

como reactivo un tiocianocomplejo del cobalto

María C. Bordier*¹; Ercilia A. Navarro¹; Ricardo A. Cámpora¹; M. Inés Gómez y Juana A. de Morán².

¹Cátedra de Química Analítica y ²Cátedra de Química Inorgánica. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia -
Universidad Nacional de Tucumán - Ayacucho 491- 4000 - San Miguel de Tucumán -Argentina-
e-mail: ccbordier@fbqf.unt.edu.ar

Determination of water in alcohol use as a reactive compound of cobalt thiocyanic

Determinació d'aigua en alcohols emprant com reactiu un tiocianocomplex del cobalt

Recibido: 15 de noviembre de 2007; revisado: 22 de abril de 2008; aceptado: 30 de abril de 2008

RESUMEN

En el presente trabajo se propone un método cuantitativo para la determinación de agua en etanol, basado en las variaciones de intensidad del color azul que presentan las soluciones hidroalcohólicas del complejo tetra-tiocianocobaltato(II) de potasio.

El compuesto de coordinación se prepara triturando íntimamente en un mortero cantidades estequiométricas de sulfato de cobalto(II) y tiocianato de potasio. El complejo obtenido se extrae con etanol, y el sulfato de potasio remanente es insoluble en este medio. El extracto alcohólico filtrado se evapora lentamente y los cristales azules obtenidos se mantienen en desecador conteniendo ácido sulfúrico.

El objetivo del presente trabajo es desarrollar un método cuantitativo usando la espectrofotometría molecular, para determinar la concentración de agua en alcoholes hidratados.

Esta técnica es de aplicación a limitadas cantidades de agua en alcohol etílico (3,6 -11,2 %) pues a mayores concentraciones de agua en la solución complejo-etanol, se descompone el complejo, liberando el ión cobalto(II) que colorea de rosado la solución.

Palabras clave: Complejo de cobalto. Determinación de agua. Tetratiocianocobaltato(II) de potasio.

SUMMARY

In this work we propose a quantitative method for the water determination in ethanol, based on the blue color intensity variations showed by the hidroalcoholic solutions of the potassium tetrathiocyanocobaltate II complex. The coordination compound of suitable quality is prepared as follows. Stoichiometric amounts of cobalt sulfate and potassium thiocyanate are intimately ground in a mortar. The mixture obtained is extracted with ethanol,

potassium sulfate remaining insoluble. The filtered alcoholic extract is slowly evaporated and the blue prismatic needles obtained are dried over sulfuric acid.

The aim of this work is to develop a molecular spectrophotometric method, in order to determine the water concentration in hydrated alcohols delimited between 3,6 and 11,2 % as at higher water concentrations the complex will decompose and the free cobalt - ions (II) will made pink the solution.

Key words: Cobalt complex. Potassium tetrathiocyanocobaltate II. Water determination.

RESUM

En el present treball, es proposa un mètode quantitatiu per a la determinació d'aigua en etanol basat en les variacions d'intensitat del color blau que presenten les dissolucions hidroalcohòliques del complex tetratiocianocobaltat(II) de potassi.

El compost de coordinació es prepara triturant íntimament en un morter quantitats estequiomètriques de sulfat de cobalt (II) i tiocianat de potassi. El complex obtingut s'extreu amb etanol i el sulfat de potassi sobrant és insoluble en aquest medi. L'extracte alcohòlic filtrat s'evapora lentament i els cristalls blaus obtinguts es mantenen en assecador que conté àcid sulfúric.

L'objectiu del present treball és desenvolupar un mètode quantitatiu emprant l'espectrofotometria molecular per determinar la concentració d'aigua en alcohols hidratats.

Aquesta tècnica és d'aplicació a quantitats baixes d'aigua en alcohol etílic (3,6-11,2 %), doncs a concentracions més grans d'aigua en la dissolució complex-etanol es descompon el complex, alliberant el ió cobalt (II) que acoloreix de rosat la dissolució.

Mots clau: Complex de cobalt. Determinació d'aigua. Tetratiocianocobaltat (II) de potassi.

INTRODUCCIÓN

La determinación precisa del contenido de humedad es importante en el control de procesos, como también en el análisis y el estudio de la estabilidad de los productos fabricados.

