

I.Q./104/98

Asunto: Aprobación de Impresión
de Tesis de Maestría

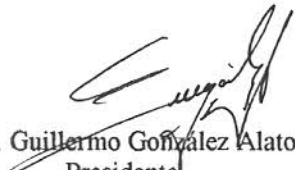
28 de Octubre de 1998.

M.C. J. Guadalupe Michel Nava
Jefe del Depto. de Ingeniería Química.
Presente

De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su digno cargo con el fin de determinar la aprobación de impresión del Proyecto de Tesis de Maestría, titulado: **"DIVERSOS ESTUDIOS CINÉTICOS DE NITROSACIÓN DE AMINAS Y DIUREAS EN MEDIO ACUOSO"** presentado por el (la) ING. JUAN RAMON LIZARRAGA MORAZAN, comunico a usted que esta Comisión Revisora de tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.


Lo anterior, para los efectos consiguientes.

Atentamente,


Dr. Guillermo González Alatorre
Presidente


Dr. Rafael Chávez Contreras
Secretario


Dr. Gloria María Martínez González
Vocal


Dr. Pedro Alberto Quintana Hernández
Suplente

Con paciencia y perseverancia se conquistan montañas.

(Dicho popular mexicano).

El espíritu humano no tiene gen.

(GATTACA).

Gracias a mi padre DIOS, grande y misericordioso por haberme dado esta hermosa vida.

A mi familia: mi mamá ROSALVA MORAZÁN PALMA, el ser más bondadoso de este mundo, quien me ha dado todo su amor. A mi papá JUAN LIZÁRRAGA CAMARENA, de quien he aprendido honestidad y humildad. A mi hermana LILIANA, sabes cuánto te quiero. A mi hermano RAFAEL, amigo y compañero. A mis abuelos: RAFAEL MORAZÁN q.e.p.d., aún estás aquí conmigo; SERVANDO, RAMONA q.e.p.d. y ESTHER. A todos ustedes, GRACIAS. Todo lo que hago y soy, es por ustedes.

A mis amigos de la grandiosa generación PERRONA: Chars, Alonso, Kike Araujo, Kike Oliva, Pedrín, Mando, Marro, Bombín. Chilo, Liz, Chopán, Chuy, Javier, Mónica, Rositz, Vicky e Irma. Los extraño. A mis cuates de maestría: Ernesto G., Mauricio R., José Luis S., Juan Lucho, Leticia L., Carlos C., Arturo D., Julio S., Alejandro P., César (Pachucus Robustus), Vladimir, Silvia y Ricardo Chávez. A mis amigos de natación, especialmente para Julio L. (stripper number one), Fer, Neto y Miguel. A mis amigos de Celaya: Los Inges, Doña Mago, Rosi, Minguel y Javier el Gallego. A mis cuates de Irapuato: Ezequiel, Héctor, Aguete, los cacos y las niñas de natación (todas).

A mis compañeros y maestros del Posgrado. A CONACyT y COSNET por los recursos económicos aportados en los proyectos 25275-A y 592.96-P, respectivamente.

A mi comité revisor: Dra. Gloria M. Martínez G., Dr. Pedro Quintana H., y Dr. Rafael Chávez C. Especialmente al Dr. Guillermo González A., por todas las atenciones recibidas.
Gracias Memo.

.....Y sin embargo, se mueve.

(Nicolás Copérnico).

Diversos estudios cinéticos de nitrosación de aminas y diureas en medio acuoso.

Elaborado por: Juan Ramón Lizárraga Morazán

Resumen

En el presente trabajo se lleva a cabo un análisis cinético de formación de N-nitrosocompuestos a partir de aminas y diureas en medio acuoso. El estudio de la nitrosación de la serie de aminas analizadas —dimetilamina (DMA), dietilamina (DEA), dipropilamina (DPA) y pirrolidina (PIR)— incluye la determinación experimental de los coeficientes de absortividad molar de las N-nitrosaminas producidas. Además, se analiza la influencia del pH en medio acuoso-ácido clorhídrico, con el que se verifica un mecanismo propuesto anteriormente.

