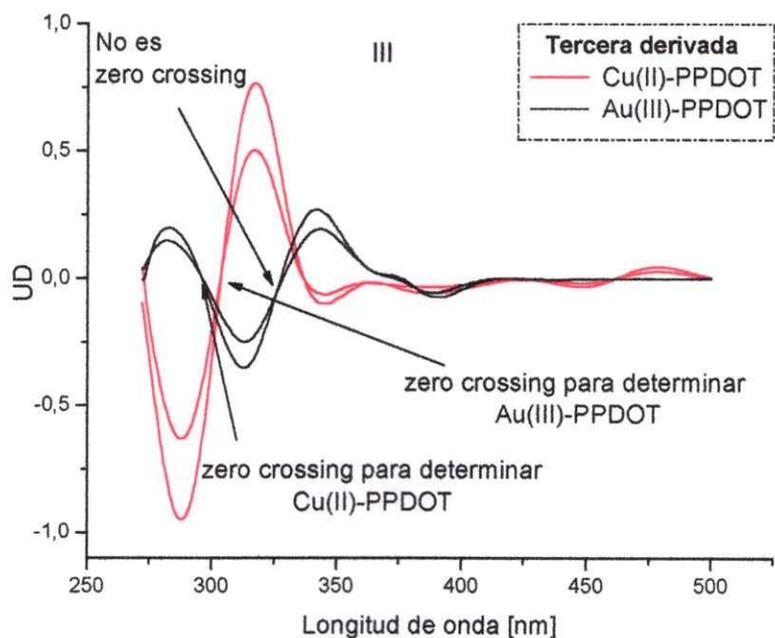
cuando el complejo Cu(II)-PPDOT presenta un "zero crossing" es posible la determinación de oro en la mezcla. Sin embargo, en la primera derivada existe un punto isobéptico que presenta un pequeño corrimiento por sobre el eje de las abscisas, lo que debido a las aditividades de las unidades de derivadas traería como consecuencia un alto intercepto en las ecuaciones de las rectas para la determinación del analito. Al mismo tiempo, la primera derivada de los espectros solamente presenta un "zero crossing" para cada metal, lo cual puede resultar en una limitante para el método, ya que más de algún componente presente en la muestra real puede interferir a esa longitud de onda, siendo restrictiva su aplicación.

La segunda derivada de los espectros [Figura 44.II], proporciona mayor cantidad de "zero crossing", tanto para los complejos de cobre como para los de oro, los cuales además se encuentran más definidos, evitándose posibles fuentes de errores desde un punto de vista espectral. Por esta razón, se consideró la utilización de esta derivada en el desarrollo del método. Por otra parte, con respecto a la tercera y cuarta derivada [Figura 45], la segunda derivada es la que proporciona una sensibilidad mayor; ya que a medida que aumenta el orden de la derivada disminuye la sensibilidad, por lo que derivadas de mayor orden fueron descartadas.

No obstante, igualmente la tercera y cuarta derivada sirven para la determinación simultánea de los metales, pues también presentan "zero crossing".



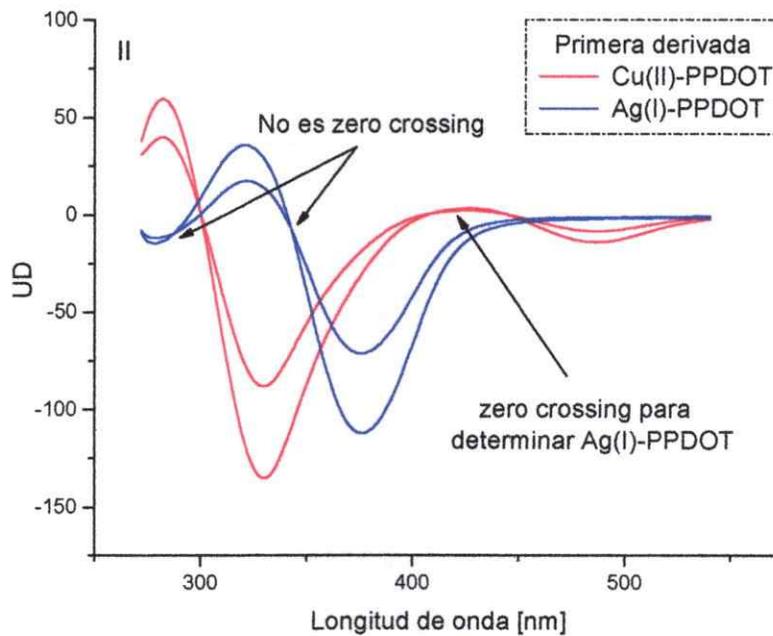
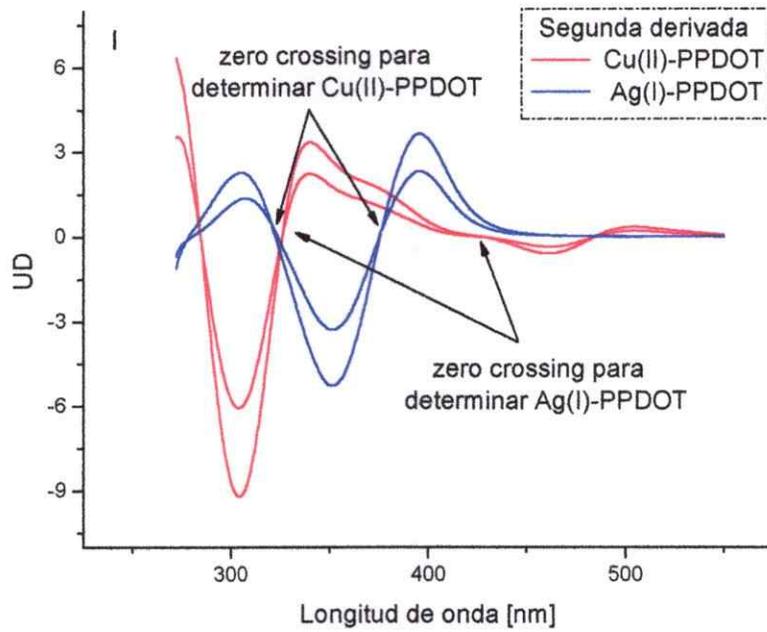
**Figura 44:** Espectros derivados de los complejos Au(III)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT. Concentración Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M y  $7,6 \times 10^{-7}$  M, Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M y  $2,3 \times 10^{-6}$  M. Factor de escala 10.000, factor de suavizado 40.000. Orden de derivada I.- Primera, II.- Segunda.



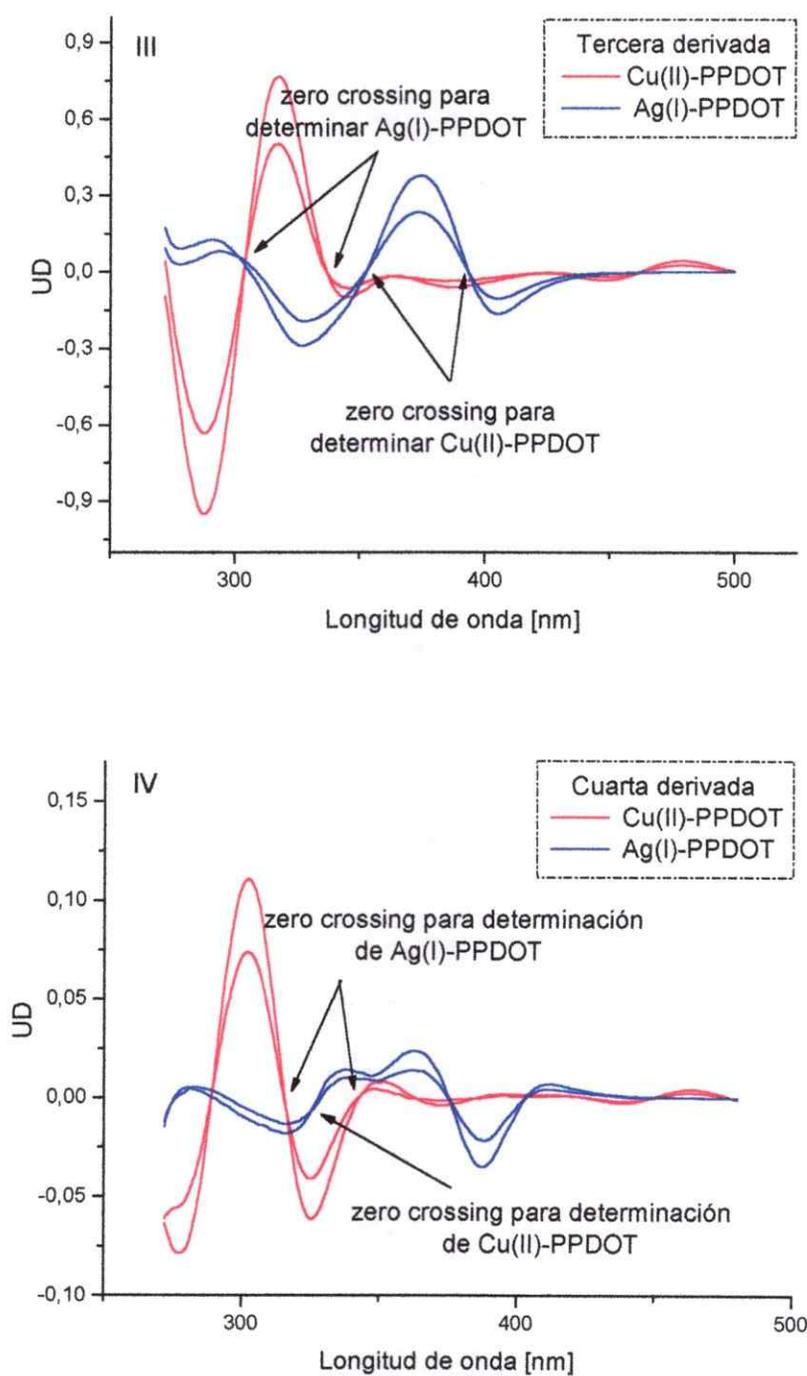
**Figura 45:** Espectros derivados de los complejos Au(III)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT. Concentración Au(III)  $5 \times 10^{-7}$  M y  $7,6 \times 10^{-7}$  M, Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M y  $2,3 \times 10^{-6}$  M. Factor de escala 10.000, factor de suavizado 40.000. Orden de derivada III.- Tercera, IV.- Cuarta.

En la Figura 46 y 47, se presentan los cuatro órdenes de derivadas de los espectros individuales de los complejos de Cu(II) y Ag(I) con el ligante PPDOT también con la finalidad de seleccionar el orden de la derivada que conduzca a resultados más exactos en la determinación simultánea de los complejos con estos iones metálicos en una mezcla. La primera derivada de los espectros clásicos [Figura 46.I] presenta un "zero crossing" de Cu(II)-PPDOT que permite la determinación de plata en una mezcla, sin embargo, Ag(I)-PPDOT sólo presenta puntos isobésticos que se encuentran por debajo del eje de las abscisas, los cuales no pueden ser utilizados como "zero crossing" por lo anteriormente expuesto.

La segunda derivada en cambio [Figura 46.II], presenta dos "zero crossing" bastante claros para la determinación de cada metal, por lo que también se ha considerado el empleo de la segunda derivada para la determinación simultánea de estos iones. Derivadas de mayor orden como las mostradas en la Figura 47 también podrían ser utilizadas, pero no son consideradas por disminuir más aún la sensibilidad.



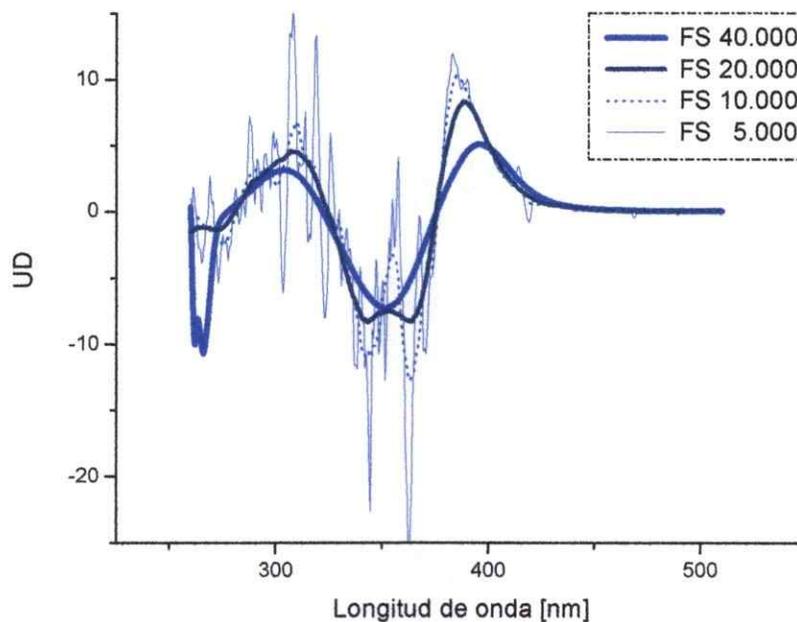
**Figura 46:** Espectros derivados de los complejos Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT. Concentración Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y  $14 \times 10^{-7}$  M, Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M y  $2,3 \times 10^{-6}$  M. Factor de escala 10000, factor de suavizado 40.000. Orden de derivada I.- Primera, II.- Segunda.



**Figura 47:** Espectros derivados de los complejos Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT. Concentración Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M y  $14 \times 10^{-7}$  M, Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6}$  M y  $2,3 \times 10^{-6}$  M. Factor de escala 10000, factor de suavizado 40.000. Orden de derivada III.- Tercera, IV.- Cuarta.

## ◆ Factor de suavizado

Es la segunda variable optimizada. La Figura 48 muestra como ejemplo los efectos del factor de suavizado en los espectros derivados del complejo Ag(I)-PPDOT. A medida que aumenta el factor de suavizado disminuye el ruido y al mismo tiempo la sensibilidad. Con el objeto de alcanzar una mayor relación S/R y favorecer la precisión del método, se ha estimado óptimo emplear el factor de suavizado 40.000 en todos los casos aún cuando sea necesario sacrificar en parte la sensibilidad de los métodos.

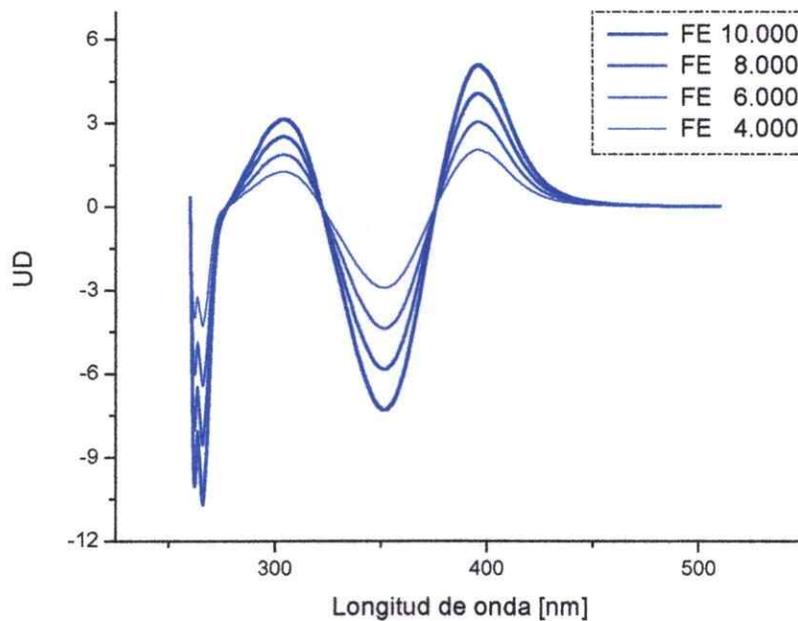


**Figura 48:** Espectros derivados del complejo Ag(I)-PPDOT con factor de suavizado 5.000, 10.000, 20.000 y 40.000. Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M, segunda derivada, factor de escala 10.000.

## ◆ Factor de amplificación de escala

Luego de ser optimizado el factor de suavizado, se debe seleccionar un valor apropiado de factor de amplificación de escala, el cual corresponde al número que amplifica la señal.

A modo de ejemplo la Figura 49 muestra cuatro espectros derivados del complejo Ag(I)-PPDOT considerando distintos factores de amplificación de escala. Los distintos factores utilizados no provocan alteración en la forma del espectro derivado, simplemente generan un aumento del tamaño de éste.



**Figura 49:** Espectros derivados del complejo Ag(I)-PPDOT con factor amplificador de escala 4.000, 6.000, 8.000 y 10.000. Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7}$  M, segunda derivada, factor de suavizado 40.000.

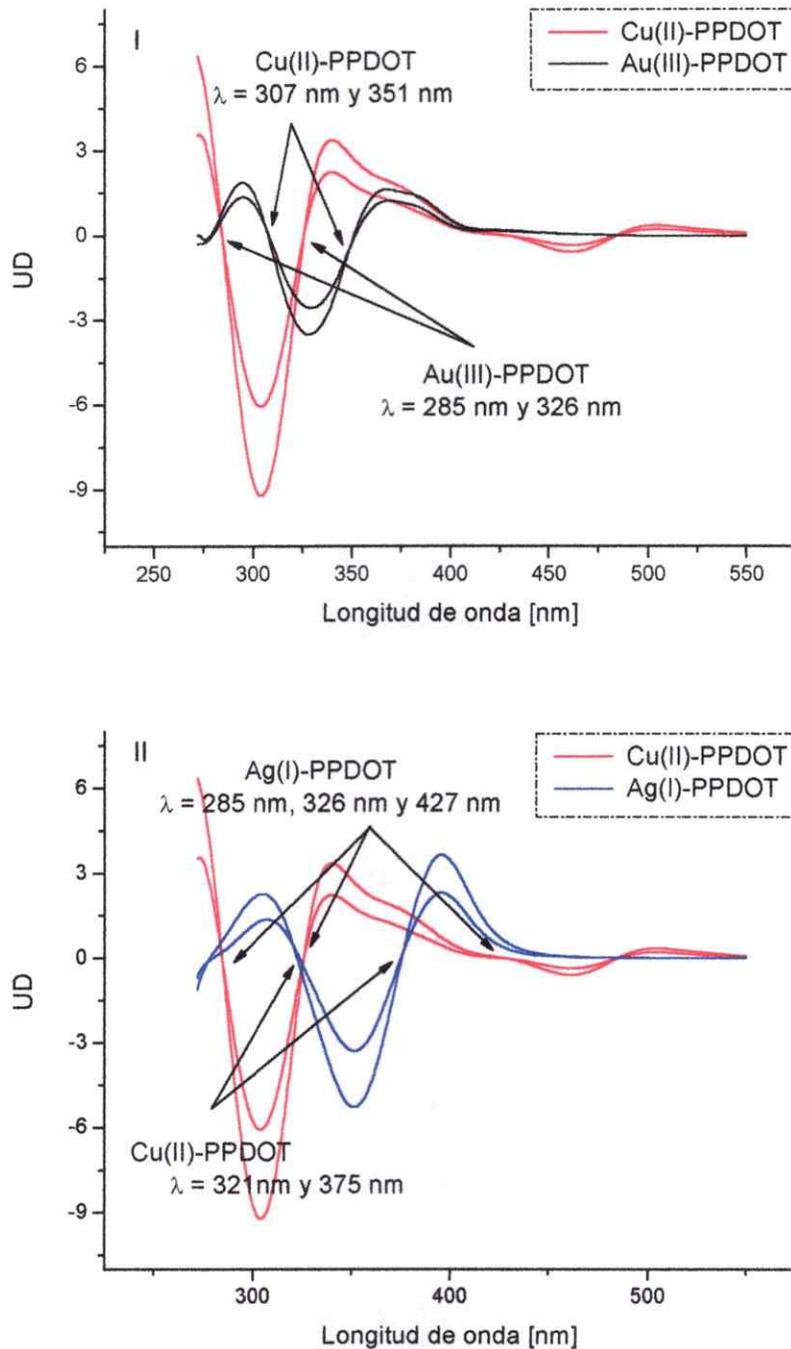
Esta optimización fue realizada también con las señales de los complejos Au(III)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT, obteniéndose resultados equivalentes. Para las señales de todos los complejos el factor de escala se ha seleccionado como 10.000, con el solo objeto de facilitar y disminuir errores en la lectura. Cabe señalar, que este factor amplifica tanto la señal del analito como la del blanco de reactivos, por lo cual no altera los límites de detección y de cuantificación.

◆ Longitud de onda analítica [ $\lambda_{analitica}$ ]

Para seleccionar la longitud de onda analítica de un complejo dado, se ha tomado como criterio que a esta longitud de onda analítica sea posible la cuantificación del ión metálico en presencia del otro, por lo tanto debe existir linealidad entre los valores de unidades de derivadas y las respectivas concentraciones.

