

Propuestas innovativas  
para la enseñanza  
superior.

## Aplicación del programa LETAGROP-DISTR al análisis de datos en equilibrios de extracción líquido-líquido

*E. Rodríguez de San Miguel y J. de Gyves,<sup>1</sup> M. Valiente y M. Muñoz<sup>2</sup>*

### Resumen

El uso de programas de regresión multiparamétrica es una herramienta muy empleada en la actualidad para el análisis de datos en Química. Con el objeto de ilustrar una de sus aplicaciones, se realizó un estudio de equilibrios de distribución líquido-líquido empleando el programa LETAGROP-DISTR. El conjunto de datos estudiado se generó por modelación de un sistema químico con ayuda de la hoja de cálculo QUATRO-PRO.

### Abstract

The use of multiparametric regression programs is a very useful tool for data analysis in Chemistry. With the aim of illustrating one of its applications, a study based on a liquid-liquid extraction equilibrium was done using the LETAGROP-DISTR program. The set of data studied was generated by modelling a chemical system with the aid of the spread sheet QUATRO-PRO.

### Introducción

La explotación de los resultados aportados por una metodología analítica para el cálculo de constantes de equilibrio y/o la caracterización de las especies químicas participantes en una reacción química ha sido, en últimas fechas, un tema de interés creciente en el área de la Química Analítica. Uno de los principales objetivos es poder hacer predicciones sobre la composición de un determinado sistema químico bajo las más diversas condiciones experimentales con miras a desarrollar y/o implementar métodos adecuados ya sea para la cuantificación, separación, recuperación o especiación de diversos analitos. Con este fin se han empleado datos generados por mediciones potenciométricas, espectrofotométricas, complejométricas, etcétera. A su vez, se han utilizado diversas maneras de representación gráfica que permiten, a partir de los resultados experimentales, postular la existencia de un determinado modelo químico y estimar el valor de las constantes de equilibrio involucradas (Hogfeld, 1979).

Sin embargo, al aumentar el grado de complejidad del sistema químico en estudio el tratamiento gráfico de los resultados experimentales se vuelve complicado, poco práctico y limitado en sus aplicaciones. Desde hace ya varios años esta problemática fue contemplada y diversos investigadores se hicieron a la

tarea de aplicar métodos computacionales que complementarían la información obtenida de manera gráfica. De esta forma se desarrollaron diversos programas basados en técnicas estadísticas que permiten una explotación más efectiva de los resultados experimentales.

En la literatura se reportan programas de esta índole de origen diverso: SCOGS (Sayce, 1968), LEAST (Sabatini, 1972), MINQUAD (Sabatini, 1974), SUPERQUAD (Gans, 1985), PKAS (Martell, 1992), MINIPOT (Gaizer, 1984), POLET (Havel, 1986), KUSKA, PROKAUS, PROKAIS, HALTA y LETAGROP (Ingri, 1962), por citar sólo algunos de ellos. De especial interés resulta ser el programa LETAGROP pues su algoritmo general de cálculo se ha aplicado al tratamiento de datos procedentes de mediciones potenciométricas (Brauner, 1968), espectrofotométricas (Sillén, 1968), osmométricas (Warnqvist, 1971) número medio de ligantes (Arnek, 1969), equilibrios de extracción líquido-líquido (Liem, 1971) y resonancia magnética nuclear (Warnqvist, 1975). Básicamente el objetivo principal de estos programas es el mismo: minimizar la suma de los residuos al cuadrado entre los valores experimentales de una función y los valores calculados por el programa para esta función. Para ello, se asume inicialmente un determinado modelo químico y constantes de equilibrio las cuales son refinadas en una serie de iteraciones progresivas. La diferencia entre los distintos programas radica principalmente en el método matemático para la determinación del mínimo, el tipo de datos que acepta como entrada, o el número de especies que el programa es capaz de manipular. Dentro del primer punto son empleados métodos de regresión por mínimos cuadrados no lineales o el método de "pit-mapping" desarrollado por Sillén y colaboradores y se utilizan diversos algoritmos de cálculo ya sea de tipo Newton-Raphson, Gauss-Newton o método de Davidon-Fletcher-Powell.