La investigación para la serie de diureas: dimetilurea (DMU), dietilurea (DEU), dipropilurea (DPU) y dialilurea (DAU), comprende la determinación experimental de los parámetros cinéticos de la velocidad de reacción de nitrosación, resultando de primer orden tanto para el nitrito como para la diurea. Se propone un mecanismo de transferencia protónica, el cual se verifica mediante un estudio cinético de la influencia del pH. Se observa una relación estructura-reactividad química del conjunto de diureas, con la actividad biológica de las nitrosodiureas producidas. Finalmente, se presenta la comparación de reactividades de la serie de ureas monosustituídas analizadas en un trabajo anterior, con las diureas estudiadas.

Dirigida por: **Dr. Guillermo González Alatorre**.

Contenido.

| | |
|---|----|
| Lista de tablas. | v |
| Lista de figuras. | ix |
| Lista de símbolos. | xi |
| | |
| Capítulo 1 Introducción. | 1 |
| | |
| 1.1 Generalidades. | 1 |
| 1.2 Justificación. | 4 |
| 1.3 Objetivos. | 6 |
| 1.4 Hipótesis. | 7 |
| | |
| Capítulo 2 Antecedentes. | 8 |
| | |
| 2.1 Estudio cinético y factibilidad de formación de N-nitrosaminas en medio ácido. | 8 |
| 2.2 Estudio cinético y mecanismo de formación de N-nitrosoureas. | 13 |
| | |
| Capítulo 3 Metodologías de la investigación. | 20 |
| | |
| 3.1 Descripción de las metodologías. | 20 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1.1 Metodologías empleadas para el análisis cinético de nitrosación de aminas. | 20 |
| 3.1.1.1 Metodología para la obtención del coeficiente de absortividad molar (ϵ). | 21 |
| 3.1.1.2 Metodología para el estudio cinético con variación de pH. | 22 |
| 3.1.2 Metodologías para el análisis cinético de nitrosación de diureas. | 25 |
| 3.1.2.1 Metodología para la obtención de parámetros cinéticos. | 25 |
| 3.1.2.2 Metodología para el análisis cinético con variación de pH. | 29 |
| 3.1.3 Metodologías para el ajuste de fuerza iónica. | 31 |
| 3.1.3.1 Fundamento teórico para el ajuste de fuerza iónica. | 31 |
| 3.1.3.2 Ajuste de fuerza iónica para el análisis de la influencia de variación de pH en la reacción de nitrosación de la dipropilamina. | 32 |
| 3.1.3.3 Ajuste de fuerza iónica para los análisis cinéticos con las diureas. | 33 |
| 3.2 Equipo de laboratorio. | 34 |
| 3.3 Reactivos empleados. | 36 |

| | |
|---|----|
| Capítulo 4 Resultados y discusión. | 37 |
| 4.1 Resultados de los sistemas amina-nitrito. | 37 |
| 4.1.1 Coeficientes de absortividad experimentales. | 37 |
| 4.1.2 Influencia del pH en la reacción de nitrosación las N-nitrosaminas. | 39 |
| 4.2 Resultados de los sistemas diurea-nitrito. | 43 |
| 4.2.1 Análisis espectrofotométrico. | 44 |
| 4.2.2 Parámetros cinéticos de los sistemas diurea-nitrito. | 45 |
| 4.2.3 Influencia del pH en la reacción de nitrosación de diureas. | 54 |
| 4.2.4 Integración de los resultados experimentales de los sistemas diureas-nitrito. | 59 |
| 4.2.5 Mecanismo propuesto para la reacción de nitrosación de diureas en medio acuoso-ácido perclórico. | 60 |
| 4.2.6 Relación de reactividad química-estructura de las diureas | 65 |
| 4.2.7 Comparación de resultados. | 69 |
| Capítulo 5 Conclusiones y recomendaciones. | 71 |
| 5.1 Conclusiones. | 71 |
| 5.2 Recomendaciones. | 73 |
| Bibliografía. | 74 |
| Apéndice I. | 78 |

| | |
|----------------------|-----|
| Apéndice II. | 84 |
| Apéndice III. | 88 |
| Apéndice IV. | 102 |
| Apéndice V. | 121 |

Lista de tablas.

