**ANEXO 1**

Nivel 2 de Abertura. DETERMINACIÓN DE COBRE Y ZINC POR MÉTODOS DE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA Y COMPLEXOMÉTRICA

*Determinación de Cu – Zn en muestras Spiked:*

**EL CONTEXTO:**

EL Cobre (Cu) es un micronutriente. Estosignifica que el contenido de Cu en las plantases menor que el de otros nutrientes como elnitrógeno (N). En efecto, las plantas contienen2,500 veces menos Cu que N y aun así el Cu estan necesario para el crecimiento como lo es elN. Las plantas necesitan el Cu para completar suciclo de vida, es decir para producir semillasviables.

El cobre precipita en agua salada, lo que explica el escaso contenido de cobre en este tipo de agua en comparación con el agua dulce. La lluvia ácida aumenta la solubilidad de los minerales de cobre. El mayor contenido de cobre en el agua potable con pH bajo se debe, en la mayoría de los casos, a la corrosión de las cañerías. Esto puede modificar el color del agua y producir precipitados verdosos.

El cobre queda fuertemente atrapado por intercambios inorgánicos y cuando aumenta el pH, se forman compuestos. La solubilidad del cobre en el suelo es mínima con pH 5-6. El cobre, adsorbido firmemente en la arcilla, se acumula en los estratos arcillosos. El contenido de cobre en el suelo disminuye a medida que aumenta la profundidad de los estratos. Las reacciones de intercambio y el contenido de nitrógeno del suelo constituyen factores muy importantes para el transporte pasivo del cobre inmóvil.

El Zinc (Zn) fue uno de los primeros micronutrientes o elementos menores reconocido y aceptado como esencial para los cultivos y con mucha frecuencia es uno de los factores limitantes para obtener altos rendimientos. Aunque se requiere en pequeñas cantidades, una alta productividad es prácticamente imposible si el terreno es deficiente en este nutriente y no se corrige con aplicaciones al suelo o al cultivo.

El Zinc tiene varias funciones dentro de las plantas. Es importante en la producción de hormonas que regulan el crecimiento y además es esencial en varias reacciones del metabolismo de los cultivos. Es necesario en la producción de la clorofila y los carbohidratos. No es móvil dentro de la planta, por lo que los síntomas de deficiencias aparecen primero en las hojas más nuevas.

El Zinc se mueve en el suelo mediante un proceso conocido como difusión, el cual consiste en un lento movimiento y a distancias muy limitadas en el suelo. Esto significa que la humedad en el suelo debe ser adecuada para que este movimiento sea más efectivo y los cultivos puedan asimilar el Zinc presente. Además los cultivos deben tener un sistema de raíces muy desarrolladas y debe haber una concentración importante de Zinc en los terrenos. Esto significa que en condiciones de sequías y un sistema radicular poco desarrollado provocaran una deficiencia de este micronutrientes.

Muchas investigaciones se han realizado con el propósito de comparar diferentes fuentes o fertilizantes que contienen Zinc. La mayoría ha concluido que hay pocas diferencias entre las fuentes estudiadas y han establecido que el factor más importante en la respuesta al Zinc es la dosis o cantidad aplicada más que la fuente usada.

Es importante reseñar que el Zn se concentra en los horizontes altos (2/3 del total del Zn asimilable se encuentra en la capa arable). Esto es debido a dos razones:

Los residuos de las plantas se depositan en la superficie, donde proporcionan pequeñas cantidades de este elemento. El Zn presenta baja movilidad descendente en el perfil, a diferencia de otros elementos, debido a que queda fijado por la materia orgánica, las arcillas y

**EL PROBLEMA:**

*Información básica necesaria sobre el análisis del latón:*

Suponga que se tiene una muestra de latón cuyos porcentajes de Cu y Zn son 64 % y 36 % respectivamente <modificado de Fabre y Reynes, 2010)>.

*Determinación de Cu y Zn en el latón:*

Para su cuantificación, se han de disolver con 5 mL de ácido nítrico concentrado 700 mg de latón, la solución resultante se debe completar con agua desionizada en un balón aforado de 100 mL<Solución A>, de allí se han de tomar 25,0 mL que se completarían también con agua desionizada a 250,0 mL en otro balón aforado. <Solución B>.

*Titulación vs. E.D.T.A.:*

Para la titulación, en un primer momento se valorarían 10,0 mL de la solución B, para cuantificar la suma de Zn y Cu con E.D.T.A., empleando como indicador Naranja de Xilenol y tamponando con un buffer de acetato (5 ≤ pH ≤ 6).

En un segundo momento se valoraría otra alícuota idéntica de la solución B que se valoraría contra el mismo E.D.T.A. 0,01 M para titulación de Zn, posterior al enmascaramiento del cobre (con Tiosulfato de sodio).

*Problema: hagamos y valoremos una muestra spiked*

Suponga que se tienen que elaborar soluciones Stock de nitrato de cobre y nitrato de zinc <100 mL de cada una: soluciones A1 y A2> (que emulen la cantidad de Cu y Zn proveniente del latón en los 100 mL de la solución A. A partir de cada stock se elaboran diluciones respectivas de 25,0 mL a 250,0 mL con agua desionizada <soluciones B1 y B2>.