Como es natural, conforme han sido aplicados estos métodos numéricos al análisis de datos químicos, se han propuesto algoritmos más poderosos o se han hecho modificaciones a los programas originales con el fin de solucionar problemas más complejos, proporcionar mayor velocidad de cálculo o aplicar el programa al análisis de otro tipo de datos, dando origen a nuevas versiones (tal cual sucede con cualquier programa de cómputo).

No es interés de este artículo abordar los problemas relacionados con la captura, compilación, adaptación y evaluación de los programas reportados en la literatura ni tampoco lo es la descripción rigurosa del programa de cómputo empleado. En el caso de que el lector se encuentre interesado, se recomienda

(1) Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510, México, D.F.

(2) Química Analítica, Universidad Autónoma de Barcelona, 08193, Bellaterra (Barcelona), España.

acudir directamente a la literatura citada.

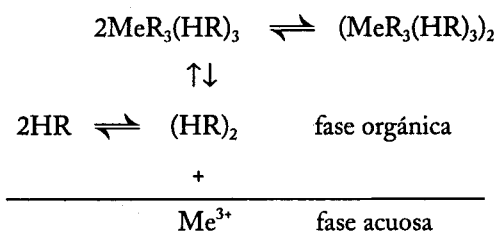
El objetivo de este trabajo es ilustrar de manera sencilla, en forma gráfica y mediante la utilización del programa LETAGROP-DISTR (Liem, 1971), el análisis de los resultados aportados por estudios de extracción líquido-líquido, con el fin de difundir su aplicación y comprensión. Para simplificar el problema de disposición de datos, se decidió modelar un sistema químico y generar una base de datos teórica con ayuda de la hoja de cálculo QUATRO-PRO.

El sistema químico modelado es semejante a los reportados para la extracción de diversos cationes metálicos ( $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ) cuando se emplean como extractantes ácidos carboxílicos de alto peso molecular (Preston, 1985).

## Teoría

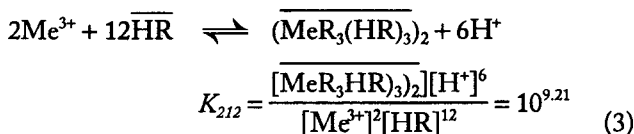
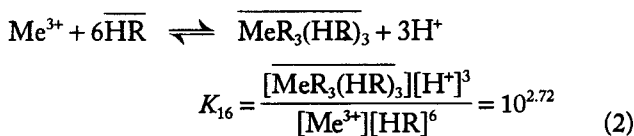
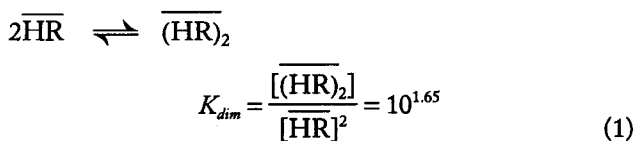
### 1. Simulación del modelo

Se consideró el siguiente sistema químico:



en donde HR representa una molécula orgánica que sólo se encuentra presente en fase orgánica y es capaz de formar dímeros  $(HR)_2$ , y  $Me^{3+}$  es un catión metálico que se asume que no participa en equilibrios en fase acuosa, es decir  $\alpha_{Me} = 1$ , y es susceptible de ser extraído por HR en las formas de  $MeR_3(HR)_3$  y  $(MeR_3(HR)_3)_2$ .