En la Figura 50 se muestran las longitudes de onda analíticas en los espectros derivados para cada par de metales. Mediante "zero crossing" se determinó que para cada constituyente del par existen varios potenciales "zero crossing", sin embargo, la elección de éstas se realizó basándose en aquellos que presentaron mayor altura de las bandas espectrales del analito a determinar, ya que así es posible lograr una mayor sensibilidad.

Para el par Cu(II) - Au(III), las longitudes de onda analíticas seleccionadas fueron 307 nm para el cobre y 326 nm para el oro, en el caso del par Cu(II) - Ag(I) las longitudes de onda analíticas fueron 321 nm y 427 nm, respectivamente.



**Figura 50:** Espectros derivados de segundo orden de los complejos. I.- Cu(II)-PPDOT y Au(III)-PPDOT; II.- Cu(II)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT. Concentración Au(III)  $5 \times 10^{-7} \text{ M}$  y  $7,6 \times 10^{-7} \text{ M}$ , Ag(I)  $9,2 \times 10^{-7} \text{ M}$  y  $14 \times 10^{-7} \text{ M}$ , Cu(II)  $1,5 \times 10^{-6} \text{ M}$  y  $2,3 \times 10^{-6} \text{ M}$ . Factor de escala 10.000, factor de suavizado 40.000.

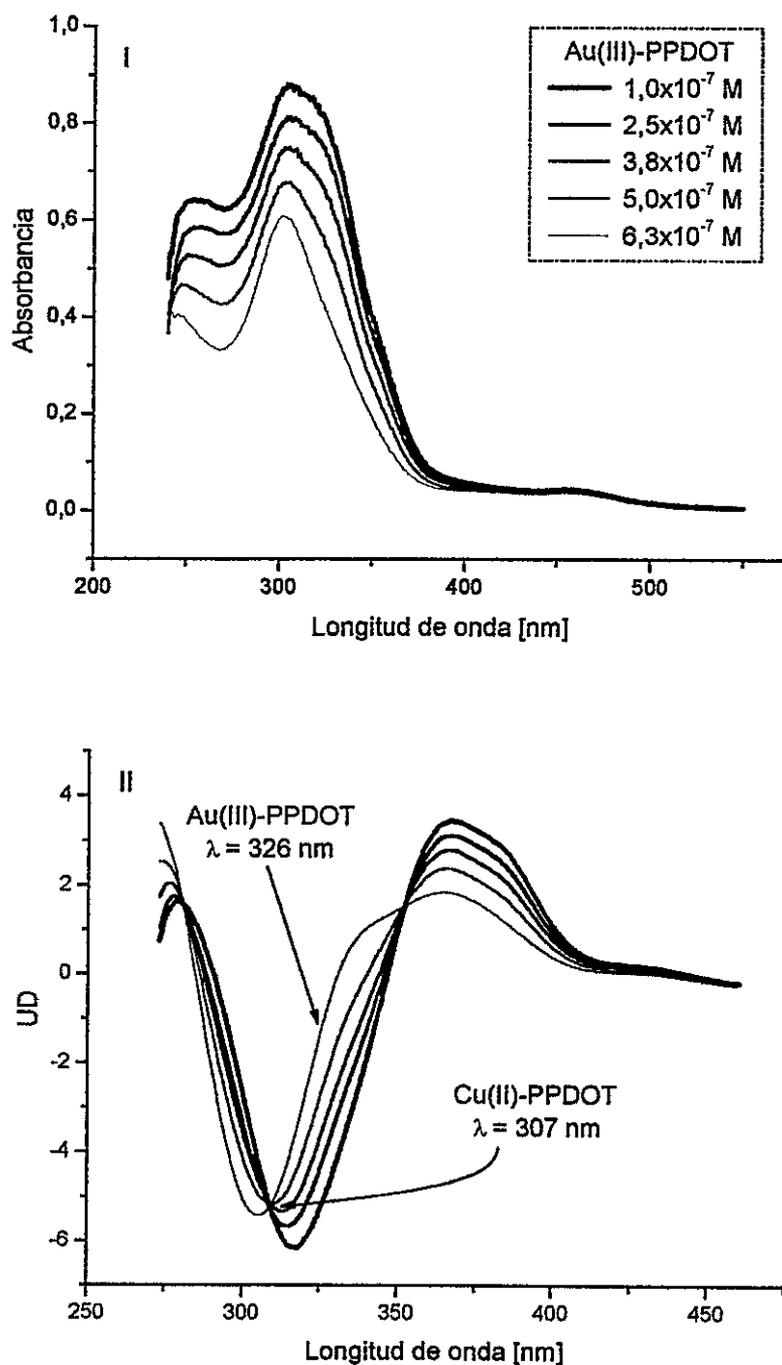
### 3.6.1.5 Determinación de parámetros analíticos

Las curvas de calibración para las mezclas de complejos Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT retenidos en el intercambiador SP Sephadex C25 fueron llevadas a cabo una vez optimizadas las distintas variables. Los parámetros analíticos se determinaron de acuerdo a lo descrito en la sección 2.4.8.

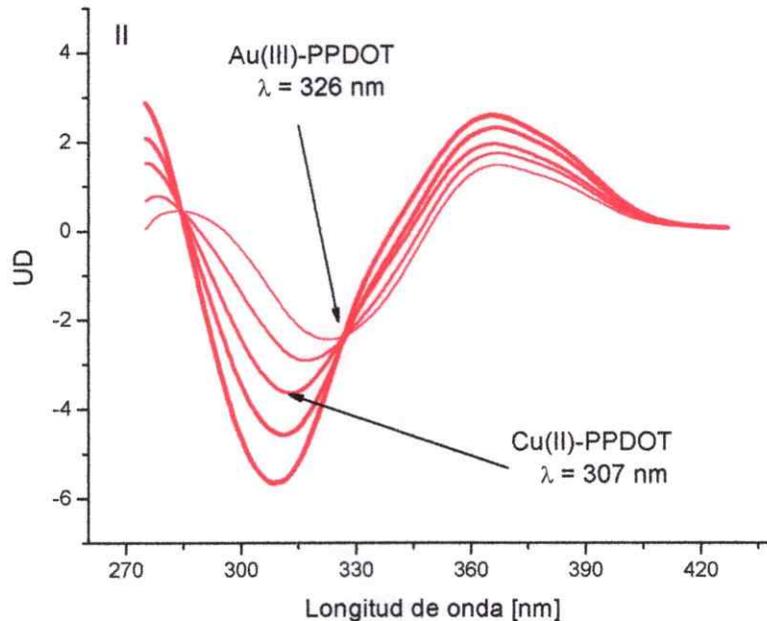
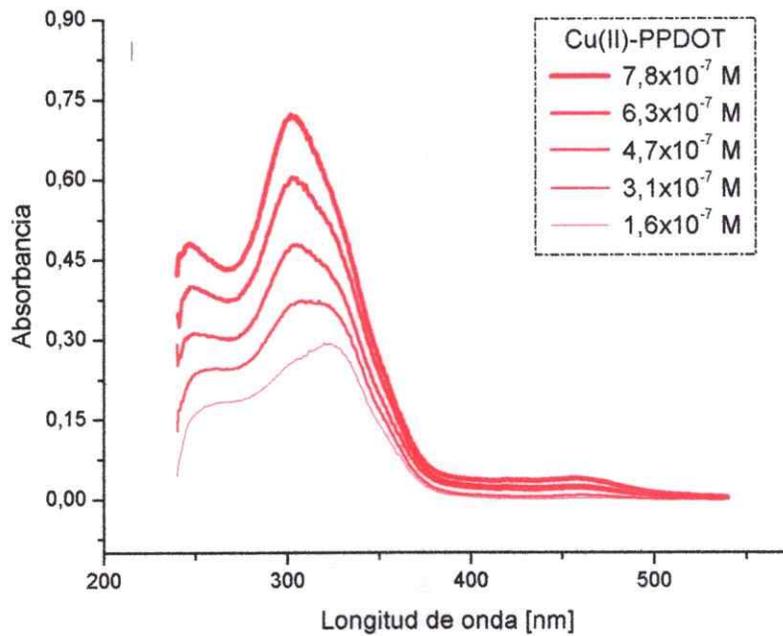
#### ◆ Parámetros analíticos para la determinación simultánea de Cu(II) y Au(III)

En la Figura 51.I, se presentan los espectros clásicos de la curva de calibración para el complejo Au(III)-PPDOT en presencia del complejo Cu(II)-PPDOT, la cual fue obtenida variando la concentración de Au(III) mientras que la de Cu(II) permanecía constante. La curva de calibración fue realizada entre  $1,02 \times 10^{-7}$  M y  $6,34 \times 10^{-7}$  M de Au(III). La segunda derivada de los espectros clásicos se presenta en la Figura 51.II.

En forma inversa, la curva de calibración para el complejo Cu(II)-PPDOT fue realizada variando la concentración de Cu(II) entre  $1,57 \times 10^{-7}$  M y  $7,87 \times 10^{-7}$  M, mientras la de Au(III) permanecía constante como muestran los espectros derivados de la Figura 52.II. Los espectros clásicos son mostrados en la Figura 52.I.



**Figura 51:** Espectros del complejo Au(III)-PPDOT a diferentes concentraciones en presencia de Cu(II)-PPDOT  $7,9 \times 10^{-7}$  M. 10 ml de  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, PPDOT  $6,3 \times 10^{-5}$  M. 50 mg de SP-Sephadex C25. I.- Espectros clásicos, II.- Espectros derivados.



**Figura 52:** Espectros del complejo Cu(II)-PPDOT a diferentes concentraciones en presencia de Au(III)-PPDOT  $2,5 \times 10^{-7}$  M. 10 ml de  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, PPDOT  $6,35 \times 10^{-5}$  M. 50 mg de SP-Sephadex C25. I.- Espectros clásicos, II.- Espectros derivados.

De acuerdo a los resultados obtenidos, en la Figura 51.11 se puede observar que a 351 nm todas las derivadas pasan por el mismo punto, debido a que en todas las soluciones la concentración de Cu(II) se mantuvo constante  $[7,9 \times 10^{-7} \text{ M}]$ , en tanto que a 326 nm la señal varía linealmente con la concentración del complejo Au(III)-PPDOT, como muestran los parámetros analíticos en la Tabla 10.

Para la curva de calibración del complejo Cu(II)-PPDOT es posible ver en la Figura 52.11 que a 326 nm todas las derivadas pasan por el mismo punto, debido a que en todas las soluciones la concentración de Au(III) se mantuvo constante  $[2,5 \times 10^{-7} \text{ M}]$ , en tanto que a 307 nm la señal varió linealmente con la concentración del complejo Cu(II)-PPDOT. Lo anteriormente señalado indica que cuando hay mezclas de estos complejos no existe mutua interferencia en la señal analítica y además corrobora que los "zero-crossing" fueron adecuadamente elegidos. Los parámetros analíticos para cada complejo son resumidos en la Tabla 10.

**Tabla 10:** Parámetros analíticos para la determinación simultánea de Cu(II)-PPDOT y Au(III)-PPDOT por espectrofotometría derivada de segundo orden.

Curva de calibración	Ecuación	r	Límite de detección $\times 10^{-10} \text{ M}$	Límite de cuantificación $\times 10^{-9} \text{ M}$	Rango de determinación $\times 10^{-9} \text{ M}$	DER %
Au [Cu cte] 326 nm	$UD = [79 \pm 1] \times 10^5 C(M) + [14 \pm 6] \times 10^{-2}$	0,999	$171 \pm 3$	$57 \pm 1$	$[57 \pm 1] - [1400 \pm 20]$	1,4
Cu [Au cte] 307 nm	$UD = [68 \pm 1] \times 10^5 C(M) + [15 \pm 4] \times 10^{-2}$	0,999	$180 \pm 3$	$60 \pm 1$	$[60 \pm 1] - [1410 \pm 18]$	1,3

$$\sigma_{\text{Au(III)-PPDOT}} = 45 \times 10^{-3} \text{ UD}, \sigma_{\text{Cu(II)-PPDOT}} = 41 \times 10^{-3} \text{ UD.}$$

Los resultados muestran que al usar preconcentración los límites de cuantificación se incrementaron sobre 86 veces en la determinación de Cu(II) y sobre 190 veces en la determinación de Au(III).

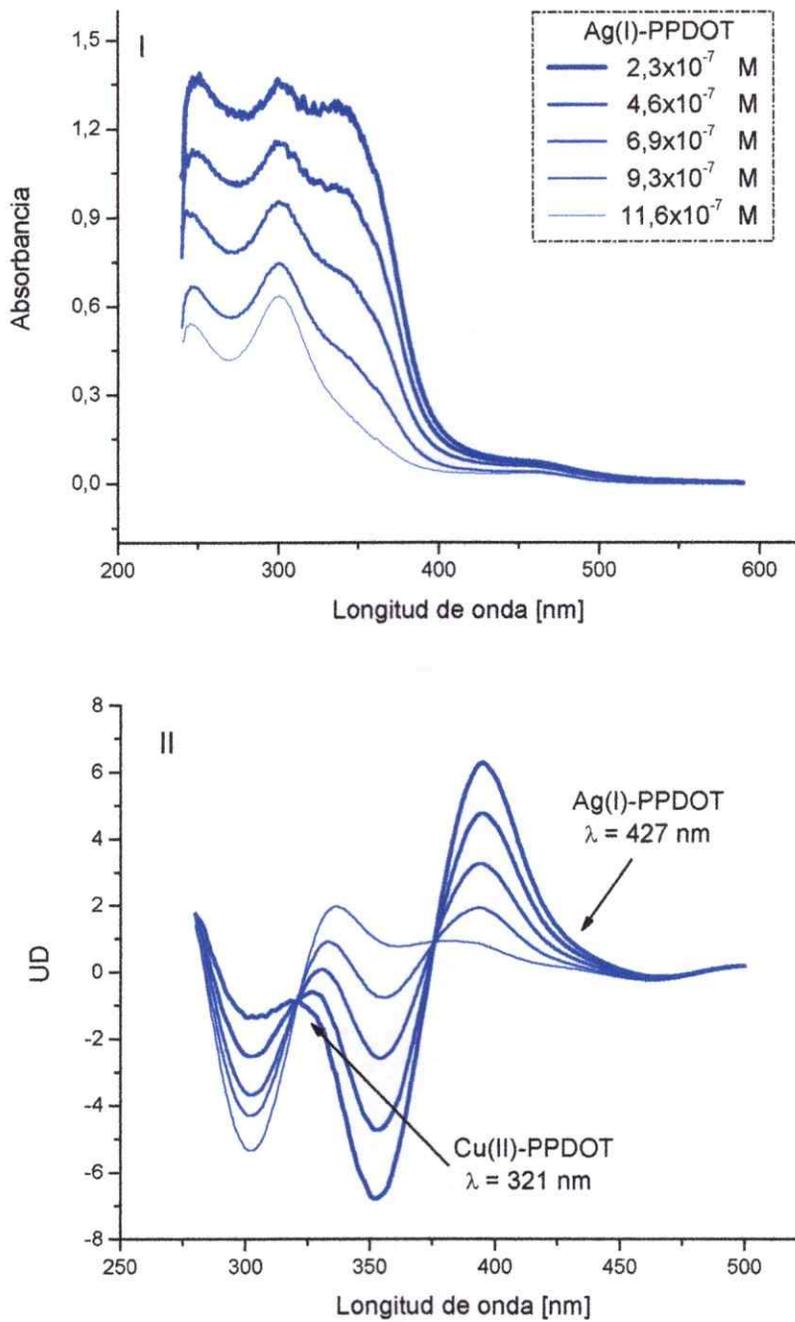
◆ **Parámetros analíticos para la determinación simultánea de Cu(II) y Ag(I)**

Al igual que para la mezcla Cu(II) - Au(III), las curvas de calibración fueron obtenidas variando la concentración de un ión metálico en presencia del otro.

Los espectros clásicos de la curva de calibración del complejo Ag(I)-PPDOT en presencia del complejo Cu(II)-PPDOT son mostrados en la Figura 53.I. Esta curva fue realizada en un rango de concentración entre  $2,3 \times 10^{-7}$  M y  $11,6 \times 10^{-7}$  M. En la Figura 53.II se presentan las derivadas de segundo orden de los espectros clásicos.

Los espectros clásicos de la curva de calibración para el complejo Cu(II)-PPDOT en presencia de Ag(I)-PPDOT, es presentada en la Figura 54.I, también fue realizada en un rango de concentración entre  $1,6 \times 10^{-7}$  M y  $7,9 \times 10^{-7}$  M. En la Figura 54.II, se encuentran los espectros derivados para este complejo.

De acuerdo a los resultados obtenidos, en la Figura 53.II, se puede observar que a 321 nm todas las derivadas pasan por el mismo punto, debido a que en todas las soluciones la concentración de Cu(II) se mantuvo constante [ $7,9 \times 10^{-7}$  M], en tanto que a 427 nm la señal varió linealmente con la concentración del complejo Ag(I)-PPDOT, como queda representado en los datos de la Tabla 11.



**Figura 53:** Espectros del complejo Ag(I)-PPDOT a diferentes concentraciones en presencia de Cu(II)-PPDOT  $7,9 \times 10^{-7}$  M. 10 ml de  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, PPDOT  $6,3 \times 10^{-5}$  M. 50 mg de SP Sephadex C25. I.- Espectros clásicos, II.- Espectros derivados.

Para la curva de calibración del complejo Cu(II)-PPDOT es posible ver en la Figura 54.II, que a 427 nm todas las derivadas pasan por el mismo punto, debido a que en todas las soluciones la concentración de Ag(I) se mantuvo constante [ $4,6 \times 10^{-7}$  M], en tanto que a 321 nm la señal varió linealmente con la concentración del complejo Cu(II)-PPDOT.

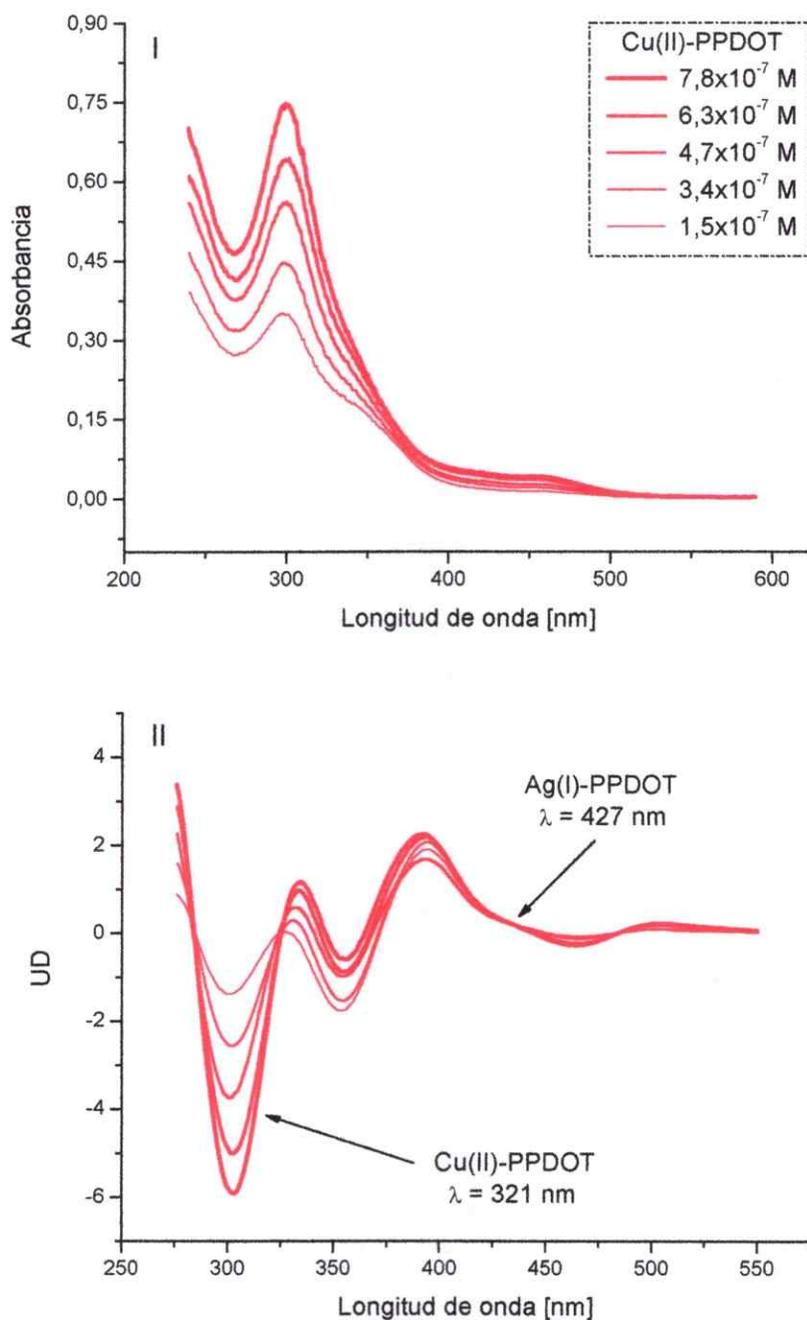
Por lo tanto, en las mezclas de estos complejos no existe mutua interferencia en la señal analítica y además se corrobora que los "zero-crossing" fueron adecuadamente elegidos.