Entre los principales métodos usados para la determinación de agua en distintos solventes se encuentra el de Karl Fischer^(1,2) basado en la reacción que se produce entre el agua, el yodo y el óxido sulfuroso, en presencia de alcohol metílico y piridina anhidros.

En reemplazo de la piridina, con evidentes desventajas como el olor desagradable, la carcinogenicidad y la toxicidad, se han propuesto reactivos como dietanolamina⁽³⁾ o imidazol⁽⁴⁾.

Para sustituir al metanol se propuso 1-propanol, que es menos volátil e higroscópico, o 2-metoxietanol⁽⁵⁾. La dimetilformamida es también un efectivo reemplazante del metanol⁽⁶⁾.

Son aplicables también técnicas coulombimétricas⁽⁷⁾. Se ha propuesto asimismo un método espectrofotométrico basado en cambios de la intensidad de color del verde de bromocresol en tolueno, en presencia de agua⁽⁸⁾.

En el proceso de fabricación de etanol como subproducto en la industria azucarera es de fundamental importancia la determinación del contenido de humedad. Dada la necesidad de efectuar determinaciones de rutina se utilizan en muchos casos métodos físicos tales como la densitometría y la refractometría.

En el presente trabajo se propone como técnica alternativa un método espectrofotométrico basado en el uso, como reactivo, del tetratiocianocobaltato (II) de potasio.

Paraira Calvet⁽⁹⁾, sugirió la posibilidad de estudiar las aplicaciones analíticas de la conductividad específica de soluciones hidroalcohólicas del complejo tetratiocianocobaltato (II) de potasio. Este complejo, sintetizado por Grothues en 1819, fue obtenido en forma anhidra por Treadwell y Vogt y fue utilizado por Treadwell para la determinación cuali y cuantitativa del cobalto. Lehné⁽¹⁰⁾ evaluó las constantes de estabilidad de los complejos mononucleares formados en los sistemas Co^{2+} - SCN^- . Ferreira Velloso *et al.*⁽¹¹⁾ estudiaron el sistema mediante métodos espectrofotométricos y potenciométricos.

Paraira Calvet concluyó que la determinación de la conductividad específica de las soluciones de este complejo, constituiría un método semicuantitativo, ya que la conductividad no es una función lineal de la concentración de agua.

Dado que la espectrofotometría molecular conduce a resultados más precisos y reproducibles, se propone en este trabajo una técnica cuantitativa basada en la variación de intensidad del color azul que presentan las soluciones hidroalcohólicas del complejo tetratiocianocobaltato (II) de potasio, para determinar la concentración de agua en alcoholes hidratados.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos e instrumental

Sulfato de cobalto (II) anhidro p.a., Alcohol etílico absoluto p.a., Tiocianato de potasio p.a. Los reactivos utilizados para realizar la síntesis y disolución del complejo presentado en este trabajo fueron provistos por Merck y Sigma-Aldrich.

Balanza Mettler Toledo. Modelo AG 245 - Precisión: 0,1 mg, Espectrofotómetro Metrolab 1600 PLUS - Precisión de lectura: Absorbancia: 0,0001 Transmitancia: 99,97 %.

Espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer A. Analys 100.

Preparación y propiedades del reactivo analítico

Síntesis del complejo

Se pesan cantidades estequiométricas de sulfato de cobalto (II) y tiocianato de potasio, se trituran ambos en un mortero, obteniéndose el complejo según la reacción:



Se extrae el complejo tetratiocianocobaltato (II) de potasio con alcohol etílico y se filtra para eliminar el sulfato de potasio, insoluble en este medio. La solución alcohólica se evapora lentamente en baño de arena hasta obtener una masa cristalina del complejo, en forma de agujas de color azul. El reactivo se conserva en desecador con H_2SO_4 concentrado para evitar su hidratación con la humedad atmosférica.

Estabilidad de las soluciones alcohólicas del complejo

Para determinar la estabilidad de las soluciones alcohólicas del complejo, se preparó una solución 10^{-3} M en etanol anhidro. Se evaluó la influencia de distintos factores:

- Tiempo: Se midieron las absorbancias a 620 nm, cada 24 horas, durante una semana.
- Temperatura: Se termostataron durante 24 horas las soluciones del complejo, a temperaturas comprendidas entre 15 y 40 °C y se midieron las absorbancias.
- pH: Se evaluó la estabilidad del complejo en soluciones hidroalcohólicas, a distintos pH.
- Presencia de trazas de otros iones: Las determinaciones de los iones: Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , S^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , se realizaron por espectrometría de absorción atómica en concentraciones que varían entre 5 y 10 ppm.