Se definen los siguientes valores de constantes de equilibrio asociadas a las reacciones químicas indicadas (en lo sucesivo las barras representan especies en fase orgánica y se asumirá una relación de volúmenes de fases igual a uno):



La razón de distribución de  $Me^{3+}$ ,  $D$ , queda expresada por la relación:

$$D = \frac{\overline{C_{Me}}}{[Me^{3+}]} \quad (4)$$

En donde:

$$\overline{C_{Me}} = [\overline{MeR_3(HR)_3}] + 2[\overline{(MeR_3(HR)_3)_2}] \quad (5)$$

Al combinar (2), (3) y (5),  $D$  puede expresarse de la forma logarítmica siguiente:

$$\log D = \left( \frac{K_{16}[\overline{HR}]^6}{[H^+]^3} + \frac{2K_{212}[Me^{3+}][\overline{HR}]^{12}}{[H^+]^6} \right) \quad (6)$$

Se ha hecho este desarrollo ya que, como se verá después, los gráficos de tipo logarítmico son un método de uso común en la identificación de equilibrios químicos y evaluación de constantes de equilibrio.

Se observa que para la evaluación de (6) se requiere del conocimiento de  $[H^+]$ ,  $[\overline{HR}]$  y  $[Me^{3+}]$ .  $[H^+]$  puede ser impuesto por el operador (condiciones de amortiguamiento).  $[\overline{HR}]$  puede determinarse a partir del balance de materia total de este componente:

$$\overline{C_{HR}} = [\overline{HR}] + 2[\overline{(HR)_2}] + 6[\overline{MeR_3(HR)_3}] + 12[\overline{(MeR_3(HR)_3)_2}] \quad (7)$$

pues cuando  $C_{Me} \ll \overline{C_{HR}}$  es posible desprestigiar los dos últimos términos en (7). Al asumir  $\overline{C_{HR}} = \text{constante}$  y hacer uso de (1):

$$(2K_{dim})[\overline{HR}]^2 + [\overline{HR}] - \overline{C_{HR}} = 0 \quad (8)$$

se obtiene una ecuación de segundo grado que al resolverse proporciona el valor buscado.

De manera similar  $[Me^{3+}]$  puede ser evaluado a partir del balance de materia total de  $Me^{3+}$ :

$$C_{Me} = [Me^{3+}] + [\overline{MeR_3(HR)_3}] + 2[\overline{(MeR_3(HR)_3)_2}] \quad (9)$$

pues al emplear (2) y (3) y fijar  $C_{Me} = \text{constante}$ :

$$\left( \frac{2K_{212}[\overline{HR}]^{12}}{[H^+]^6} \right) [Me^{3+}]^2 + \left( 1 + \frac{K_{16}[\overline{HR}]^6}{[H^+]^3} \right) [Me^{3+}] - C_{Me} = 0 \quad (10)$$

se obtiene una ecuación de segundo grado en  $[Me^{3+}]$  que puede resolverse una vez hecha la evaluación de  $[\overline{HR}]$ .

En resumen, manteniendo constantes  $C_{Me}$  y  $\overline{C_{HR}}$  a un valor dado de pH pueden determinarse  $[\overline{HR}]$  y  $[Me^{3+}]$  y  $\log D$  ser calculado a partir de (6).

Mediante este método se generaron los gráficos que se muestran en las figuras 1, 2 y 3.

El análisis de regresión lineal de estas curvas se reporta en las tablas I y II.

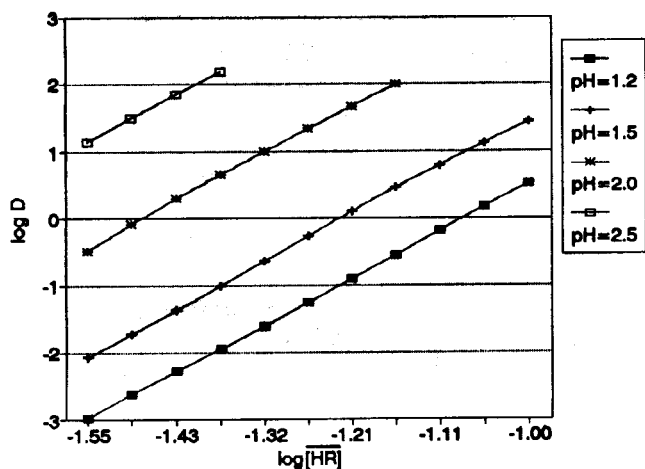


Figura 1. Variación de log D en función del pH;  $C_{Me} = 0.0001 \text{ M}$ ,  $0.1 \text{ M} \leq C_{HR} \leq 1 \text{ M}$ .