La Tabla 11 resume los parámetros analíticos obtenidos para ambos complejos retenidos en el intercambiador SP Sephadex C25. Como es posible observar, se logró incrementar el límite de cuantificación de Cu(II) 168 veces en comparación al límite de cuantificación alcanzado para Ag(I) [22 veces], debido a que la longitud de onda analítica del complejo Ag(I)-PPDOT en esta mezcla se encuentra en una zona de menor sensibilidad, selección que se realizó con la finalidad de evitar el efecto de los interferentes en la mezcla.

**Tabla 11:** Parámetros analíticos para la determinación simultánea de Cu(II)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT por espectrofotometría derivada de segundo orden.

Curva de calibración	Ecuación	r	Límite de detección $\times 10^{-9}$ M	Límite de cuantificación $\times 10^{-9}$ M	Rango de determinación $\times 10^{-9}$ M	DER %
Ag [Cu cte] 427 nm	$UD = [100 \pm 2] \times 10^4 C(M) + [13 \pm 1] \times 10^{-2}$	0,999	$66 \pm 1$	$219 \pm 6$	$[219 \pm 6] - [1200 \pm 20]$	1,8
Cu [Ag cte] 321 nm	$UD = [200 \pm 1] \times 10^4 C(M) + [40 \pm 4] \times 10^{-2}$	0,999	$93 \pm 1$	$31,0 \pm 0,3$	$[31,0 \pm 0,3] - [1410 \pm 19]$	1,4

$$\sigma_{Ag(I)-PPDOT} = 22 \times 10^{-3} \text{ UD}, \sigma_{Cu(II)-PPDOT} = 6,2 \times 10^{-3} \text{ UD}.$$



**Figura 54:** Espectros del complejo Cu(II)-PPDOT a diferentes concentraciones en presencia de Ag(I)-PPDOT  $4,6 \times 10^{-7}$  M. 10 ml de  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  0,1 M/ $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0,12 M, PPDOT  $6,3 \times 10^{-5}$  M. 50 mg de SP Sephadex C25. I.- Espectros clásicos, II.- Espectros derivados.

### 3.6.1.6 Estudio de interferentes

Este estudio es necesario para el desarrollo de metodologías analíticas que permitan determinar los analitos de interés en matrices que contienen otras especies químicas. Razón por la cual, se llevó a cabo un estudio del efecto de iones catiónicos y aniónicos comunes. El límite de tolerancia de estos iones en la mezcla es establecido variando la relación interferente/analito hasta que la concentración de interferente no afecte en más de un 8% a la señal analítica.

Las concentraciones de analitos utilizadas para realizar el estudio de interferentes en la mezcla Cu(II) - Au(III), fueron  $3,9 \times 10^{-7}$  M y  $1,3 \times 10^{-7}$  M, respectivamente. Y para la mezcla Cu(II) - Ag(I), las concentraciones fueron  $3,9 \times 10^{-7}$  M y  $2,3 \times 10^{-7}$  M, respectivamente. Los interferentes catiónicos se presentan en la Tabla 12.

Ante los resultados obtenidos, fue posible estimar que en la preconcentración existen dos tipos de interferencias. La primera, es aquella causada por algunos iones como  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  en la solución, atribuida específicamente a la ocupación de sitios de intercambio en el gel SP Sephadex C25. La segunda, es aquella causada por iones metálicos que tienen la capacidad de formar complejos con el ligante PPDOT.

En el primer tipo de interferencia, la banda mantiene la misma forma y solo disminuye en intensidad como muestra la Figura 55 por ejemplo cuando se encuentra  $Mg^{2+}$  en la solución. Una forma de eliminar el efecto de matriz para este tipo de interferencia es el uso del método de adición estándar.

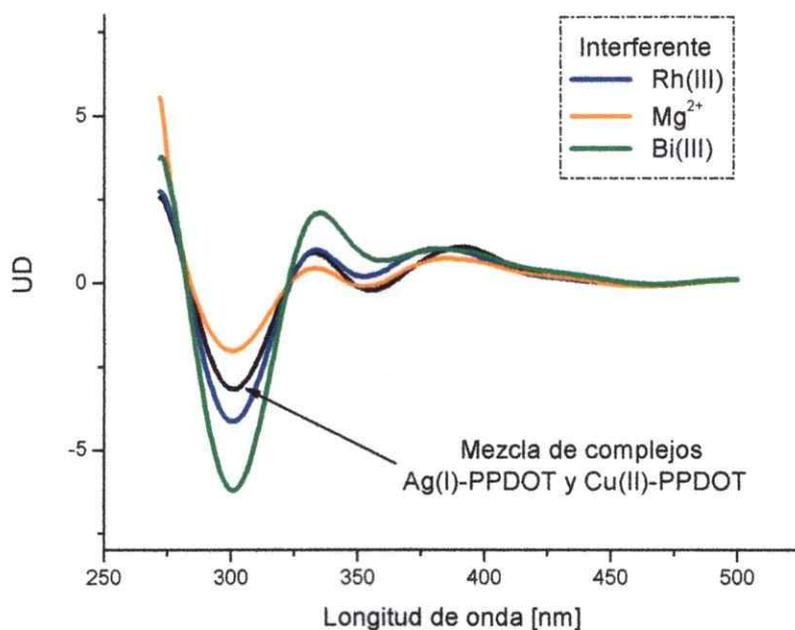
**Tabla 12:** Límites de tolerancia para interferentes catiónicos en la determinación simultánea de Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT.

Interferentes Catiónicos	Límites de tolerancia* mezcla Cu – Au [μM]	Límites de tolerancia* mezcla Cu – Ag [μM]
K <sup>+</sup>	1.300	1.000
Ca <sup>2+</sup>	100	110
Mg <sup>2+</sup>	100	120
Pb <sup>2+</sup>	1,8 [2,4]	1,2 [12]
Al <sup>3+</sup>	7,4	67
Pt(IV)	0,3 [0,4]	0,2 [0,8]
Rh(III)	0,5 [8,5]	0,3 [8,5]
Mn <sup>2+</sup>	0,7 [4,2]	0,26 [27]
Zn <sup>2+</sup>	0,6 [19]	0,4 [12]
Fe <sup>3+</sup>	0,5 [90]	0,1 [54]
Cr <sup>3+</sup>	0,6	2,1
Pd(II)	0,12	0,3
Hg <sup>2+</sup>	0,2	0,2
Ni <sup>2+</sup>	0,2 [17]	0,14 [26]
Cd <sup>2+</sup>	0,3	0,44
Co <sup>2+</sup>	0,04 [0,8]	0,03 [1,7]
Bi <sup>3+</sup>	0,7x10 <sup>-3</sup> [0,9]	0,06 [4,6]

\* Concentración máxima estudiada 2.000 μM. [X]: Concentración en presencia de EDTA 3x10<sup>-6</sup> M.

El segundo tipo de interferencia en los dos métodos desarrollados fue debida a iones tales como Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Rh(III) entre otros, por la formación de complejos con el ligante PPDOT. En la Figura 55, se muestra como ejemplo la interferencia causada por algunos cationes en la mezcla de los complejos Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT, donde la formación de complejos por bismuto y rodio generó un incremento de la señal además del corrimiento de algunos máximos de absorción propios de la mezcla a 332

nm y 390 nm. Este tipo de efecto causado por los interferentes también se hizo presente en la mezcla Au(III)-PPOT y Cu(II)-PPDOT.



**Figura 55:** Espectros derivados de la mezcla de complejos Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT. Interferencia de Rh(III), Mg<sup>2+</sup> y Bi(III). Cu(II)  $3,9 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $2,3 \times 10^{-7}$  M. Concentración Rh(III)  $0,63 \mu\text{M}$ , Mg<sup>2+</sup>  $140 \mu\text{M}$ , Bi(III)  $0,4 \mu\text{M}$ .

La interferencia generada por estos cationes fue eliminada mediante la adición de ácido etilendiaminotetraacético [EDTA], el cual presenta una constante de estabilidad [K] entre  $2 \times 10^{16}$  y  $1,2 \times 10^{25}$  con gran parte de ellos. El EDTA es el agente quelante más ampliamente usado en química analítica, ya que por ser un ligante

hexadentado forma complejos metálicos más estables que los que formarían los ligantes monodentados similares debido al efecto quelato.

Desde un punto de vista termodinámico y considerando los sistemas en solución, para que un ligante actúe como agente enmascarante se debe cumplir que:

$$K'_{\text{CuPPDOT}^{2+}} > K'_{\text{CuY}^{2-}} \quad (49)$$

La constante condicional para Cu(II)-PPDOT se calculó en la sección 3.5 y para el complejo de Cu(II) con EDTA  $[\text{CuY}^{2-}]$  es posible plantear la constante condicional:

$$K' = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}][\text{Cu}^{2+}]} \quad (50)$$

$$K' = \frac{[\text{CuY}^{2-}] \alpha_{\text{CuY}^{2-}}}{[\text{Y}^{4-}] \alpha_{\text{Y}^{4-}} [\text{Cu}^{2+}] \alpha_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$K' = \left\{ \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}][\text{Cu}^{2+}]} \right\} \left\{ \alpha_{\text{CuY}^{2-}} / (\alpha_{\text{Y}^{4-}} \alpha_{\text{Cu}^{2+}}) \right\}$$

$$K' = K \left\{ \alpha_{\text{CuY}^{2-}} / (\alpha_{\text{Y}^{4-}} \alpha_{\text{Cu}^{2+}}) \right\}$$

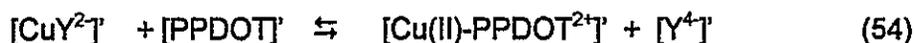
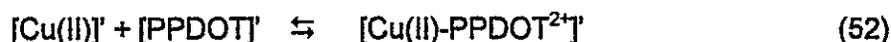
El coeficiente  $\alpha_{\text{CuY}^{2-}} = 1$  y  $\alpha_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ . En tanto que el valor del coeficiente  $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$  está dado por:

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 1 + [\text{H}^+]/K_{a4} + [\text{H}^+]^2/K_{a4}K_{a3} + [\text{H}^+]^3/K_{a4}K_{a3}K_{a2} + [\text{H}^+]^4/K_{a4}K_{a3}K_{a2}K_{a1} \quad (51)$$

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 1 + [\text{H}^+]/10^{-11} + [\text{H}^+]^2/10^{-17.2} + [\text{H}^+]^3/10^{-19.8} + [\text{H}^+]^4/10^{-21.7}$$

A pH 3, el valor del coeficiente  $\alpha_{Y^4}$  es  $2,6 \times 10^{11}$  y considerando la constante de estabilidad  $K_{CuY^{2-}} 6,3 \times 10^{18}$ , la constante de formación condicional del complejo  $CuY^{2-}$  es  $K'_{CuY^{2-}} = 2,4 \times 10^7$ .

La constante condicional de  $Cu(II)$ -PPDOT tiene un valor de  $2,4 \times 10^6$  y no es mayor que la de  $CuY^{2-}$ , por lo cual podría considerarse que EDTA no sería útil como agente enmascarante. Sin embargo, si se consideran los equilibrios involucrados y la presencia de un intercambiador iónico, tal como se plantea a continuación:



En conjunto con las constantes condicionales de  $Cu(II)$ -PPDOT<sup>2+</sup> y  $CuY^{2-}$  en las condiciones de trabajo anteriormente señaladas:

$$K'_{CuPPDOT^{2+}} = [Cu(II)-PPDOT^{2+}]' / ([PPDOT]' [Cu^{2+}]') = 2,4 \times 10^6 \quad (56)$$

$$K'_{CuY^{2-}} = [CuY^{2-}]' / ([Y^4]' [Cu^{2+}]') = 2,4 \times 10^7 \quad (57)$$

Dividiendo Ec. 56 por Ec. 57, simplificando y reordenando:

$$[Cu(II)-PPDOT^{2+}]' / [CuY^{2-}]' \times [Y^4]' / [PPDOT]' = 0,1$$

La relación  $[Y^4]' / [PPDOT]'$  es igual a 1/8,7 tomando en consideración las concentraciones de EDTA y PPDOT utilizadas en determinaciones.

Por lo que la relación  $[Cu(II)-PPDOT^{2+}]/[CuY^{2-}]$  es 0,87. Este valor indicaría que en las condiciones de trabajo es posible la formación de ambos complejos, prácticamente en las mismas proporciones. Sin embargo, considerando que el complejo  $CuPPDOT^{2+}$  es positivo puede ser retenido en el intercambiador catiónico, disminuyendo la concentración de este complejo y para reestablecer el equilibrio de la Ecuación 55 el complejo  $CuY^{2-}$  se desplaza hacia la formación de  $Cu(II)-PPDOT^{2+}$ , como hay presente exceso de PPDOT el equilibrio nuevamente se desplaza y el complejo  $Cu(II)-PPDOT^{2+}$  es retenido en el intercambiador catiónico hasta destruir cuantitativamente el complejo  $CuY^{2-}$ , razón por la cual EDTA en este aspecto puede ser considerado como enmascarante.

Por otra parte, en cuanto a interferentes también debe cumplirse que:

$$K'M_{Interferente-EDTA}^{n-} > K' M_{Interferente-PPDOT}^{n+}$$

de acuerdo a los resultados experimentales podría asumirse que esta condición también se cumple.

Para realizar el estudio de interferentes aniónicos, se escogieron sales de potasio y de sodio con la finalidad de evitar interferencia de los cationes estudiados con anterioridad.

El resultado del estudio de interferentes aniónicos, para ambas mezclas, se resume en la Tabla 13.

**Tabla 13:** Límites de tolerancia para interferentes aniónicos en la determinación simultánea de Au(III)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT y Ag(I)-PPDOT, Cu(II)-PPDOT.

Interferentes aniónicos	Límites de tolerancia mezcla Cu - Au	Límites de tolerancia mezcla Cu - Ag
	[ $\mu$ M]	[ $\mu$ M]
Citrato	244	249
Tartrato	18	17
EDTA	7,3	7
F <sup>-</sup>	600	2.300
I <sup>-</sup>	220	470
Cl <sup>-</sup>	500	1.200
Br <sup>-</sup>	190	1.000
SCN <sup>-</sup>	250	340
Oxalato	3,4	3,4

En general los interferentes más serios son tartrato, I<sup>-</sup>, EDTA y oxalato, los cuales pueden ser eliminados por digestión ácida.

### 3.6.2 Determinación de Cu(II) por formación de complejo con el ligante SPA

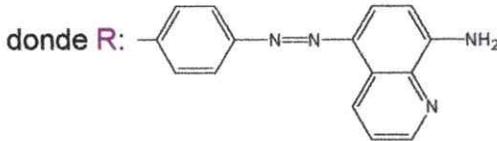
#### 3.6.2.1 Estudios preliminares

Los ensayos preliminares realizados con SPA fueron similares a los realizados con el ligante PPDOT. De esta manera, a partir de la formación de los complejos en solución acuosa, se realizaron los correspondientes ensayos de preconcentración en el intercambiador iónico a pH 9 con tampón  $H_3BO_3$  1 M/ $H_2BO_3Na$  0,63 M.

Los primeros resultados mostraron que no era posible la retención de los complejos desde la solución acuosa tanto en intercambiadores aniónicos como catiónicos, debido a que la formación del complejo genera cargas positivas que se suman a las negativas aportadas por el grupo sulfonato de SPA producto de la disociación del sulfonato de sodio [Figura 35], lo que confiere al complejo una distribución de cargas que no favorece la retención en intercambiadores iónicos, ya que éstos excluyen iones que tienen cargas iguales.<sup>84</sup> Por esta razón, se optó por retener al ligante en el intercambiador previamente a la formación del complejo. Para tal efecto, se consideraron las características estructurales del ligante y se estimó conveniente utilizar al grupo sulfonato para lograr la retención en un intercambiador aniónico. Los resultados de este estudio mostraron que SPA puede ser fuertemente retenido en el intercambiador aniónico a través del grupo sulfonato, aún cuando existan cambios de pH. Razón por la cual se escogió utilizar esta modalidad de preconcentración.

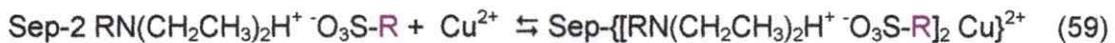
El ligante SPA, pudo ser retenido en diversos intercambiadores aniónicos de tipo Dowex, sin embargo, resinas del mismo tipo presentan variado tamaño, trayendo consigo problemas de repetibilidad en las señales analíticas y de empaquetamiento de

las celdas de 1 mm de paso óptico, razón por la cual se optó por trabajar igualmente con intercambiadores de tipo Sephadex, los cuales son de tamaño uniforme y de fácil manipulación. En el intercambiador DEAE Sephadex A25, SPA presentó una excelente retención, por lo que fue seleccionado este intercambiador para llevar a cabo el desarrollo del método [Ec. 58]; la retención de SPA en el intercambiador se realizó a pH 6 de acuerdo al procedimiento presentado en la sección 2.4.7.

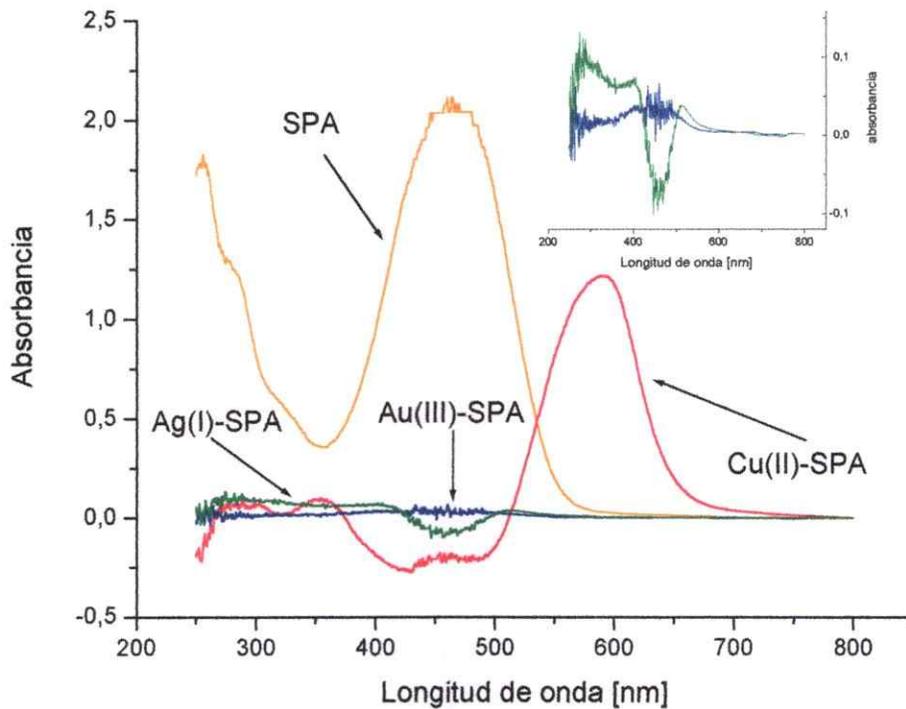


Una vez obtenido el intercambiador con SPA retenido, el cual desde ahora en adelante será denominado SPA--DEAE Sephadex A25, se procedió a estudiar la retención de los iones metálicos desde la solución, mediante la formación de los complejos directamente en él.

Los experimentos realizados en solución acuosa con SPA--DEAE Sephadex A25 mostraron que sólo era posible la retención de Cu(II) en forma cuantitativa, de acuerdo a la Ecuación 59:



Como muestra la Figura 56, a diferencia de las señales obtenidas con oro y plata, la señal del complejo con cobre fue intensa y definida. Por otra parte, en cuanto a los efectos de la preconcentración, únicamente este último presenta linealidad.



**Figura 56:** Espectros clásicos de los complejos de Au(III), Cu(II) y Ag(I) formados en SPA--DEAE Sephadex A25, leídos contra blanco de reactivos<sup>2</sup>. Concentración Cu(II)  $7,8 \times 10^{-7}$  M, Ag(I)  $2,3 \times 10^{-7}$  M, Au(III)  $6,3 \times 10^{-8}$  M. 10 ml de  $H_3BO_3$  1M/ $H_2BO_3Na$  0,63M a pH 9 y 60 mg SPA--DEAE Sephadex A25.

<sup>2</sup> DEAE Sephadex A 25 con el ligante retenido preparado bajo las mismas condiciones de las muestras.