| | |
|---|----|
| Tabla 2.1 Valores de $k_{obs.}$, K_1 , k_5 y LD_{50} para los sistemas amina-nitrito estudiados por Jiménez (1997). | 12 |
| Tabla 2.2 Valores de $k_{obs.}$ y α obtenidos por González (1994) para los sistemas urea-nitrito estudiados. | 15 |
| Tabla 2.3 Valores de $k_{H_2O\ exp.}$ obtenidos por González (1994). | 18 |
| Tabla 4.1 Comparación de los valores del coeficiente de absortividad molar experimental y reportado por Jiménez (1997) para la serie de N-nitrosaminas en estudio. | 38 |
| Tabla 4.2 Datos de absorbancia-tiempo iniciales del sistema dipropilamina-nitrito en medio acuoso-HCl. [nitrito]= 3.5×10^{-2} M, [DPA]=0.245 M, I= 1 M, pH= 2.19, T= 298 K, $\lambda= 249$ nm, $(dAbs_{NDPA}/dt)_{t \rightarrow 0} = 6.139 \times 10^{-5} \pm 1.295 \times 10^{-6}$ (1/s). | 39 |
| Tabla 4.3 Valores de $(dAbs_{NDPA}/dt)_{t \rightarrow 0}$ obtenidos al variar el pH. [nitrito]= 3.5×10^{-2} M, [DPA]=0.245 M, I= 1 M, pH= 2.19, T=298 K, $\lambda= 249$ nm. | 40 |
| Tabla 4.4 Valores de v_0 y $k_{obs.}$. Sistema dipropilamina-nitrito. [nitrito]= 3.5×10^{-2} M, [DPA]= 0.245 M, I= 1 M, T= 298 K, $\lambda= 249$ nm. | 41 |
| Tabla 4.5 Datos $\left(\frac{1}{(1 + 1/K_2[H^+])^2 [H^+]} \right)$, $k_{obs.}$, $k_{pred.}$ y residuales. Sistema dipropilamina-nitrito. [nitrito]= 3.5×10^{-2} M, [DPA]= 0.245 M, I= 1 M, T= 298 K, $\lambda= 249$ nm. | 42 |
| Tabla 4.6 Datos absorbancia-tiempo y $\ln(Abs_{\infty}-Abs)$. Sistema dimetilurea-nitrito. [DMU]= 0.025 M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, T= 298 K, $Abs_{\infty}= 2.53799126 \times 10^{-2}$. | 45 |
| Tabla 4.7 Datos absorbancia-tiempo y $\ln(Abs_{\infty}-Abs)$. Sistema dietilurea-nitrito. [DEU]= 0.025 M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, | |

| | |
|---|----|
| T= 298 K, $Abs_{\infty}= 5.13562051 \times 10^{-1}$. | 46 |
| Tabla 4.8 Datos absorbancia-tiempo y $\ln(Abs_{\infty}-Abs)$. Sistema dipropilurea-nitrito. [DPU]= 0.00253 M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, T= 298 K, $Abs_{\infty}= 4.9928457 \times 10^{-1}$. | 47 |
| Tabla 4.9 Datos absorbancia-tiempo y $\ln(Abs_{\infty}-Abs)$. Sistema dialilurea-nitrito. [DAU]= 0.02375 M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, T= 298 K, $Abs_{\infty}= 6.4755631704 \times 10^{-1}$. | 48 |
| Tabla 4.10 Datos [DMU]-k' para la obtención de α y $k_{obs.}$. Sistema dimetilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, T= 298 K. | 50 |
| Tabla 4.11 Datos [DEU]-k' para la obtención de α y $k_{obs.}$. Sistema dietilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, T= 298 K. | 51 |
| Tabla 4.12 Datos [DPU]-k' para la obtención de α y $k_{obs.}$. Sistema dipropilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, T= 298 K. | 52 |
| Tabla 4.13 Datos [DAU]-k' para la obtención de α y $k_{obs.}$. Sistema dialilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, T= 298 K. | 53 |
| Tabla 4.14 Valores para el orden respecto a las diureas a partir del ajuste a la ecuación (3.10). | 54 |
| Tabla 4.15 Dependencia de $k_{obs.}$ con $[H^+]$. Sistema dimetilurea-nitrito. [DMU]= 1.5×10^{-2} M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, I= 1 M, T= 298 K. | 55 |
| Tabla 4.16 Dependencia de $k_{obs.}$ con $[H^+]$. Sistema dietilurea-nitrito. [DEU]= 1.5×10^{-2} M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, I= 1 M, T= 298 K. | 56 |
| Tabla 4.17 Dependencia de $k_{obs.}$ con $[H^+]$. Sistema dipropilurea-nitrito. [DPU]= 6.25×10^{-3} M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, I= 1 M, T= 298 K. | 57 |
| Tabla 4.18 Dependencia de $k_{obs.}$ con $[H^+]$. Sistema dialilurea-nitrito. [DAU]= 3×10^{-2} M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, I= 1 M, T= 298 K. | 58 |
| Tabla 4.19 Valores de K_a y pK_a calculados a partir de datos cinéticos | |