## 2. Identificación de equilibrios químicos y evaluación de constantes de equilibrio

### a) Métodos gráficos

Se supondrá ahora que la información contenida en los gráficos de las figuras 1-3 ha sido determinada de manera experimental, de tal forma que se desconoce el sistema químico en estudio y el valor de las constantes de extracción involucradas (el valor de  $K_{dim}$  se supondrá conocido, gracias a lo cual pudo ser evaluado  $[HR]$  y obtenerse la figura 1).

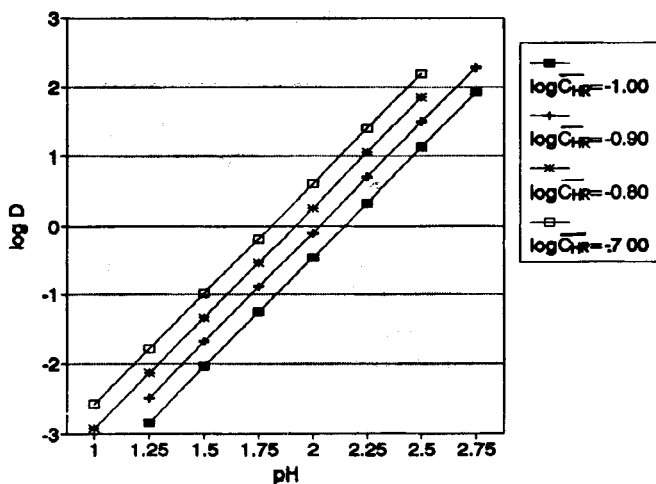


Figura 2. Variación de log D en función del pH;  $C_{Me} = 0.0001 \text{ M}$ .

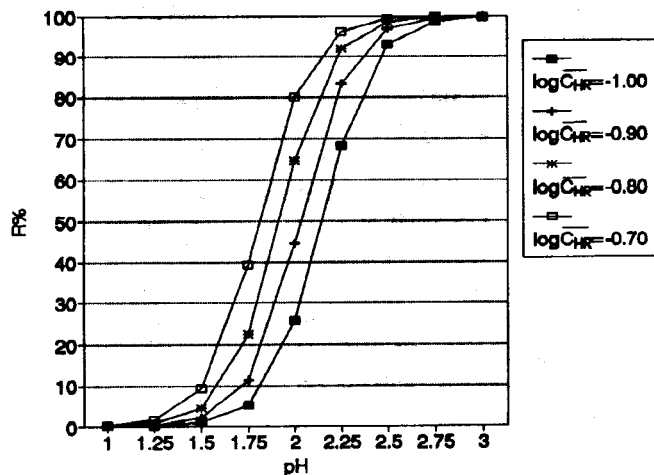
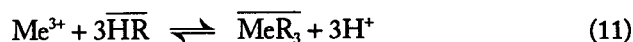


Figura 3. Rendimiento de extracción en función del pH;  $C_{Me} = 0.0001 \text{ M}$ .

El experimentador podría pensar que la reacción responsable del proceso de extracción es la siguiente:



con

$$K_{13} = \frac{[\overline{\text{MeR}_3}][\text{H}^+]^3}{[\text{Me}^{3+}][\overline{\text{HR}}]^3} \quad (12)$$

Al definirse

$$D = \frac{[\overline{\text{MeR}_3}]}{[\text{Me}^{3+}]} \quad (13)$$

Tabla I. Análisis de regresión lineal de  $\log D = b + m \log [\overline{\text{HR}}]$

pH	b	m	r <sup>2</sup>
1.2	6.8466	6.3654	0.9993
1.5	7.9483	6.4811	0.9997
2.0	9.3503	6.3257	0.9994
2.5	10.5114	6.0447	0.9999