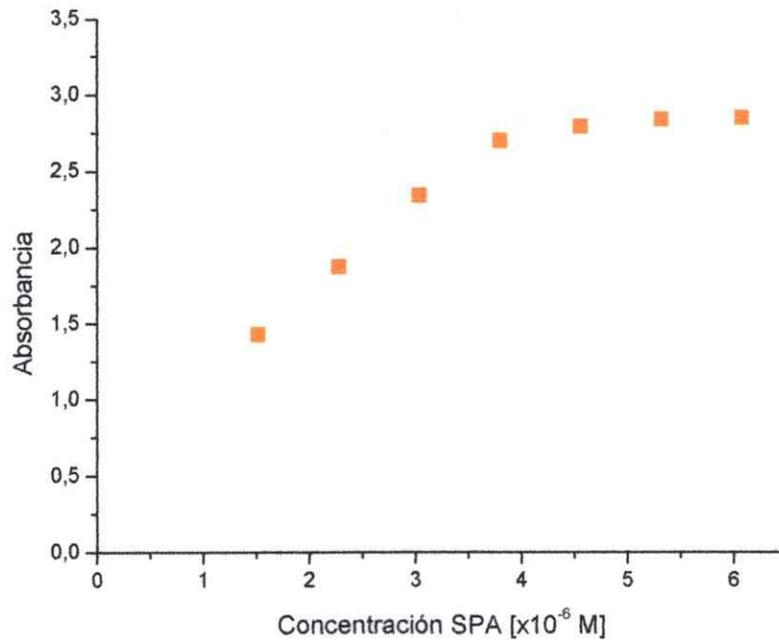
### 3.6.2.2 Optimización de variables químicas

Para este método, se estudió el efecto de la concentración de SPA para la formación de SPA–DEAE Sephadex A25 y el efecto de la concentración de tampón.

#### ◆ Concentración de SPA

Primeramente, en solución acuosa se llevó a cabo la retención de SPA en el DEAE Sephadex A25. La concentración de SPA en la solución a pH 6, fue variada desde  $1,5 \times 10^{-6}$  M a  $6,1 \times 10^{-6}$  M.

Como muestra la Figura 57, SPA fue retenido exitosamente en el intercambiador hasta llegar prácticamente a la constancia. No obstante, las señales espectrales de SPA retenido en el sólido en el rango de  $3,8 \times 10^{-6}$  M a  $6,1 \times 10^{-6}$  M presentan una amplia e intensa banda de absorción, limitando la zona de absorción del complejo, debido a esto la concentración de trabajo óptima fue considerada como  $2,3 \times 10^{-6}$  M. Esta concentración debe ser fuertemente controlada para la formación de SPA–DEAE Sephadex A25, ya que la formación de éste debe ser reproducible, para asegurar esta propiedad cada vez que se preparó SPA–DEAE Sephadex A25 se registró el espectro y solo una vez corroborada su reproducibilidad fue utilizado.



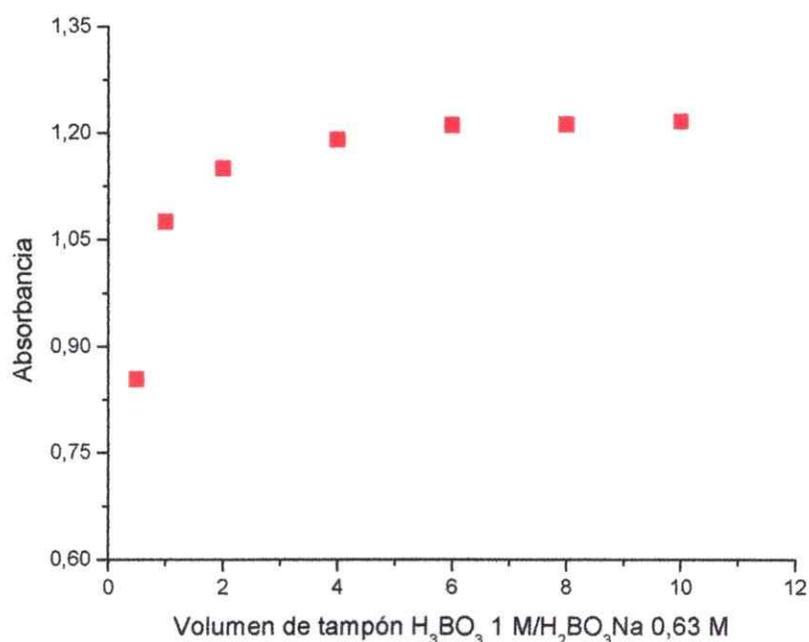
**Figura 57:** Absorbancia de SPA--DEAE Sephadex A25 en función de la concentración de SPA. 60 mg de DEAE Sephadex A25.

◆ Concentración de tampón

En este estudio, se determinó el efecto de la concentración del tampón  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$  a pH 9 en la formación del complejo de Cu(II) con SPA--DEAE Sephadex A25. Para ello, se varió el volumen del tampón  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1M/ $\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$  0,63 M a medida que la concentración de Cu(II) y la masa de SPA--DEAE Sephadex A25 se mantenían constantes.

En la Figura 58, se muestra el efecto producido por el tampón en estudio. Como se puede observar, a volúmenes inferiores a 4 el tampón tiene importantes

efectos en la formación del complejo, ya que la formación de éste no es cuantitativa, debido a la pérdida de la capacidad amortiguadora del tampón. Sobre un volumen de 6 ml de un tampón  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1M/ $\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$  0,63 M la señal permanece constante, indicando formación y retención cuantitativa del complejo, estas condiciones son adecuadas para fines analíticos.



**Figura 58:** Absorbancia del complejo Cu(II)-SPA--DEAE Sephadex A25 en función de la concentración de tampón. Concentración Cu(II)  $7,8 \times 10^{-7}$  M, 60 mg de SPA--DEAE Sephadex A25.

Por lo tanto, estudios posteriores serán realizados con 10 ml de tampón  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1M/ $\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$  0,63 M, ya que con este volumen no existe interferencia en la formación

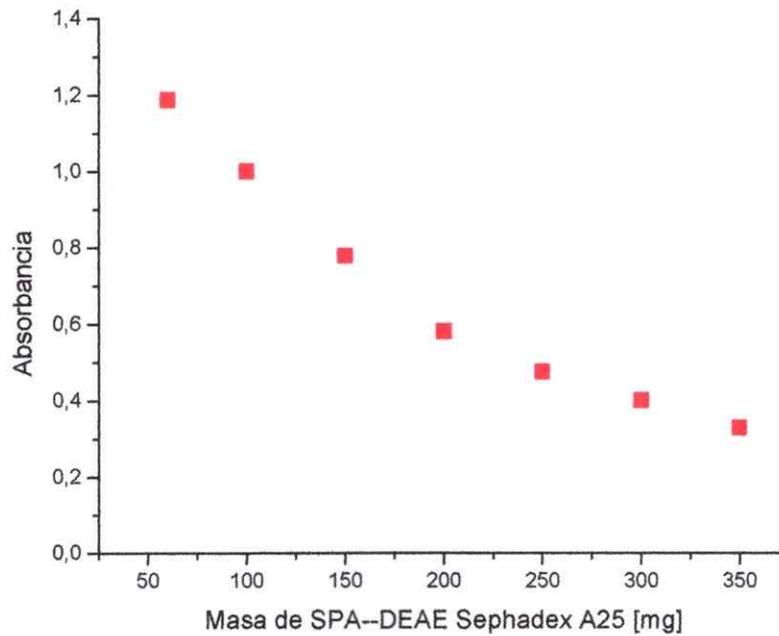
del complejo a medida que aumenta la concentración y el sistema se encuentra tamponado.

### 3.6.2.3 Optimización de variables de preconcentración

Para este método, las variables de preconcentración estudiadas fueron masa de SPA-DEAE Sephadex A25 y tiempo de agitación.

#### ◆ Masa de DEAE Sephadex A25

El efecto fue estudiado variando la masa de SPA-DEAE Sephadex A25. Como muestra la Figura 59, existe una disminución de la intensidad de absorción del complejo a medida que aumenta la masa de SPA-DEAE Sephadex A25, debido a lo señalado en la sección 3.6.1.3. Con objeto de incrementar la sensibilidad del método, se consideró pertinente trabajar con 60 mg de SPA-DEAE Sephadex A25, los cuales deben ser pesados con una exactitud de  $\pm 0,01$  mg para evitar errores en la obtención de resultados.

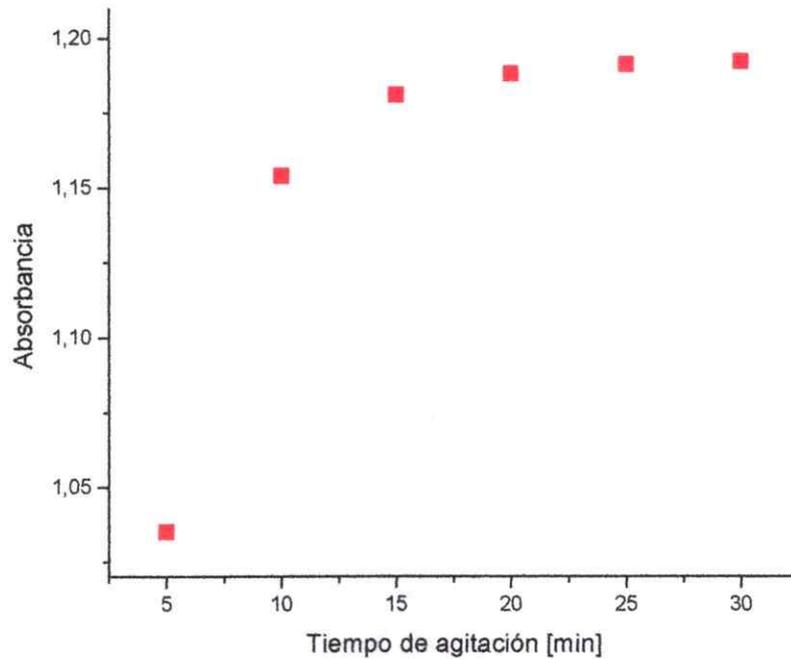


**Figura 59:** Absorbancia del complejo Cu(II)-SPA-DEAE Sephadex A25 en función de la masa de SPA-DEAE Sephadex A25. Concentración Cu(II)  $7,8 \times 10^{-7}$  M, 10 ml de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1M/ $\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$  0,63 M.

◆ Tiempo de agitación mecánica

Para determinar el tiempo necesario para la formación del complejo, se experimentó con distintos tiempos de agitación [5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos]. Como muestra la Figura 60, el complejo comienza a formarse rápidamente y a partir de los 15 minutos se obtiene una constancia de la señal.

Con la finalidad de asegurar la completa retención de Cu(II) por la formación del complejo, se seleccionaron 20 minutos de agitación.



**Figura 60:** Absorbancia del complejo Cu(II)-SPA--DEAE Sephadex A25 en función del tiempo de agitación mecánica. Concentración Cu(II)  $7,8 \times 10^{-7}$  M, 10 ml de  $H_3BO_3$  1M/ $H_2BO_3Na$  0,63M, 60 mg de SPA--DEAE Sephadex A25.

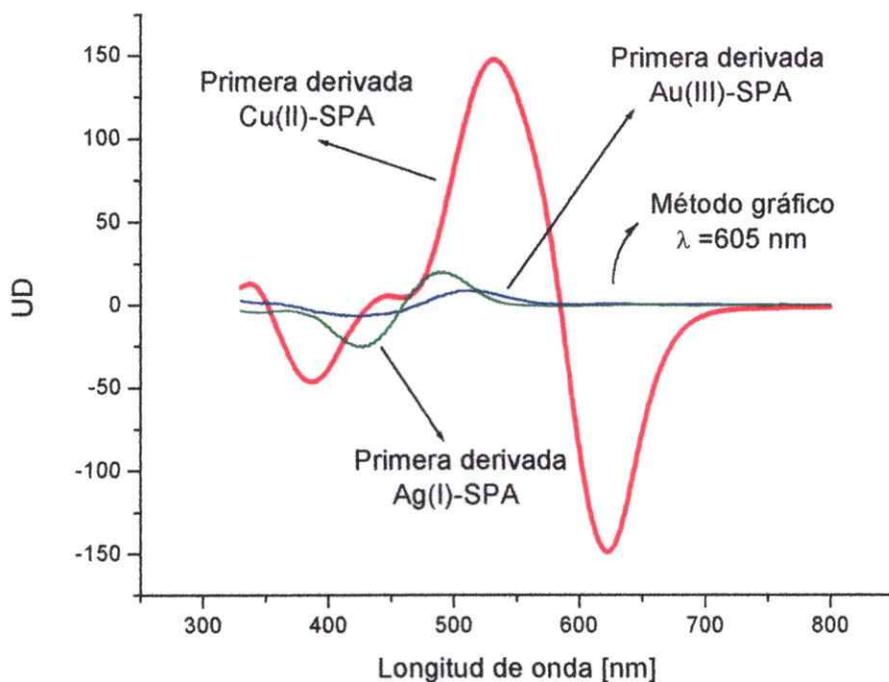
#### 3.6.2.4 Optimización de variables espectrales

Si bien los complejos de Au(III) y Ag(I) presentan pequeñas bandas de absorción, debido a la ley de aditividad, igualmente contribuyen a la absorción. Por esta razón, el método considera el empleo de la técnica de espectrofotometría derivada, donde la optimización de las variables espectrales es de gran importancia para obtener los mejores resultados.

◆ Orden de derivada y longitud de onda analítica

Para establecer el orden de derivada a utilizar, se obtuvieron los espectros derivados de los complejos formados por Cu(II), Au(III) y Ag(I) con SPA-DEAE Sephadex A25. En esta etapa interesa el factor de suavizado y de escala seleccionados basándose en el espectro derivado del complejo de Cu(II) - SPA-DEAE Sephadex A25, ya que los espectros de los complejos formados con Au(III) y Ag(I) deben ser tratados bajo las mismas condiciones.

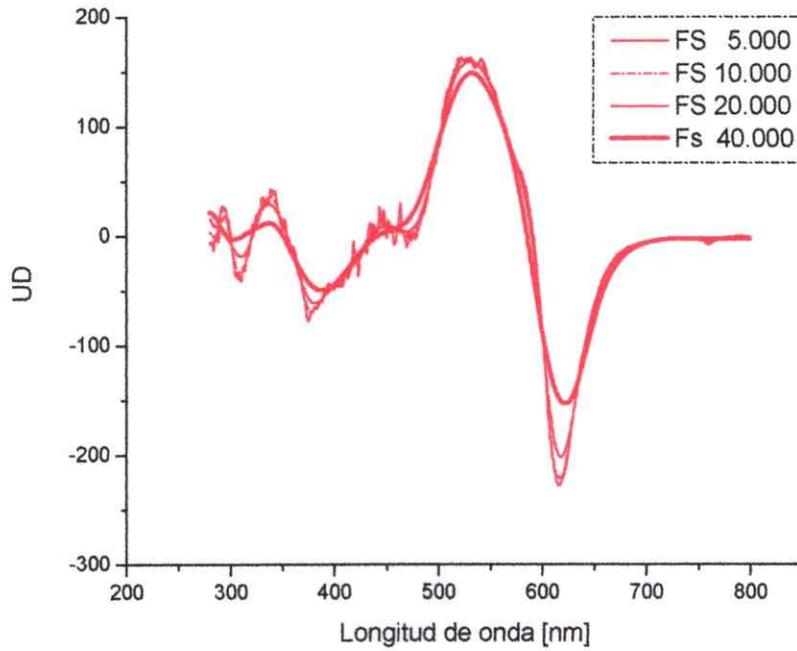
La Figura 61, muestra las primeras derivadas de los espectros clásicos de absorción. En ésta, los espectros derivados de los complejos de Au(III) y Ag(I), presentan un rango de longitud de onda en que no presentan señal analítica, en la cual cobre puede ser determinado mediante método gráfico entre 575 y 650 nm, ya que las derivadas de los otros complejos son cero. Si bien la absorción máxima de cobre se presenta a 621 nm, se seleccionó como longitud de onda analítica 605 nm, ya que en esta longitud se minimiza el efecto de iones interferentes catiónicos y aniónicos. De esta forma, se trabajó con la primera derivada del espectro clásico para la determinación de Cu(II) mediante método gráfico, a la longitud de onda analítica de 605 nm. Como la primera derivada proporciona el mayor grado de sensibilidad, no se estudiaron mayores órdenes de ésta.



**Figura 61:** Espectros derivados de los complejos de Cu(II), Au(III) y Ag(I) con SPA-DEAE Sephadex A25. Concentración Cu(II)  $7,8 \times 10^{-7} \text{ M}$ , Ag(I)  $2,3 \times 10^{-7} \text{ M}$ , Au(III)  $6,3 \times 10^{-8} \text{ M}$ . 10 ml de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1M/ $\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$  0,63M a pH 9, 60 mg de SPA-DEAE Sephadex A25. Primera derivada, factor de suavizado 40.000, factor de escala 10.000.

◆ Factor de suavizado

Como muestra la Figura 62, los factores de suavizado que proporcionan una señal menos ruidosa son 20.000 y 40.000. Se escogió el factor 40.000 para evitar posibles errores en la medición.



**Figura 62:** Espectros derivados de primer orden del complejo Cu(II)-SPA--DEAE Sephadex A25 con factor de suavizado 5.000, 10.000, 20.000 y 40.000. Cu(II)  $7,8 \times 10^{-7}$  M, 10 ml de  $H_3BO_3$  1 M/ $H_2BO_3Na$  0,63 M. Factor de escala 10.000.

#### ◆ Factor de escala

El efecto del factor de escala sobre el espectro derivado, como se mencionó en la sección 3.6.1.4 sólo tiene la finalidad de ampliar la señal analítica. Con la finalidad de tener una fácil lectura se seleccionó un factor de 10.000.

## 3.6.2.5 Determinación de parámetros analíticos

Se realizó la curva de calibración para Cu(II) entre  $1,6 \times 10^{-7}$  M y  $9,4 \times 10^{-7}$  M, en presencia de Ag(I)  $2,3 \times 10^{-7}$  M y Au(III)  $6,3 \times 10^{-8}$  M, la cual se muestra en la Figura 63.

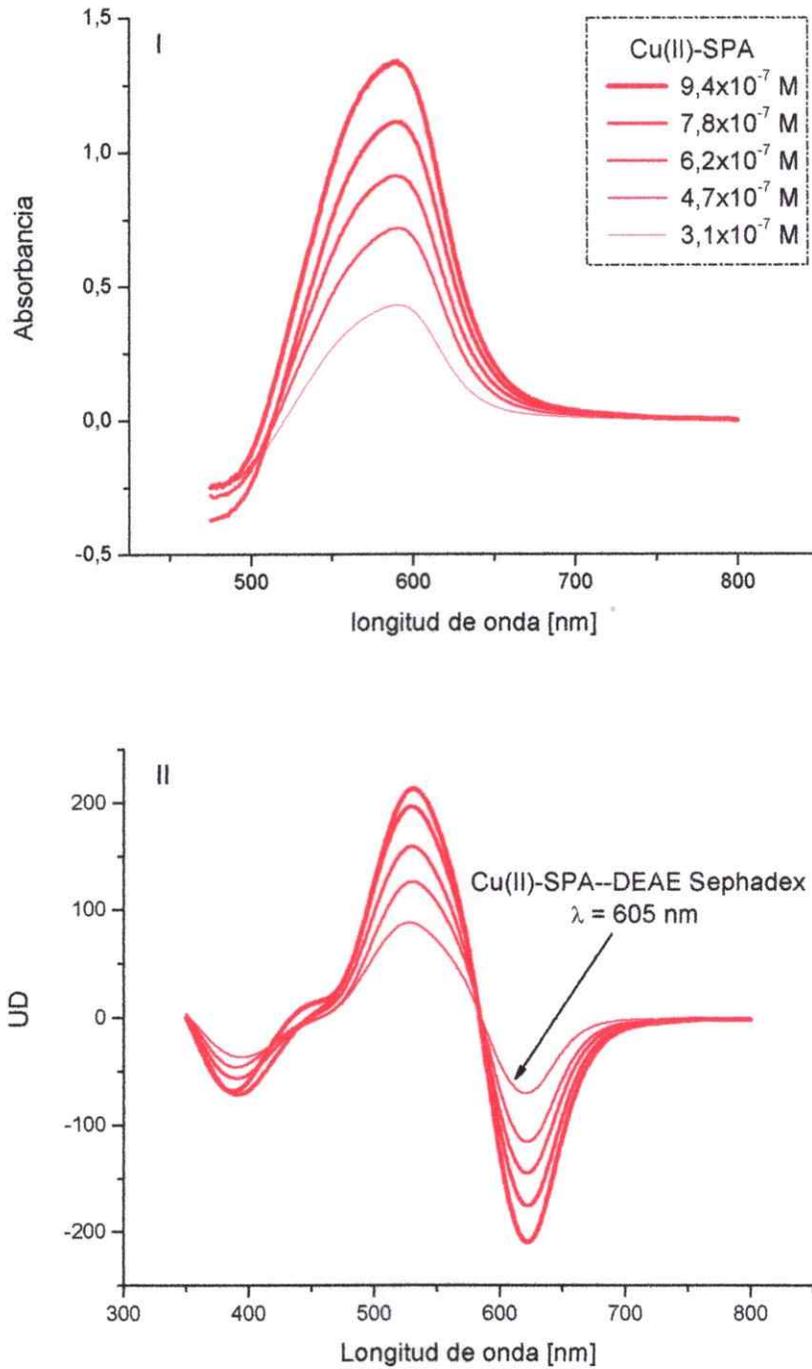
En la Tabla 14, se presentan los parámetros analíticos obtenidos, como es posible observar existe una relación lineal entre la concentración de Cu(II) y la absorbancia en el intercambiador.