Con base en los anteriores supuestos, determine Ud. Los pesos de las sales respectivas para el diseño de 100,0 mL de las dos soluciones Stock A1 y A2 (soluciones falseadas), una de Cu a partir de Cu(NO3)2.3H2O, y la otra de Zn a partir de Zn(NO3)2.6H2O, tal que tomando 10,0 mL de cada cual, se emule la cantidad de Cu y Zn en la alícuota de 10,0 mL de la solución B. Además se pide lo siguiente:

* Calcular el volumen de E.D.T.A. teórico a consumir en cada valoración (una para el Zn y la otra para Zn + Cu).
* Presentar un protocolo con las cantidades reales, en diagrama de flujo.
* Realizar la determinación de la muestra falseada de ‘latón’.
* Determinar el % de recuperación de las técnicas en cuanto al % de Cu y de Zn en el ‘latón’ supuesto.

*Problema 2. (Otro posible problema)*Se sabe que se tomaron 1,703 5g de Cu(NO3)2.3H2O y 1,146 7g de Zn(NO3)2.6H2O para elaborar las soluciones iniciales y que la concentración del EDTA es aproximadamente 0,010 M. Determine el volumen que el docente suministró de las soluciones B1yB2, a partir de los volúmenes gastados en la experiencia, realizando las dos titulaciones contra el EDTA.

*Problema 3* *(Otro posible problema)* Aplique la metódica en un latón verdadero y cuantifique los verdaderos valores por espectrofotometría de absorción atómica, teniendo en cuenta la información básica expuesta anteriormente. Determine el porcentaje de recuperación de la técnica para ambos metales, sobre dicha muestra.

Nota: Es necesario hacer triplicados y realizar los cálculos para determinar el volumen de titulante a gastar en la prueba, la concentración de analitos presente en las muestras falseadas, el volumen tomado de la soluciones de nitrato de cobre y de zinc, entre otras.

**Notas:**

* Recuerde que si su grupo no propone protocolo para la sesión experimental, no podrá realizar la práctica.
* En la ejecución de la práctica es necesario tener en cuenta:
  + En ocasiones es necesario agregar un poco más de indicador metalocrómico para observar un buen viraje.
  + En la titulación complexométrica es necesario controlar el pH añadiendo una solución tampón a la muestra para ajustar el pH entre 5 – 6, antes de ser valorada.
* **Preparación solución tampón laboratorio:**

Tampón Acetic buffer (pH = 6):Acético/Acetato (pH = 5-6):

In a 100 mL flask, 10 mL of 1 mol.L -1 NaOH solution is added to 10.4 mL of 1 mol.L -1 acetic acid (graduated pipette).En un balón aforado de 100 ml se añaden 10 ml de una solución 1 M de NaOH a 10,4 ml de ácido acético 1 M y se completa a volumen con agua destilada.

**ANEXO 2**

**Cálculos determinación analitos en la muestras falseadas (Zn - Cu)**

Primero se muestran los cálculos de los pesos de las sales necesarias para las soluciones A1 y A2, con base en el porcentaje promedio para dichos metales presentes en el latón (64% de Cu y 36% de Zn) (Paul-Louis Fabre, 2010).

**Elaboración muestras Spiked Cu y Zn**

Para la elaboración de las muestras Spiked de Cu y Zn se realiza primeramente el cálculo para determinar la cantidad de Cu y Zn presentes en 700 mg de latón teniendo en cuenta los porcentajes mencionados anteriormente y a continuación se calcula la sal necesaria.

Spiked Cobre:

* Cantidad de Cu (g) en 700 mg de latón:

Spiked Zinc:

* Cantidad de Zn (g) en 700 mg de latón:

**Cálculos estequiométricos para determinar concentración**

**Volúmenes tomados de las soluciones B1 y B2 a partir del volumen gastado de EDTA y la concentración:**

Dado que la reacción es:

Y que el EDTA (Na2H2Y.2H2O) se asumió como patrón primario:

**Volumen a gastar de EDTA a partir de volúmenes conocidos de las soluciones**

Volumen para Cu + Zn: 3,8 mL + 7,1 mL = 10,9 mL (V1)

Volumen para Zn: 3,8 mL (V2)

A continuación se muestran los cálculos de concentración, porcentaje y error, solo para la réplica número 1. Tabla 3 del experimento realizado:

**Concentración y porcentaje de Zinc**

Dónde:

Entonces:

* Masa de Zinc:

La concentración de Zn en la solución A2:

* Porcentaje de Zinc:

Teniendo en cuenta el volumen inicial de la solución A “Zn” en donde se agregó Nitrato de Zinc asumiendo el porcentaje de Zinc en los 700 mg de latón, el porcentaje de Zn en la muestra de Spike de latón sería:

**Concentración y porcentaje de Cobre**

Dónde:

Entonces:

* Masa de Cobre:

La concentración de Zn en la solución A1:

* Porcentaje de Cobre:

Teniendo en cuenta el volumen inicial de la solución A “Cu” en donde se agregó Nitrato de Cobre asumiendo el porcentaje de Cobre en los 700 mg de latón, el porcentaje de Cu en la muestra de Spike de latón sería:

**Porcentaje error relativo**

Para Zinc:

Para Cobre:

**ANEXO 3**

**Protocolos sesión experimental**



**Figura 1.** Elaboración de Soluciones A “Cu” y A “Zn”



**Figura 2.** Elaboración Soluciones B “Cu” y B “Zn”



**Figura 3.** Primer paso de la valoración complexométrica (V1)

En el primer paso el cobre y el zinc serán titulados juntos, con EDTA en presencia del indicador naranja de Xilenol, el volumen gastado hasta el viraje será (V1).



**Figura 4.** Segundo paso de la valoración complexométrica (V2)

En un segundo paso, al añadir el Tiosulfato de sodio que actúa enmascarando el cobre y luego valorando con EDTA en presencia del indicador de Naranja de Xilenol, el volumen gastado hasta el viraje será V2.