| | |
|--|----|
| empleando la ecuación (4.8). | 61 |
| Tabla 4.20 Valores de $k_{H_2O \text{ exp.}}$ obtenidos cinéticamente empleando la ecuación (4.11). | 61 |
| Tabla 4.21 Estudio de potencial carcinogénico de la nitrosodimetilurea y nitrosodietilurea llevado a cabo por Lijinsky y Saavedra (1989) en ratas. | 61 |

Lista de figuras.

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 Estructura generalizada de los N-nitrosocompuestos. | 1 |
| Figura 2.1 Reacción general de nitrosación de aminas. | 8 |
| Figura 2.2 Mecanismo de reacción para un sistema amina-nitrito en medio acuoso-HCl propuesto por Jiménez (1997). | 9 |
| Figura 2.3 Reacción general de nitrosación de monoureas. | 13 |
| Figura 2.4 Mecanismo de reacción para la nitrosación de monoureas en medio acuoso-perclórico. | 16 |
| Figura 3.1 Determinación del coeficiente de absortividad molar empleando datos absorbancia-concentración de cada N-nitrosamina estudiada. | 21 |
| Figura 3.2 Reacción general de nitrosación de diureas. | 26 |
| Figura 3.3 Equipo utilizado en la experimentación. | 35 |
| Figura 4.1 Cinética inicial de nitrosación de la dipropilamina en medio acuoso -HCl. [nitrito]= 3.5×10^{-2} M, [DPA]= 0.245 M, I= 1 M, pH= 2.19 T= 298 K, $\lambda = 249$ nm, $(dAbs_{NDPA}/dt)_{t \rightarrow 0} = 6.139 \times 10^{-5} \pm 1.295 \times 10^{-6}$ (1/s). | 40 |
| Figura 4.2 Ajuste lineal de datos $k_{obs} - \left(\frac{1}{(1 + 1/K_2[H^+])^2 [H^+]} \right)$. Sistema dipropilamina -nitrito. [nitrito]= 3.5×10^{-2} M, [DPA]= 0.245 M, I= 1 M, T=298 K, $\lambda = 249$ nm. | 42 |
| Figura 4.3 Residuales- $\left(\frac{1}{(1 + 1/K_2[H^+])^2 [H^+]} \right)$. Sistema dipropilamina-nitrito. [nitrito]= 3.5×10^{-2} M, [DPA]= 0.245 M, I= 1 M, T=298 K, $\lambda = 249$ nm. | 43 |
| Figura 4.4 Análisis espectrofotométrico para el sistema dialilurea-nitrito. | 44 |
| Figura 4.5 Ajuste de datos absorbancia-tiempo a la ecuación (3.9). Sistema dimetilurea-nitrito. [DMU]= 0.025 M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, T= 298 K, $Abs_{\infty} = 2.53799126 \times 10^{-2}$. | 46 |

- Figura 4.6 Ajuste de datos absorbancia-tiempo a la ecuación (3.9). Sistema dietilurea-nitrito. [DEU]= 0.025 M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, T= 298 K, $Abs_{\infty}= 5.13562051 \times 10^{-1}$. 47
- Figura 4.7 Ajuste de datos absorbancia-tiempo a la ecuación (3.9). Sistema dipropilurea-nitrito. [DPU]= 0.00253 M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, T= 298 K, $Abs_{\infty}= 4.9928457 \times 10^{-1}$. 48
- Figura 4.8 Ajuste de datos absorbancia-tiempo a la ecuación (3.9). Sistema dialilurea-nitrito. [DAU]= 0.2375 M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, T= 298 K, $Abs_{\infty}= 6.4755631704 \times 10^{-1}$. 49
- Figura 4.9 Determinación de α y $k_{obs.}$. Sistema dimetilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, T= 298 K. 50
- Figura 4.10 Determinación de α y $k_{obs.}$. Sistema dietilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, T= 298 K. 51
- Figura 4.11 Determinación de α y $k_{obs.}$. Sistema dipropilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, T= 298 K. 52
- Figura 4.12 Determinación de α y $k_{obs.}$. Sistema dialilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH= 2.5, I= 0.25 M, T= 298 K. 53
- Figura 4.13 Ajuste de datos $k_{obs.}-[H^+]$ a la ecuación (2.17). Sistema dimetilurea-nitrito. [DMU]= 1.5×10^{-2} M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, I= 1 M, T= 298 K. 55
- Figura 4.14 Ajuste de datos $k_{obs.}-[H^+]$ a la ecuación (2.17). Sistema dietilurea-nitrito. [DEU]= 1.5×10^{-2} M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, I= 1 M, T= 298 K. 56
- Figura 4.15 Ajuste de datos $k_{obs.}-[H^+]$ a la ecuación (2.17). Sistema dipropilurea-nitrito. [DPU]= 6.25×10^{-3} M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, I= 1 M, T= 298 K. 57
- Figura 4.16 Ajuste de datos $k_{obs.}-[H^+]$ a la ecuación (2.17). Sistema dialilurea-nitrito. [DAU]= 3×10^{-2} M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, I= 1 M, T= 298 K. 58
- Figura 4.17 Mecanismo de reacción para la nitrosación de diureas en medio