De acuerdo a las pendientes de las curvas de calibración presentadas en la Tabla 14 y en la Tabla 7, la sensibilidad se incrementó en 458 veces por efecto de introducir una preconcentración previa a la medición instrumental. Sin embargo, el límite de cuantificación aumentó en 13 veces debido a la desviación estándar del blanco de reactivos [ $\sigma = 0,05$  UD].

**Tabla 14:** Parámetros analíticos para la determinación de Cu(II)-SPA-DEAE Sephadex A25.

Curva de calibración	Ecuación	r	Límite de detección $\times 10^{-10}$ M	Límite de cuantificación $\times 10^{-10}$ M	Rango de determinación $\times 10^{-10}$ M	DER %
Cu [605 nm]	$DU = [15,6 \pm 0,1] \times 10^6 C(M) + [120 \pm 2] \times 10^{-3}$	0,999	$[96 \pm 1]$	$[320 \pm 3]$	$[320 \pm 3] - [9.400 \pm 1]$	1,6%

$\sigma_{\text{Cu(II)-SPA}} = 0,05$  UD.



**Figura 63:** Espectros derivados del complejo Cu(II)-SPA--DEAE Sephadex A25 a diferentes concentraciones en presencia de Ag(I)  $2,3 \times 10^{-7}$  M y Au(III)  $6,3 \times 10^{-8}$  M. 10 ml de  $H_3BO_3$  1 M/ $H_2BO_3Na$  0,63 M. Primera derivada, factor de escala 10.000, factor de suavizado 40.000.

## 3.6.2.6 Estudio de interferentes

Se procedió a estudiar el efecto de algunos iones comunes en la determinación de Cu(II), los resultados se presentan en la Tabla 15. Se asumió interferencia cuando la señal analítica fue afectada en un 8%.

**Tabla 15:** Límites de tolerancia para interferentes catiónicos y aniónicos en la determinación de Cu(II) por formación de complejo con SPA-DEAE Sephadex A25.

Interferentes catiónicos	Límites de tolerancia [ $\mu\text{mol/l}$ ]	Interferentes Aniónicos	Límites de tolerancia [ $\mu\text{mol/l}$ ]
K <sup>+</sup>	5.100	SCN <sup>-</sup>	3.286
Ca <sup>2+</sup>	4.200	Br <sup>-</sup>	1.977
Mg <sup>2+</sup>	4.200	I <sup>-</sup>	1.032
Bi <sup>3+</sup>	3,3	Cl <sup>-</sup>	3.018
Cd <sup>2+</sup>	5,3	F <sup>-</sup>	2.579
Pb <sup>2+</sup>	2,0	Oxalato	3,5
Zn <sup>2+</sup>	4,0	Tartrato	0,74
Hg <sup>2+</sup>	1,1	EDTA	0,14
Al <sup>3+</sup>	7,4	Citrato	0,10
Cr <sup>3+</sup>	2,0		
Mn <sup>2+</sup>	2,0		
Co <sup>2+</sup>	1,4		
Ni <sup>2+</sup>	1,4		
Rh(III)	0,3		
Pt(IV)	0,1		
Fe <sup>3+</sup>	0,4		
Pd(II)	0,07		

La presencia de Fe<sup>3+</sup> y Pd(II), presenta interferencia en la determinación de Cu(II). No obstante, Pd(II) generalmente se encuentra en muy bajas concentraciones

en muestras reales, a diferencia de  $\text{Fe}^{3+}$ , el cual generalmente está en concentraciones similares o mayores.

El  $\text{Fe}^{3+}$  es un catión ácido que necesita acidez para su estabilización en medio acuoso, por lo que existen especies hidroxiladas cuyas concentraciones pueden ser importantes en un amplio rango de pH. Los hidróxidos de hierro forman coloides en cuya superficie puede existir ionización, su carga eléctrica en conjunto con su alta superficie específica permite que tengan una gran capacidad de adsorción de sustancias.<sup>65</sup> La ionización de los coloides genera cargas superficiales positivas a bajos pH, carga cero a pH neutro y negativas a altos pH. Esta característica de los hidróxidos de hierro permite eliminar  $\text{Fe}^{3+}$  de la muestra a pH 5 por precipitación con NaOH sin intervenir en la permanencia de otros cationes en la solución por adsorción en el coloide.

En presencia de NaOH el  $\text{Fe}^{3+}$  precipita como  $\text{Fe}[\text{OH}]_3$ , el cual no es soluble en exceso de reactivo.



$$K_{so} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}]^3 \Rightarrow 1 \times 10^{-37} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}]^3 \quad (61)$$

Considerando  $\text{Fe}^{3+}$  0,05 M, como concentración inicial de precipitación, la cual corresponde a la concentración inicial de la solución, se calculó el pH de inicio de precipitación:

$$[\text{OH}] = \sqrt[3]{10^{-37}/0,05} \Rightarrow [\text{OH}] = 1,3 \times 10^{-12}, \text{pOH} = 11,9 \therefore \text{pH} = 2,1$$

Para calcular el pH final de precipitación, se consideró  $4 \times 10^{-7}$  M, que corresponde a la concentración en que se inicia la interferencia de  $\text{Fe}^{3+}$ :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{10^{-37} / 4 \times 10^{-7}} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 6,5 \times 10^{-12}, \text{ pOH} = 10,2 \therefore \text{pH} = 3,8$$

sobre la base de estos cálculos, la interferencia de  $\text{Fe}^{3+}$  fue eliminada ajustando el pH a 5,0. Con este pH se asegura que el  $\text{Fe}^{3+}$  precipita cuantitativamente, sin formación ni precipitación de  $\text{Cu}^{2+}$ , ya que éste es un catión menos ácido que  $\text{Fe}^{3+}$  y solo a pH 7, empieza la formación de especies hidroxiladas de cobre de acuerdo a los valores de  $\alpha_{\text{Cu(II)}}$ .

### 3.7 VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS

Todos los métodos fueron validados con una muestra "High Purity Quality Control Standards QCS-19", cuyo contenido es descrito en la Tabla 16.

Debido a que la muestra certificada no contenía oro ni plata, fue necesario enriquecerla de acuerdo al método aplicado.

**Tabla 16:** Composición química de la muestra "High Purity Quality Control Standards QCS-19".

Elemento	Concentración mg/l	Elemento	Concentración mg/l	Elemento	Concentración mg/l
Sb	100	Cu	100	Se	100
As	100	Fe	100	Tl	100
Be	100	Pb	100	Ti	100
Cd	100	Mg	100	V	100
Ca	100	Mn	100	Zn	100
Cr	100	Mo	100	Ni	100
Co	100				

Los resultados para la determinación de los iones metálicos, utilizando iguales proporciones para Cu(II), Au(III) y Ag(I), son mostrados en la Tabla 17.

Para evitar la interferencia de algunos iones, en los métodos aplicados con el ligante PPDOT, se utilizó EDTA como agente enmascarante. Y la interferencia de hierro en la aplicación del método con el ligante SPA, fue eliminada mediante la adición de NaOH.

**Tabla 17:** Aplicación de los métodos para la determinación de Au(III), Cu(II) y Ag(I) en la muestra "High Purity Quality Control Standards QCS-19".

Ión	[PPDOT]		[SPA]
	Método para determinación simultánea de Cu(II) y Au(III)	Método para determinación simultánea de Cu(II) y Ag(I)	Método para determinación de Cu(II)
	a*	b*	c*
	Concentración determinada en este trabajo mg/l	Concentración determinada en este trabajo mg/l	Concentración determinada en este trabajo mg/l
Cu	99 ± 1	101 ± 2	98 ± 1
Ag	--	101 ± 2	--
Au	103 ± 2	--	--

\* Promedio de 5 determinaciones.

<sup>a</sup> Muestra control enriquecida con 100 mg/l de Au(III).

<sup>b</sup> Muestra control enriquecida con 100 mg/l de Au(III).

<sup>c</sup> Muestra control enriquecida con 100 mg/l de Au(III) y Ag(I).

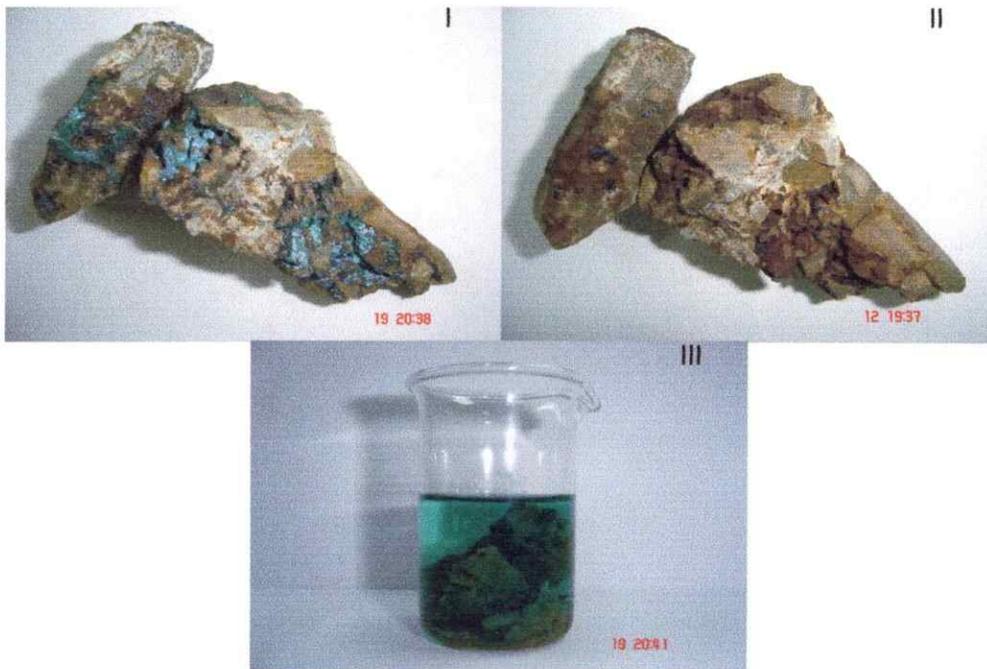
En la validación de los métodos con muestras certificadas, se encontraron porcentajes de recuperación entre 98 y 103 % con desviación estándar relativa entre 1 y 2 %.

### 3.8 APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS

Los métodos desarrollados fueron aplicados en distintos tipos de muestras reales: agua de río, lixiviado de mineral y RIL minero.

La muestra puntual de agua, fue obtenida del río Coya perteneciente a la VI Región, el cual presenta cierta influencia minera.

La muestra de lixiviado de mineral, fue elaborada mediante ataque de ácidos fuertes a minerales oxidados de cobre [generalmente de colores muy variados como por ejemplo, malaquita  $\text{CuCO}_3 \times \text{Cu(OH)}_2$  o carbonato verde y azurita  $2\text{CuCO}_3 \times \text{Cu(OH)}_2$  o carbonato azul]<sup>66</sup>. En la Figura 64, se puede observar el mineral antes y después del proceso de lixiviación realizado según lo expuesto en la sección 2.4.11.



**Figura 64:** I.- Fotografía de minerales oxidados de cobre, antes de proceso de lixiviación. II.- Fotografía del mineral después de realizar lixiviación. III.- Solución de lixiviado.

Finalmente, la muestra de RIL minero fue proporcionada por Fundación Chile.

Las tres muestras fueron enviadas para su análisis a un laboratorio externo independiente tanto en metodología como en las soluciones estándares utilizadas. El laboratorio contratado para tal finalidad fue CEPEDQ<sup>3</sup>, lugar donde las muestras fueron analizadas por ICP espectrometría de masas, técnica que permite cuantificar diversos elementos según estándar utilizado. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 18, la cual contiene además los porcentajes de recuperación para oro, cobre y plata. En ella, se presentan los métodos como 1, 2 y 3, correspondiendo el método 1 a la determinación simultánea de Cu(II) y Ag(I) con el ligante 1-fenil-1,2-propanodión-2-oxima tiosemicarbazona [PPDOT] y el método 2 a la determinación simultánea de Cu(II) y Au(III) con el mismo ligante, ambos utilizando la técnica de espectrofotometría derivada, mediante método de "zero crossing". Finalmente, el método 3 es el desarrollado para la determinación de Cu(II) en presencia de Au(III) y Ag(I) con ligante 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina [SPA], también por la técnica de espectrofotometría derivada, pero utilizando método gráfico.

Los valores obtenidos corroboran la validez de los métodos, debido a que los resultados son concordantes con los proporcionados por el laboratorio externo.

---

<sup>3</sup> Centro de Estudios Para el Desarrollo de la Química, F. Ciencias Químicas y Farmacéuticas - U. de Chile.

Tabla 18: Concentraciones y porcentajes de recuperación de Cu(II), Au(III) y Ag(I) en muestras reales.

Muestras	Resultados ICP [Cu <sup>+2</sup> ] mg/l	Resultados obtenidos por métodos desarrollados <sup>†</sup>									
		Ligante PPDOT					Ligante SPA				
		Método 1*					Método 2**				
	[Cu <sup>+2</sup> ] mg/l	[Ag <sup>+1</sup> ] µg/l	R <sub>Cu</sub> (DER) %	R <sub>Ag</sub> (DER) %	[Cu <sup>+2</sup> ] mg/l	[Au <sup>+3</sup> ] µg/l	R <sub>Cu</sub> (DER) %	R <sub>Au</sub> (DER) %	[Cu <sup>+2</sup> ] mg/l	R <sub>Cu</sub> (DER) %	
Agua río Coya	4,24x10 <sup>-1</sup>	25,4 ± 0,5	99 (2)	102 (2)		No aplicado			4,2x10 <sup>-1</sup> ± 0,1x10 <sup>-1</sup>	99 (2)	
Lixiviado de mineral	7,2x10 <sup>3</sup>	25,3 ± 0,4	99 (2)	101 (2)	7,3x10 <sup>3</sup> ± 0,2x10 <sup>3</sup>	25,2 ± 0,5	101 (3)	101 (2)	7,1 x10 <sup>3</sup> ± 0,1x10 <sup>3</sup>	99 (2)	
RIL minero [ovalle]	7,8x10 <sup>1</sup>	25,3 ± 0,4	100 (3)	101 (2)	7,9x10 <sup>1</sup> ± 0,2x10 <sup>1</sup>	25,2 ± 0,4	101 (2)	101 (2)	7,9x10 <sup>1</sup> ± 0,2x10 <sup>1</sup>	102 (2)	

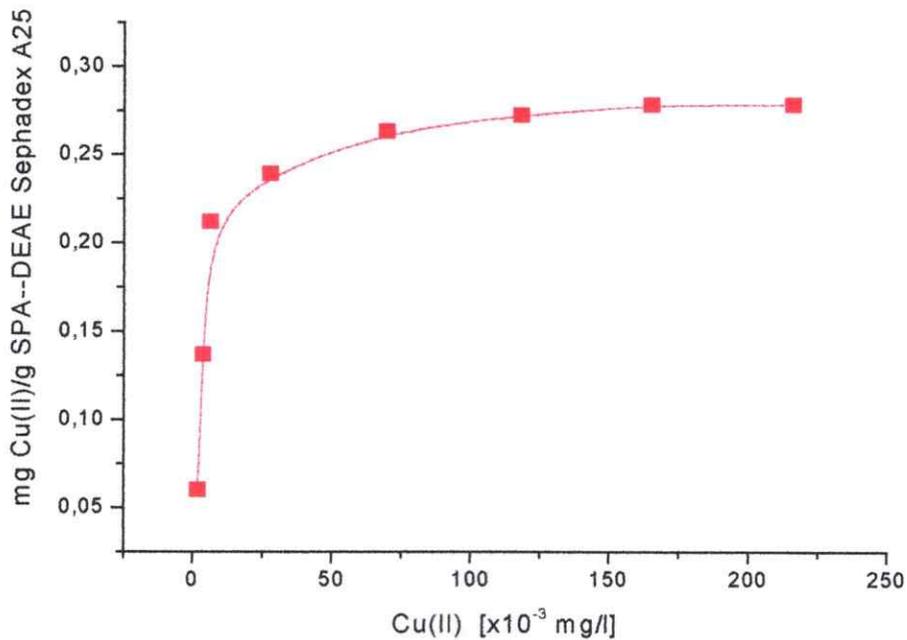
<sup>†</sup>Promedio de 5 determinaciones.

R: Porcentaje de recuperación, \*: Muestras enriquecidas con 25 µg/l de Ag(I), \*\*: Muestras enriquecidas con 25 µg/l de Au(III), \*\*\*: Muestras enriquecidas con 25 µg/l Ag(I) y 12,5 µg/l Au(III).

### 3.9 ISOTERMA DE ADSORCIÓN PARA CU(II) SOBRE SPA-DEAE SEPHADEX A25

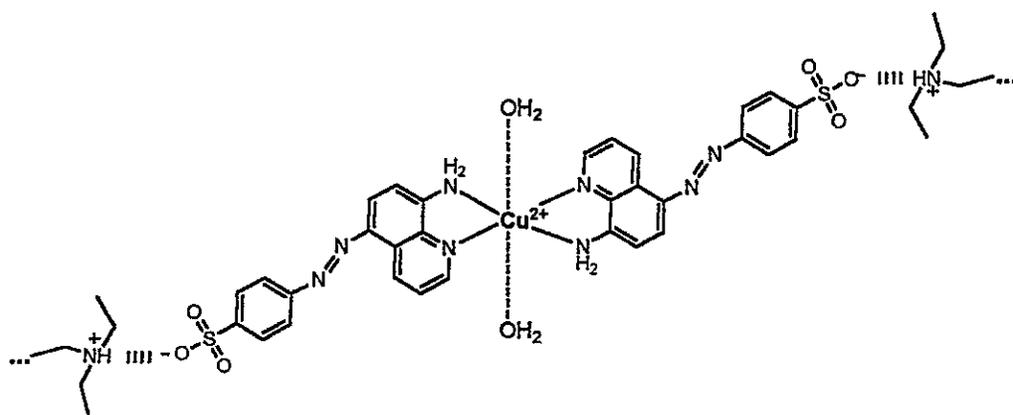
Realizado el procedimiento descrito en la sección 2.4.12, se obtuvo la isoterma de adsorción graficando la cantidad de adsorbato retenida por masa de adsorbente [q] versus la concentración de adsorbato en equilibrio [C].

La isoterma de adsorción para cobre [Figura 65], fue obtenida por la gráfica de la cantidad de Cu(II) retenido por masa de SPA--DEAE Sephadex A25 [ $\text{mg}_{\text{Cu}}/\text{g}_{\text{Sephadex}}$ ] versus la concentración en equilibrio de Cu(II) [ $\text{mg/l}$ ].



**Figura 65:** Isotherma de adsorción de Cu(II) sobre SPA--DEAE Sephadex A25. 60 mg de SPA--DEAE Sephadex A25, 10 ml de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1M/ $\text{H}_2\text{BO}_3\text{Na}$  0,63M.  $\lambda_{\text{Cu(II)-SPA}}$  590nm.

Las isothermas de adsorción, muestran la interacción entre un adsorbato y la superficie adsorbente.<sup>87</sup> Para este caso particular, el adsorbato es Cu(II) y el adsorbente es la fase sólida utilizada en la preconcentración. Este adsorbente, consta del intercambiador DEAE Sephadex A25 y el ligante SPA, el cual es captado a través de un mecanismo de intercambio aniónico, en esta etapa se generan fuerzas electrostáticas entre el grupo amino cargado positivamente [ $-R_3NH^+$ ] y el grupo sulfonato del ligante SPA [ $O_3S-R$ ], lo que retiene al ligante simplemente por enlace iónico y deja disponibilidad de los grupos participantes en la formación del complejo. La posterior interacción de cobre con este adsorbente en solución acuosa genera su retención por formación de complejo con el consiguiente cambio de color de SPA--DEAE Sephadex A25. La retención de SPA sobre el intercambiador y la formación del complejo con cobre son esquematizadas en la Figura 66. La isoterma de adsorción para Cu(II) en el adsorbente SPA--DEAE Sephadex A25 [Figura 65] representa una isoterma tipo L, con uniones de tipo químico y por tanto formación de una monocapa.<sup>87</sup>



**Figura 66:** Interacción de  $Cu^{2+}$  con SPA--DEAE Sephadex A25 y formación del complejo Cu(II)-SPA sobre la fase sólida.