Tabla II. Análisis de regresión lineal de  $\log D = b + mp\text{H}$

log (HR)	b	m	r <sup>2</sup>
-1.55	-6.8072	3.174	0.9998
-1.49	-6.4662	3.1853	0.9998
-1.43	-6.1211	3.1909	0.9997
-1.38	-5.7708	3.1899	0.9996

y con auxilio de (12) se deduce la expresión

$$\log D = \log K_{13} + 3 \log [\overline{\text{HR}}] + 3\text{pH} \quad (14)$$

de donde se observa que un gráfico de  $\log D = f(\text{pH})_{[\text{HR}]}$  debe ser una línea recta de pendiente igual a 3, al igual que un gráfico de  $\log D = f(\log [\overline{\text{HR}}])_{\text{pH}}$ . Los resultados de la Tabla I son así evidencia para rechazar este modelo químico, pues los gráficos  $\log D = f(\log [\overline{\text{HR}}])_{\text{pH}}$  tienen valores de pendientes por arriba de 6.

Podría pensarse ahora que, dada la evidencia experimental o reportada de la formación de aductos cuando se emplea HR, el modelo químico sería mejor descrito por:



con

$$K_{1(n+3)} = \frac{[\overline{\text{MeR}_3(\text{HR})_n}][\text{H}^+]^3}{[\text{Me}^{3+}][\overline{\text{HR}}]^{n+3}} \quad (16)$$

Al definirse

$$D = \frac{[\overline{\text{MeR}_3(\text{HR})_n}]}{[\text{Me}^{3+}]} \quad (17)$$

se deduce la expresión

$$\log D = \log K_{1(n+3)} + (n+3) \log [\overline{\text{HR}}] + 3\text{pH} \quad (18)$$

y examinando la Tabla I puede deducirse un valor de  $n = 3$ .

La evaluación de  $K_{16}$  puede efectuarse a partir del valor de las ordenadas de las rectas  $\log D = f(\log [\overline{\text{HR}}])_{\text{pH}}$  con lo que se obtiene:  $\log K_{16} = 3.26 \pm 0.56$  (donde la incertidumbre se estima como  $3\sigma$  ( $\log K_{16}$ )).

Sin embargo, puede observarse de las tablas I y II que la pendiente de los gráficos  $\log D = f(\text{pH})_{[\text{HR}]}$  no es exactamente de 6, como tampoco lo es de 3 la pendiente de los gráficos  $\log D = f(\log [\overline{\text{HR}}])_{\text{pH}}$ . Si existe alguna razón para suponer que tal vez el valor no entero de estas pendientes se deba a la presencia de algún equilibrio simultáneo de asociación del tipo:



cabría la posibilidad de intentar un análisis de la dependencia de  $\log D = f(\log [\text{Me}^{3+}])$ .

**b) Regresión multiparamétrica**

La determinación de las constantes de equilibrio a partir de la información contenida en los gráficos  $\log D = f(\log [\overline{\text{HR}}])_{\text{pH}}$  mediante el uso del programa LETAGROP-DISTR se realiza de la manera que a continuación se describe.

Para el equilibrio general:



**Tabla III.** Análisis de la información contenida en los gráficos  $\log D = f(\log [\text{HR}])_{\text{pH}}$

modelo (i,6i)	U(K) × 10 <sup>2</sup>	σ(K)	log Ki6i
(2,12)	78.3580	0.15409	2.5691±0.0794
(1,6)	26.7418	0.09142	2.3864±0.0902
(2,12)			8.9240±0.2048
(1,6)	32.4553	0.10071	2.4227±0.0859
(3,18)			15.3947 MAX
			15.6345
(1,6)	36.1456	0.10628	2.4388±0.0867
(4,24)			22.0120 MAX
			22.3066
(1,6)	26.7417	0.09285	2.3864±0.0902
(2,12)			8.9240±0.2048
(3,18)			rechazada

con

$$K_{i6i} = \frac{[(\overline{\text{MeR}_3(\text{HR})_3})_i][\text{H}^+]^{3i}}{[\text{Me}^{3+}]^i[\overline{\text{HR}}]^{6i}} \quad (21)$$