| | |
|---|----|
| acuoso-perclórico. | 60 |
| Figura 4.18 Ajuste de datos $k_{obs.} - [H^+]$ a la ecuación(4.11). $0.0005 < [H^+] < 0.035$, [nitrito]= 1×10^{-4} M, [DMU]=[DEU]= 1.5×10^{-2} M, [DPU]= 6.25×10^{-3} M, [DAU]= 3×10^{-2} M, I= 1 M, T= 298 K. | 64 |
| Figura 4.19 Efectos inductivos y resonantes originados en el sitio activo por la presencia del radical R. | 65 |
| Figura 4.20 Formación del ión diazonio a partir de una nitrosodiurea cualquiera. | 68 |
| Figura 4.21 Ataque electrofílico del ión NO^+ . Sustrato monourea. | 69 |
| Figura 4.22 Ataque electrofílico del ión NO^+ . Sustrato diurea. | 70 |

Lista de símbolos.

| | |
|--------------|---|
| $A'ANH_2^+$ | Amina protonada. |
| $A'ANH$ | Amina nitrosable. |
| Abs | Absorbancia a cualquier tiempo. |
| Abs_0 | Absorbancia al inicio de la reacción. |
| Abs_∞ | Absorbancia al tiempo infinito. |
| Abs_{NAM} | Absorbancia de la N-nitrosamina. |
| Abs_{NDPA} | Absorbancia de la N-nitrosodipropilamina. |
| Abs_{NDU} | Absorbancia de la N-nitrosodiurea. |
| A_{NU} | Absorbancia de la N-nitrosurea. |
| AU | Alilurea. |
| BU | Butilurea. |
| C | Átomo de carbono. |
| C_{NAM} | Concentración de la N-nitrosamina, en mol/mlt. |
| DAU | Dialilurea. |
| DEA | Dietilamina. |
| DEU | Dietilurea. |
| DMA | Dimetilamina. |
| DMU | Dimetilurea. |
| DPA | Dipropilamina. |
| DPU | Dipropilurea. |
| EU | Etilurea. |
| $[H^+]$ | Concentración de protones, en mol/lit. |
| I | Intensidad iónica. |
| K | Constante de equilibrio. |
| K | Kelvin. |
| K_a | Constante de disociación del ácido clorhídrico. |
| K_a' | Pseudoconstante de disociación del ácido clorhídrico. |

| | |
|-------------------------|---|
| k' | Pseudoconstante de velocidad de reacción. |
| K_1 | Basicidad de la amina. |
| Kg | Kilogramos. |
| $k_{H_2O \text{ exp.}}$ | Medida cuantitativa de la reactividad de una urea. |
| $k_{\text{obs.}}$ | Constante experimental de velocidad. |
| $k_{\text{pred.}}$ | Valor de $k_{\text{obs.}}$ obtenido teóricamente por ajuste lineal a la ecuación (3.3). |
| LD_{50} | Dosis letal media, en mg/Kg de peso corporal en ratas adultas. Dosis oral única. |
| lt | Litro. |
| M | Molaridad. |
| m | Molalidad. |
| mg | Miligramos. |
| mlt | Mililitros. |
| mmol | Milimoles. |
| mol | Moles. |
| MU | Metilurea. |
| N | Átomo de nitrógeno. |
| nm | Nanómetros. |
| NO_x | Cualquier óxido de nitrógeno. |
| PIR | Pirrolidina. |
| PU | Propilurea. |
| R | Radical alquílico u olefínico. |
| $RNHCONH_2$ | Monourea. |
| $RNHCONRH$ | Diurea. |
| s | Segundos. |
| T | Temperatura, en Kelvin. |
| t | Tiempo, en segundos. |
| $t_{1/2}$ | Semana promedio de muerte por inducción de algún tumor. |