Los modelos de Langmuir y Freundlich son comunmente usados para linealizar los datos experimentales de adsorción. El modelo de Freundlich está basado en una distribución exponencial de los sitios y energías de adsorción, considera que la interacción es sobre una superficie energéticamente heterogénea y además moléculas adsorbidas en la superficie pueden interaccionar, el modelo de Langmuir en cambio, considera superficies sólidas homogéneas a nivel molecular.<sup>31</sup> La ecuación de Langmuir, para la formación de una monocapa puede ser expresada como:

$$C/q = 1/kb + C/b \quad (62)$$

donde la gráfica de  $C/q$  versus  $C$ , ya definidos previamente, proporciona pendiente  $1/b$  e intercepto  $1/kb$ , siendo  $k$  una constante relacionada a la fuerza de enlace y  $b$  la cantidad máxima de adsorbato que puede ser adsorbida.

La ecuación de Freundlich:

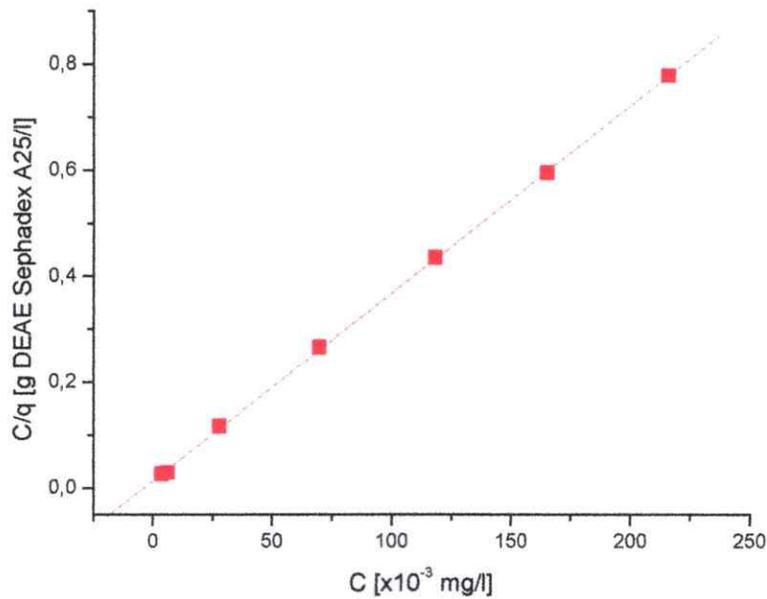
$$\log q = \log K_d + [1/n] \log C \quad (63)$$

donde la gráfica de  $\log q$  versus  $\log C$ , proporciona pendiente  $[1/n]$  e intercepto  $\log K_d$ .  $n$  y  $K_d$  son constantes que incorporan todos los factores que afectan al proceso de adsorción, tales como capacidad de adsorción e intensidad. Cuando  $n$  está entre 1 y 10 la adsorción es beneficiosa.<sup>88</sup>

En este estudio se aplicaron ambos modelos a la isoterma obtenida. El modelo de Freundlich proporcionó los parámetros  $n$  y  $K_d$ , encontrándose los valores 4 y 0,48 respectivamente, con un coeficiente de correlación  $[r]$  0,847. El modelo de Langmuir en cambio, cuyos resultados son presentados en la Tabla 19 muestra un coeficiente de

correlación 0,999, lo cual sugiere que el modelo puede ser aplicado y la adsorción sigue la isoterma de Langmuir.

En la Figura 67, se muestra la gráfica obtenida con la ecuación de Langmuir para la isoterma presentada en la Figura 65.



**Figura 67:** Gráfico de la ecuación de Langmuir para la isoterma de adsorción de Cu(II) sobre SPA--DEAE Sephadex A25.

El sistema sigue el comportamiento descrito por la Ecuación 62, lo que permite interpretar los datos de adsorción y obtener la constante de fuerza de enlace y la máxima cantidad de adsorbato que puede ser adsorbida. Los parámetros obtenidos, son presentados en la Tabla 19.

**Tabla 19:** Parámetros de la ecuación de monocapa de Langmuir para la adsorción de Cu(II).

Pendiente [g SPA-DEAE Sephadex A25/mg Cu <sup>2+</sup> ] 1/b	Intercepto [g SPA-DEAE Sephadex A25/l] 1/kb	r	k [l mol <sup>-1</sup> Cu(II)]	b [mg Cu(II)/g SPA-DEAE Sephadex A25]
3,515	0,0171	0,999	13,1x10 <sup>6</sup>	0,285

La ecuación de Langmuir [Ec. 62] sólo debiera ser empleada para propósitos cualitativos y descriptivos, debido a que los sistemas reales generalmente se desvían de las suposiciones asumidas por el modelo teórico, el cual considera formación de monocapas [en la realidad pocas son ideales, ya que la adsorción frecuentemente procede excediendo la capacidad de la monocapa] pero no otro tipo de interacciones [solvente - soluto, solvente - adsorbente y soluto - adsorbente].<sup>89,90</sup> Sin embargo, tanto la isoterma obtenida así como la aplicabilidad del método demuestran que existe una monocapa de Cu(II) que cubre la superficie de SPA-DEAE Sephadex A25, debido a que el adsorbente posee sitios interactuantes idénticos sobre su superficie, los cuales solo pueden aceptar un ión Cu(II). De esta manera, una vez que estos sitios están llenos no puede ocurrir adsorción adicional por complejación.

A partir del valor de b obtenido de la Ecuación 62, es posible determinar que la cantidad máxima de Cu(II) adsorbida por 60 mg de SPA-DEAE Sephadex A25 es  $1,7 \times 10^{-2}$  mg de Cu(II), lo que está en concordancia con los  $1,4 \times 10^{-2}$  mg de Cu(II) que comienzan a hacer perder la linealidad de la curva de calibración presentada en la sección 3.7.2.5 para este método, mostrando que prácticamente la totalidad de los centros activos del ligante están disponibles para enlazar iones Cu(II). En otras palabras, a partir de  $1,4 \times 10^{-2}$  mg de Cu(II) comienzan a saturarse los sitios disponibles

para la formación de complejo. Estos resultados experimentales, muestran que el ligando inmovilizado está bien distribuido en la partícula, su ordenamiento es favorable para que el impedimento estérico no sea la causal de la no formación del complejo, ya que prácticamente todos sus centros activos están disponibles para enlazar a los iones. El tratamiento de la información sugiere que efectivamente el mecanismo final es de complejación, ya que por un mol de ión existen dos moles de ligando, esto demuestra que igualmente en el sólido las condiciones son propicias para la formación del mismo complejo formado en solución acuosa.

La capacidad de 60 mg de SPA-DEAE Sephadex A25 es de  $4,5 \times 10^{-6}$  moles de Cu(II).

## 4. CONCLUSIONES

A través de la caracterización realizada por  $^1\text{H}$  RMN, IR y análisis elemental a los productos de las síntesis propuestas, se concluye que se logró la obtención de los ligantes 1-fenil-1,2-propanodiona-2-oxima tiosemicarbazona [PPDOT] y 5,4-sulfofenilazo-8-aminoquinolina [SPA], teniendo este último la presencia de dos moléculas de agua de cristalización en su estructura. Los productos de síntesis presentaron un alto porcentaje de rendimiento.

La estequiometría de los complejos formados en solución acuosa fue determinada mediante el método de Job y de relaciones molares, encontrándose que la composición de los complejos de Au(III), Cu(II) y Ag(I) es 1:1 con el ligante PPDOT y la de Cu(II) con el ligante SPA es 1:2, respectivamente. De acuerdo a estudios realizados por espectrometría de masa, se concluye que la formación del complejo del ión metálico Cu(II) con el ligante 5,4-sulfofenilazo-8-aminoquinolina presenta una geometría octaédrica distorsionada por la coordinación con los grupos funcionales nitrogenados del ligante y dos moléculas de agua. Por otra parte, en cuanto a la formación de los complejos de Au(III), Cu(II) y Ag(I) con el ligante PPDOT los métodos permitieron obtener la relación estequiométrica entre los participantes de la formación del complejo, ión metálico y ligante. En este aspecto, la estequiometría 1:1 de los complejos permite concluir que el ligante PPDOT actúa como un ligante tridentado,

específicamente en la formación de los complejos Cu(II)-PPDOT y Au(III)-PPDOT, lo que quedó demostrado por los estudios de espectrometría de masa realizados a los complejos. Estos resultados a su vez permitieron determinar que los iones metálicos adoptan sus geometrías más comunes en la formación del complejo, completando su número de coordinación con moléculas de agua.

Las constantes de formación condicionales obtenidas para los complejos estudiados, permiten concluir que éstos presentan una alta estabilidad, lo que posibilita su prevalencia frente a la presencia de otros iones, ya sean catiónicos o aniónicos, quedando demostrado por el estudio de interferentes realizado. Esta estabilidad, está en concordancia con el criterio de Pearson, en este aspecto iones como Au(III) y Ag(I) que generalmente son complejados sólo con ligantes selectivos presentan una alta afinidad por el ligante PPDOT, el cual posee azufre en su estructura como átomo donante blando, así la naturaleza blanda del grupo tiocarbonilo incrementa la afinidad del ligante por los iones metálicos blandos de Au(III) y Ag(I). Los complejos presentaron además una alta absorptividad molar. Estas dos características, adecúan su utilización para el desarrollo de métodos analíticos que permitan la determinación de los iones metálicos a nivel de traza.

Basándose en los resultados obtenidos de los estudios de preconcentración en fase sólida con distintos intercambiadores, es posible concluir que efectivamente los complejos formados por Au(III), Cu(II) y Ag(I) con el ligante PPDOT en solución acuosa presentan carga positiva, lo que posibilita su extracción y retención en intercambiadores catiónicos a través de fuerzas de atracción electrostáticas. En contraste, el complejo formado por Cu(II) con el ligante SPA no presenta retención en

ningún intercambiador iónico. Razón por la cual, se comprueba que la distribución de las cargas generadas en el complejo (por aporte de los grupos sulfonatos y del propio ión metálico) no favorece su retención. Esta presunción está en concordancia con el efecto de repulsión creado por los grupos iónicos fijos de la estructura del intercambiador hacia los iones que tienen la misma carga.

De acuerdo a las características de los distintos intercambiadores iónicos estudiados [matriz, % de reticulación, tamaño de grano, grupo ionizable, etc.] se seleccionó el intercambiador iónico de tipo Sephadex, ya que debido a la homogeneidad y tamaño de sus granos proporciona una fácil manipulación y la repetibilidad necesaria para desarrollar los métodos eficazmente. El intercambiador SP Sephadex C25 utilizado para la extracción de los complejos Au(III)-PPDOT, Ag(I)-PPDOT y Cu(II)-PPDOT desde la solución acuosa permitió preconcentrar los analitos e incrementar la intensidad de sus señales analíticas. La retención del ligante SPA en cambio, fue efectiva en el intercambiador DEAE Sephadex A25, la utilización del ligante retenido en el intercambiador permitió la extracción del ión metálico Cu(II) desde la solución acuosa, por lo que se concluye que el ligante indudablemente fue retenido a través del grupo sulfonato mediante atracción electrostática al grupo fijo amina y que su disposición espacial en la estructura del intercambiador es favorable para la interacción con Cu(II) permitiendo la formación del complejo.

Los resultados obtenidos en la optimización de las variables químicas, de preconcentración y espectrales mostraron que era posible el desarrollo de métodos para la determinación simultánea de Au(III)-Cu(II) y Cu(II)-Ag(I) con el ligante PPDOT, así como de Cu(II) en presencia de Au(III) y Ag(I) con el ligante SPA.

Los métodos desarrollados lograron ser simples y rápidos debido a la posibilidad de trabajar con muestras en serie y realizar la preconcentración dentro de un periodo aceptable, la cual presentó la ventaja de ser realizada en una sola etapa, pues no fue necesaria la elución de los analitos del intercambiador por que los espectros de absorción de éstos fueron medidos directamente en éste. La posibilidad de preconcentrar permitió la obtención de límites de cuantificación entre  $3 \times 10^{-8}$  M y  $22 \times 10^{-8}$  M; en este aspecto, cabe hacer notar que los límites de cuantificación podrían haber sido menores de haber seleccionado longitudes de onda analíticas para los complejos en zonas de mayor sensibilidad, lo cual no fue posible debido al efecto de algunos interferentes iónicos estudiados, motivo por el cual se seleccionaron las longitudes de onda analíticas presentadas. No obstante, el grado de preconcentración alcanzado, en general, se encontró dentro del rango de límites de cuantificación reportados por diversos trabajos de investigación para la determinación individual de estos iones por otras técnicas espectroscópicas. Por lo tanto, es posible concluir que la combinación de espectrofotometría en fase sólida con espectrofotometría derivada permite la selectiva determinación de micro cantidades de estos analitos sin separación de ellos.

Finalmente, en cuanto a la aplicación de los métodos, la utilización de extracción en fase sólida en conjunto con los ligantes PPDOT y SPA, dio paso a la remoción selectiva de los iones metálicos Cu(II), Au(III) y Ag(I), desde todas las matrices empleadas, permitiendo la determinación de los iones metálicos en estudio a niveles de  $\mu\text{g/l}$  con buenos porcentajes de recuperación, sin necesidad de recurrir a técnicas instrumentales sofisticadas. Sin embargo, se debe tener presente que los métodos desarrollados son aplicables en los sistemas estudiados para la

determinación de analitos que se encuentran a nivel de traza y en matrices de composición afín a las empleadas.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

1. Manriquez J., 1997.  
"Recuperación integral de metales preciosos en la planta de metales nobles de ENAMI Ventanas. Producción de platino, paladio, rutenio y rodio de alta pureza" Proyecto FONDEF D9711048, Universidad Católica de Chile.
2. Pickup N., Shapiro J., Wong D., 1998.  
"Extraction of silver by polypyrrole films upon a base-acid treatment" *Analytica chimica acta* **364**, 41 - 51.
3. Barefoot R., Van Loon J., 1998.  
"Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold" *Talanta* **49**, 1 - 14.
4. Mondal B., Das D., Das A., 2001.  
"Application of a new resin functionalised with 6 - mercaptopurine for mercury and silver determination in environmental samples by atomic absorption spectrometry" *Analytica Chimica Acta* **450**, 223 - 230.
5. Elci L., Soylak M., Buyuksekeri E., 2003.  
"Separation of gold, palladium and platinum from metallurgical samples using an amberlite XAD - 7 resin column prior to their atomic absorption spectrometric determinations" *Analytical Sciences* **19**, 1621 - 1624.
6. Pu Q., Liu P., Sun Q.Y., Su Z.X., 2003.  
"Flame atomic absorption spectrometric determination of gold and palladium using microcolumn on - line preconcentration and separation" *Microchimica Acta* **143**, 45 - 51.
7. Cao Q.E., Wang K., Hu Z., Hu Q., 1998.  
"Synthesis of three new derivatives of 8-aminoquinoline and its applications for fluorimetric determination of copper(II)" *Talanta* **47**, 921-927.

8. Mesquita M., Azzolin V., Curtius A., 2000.  
"Determination of trace elements in water samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrophotometry after cloud point extraction" *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy* **55**, 801-811.
9. Beek N., Francks R., Bruland K., 2002.  
"Analysis of Cd, Cu, Ni, Zn and Mn in estuarine water by inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with an automated flow injection system" *Analytica Chimica Acta* **455**, 11- 22.
10. Skoog D., Holler J., Nieman T., 2001.  
"Principios de análisis instrumental". pp 118. Mc Graw Hill.
11. Vojkovic V., Druskovic V., 2003.  
"Simultaneous determination of palladium(II) and gold(III) in mixtures by third derivative spectrophotometry using 3-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-4-pyridone ligand" *Croatica Chemica Acta* **76**, 87-92.
12. Toral M., Richter P., Lara N., Escudero M., 2000.  
"Simultaneous determination of platinum and palladium by second derivative spectrophotometry using 3-(2'-thiazolylazo)-2,6- diaminopyridine as chromophore ligand" *Analytical Letters* **33**, 93-109.
13. Toral M., Richter P., Tapia A., Hernández J., 1999.  
"Simultaneous determination of iron and ruthenium as ternary complexes by extractive second derivative spectrophotometry" *Talanta* **50**, 183-191.
14. Karpinska J., 2004.  
"Derivative spectrophotometry - recent applications and directions of developments" *Talanta* **64**, 801-822.
15. Rayner-Canham G., 2000.  
"Química inorgánica descriptiva". pp 143. Pearson.
16. Hussain K., Prasad N., Sreenivasulu R., 2003.  
"Analytical properties of 1-phenil-1,2-propanedione-2-oximethiosemicarbazone: simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and nickel(II) in edible oils and seeds" *Talanta* **59**, 425-433.
17. Zuotao Z., McCreedy T., Townshend A., 1999.  
"Flow-inyection spectrophotometric determination of gold using 5-(4-sulphophenylazo)-8-aminoquinoline" *Analítica Chimica Acta* **401**, 237-241.

18. Camel V., 2003.  
"Solid phase extraction of trace elements" *Spectrochimica Acta part B* **58**, 1177-1233.
19. Subramanian G., Thorat D., Bhat P., Mahadevan T., Narayan S., 1995.  
"Determination of beryllium in urine by graphite-furnace atomic-absorption spectrophotometry" *Analytical Letters* **28**, 1947 - 1958.
20. Prabhakaran D., Subramanian M., 2003.  
"A new chelating sorbent for metal ion extraction under high saline conditions" *Talanta* **59**, 1227-1236.
21. Toral M., Lara N., Gomez J., Richter P., 2001.  
"Determinación de hierro en fase sólida por espectrofotometría derivada de segundo orden" *Boletín de la Sociedad Chilena de Química* **46**, 51-60.
22. Zhang S., Pu Q., Liu P., Sun Q., Su Z., 2002.  
"Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation" *Analítica Chimica Acta* **452**, 223-230.
23. Ojeda B., Sánchez F., 2004.  
"Recent developments in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry" *Analytica Chimica Acta* **518**, 1-24.
24. Savitzky G., Golay M., 1964.  
"Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures" *Analytical Chemistry* **36**, 1627-1639.
25. López de Alba P., López Martínez L., 1993.  
"Una introducción a la espectrometría de derivadas" *Educación Química* **4**, 160-170.
26. Guo Y., Din B., Liu Y., Chang X., Meng S., Liu J., 2004.  
"Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoacetylthiophenol functionalized amberlite XAD-2 by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry" *Talanta* **62**, 209 - 215.
27. Tunçeli A., Turker A., 1997.  
"Determination of gold in geological samples and anode slimes by atomic absorption spectrometry after preconcentration with Amberlite XAD-16 resin" *The Analyst* **122**, 239-242.

28. Liu P., Pu Q., Su Z., 2000.  
"Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on - line preconcentration and separation of silver, gold and palladium" *The Analyst* **125**, 147 - 150.
29. Hejazi L., Mohammadi D., Yamini Y., Brereton R., 2004.  
"Solid - phase extraction and simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of Co, Ni and Cu using partial least squares regression" *Talanta* **62**, 185-191.
30. Bilba D., Bejan D., Tofan L., 1998.  
"Chelating sorbents in inorganic chemical analysis" *Croatica Chemica Acta* **71**, 155 - 178.
31. Guibal E., Milot C., Tobin J., 1998.  
"Metal anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies" *Industrial & Engineering Chemistry Research* **37**, 1454 – 1463.
32. Harris D., 2001.  
"Análisis químico cuantitativo". pp 736. Reverté.
33. Helfferich F., 1962.  
"Ion exchange". pp 9-15. McGraw Hill Series in Advanced Chemistry.
34. Kumar P., Kumar A., 1999.  
"Amberlite XAD-2 functionalized with chromotropic acid: synthesis of a new polymer matrix and its applications in metal ion enrichment for their determination by flame atomic absorption spectrometry" *The Analyst* **124**, 1847 - 1851.
35. Yamini Y., Tamaddon A., 1999.  
"Solid - phase extraction and spectrophotometric determination of trace amounts of copper in water samples" *Talanta* **49**, 119-124.
36. Singh A., Trikha K., Singh R., Katyal M., 1975.  
"Phenanthraquinone monothiosemicarbazone as indicator for chelatometric determinations" *Talanta* **22**, 551-552.
37. Singh R., Garg B., Singh R., 1979.  
"Oximes as spectrophotometric reagents—a review" *Talanta* **26**, 425-444.
38. Cano J., Sánchez J., Pino F., 1975.