primero, son propuestos por el operador los posibles valores de  $i$  y  $K_{i6i}$  con base en conocimientos previos, datos obtenidos por análisis gráfico o reportados en la literatura, información deducida por métodos instrumentales o cualquier otro método factible. Después, para cada punto de la curva  $\log D = f(\log [\overline{\text{HR}}])_{\text{pH}}$  puede establecerse el siguiente sistema de ecuaciones de balances de materia:

$$\begin{aligned} C_{\text{H}^+} &= [\text{H}^+] + [\overline{\text{HR}}] + 2[(\overline{\text{HR}})_2] + \sum_i 3i[(\overline{\text{MeR}_3(\text{HR})_3})_i] = \\ &= [\text{H}^+] + [\overline{\text{HR}}] + 2K_{\text{dim}}[\overline{\text{HR}}]^2 + \sum_i \frac{3i K_{i6i} [\text{Me}^{3+}]^i [\overline{\text{HR}}]^{6i}}{[\text{H}^+]^{3i}} \\ C_{\text{Me}^{3+}} &= [\text{Me}^{3+}] + \sum_i i[(\overline{\text{MeR}_3(\text{HR})_3})_i] = \\ &= [\text{Me}^{3+}] + \sum_i \frac{i K_{i6i} [\text{Me}^{3+}]^i [\overline{\text{HR}}]^{6i}}{[\text{H}^+]^{3i}} \\ C_{\text{HR}} &= [\overline{\text{HR}}] + 2[(\overline{\text{HR}})_2] + \sum_i 6i[(\overline{\text{MeR}_3(\text{HR})_3})_i] = \\ &= [\overline{\text{HR}}] + 2K_{\text{dim}}[\overline{\text{HR}}]^2 + \sum_i \frac{6i K_{i6i} [\text{Me}^{3+}]^i [\overline{\text{HR}}]^{6i}}{[\text{H}^+]^{3i}} \end{aligned} \quad (22)$$

La resolución de este sistema requiere de la estimación del modelo químico (valores de  $i$ ), del conjunto de constantes  $K_{i6i}$  y el conocimiento de la concentración analítica o total de todas las

especies involucradas. A partir de estos valores el programa puede resolver el sistema (22) y calcular  $D$  a partir de la expresión:

$$D_{calc} = \frac{\sum_i \overline{f(\text{MeR}_3)_i}}{[\text{Me}^{3+}]} = \sum_i \frac{iK_{i6i}[\text{Me}^{3+}]^{(i-1)}[\overline{\text{HR}}]^{6i}}{[\text{H}^+]^{3i}} \quad (23)$$

El valor calculado de  $D$ ,  $D_{calc}$ , se compara con el experimental y el programa asume un nuevo valor de  $K_{i6i}$  hasta que la función suma de los residuos al cuadrado,  $U$ , definida por:

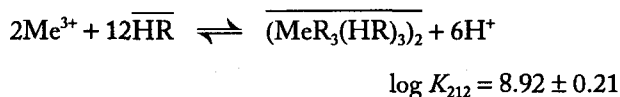
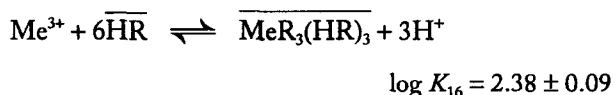
$$U = \sum_{N_p} (\log D_{calc} - \log D_{exp})^2 \quad (24)$$

tome un valor mínimo. En (24)  $N_p$  representa el número de datos considerados en el análisis de regresión. Adicionalmente el programa proporciona el valor de la desviación estándar sobre el valor de las constantes,  $\sigma$ , definida por  $\sigma = (U/(N_p - N_k))^{1/2}$ , en donde  $N_k$  es el número de constantes ajustadas. El valor de las constantes corresponde a  $\log(K_{i6i} \pm 3\sigma(K))$  excepto cuando  $\sigma(K) > 0.2K$  y el programa reporta sólo el valor máximo  $\log(K_{i6i} + 3\sigma(K))$ .