Preparación de la solución de trabajo

Se disolvieron 0,3321 gramos del complejo ($9 \cdot 10^{-4}$ moles), en alcohol etílico absoluto y se llevaron a 200 mL, obteniéndose una solución $4,56 \cdot 10^{-3}$ M.

Determinación de la longitud de onda óptima

Se diluyó la solución de trabajo 1:1 (en alcohol absoluto) y se procedió a realizar un barrido espectral. La longitud de onda seleccionada es 620 nm.

Determinación del intervalo de concentraciones óptimo

Se prepararon soluciones de alcohol etílico-agua bidestilada con grado de hidratación creciente, con concentraciones desde 2,5 hasta 12,5 % (p/p). Se utilizaron matraces aforados tapados con papel parafilm para evitar la evaporación o la hidratación del alcohol. Se trabajó bajo campana, a una temperatura aproximada de 18 °C. Luego, sobre una alícuota de cada solución se adicionó igual volumen de la solución de trabajo (solución alcohólica de tetratiocianocobaltato (II) de potasio) y se midieron las transmitancias en un espectrofotómetro a 25 °C.

Gráfico patrón

Se prepararon soluciones de alcohol etílico absoluto - agua bidestilada con grado de hidratación creciente, con concentraciones desde 3,8 hasta 11,2 % (p/p) en forma similar a lo detallado anteriormente. Luego, sobre una alícuota de cada solución se adicionó igual volumen de solución alcohólica de tetratiocianocobaltato(II) de potasio, tapanado las mismas con papel parafilm. Finalmente se leyó la absorbancia a 620 nm.

Precisión y exactitud del método.

Comparación con Karl-Fischer

Se preparó una muestra con una concentración de agua de 4,00 % en volumen (5,02 % en peso), tomando precau-

Esto demuestra que existe correlación entre las variables: concentración y absorbancia.

La desviación estándar relativa de la pendiente m : $S_{m,rel}$, de acuerdo a los cálculos realizados, tiene el valor 0,29 % que se encuentra dentro de los rangos de aceptación establecidos.

A los datos experimentales obtenidos, se aplicó el análisis estadístico. Los valores se detallan en la Tabla III, en donde \bar{X} es la media muestral, S es la desviación estándar, CV el coeficiente de variación y S^2 la varianza.

Considerando que los resultados de un método analítico nuevo se pueden contrastar mediante comparación con los obtenidos utilizando un método de referencia (Karl Fischer), se aplicaron los Test «F» y Test «t» o de Student. El Test «F» es la razón de las dos varianzas muestrales $F = S_1^2 / S_2^2$, 1 y 2 se disponen en la ecuación de modo que F sea siempre ≥ 1 .

Planteada la Hipótesis nula (H_0) y la Hipótesis alternativa (H_1)

$H_0: S_1^2 = S_2^2$ y $H_1: S_1^2 \neq S_2^2$ y considerando los valores de F_c (calculado) = 2,33 y F_t (tabulado) = 4,03, se concluye que como F_c es $<$ que F_t se acepta la Hipótesis nula, por lo tanto no existe diferencia significativa entre ambas varianzas, para una probabilidad del 95 %.

El Test «t» se aplica para determinar si las medias aritméticas de los dos métodos que se comparan difieren significativamente. Para ello se utiliza la siguiente fórmula:

$$t_c = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Planteada la Hipótesis nula (H_0) y la Hipótesis alternativa (H_1)

$H_0: \bar{X}_1 = \bar{X}_2$ y $H_1: \bar{X}_1 \neq \bar{X}_2$; y considerando los valores obtenidos: $t_c = 0,26$ y $t_t = 2,10$ para una probabilidad del 95 % y como t_c es $<$ que t_t se acepta la Hipótesis nula, es decir que no existe diferencia significativa entre las medias aritméticas obtenidas por ambos métodos.

TABLA III

Precisión - Comparación con otro método.

Valores estadísticos	Concentración de agua (% p/p) según la técnica	
	Karl Fischer	$K_2[Co(SCN)_4]$
\bar{X}	5,00	5,09
S	0,060	0,092
CV %	1,208	1,801
S^2	0,0036	0,0084

TABLA IV

Exactitud - Comparación con otro método.