- "The 4-phenyl-3-thiosemicarbazone of biacetylmonoxime as an analytical reagent. spectrophotometric determination of manganese" *Analytica Chimica Acta* **75**, 335 - 342.
39. Hu Q., Guangyu Y., Huang Z., Yin J., 2002.  
"Spectrophotometric determination of silver with 2-(2-quinolilazo)-5-diethylaminoaniline" *Talanta* **58**, 467-473.
40. Piperaki E., Berndt H., Jackwerth E., 1978.  
"Investigations on the sorption of metal chelates on activated carbon" *Analytica Chimica Acta* **100**, 589 - 596.
41. Yoshimura K., Waki H., Ohashi S., 1976.  
"Ion - exchanger colorimetry - I, micro determination of chromium, iron, copper and cobalt in water" *Talanta* **23**, 449 - 454.
42. Kantipuly C., Katragadda S., Chow A., Gesser H., 1990.  
"Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals" *Talanta* **37**, 491 - 517.
43. Lessi P., Diaz N., Moreira J., Campos J., 1996.  
"Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole" *Analitica Chimica Acta* **327**, 183-190.
44. Zhang S., Pu Q., Liu P., Sun Q., Su Z., 2002.  
"Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation" *Analitica Chimica Acta* **452**, 223 - 230.
45. Liu P., Pu Q., Sun Q., Su Z., 2000.  
"Synthesis of rhodanine - bonded silica gel and its application in the preconcentration and separation of noble metals" *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **366**, 816 - 820.
46. Zaporozhets O., Petruniok N., Sukhan V., 1999.  
"Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate" *Talanta* **50**, 865-873.
47. Taher M., Mobarakeh S., Mohadesi A., 2005.  
"Determination of trace copper by FAAS after solid phase extraction and preconcentration onto amberlite XAD - 2 loaded with nitroso-R salt" *Turkish Journal of Chemistry* **29**, 17 - 25.

48. Sandell E. B., Onishi H., 1978.  
"Photometric determination of traces of metals". pp 481. John Wiley & Sons.
49. Silverstein R., Webster F., 1998.  
"Spectrometric identification of organic compounds". pp. 79. John Wiley & Sons.
50. Bordwell F., Ji G. Z., 1992.  
"Equilibrium acidities and homolytic bond dissociation energies of the H-O bonds in oximes and amidoximes" *Journal of Organic Chemistry* **57**, 3019.
51. Sandell E. B., Onishi H., 1978.  
"Photometric determination of traces of metals" pp 373, John Wiley & Sons.
52. Connors K., 1980.  
"Curso de análisis farmacéutico". pp 40. Reverté S.A.
53. Hart H., Craine L.E., Hart D.J., 1995.  
"Química orgánica". pp 386. Mc Graw Hill.
54. Vollhardt K., Schore N., 1994.  
"Organic Chemistry". pp 1002, W. H. Freeman and Company.
55. Del Nero J., de Araujo R., Gomes A., de Melo C., 2005.  
"Theoretical and experimental investigation of the second hyperpolarizabilities of methyl orange" *The Journal of Chemical Physics* **122**, 104506-1 – 104506-6.
56. Newton Butler J., 1964.  
"Ionic Equilibrium a mathematical approach". pp 304. Addison-Wesley Publishing Company Inc.
57. Burriel F., Lucena F., Arribas S., Hernandez J., 1994.  
"Química analítica cualitativa". pp 124. Paraninfo S.A.
58. Moeller T., 1958.  
"Qualitative analysis". pp 516. Mc Graw Hill.
59. Burriel F., Lucena F., Arribas S., Hernandez J., 1994.  
"Química analítica cualitativa". pp 484. Paraninfo S.A.
60. Soto, C., 2003.  
"Estudio de estabilidad de 2,6 TADAP y de su producto de descomposición 2,6 DAPEMA, utilizados como ligantes cromóforos en el desarrollo de métodos analíticos para la determinación de metales del grupo del platino" Tesis de doctorado, Universidad de Chile, pp 68.
61. Haj-Hussein A.T., 1996.

- "Ultraviolet spectrophotometric determination of copper in copper ores by flow-injection analysis" *Talanta* **43**, 1909-1913.
62. Toral M.I., Lara N., Gómez J., Richter P., 2002.  
"Simultaneous determination of iron and copper by third-derivative solid phase spectrophotometry" *Analytical Letters* **35**, 153-166.
63. Soyak M., Tuzen M, Mendil D., Turkekul I., 2006.  
"Biosorption of heavy metals on *Aspergillus fumigatus* immobilized Diaion HP-2MG resin for their atomic absorption spectrometric determinations" *Talanta* **70**, 1129-1135.
64. Manzoori J.L., Karim-Nezhad G., 2003.  
"Selective cloud point extraction and preconcentration of trace amounts of silver as a dithizone complex prior to flame atomic absorption spectrometric determination" *Analytica Chimica Acta* **484**, 155-161.
65. Yu M., Sun D., Huang R., Tian W., Shen W., Zhang H., Xu N., 2003.  
"Determination of ultra-trace gold in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry after in situ enrichment with thiol cotton fiber" *Analytica Chimica Acta* **479**, 225-231.
66. Angelici R., 1977.  
"Synthesis and technique in inorganic chemistry". pp 108-114, W.S. Saunders.
67. Vosburgh W., Cooper G., 1941.  
"Complex ions.-I. The identification of complex ions in solution by spectrophotometric measurements" *American Chemical Society* **63**, 437-442.
68. Gil V., Oliveira N., 1990.  
"On the use of the method of continuous variations" *Journal of Chemical Education* **67**, 473 - 478.
69. Hussain K., Surendra M., Suresh P., Dayananda S., 2004.  
"Synthesis, characterization and nuclease activity of copper(II), nickel(II), cobalt(II) and iron(II) complexes with oxime-thiosemicarbazones" *Indian Journal of Chemistry* **43**, 1233-1238.
70. Budesinsky B.W., Svec J., 1971.  
"Photometric determination of silver and mercury with glyoxal dithiosemicarbazone" *Analytica Chimica Acta* **55**, 115-124.
71. Prakash K., Prabhakar L., Reddy D.V., 1986.

- "Anisaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone as an analytical reagent for the extractive spectrophotometric determination of gold" *The Analyst* **111**, 1301-1305.
72. Kaminsky W., Jasinski J., Woudenberg R., Goldberg K., West D., 2002.  
"Structural study of two N(4)-substituted thiosemicarbazones prepared from 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime and their binuclear nickel(II) complexes" *Journal of Molecular Structure* **608**, 135-141.
73. Goldstein D., Libergott E., 1970.  
"New specific reagent for palladium", Short communication *Analytica Chimica Acta* **51**, 126-127.
74. Pemberton J.R., Diehl H., 1969. "Phenyl 2-(6-methylpyridyl) ketone oxime : A reagent for copper in alkalis" *Talanta* **16**, 393-398.
75. Sarma L.S., Kumar J.R., Reddy K.J., Reddy V., 2005.  
"Development of an extractive spectrophotometric method for the determination of copper(II) in leafy vegetable and pharmaceutical samples using pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone (PPT)" *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **53**, 5492-5498.
76. Huheey J., Keiter E., Keiter R., 1993.  
"Inorganic chemistry". pp 477. *HarperCollinsCollegePublishers*.
77. Bermejo E., Castiñeiras A., Gomez-Rodriguez L., 2004.  
"Derivados del ácido 5-acetilbarbitúrico y sus complejos metálicos caracterización estructural y propiedades" QIESO4 Santiago de Compostela 12-16 septiembre.
78. Galik A., 1969.  
"Spectrophotometric extractive titrations VI: Titrations with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol" *Talanta* **16**, 201-213.
79. Huheey J., Keiter E., Keiter R., 1997.  
"Inorganic Chemistry". pp 479. *HarperCollinsCollegePublishers*.
80. Skoog D., Holler J., Nieman T., 2001.  
"Principios de análisis instrumental". pp 545. *Mc Graw Hill*.
81. Sandell E. B., Onishi H., 1978.  
"Photometric determination of traces of metals". pp 449-492. *John Wiley & Sons*.
82. Gustin V., Sweet T., 1963.

- "Spectrophotometric determination of palladium with 8-aminoquinoleine"  
*Analytical Chemistry* **35**, 44-53.
83. Ringbom A., 1967.  
"Les complexes en chimie analytique". pp 330. DUNOD.
84. Harris D., 2001.  
"Análisis químico cuantitativo". pp 738. Reverté S.A.
85. Snoeyink V., Jenkins D., 1995.  
"Química del agua". pp 244. Limusa S.A.
86. Carvajal M., 1975.  
"Aspectos básicos del cobre". pp 15. Universitaria.
87. Sposito G., 1989.  
"The chemistry of soils" pp 152-153, Oxford University Press.
88. Namasivayam C., Yamuna R., Arasi D., 2001.  
"Removal of acid violet from wastewater by adsorption on waste red mud"  
*Environmental Geology* **41**, 269 - 273.
89. Levine I., 1996.  
"Fisicoquímica". pp 394. Mc Graw Hill.
90. Hiemenz P., Rajagolapan R., 1997.  
"Principles of colloid and surface chemistry". pp 336. Marcel Dekker.

## 6. ANEXOS

Análisis elemental SPA y PPDOT

EAGER 200 = SUMMARY

Company name : CIPUC  
 Operator ID : SEAN  
 Method in use : G86bro2.EAD

#	Group	Sample Name	Sample Num.	Filename	Weight
95	2	C. Acuña A	100	XCM1041	3.024

Component name Concentrations

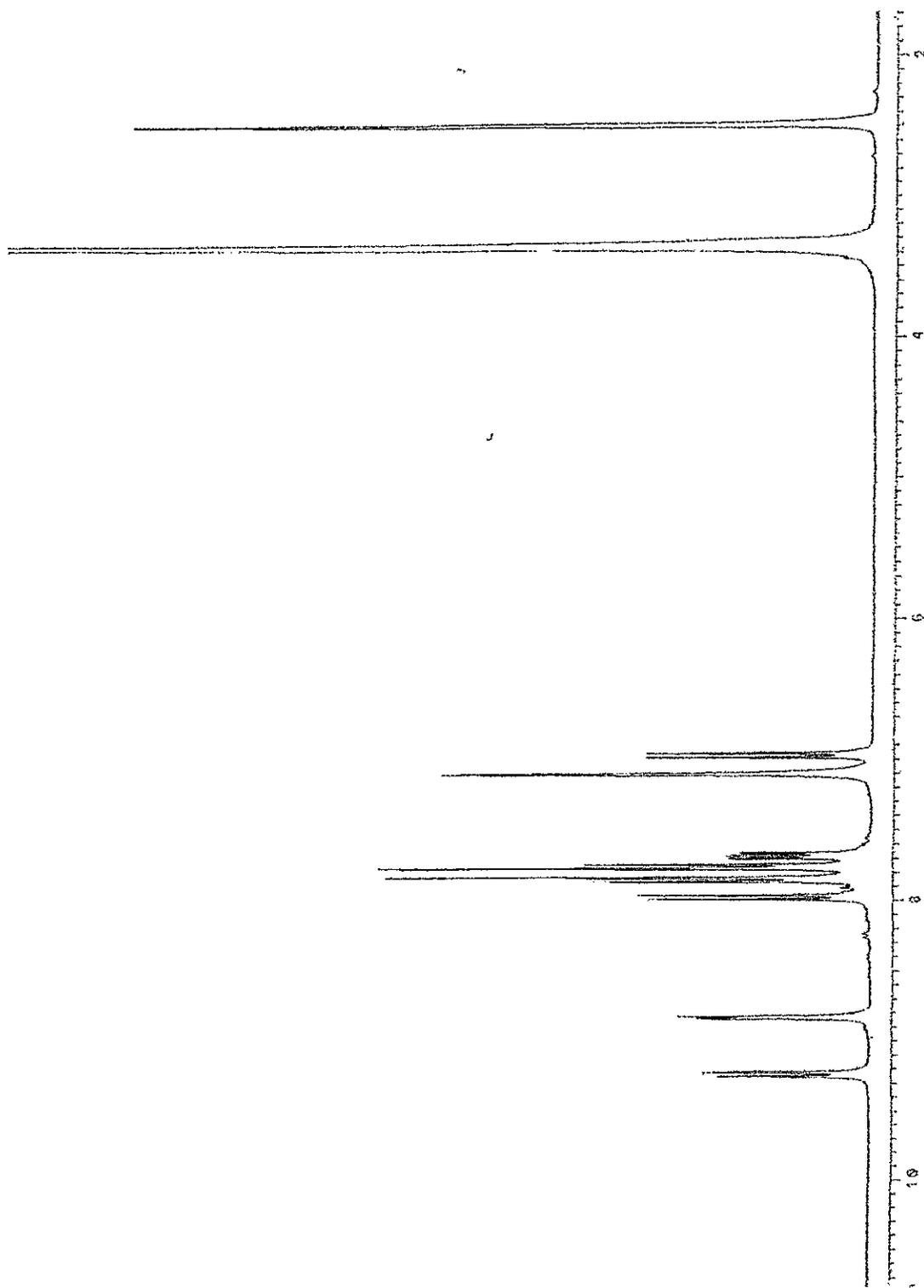
Nitrogen (%)	14.34924
Carbon (%)	45.88025
Hydrogen (%)	3.543649
Sulphur (%)	0.670076

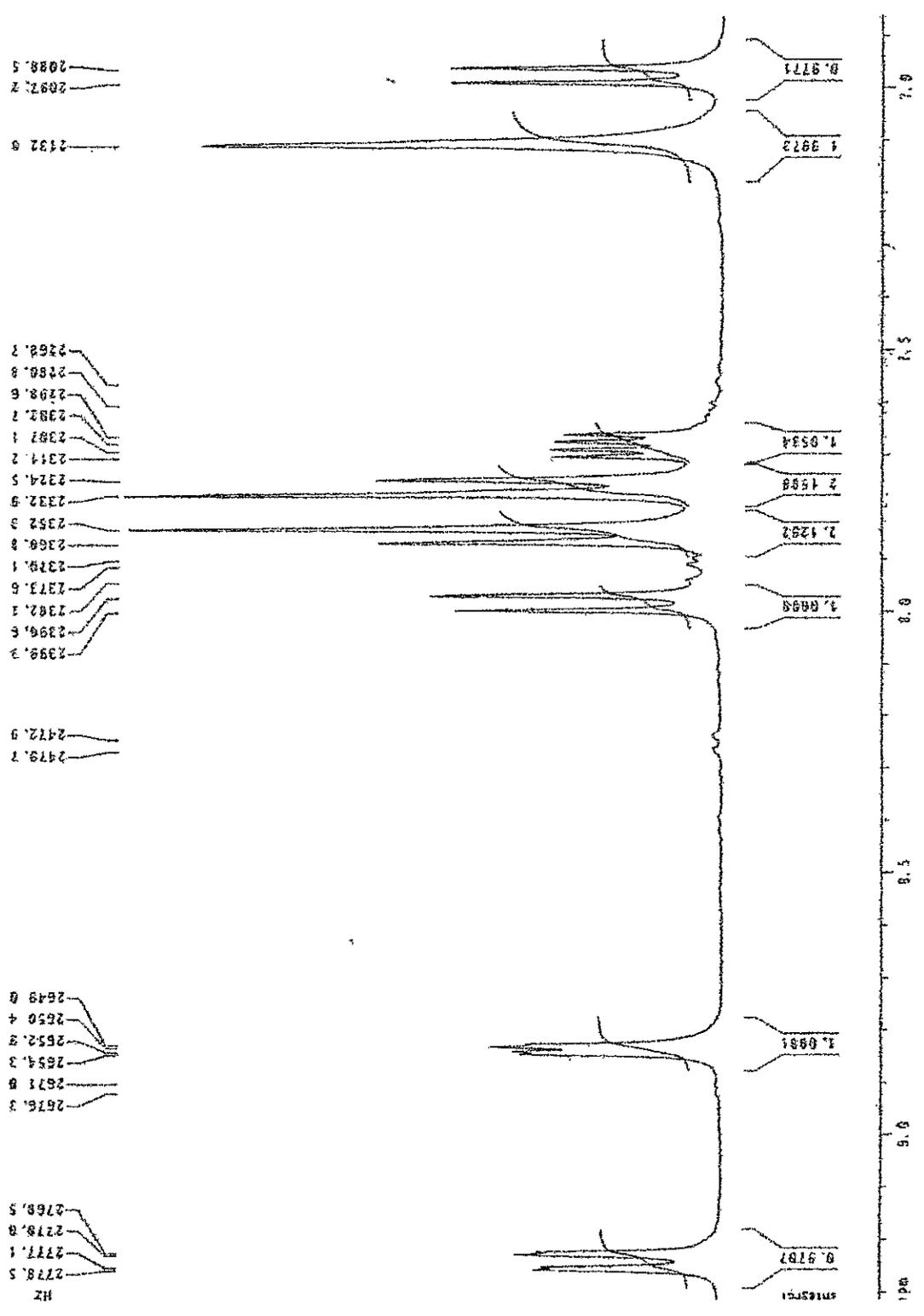
#	Group	Sample Name	Sample Num.	Filename	Weight
99	2	C. Acuña D	104	XCM1045	2.069

Component name Concentrations

Nitrogen (%)	23.86657
Carbon (%)	50.99622
Hydrogen (%)	5.248512
Sulphur (%)	13.66133

$^1\text{H}$  RMN SPA [DMSO $_d$ 6]





2088.5  
2087.2

2132.0

2268.7  
2268.8  
2298.6  
2302.7  
2307.1  
2314.2  
2324.5  
2332.9  
2352.3  
2360.8  
2379.1  
2373.6  
2382.1  
2390.6  
2399.2