| | |
|----------------|--|
| UV | Ultravioleta. |
| v | Velocidad de reacción, en M/s. |
| v ₀ | Velocidad inicial de reacción, en M/s. |
| VIS | Visible. |
| Z | Número de carga. |

Letras griegas.

| | |
|----------------------------------|---|
| α, β | Órdenes de reacción. |
| ϵ | Coefficiente de extinción molar. |
| $\epsilon_{\text{experimental}}$ | Coefficiente de extinción molar obtenido experimentalmente. |
| ϵ_{NDU} | Coefficiente de extinción molar de la N-nitrosodiurea. |
| ϵ_{NDPA} | Coefficiente de extinción molar de la N-nitrosodipropilamina. |
| ϵ_{NAM} | Coefficiente de extinción molar de la N-nitrosamina. |
| ϵ_{NU} | Coefficiente de extinción molar de la N-nitrosourea. |
| $\epsilon_{\text{reportado}}$ | Coefficiente de extinción molar reportado por Jiménez (1997). |
| λ | Longitud de onda, en nm. |
| σ | Desviación estándar. |

Capítulo 1

Introducción.

1.1 Generalidades.

Los compuestos nitrogenados tales como las aminas, guanidinas y ureas pueden reaccionar con los óxidos de nitrógeno (NO_x) para formar los **N-nitrosocompuestos**. Estas sustancias se pueden clasificar de acuerdo a su estructura química en dos grandes categorías: N-nitrosaminas y N-nitrosamidas. En la **Figura 1.1** se presenta la estructura general de los N-nitrosocompuestos.

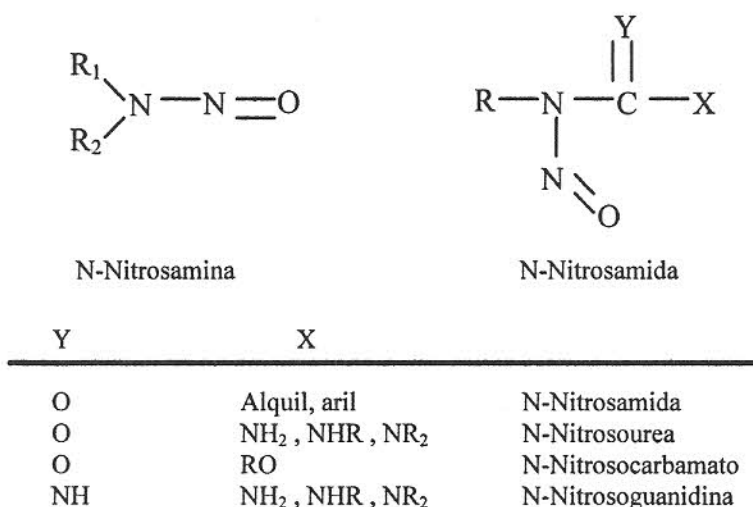


Figura 1.1 Estructura generalizada de los N-nitrosocompuestos.

Los N-nitrosocompuestos son conocidos por el hombre desde hace más de cien años (Geuther y Schiele, 1971). Hasta la década de los cincuenta, el estudio de estas sustancias carecía de importancia porque no se conocía su poder carcinógeno. A raíz de tal descubrimiento, se iniciaron numerosas investigaciones, principalmente en los países desarrollados como Los Estados Unidos de América, Alemania, Inglaterra, España y Japón

El interés por los N-nitrosocompuestos se ha intensificado de tal forma que de tan sólo uno de ellos; la N-nitrosodimetilamina, existen más de 2000 publicaciones (González, 1994). Estas sustancias son los únicos agentes carcinógenos que son activos en todas las especies, y su rango de ataque en células y órganos no tiene comparación con ninguna otra u otras especies cancerígenas (Lijinsky, 1992). A manera de referencia, hasta antes de 1988 se había encontrado que más de 270 N-nitrosocompuestos son oncogénicos en una cantidad mayor de 41 especies animales (Hotchkiss y Helser, 1988). Organizaciones como La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IAPC) y la Agencia de Protección Ambiental (EPA), los ha clasificado como sustancias altamente cancerígenas, mutágenas y teratógenas en animales de laboratorio (Magee y Barnes, 1956; Schmähl y Sherf, 1985). El hecho de que el ser humano metaboliza los N-nitrosocompuestos en forma similar como lo hacen las especies animales estudiadas causó expectación en la comunidad científica (Hotchkiss y Helser, 1988).