	Karl Fischer	$K_2[Co(SCN)_4]$
Valor real aparente	5,026	5,026
Valor experimental	5,00	5,094
Error absoluto	0,026	0,07
Error relativo %	0,51	1,36

Concluidos los estudios estadísticos de aplicación de los Test «F» y Test «t» y considerando los resultados obtenidos, se infiere que ambos métodos no difieren en su precisión.

La exactitud está determinada por el error absoluto y el error relativo. El error relativo está dentro del rango normal para este tipo de técnica, lo que la hace aceptable para los análisis de rutina (Tabla IV).

CONCLUSIONES

El método espectrofotométrico desarrollado en este trabajo permite una determinación rápida, precisa y sencilla de agua en alcohol etílico, en un rango que varía entre 3,6 y 11,2 % p/p.

El coeficiente de variación indica una buena reproducibilidad, es decir que este método puede ser utilizado como alternativo para la determinación de agua en alcoholes. Por otro lado, a pesar de que el método propuesto es más inexacto que el de Karl Fischer, el error relativo está dentro del rango normal para este tipo de técnica, lo que lo hace aceptable como método de rutina.

La técnica propuesta presenta algunas ventajas importantes, entre las que podemos citar:

- El reactivo utilizado tetratiocianocobaltato (II) de potasio es de fácil obtención.
- Los productos químicos necesarios no son tóxicos, a diferencia de los utilizados en el método de Karl Fischer.
- Se trata de una técnica de bajo costo.
- Sólo requiere el empleo de instrumental básico para espectrofotometría y material volumétrico de uso común.
- Puede ser utilizada para la determinación de agua en alcoholes de muestras obtenidas de ingenios azucareros y destilerías.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo de Investigaciones de la Universidad Nacional de Tucumán (CIUNT) por el soporte financiero y al Dr. Leopoldo A. Sales por el asesoramiento en Estadística Química.

BIBLIOGRAFÍA

- (1). Scholz, E. «Karl Fischer Titration. Determination of Water». Chemical Laboratory Practice with Selected Applications. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, New York, 1984.
- (2). MacLeod, S. K. «Moisture Determination Using Karl Fischer Titrations», Analytical Chemistry. Volume 63, pp. 557-566, 1991.
- (3). Surborg, K. H. «A new modified Karl Fischer Reagent». *Pharm. Dtsch. Apoth. Ztg*, 1981.
- (4). Scholz, E. «Karl Fischer-Reagenzien ohne Pyridin Zweikomponenten- Reagenzien mit Imidazol.» *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 312, pp. 460, 1982.
- (5). Rivera, J. y Pérez, M. «Empleo del sistema potenciométrico Karl Fischer en el desarrollo y la certificación de materiales de referencia». Simposio de Metrología, Querétaro, México. 25 al 27 de octubre de 2006.
- (6). Schmitt, K.; Isengard, H. «Method for avoiding the interference of formamide with the Karl Fischer titration». *Fresenius J. Anal. Chem.*; Volume 357, Number 7, 1997.
- (7). Ivanova, P. G. and Aneva, Z.V. «Assessment and assurance of quality in water measurement by coulometric Karl Fischer titration of petroleum products». *Accred. Qual Assur.*, 10: pp. 543-549. 2006.

⁽⁸⁾. Koche Tkova, T.M.; Eroshina, C.I.; Bundenkova, N.I. (U.R.S.S.) «Determination of water in organic liquids». *Zavod Lab.*, 49 (3), pp. 21-23, 1983.

⁽⁹⁾. Paraira Calvet, M. «Specific conductivity of aqueous alcoholic solutions of the potassium tetrathiocyanate (II) complex and its possible analytical applications». *Revista Afinidad*, N° 365, pp. 48-50, 1980.

⁽¹⁰⁾. Lehné, M. «Etude sur les complexes en solution - Sulfocyanures de cobalt». *Bull. Soc. Chim. France*, N° 18, pp. 76-81, 1951.

⁽¹¹⁾. Ferreira Velloso, N.; Almeida Neves, E.; Gutz. «Spectrophotometric and potentiometric study of the cobalt (II) thiocyanate system in aqueous medium». *Polyhedron*, Vol. 4, N° 12, 1985.

⁽¹²⁾. Miller, J. and Miller, J. «Estadística y Quimiometría para Química Analítica», 4ª Ed., Pearson-Madrid, 2002.