2472.9  
2479.7

2649.0  
2650.4  
2652.2  
2654.3  
2671.0  
2676.3

2768.5  
2770.8  
2777.1  
2778.5

Hz

0.9771

1.9973

1.0534

2.1588

2.1292

1.0099

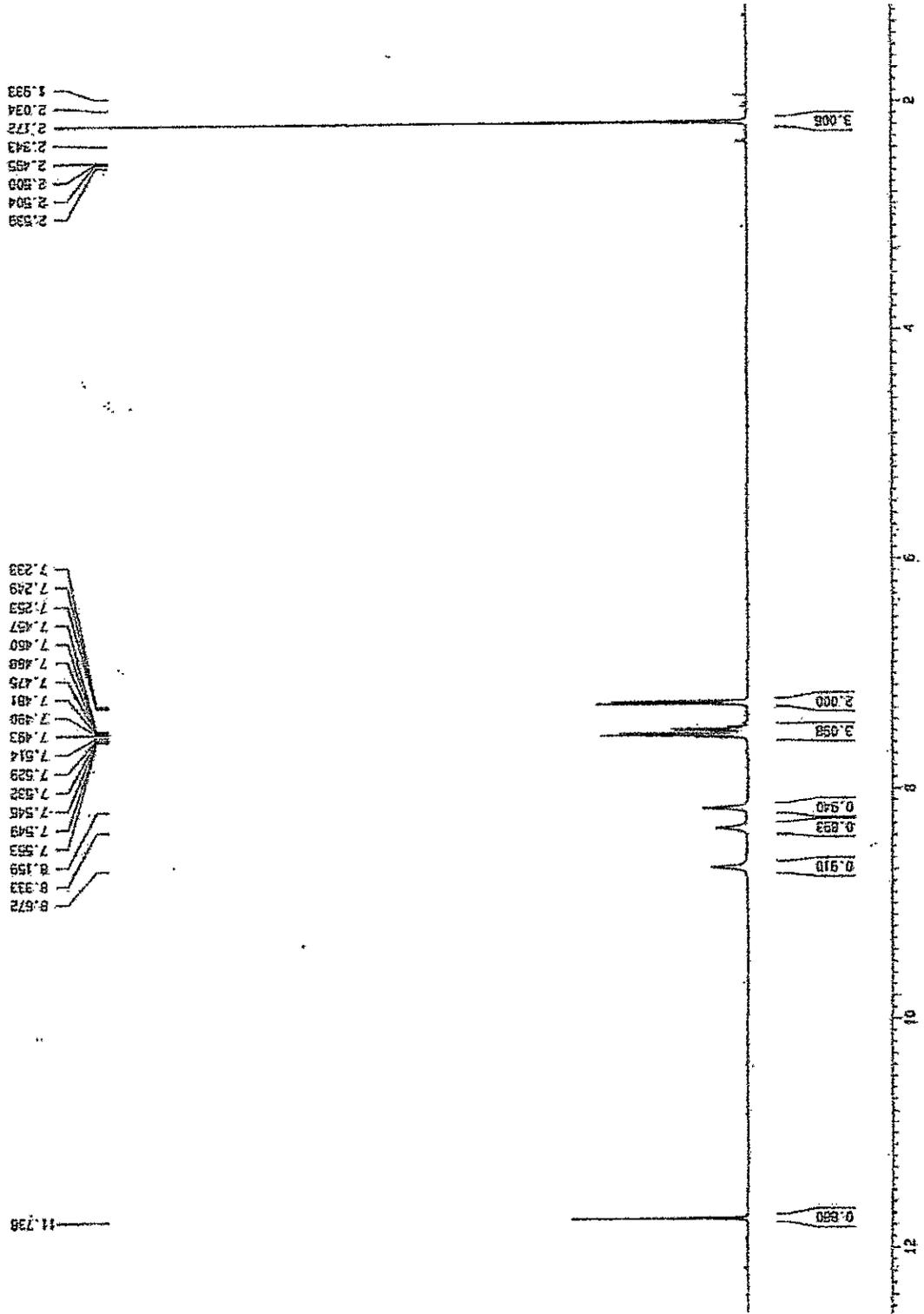
1.0981

0.9787

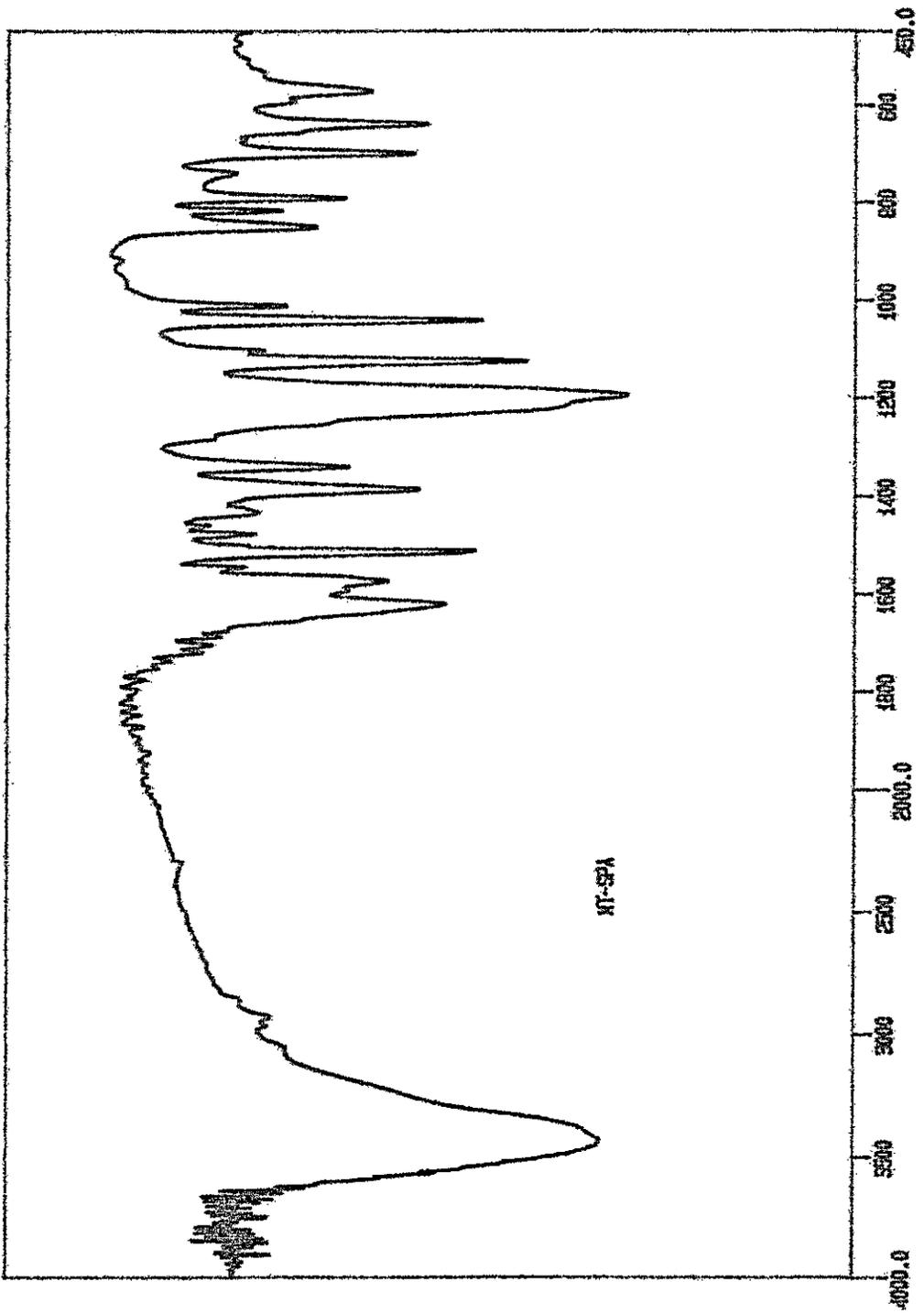
SMILES: C1=CC=C(C=C1)C

delta, ppm

<sup>1</sup>H RMN PPDOT [DMSO-d<sub>6</sub>]

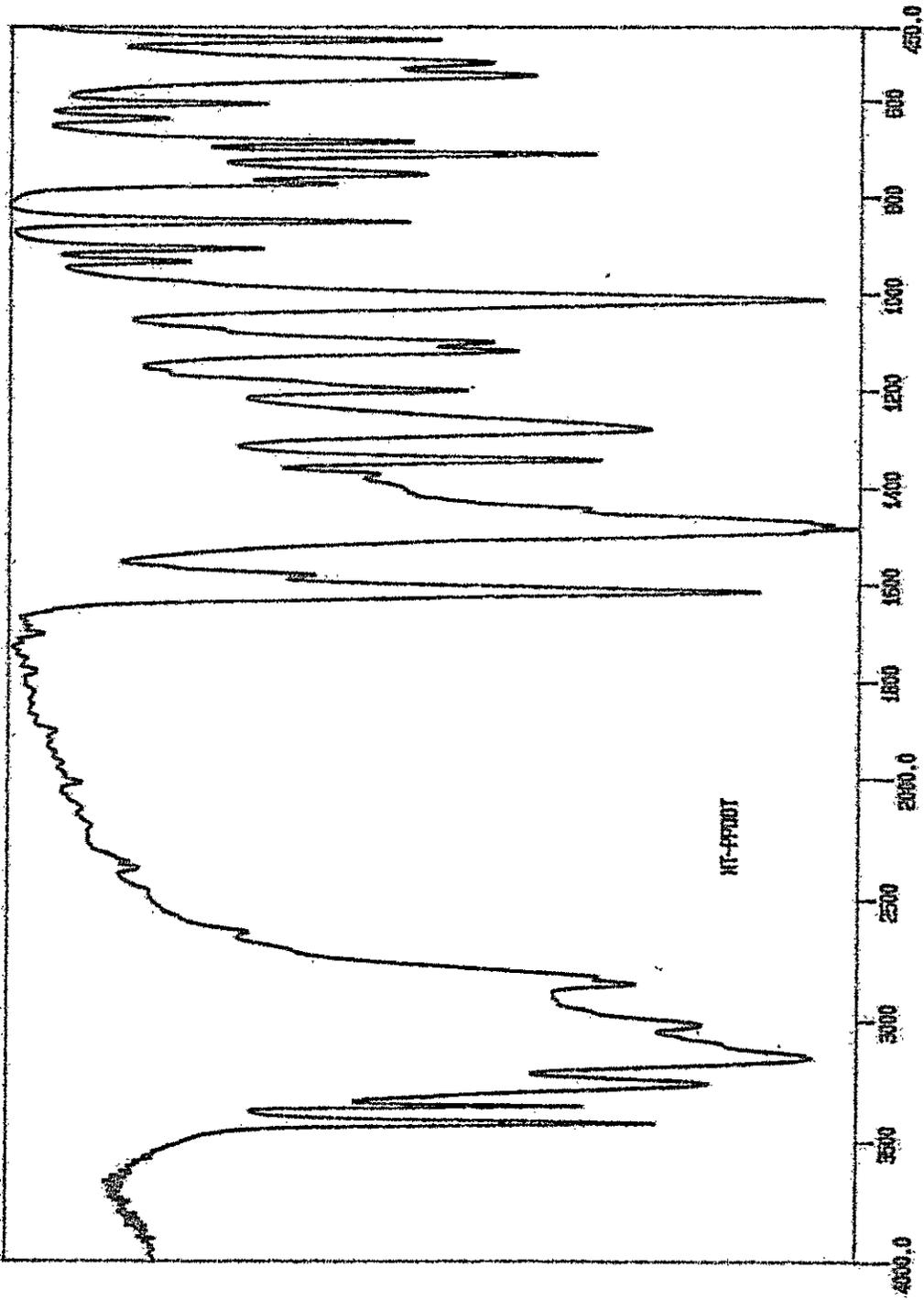


IR SPA [KBr]



CH-1

IR PPDOT [KBr]



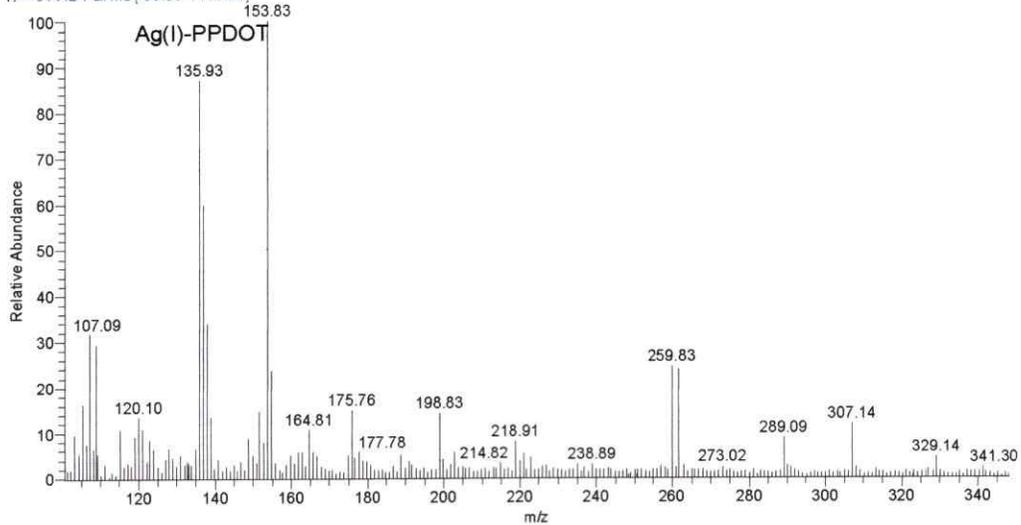
CH-1

## Espectros de masa baja resolución

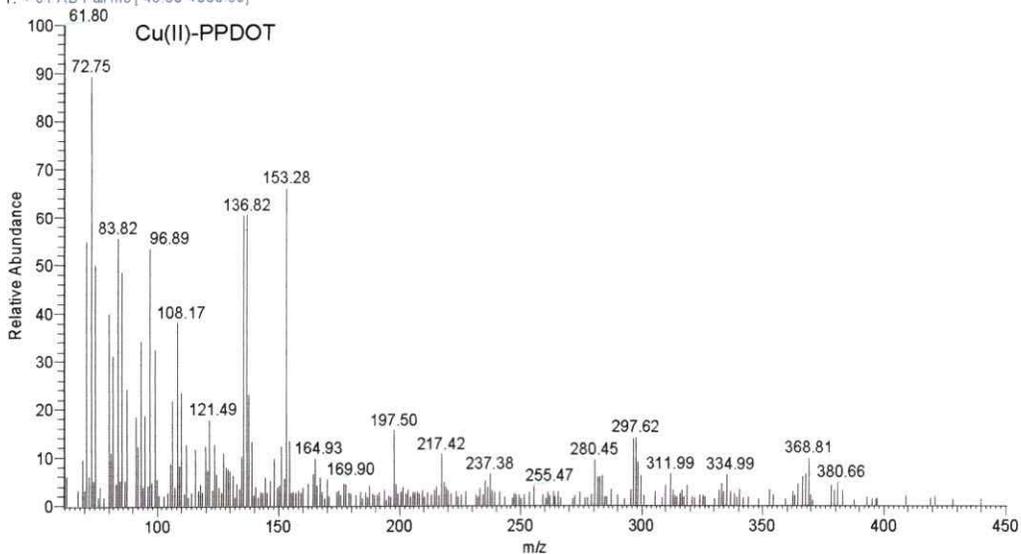
Espectrómetro de masa MAT 95XP, Thermo Finnigan. Analizador de doble enfoque, sector de doble enfoque, magnético y eléctrico.

Tipo de ionización: Fast Atom Bombardment (FAB), positiva. 30kV, solvente 3-nitrobenzyl alcohol. Referencia: Ioduro de Cesio, CsI.

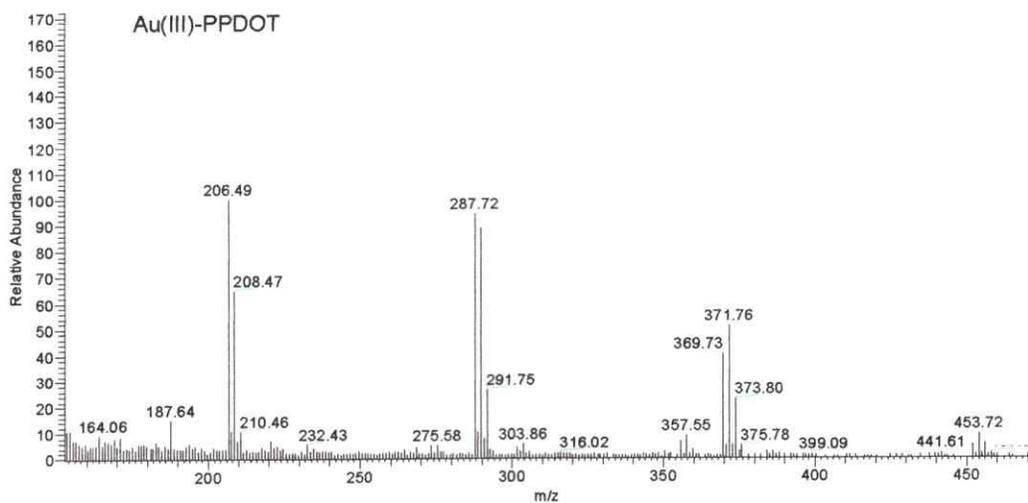
mit\_ag\_uch\_1 #9 RT: 1.72 AV: 1 NL: 1.77E4  
T: +c FAB Full ms [ 99.50-1100.50]



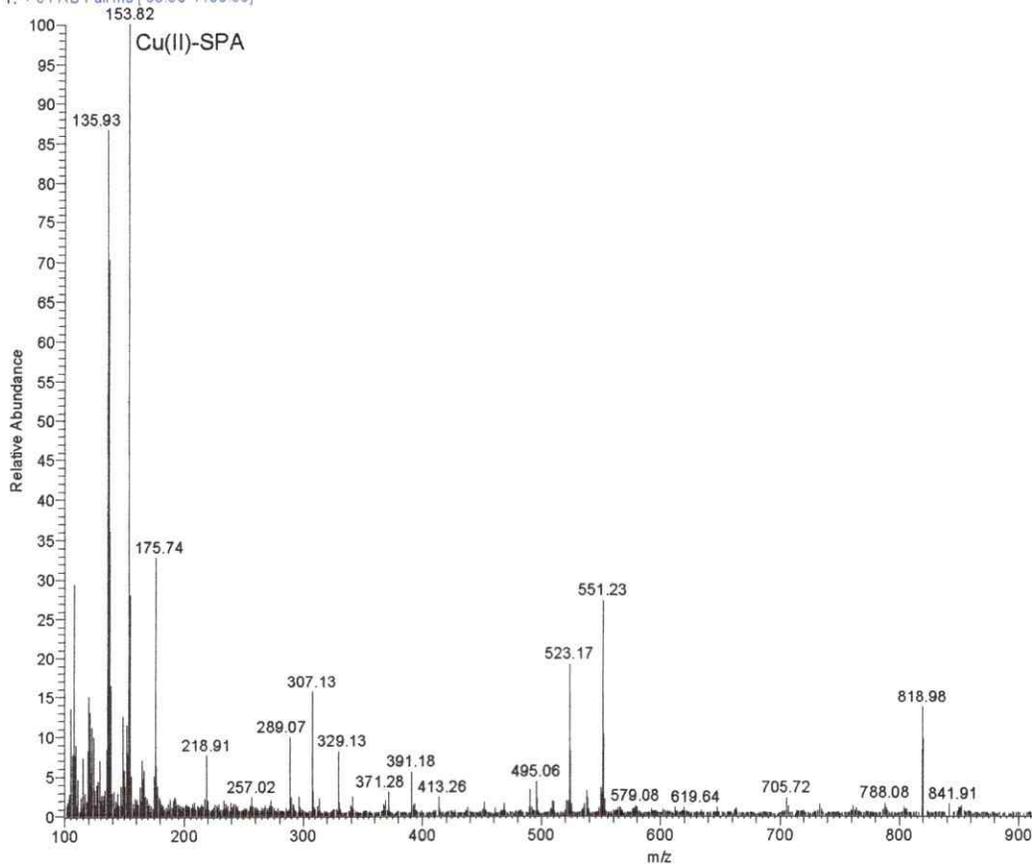
mit\_02\_uch\_2 #8 RT: 0.99 AV: 1 NL: 7.27E3  
T: +c FAB Full ms [ 49.50-1000.50]



mit\_03\_uch\_1#3 RT: 0.42 AV: 1 NL: 1.61E4  
T: + c FAB Full ms [ 49.50-1000.50]



mit\_cus\_uch\_1#9 RT: 1.62 AV: 1 NL: 3.85E4  
T: + c FAB Full ms [ 99.50-1100.50]



Resultados de los análisis realizados por ICP-MS [EPA 6020] a muestras reales.

Elemento	Muestra Río Coya ng/ml	Muestra RIL ng/ml	Muestra Lixiviado Mineral* ng/ml	Elemento	Muestra Río Coya ng/ml	Muestra RIL ng/ml
Li	21,5	1,4x10 <sup>2</sup>	ND	Y	1,7x10 <sup>2</sup>	1,8x10 <sup>2</sup>
B	129,1	4,4x10 <sup>2</sup>	ND	Pd	2,6	5,8
Mg	4,7x10 <sup>3</sup>	4x10 <sup>5</sup>	1,8x10 <sup>3</sup>	La	48,4	12,9
Al	9,6	6,4x10 <sup>4</sup>	1,7x10 <sup>4</sup>	Ce	1,5x10 <sup>2</sup>	35,4
Ca	2,3x10 <sup>4</sup>	9,4x10 <sup>4</sup>	4,1x10 <sup>3</sup>	Pr	21,7	7,4
Sc	4,4	ND	ND	Nd	1,2x10 <sup>2</sup>	50,3
Ti	47,9	4,1x10 <sup>2</sup>	1,1x10 <sup>2</sup>	Sm	29,2	21,5
Cr	2,4	17,3	12,2	Eu	9,7	9,3
Mn	332,7	6,8x10 <sup>4</sup>	1,7x10 <sup>2</sup>	Tb	4,6	6
Fe	8,9x10 <sup>2</sup>	2,9x10 <sup>5</sup>	1,1x10 <sup>5</sup>	Gd	30	28
Co	13,2	2,4x10 <sup>3</sup>	9,6	Dy	28,1	37,1
Ni	11,3	2x10 <sup>3</sup>	ND	Ho	5,1	6,2
Cu	424,1	7,8x10 <sup>4</sup>	7,2x10 <sup>5</sup>	Er	14,7	21,9
Zn	125,3	9,6x10 <sup>3</sup>	5x10 <sup>2</sup>	Tm	1,9	2,9
Rb	15	8,2	41,4	Yb	13,7	19,3
Sr	247,7	4,8x10 <sup>2</sup>	31,2	Lu	1,8	2,4
Mo	6,2	ND	2,9x10 <sup>3</sup>	Ta	ND	4,7
Cd	1,4	62,7	16,6	W	ND	0,9
Sb	0,3	ND	1,8	Re	7,6	ND
Cs	5,1	NR	NR	Pt	ND	5,1
Ba	14,6	23,4	17,7	Tl	ND	1,2
Re	1,2	7,6	ND	Pb	ND	1,3x10 <sup>2</sup>
As	ND	ND	1,8x10 <sup>2</sup>	Bi	ND	1,5
Se	ND	34	55	Th	0,8	2,3
Rh	ND	ND	1,1	U	25,9	3,1
Pd	ND	2,6	5,9	Ga	4,4	ND
Be	ND	6	15,7	Ge	63,4	30,9
V	ND	ND	50			

\* 1ml de muestra original en 10 ml de solución.  
 ND: no detectado, NR: no reportado.

## **PUBLICACIONES GENERADAS**

Libby Morales and M. Inés Toral

"Simultaneous determination of Au(III) and Cu(II) with 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone (PPDOT) on solid phase"

**Minerals Engineering 20 (2007), 802 – 806.**

Libby Morales, M. Inés Toral and M. José Álvarez

"A new Cu(II)-5-(4-sulphophenylazo)-8-aminoquinoline complex used for copper determination in presence of gold and silver in water and mineral samples"

**Talanta, on line 2007, DOI.<http://dx.doi.org/10.1016/j>.**

Libby Morales and M. Inés Toral

"Simultaneous determination of Cu(II) and Ag(I) on SP Sephadex C25 as complexes with 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone by derivative spectrophotometry"

**Journal of AOAC international 2007. Aceptado.**