Mediante este procedimiento pueden seleccionarse diversos modelos químicos y evaluarse el valor de  $U$ . El modelo que presente el menor valor de  $U$ , y sea químicamente consistente, será el que mejor describa a los resultados experimentales.

La Tabla III fue elaborada a partir del análisis de la información contenida en los gráficos  $\log D = f(\log \overline{\text{HR}})_{\text{pH}}$  asumiendo diversos modelos químicos para el equilibrio descrito en (20).

Se observa que el modelo (1,6), (2,12) es el que mejor representa a los datos tratados. Los equilibrios químicos identificados y los valores de las constantes halladas se muestran a continuación:



### Conclusiones

La factibilidad del empleo del programa LETAGROP-DISTR para el análisis de resultados en procesos de extracción líquido-líquido se demostró mediante la determinación de la coexistencia simultánea de dos equilibrios químicos responsables de la extracción de una especie metálica  $\text{Me}^{3+}$ .

Por supuesto, en condiciones experimentales, el conjunto de datos debe ser altamente confiable para atribuir las variaciones

halladas a la presencia de equilibrios simultáneos y no a la incertidumbre sobre los datos. Para ello se requiere reducir al mínimo posible los errores sistemáticos en las determinaciones. Esto se consigue haciendo un análisis gráfico preliminar de los datos con el fin de identificar valores anómalos que deberán descartarse del análisis de regresión, purificando los reactivos químicos, calibrando el equipo potenciométrico o espectrofotométrico, controlando la temperatura de trabajo y la fuerza iónica de las disoluciones y efectuando varias réplicas de los experimentos.

La inclusión de este tipo de temas en los programas de estudio de química analítica permitiría a los estudiantes familiarizarse con las herramientas de actualidad para el estudio de la química en disolución. A su vez, la simulación de procesos a través de ordenadores permite la resolución y análisis de sistemas complejos (como los de la vida real) que difícilmente pueden abordarse sin recurrir a métodos numéricos. ■

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comunidad Económica Europea y a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM (DGAPA) el apoyo brindado a los proyectos de investigación que motivaron a escribir este artículo.

### Literatura citada

- Arnek, R., Sillén, L.G. y Wahlberg, *Ark. Kem.*, 31, 353- , 1969.  
 Brauner, P y Sillén, L.G., *Ark. Kem.*, 31, 365-376 , 1968.  
 Gaizer, F. y Puskás, A. *Talanta*, 28, 565-573, 1984.  
 Gans, P., Sabatini, A. y Vacca, A., *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 1195-1200, 1985.  
 Havel, J. y Meloun, M. *Talanta*, 33, 525-530, 1986.  
 Hogfeldt, E., en: *Treatise on Analytical Chemistry. 2<sup>nd</sup> Edition. Part I. Vol. 2.* Editado por Kolthoff, I.M. John Wiley & Sons. Nueva York, 1979, p.1-65.  
 Ingri, N. y Sillén, L.G., *Acta Chem.Scand.*, 16, 173-191, 1962.  
 Liem, D.H., *Acta Chem.Scand.*, 25, 1521-1534, 1971.  
 Martell, A.E. y Motekaitis, R.J., *Determination and Use of Stability Constants. 2<sup>nd</sup> Edition.* VCH Publishers, USA, 1992, p.129-141.  
 Preston, J.S. *Hydrometallurgy*, 14, 171-188, 1985.  
 Sabatini, A., Vacca, A., *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 1693-1698, 1972.  
 Sabatini, A., Vacca, A. y Gans, P., *Talanta*, 21, 53-77, 1974.  
 Sayce, I.G., *Talanta*, 15, 1397-1411, 1968.  
 Sillén, L.G. y Warnqvist, B., *Ark. Kem.*, 31, 377-390, 1968.  
 Warnqvist, B., *Chem. Scripta*, 1, 49-51, 1971.  
 Warnqvist, B. y Hogfeldt, E., *Chem. Scripta*, 7, 196-200, 1975.