De hecho, los resultados obtenidos en las investigaciones llevadas a cabo parecen corroborar la terrible suposición de que los N-nitrosocompuestos también atacan al ser humano (Hotchkiss, 1992). Por tal motivo, se han realizado estudios sobre tales compuestos contenidos en alimentos (Scanlan y Barbour, 1981), bebidas, protectores solares, cosméticos (Havery y Chou, 1985), tabaco, medicamentos (Hunter y Lingk, 1979), productos de plástico (Zbinden y Roversi, 1981), etc.; así como en el medio ambiente: agua, tierra y aire (Shank y Magee, 1980). Entre algunas de las investigaciones realizadas sobre la exposición humana a los N-nitrosocompuestos presentes en el ambiente, bebidas y alimentos (exposición exógena), se tiene la efectuada en Zaire, Mozambique, Malawi, Rodesia y Zambia; en donde los resultados obtenidos asocian el tan común cáncer de esófago con la ingestión de licores destilados en aquellas regiones que contienen dimetilnitrosamina, entre otros compuestos nitrosados.

Además de la exposición exógena a los N-nitrosocompuestos que sufre el hombre, se presenta la posibilidad de la formación in vivo; ya que los procesos biológicos que se llevan a cabo en la cavidad oral y en el estómago presentan las condiciones adecuadas para

las reacciones de nitrosación en el interior del organismo. Así se tiene que el pH en el estómago varía en un rango de 1 a 3. El pH óptimo para la nitrosación de las aminas es entre 2 y 4; mientras que la nitrosación de las amidas se incrementa a medida que disminuye el pH. Otras investigaciones han demostrado que la nitrosación endógena puede ocurrir en otros sitios además del estómago (Hotchkiss, 1992). Los tumores inducidos por los N-nitrosocompuestos pueden ocurrir en el esófago, pulmones, páncreas, hígado, vías urinarias, cavidades nasales, tráquea, cerebro, nervios periféricos, órganos sexuales, etc. (Bogovski, 1979). Algunos ejemplos sobre investigaciones de formación endógena de estas sustancias se presentan a continuación:

- En el sur de África, la investigación sobre el alarmante cáncer cérvico-uterino parece concluir que el principal factor causante de esta enfermedad es la formación de N-nitrosaminas en la vulva vaginal (Scanlan, 1975).
- Investigaciones en el país de Chile, que tiene el índice de mortalidad por cáncer de estómago más alto a nivel mundial, han determinado que la formación endógena de N-nitrosocompuestos es una de las principales causantes de este tipo de cáncer (Zaldívar, 1970).

Aún no se conoce con certeza la magnitud de la formación endógena de los N-nitrosocompuestos, pero es muy probable que sea mayor que la exposición exógena (Finley y Robinson, 1992). Esta aseveración se basa en el hecho de que para que se produzca la nitrosación endógena, se requiere de la presencia de agentes nitrosantes y de sustratos nitrosables, que son muy frecuentes en el medio ambiente, y que por simple ingestión pueden entrar al organismo. En la actualidad se habla del problema de los nitratos y nitritos, que son unos de los agentes nitrosantes más comunes, y que se encuentran en vegetales, carnes curadas y principalmente en las aguas de pozos. A tales dimensiones ha llegado la presencia de estas sustancias en las aguas, que si no se toman medidas para reducir su concentración, este problema se puede convertir en motivo de alarma mundial (González, 1994).

El estudio de los diferentes mecanismos cinéticos por los que se producen los N-nitrosocompuestos y aquellas sustancias inhibidoras o catalizadoras de la formación de éstas, como el ácido ascórbico o los iones nucleofílicos tiocianato, respectivamente, ha sido de vital importancia para entender el comportamiento de estas sustancias, los posibles medios para evitar su formación, y los efectos nocivos que tienen sobre el ser humano (Jiménez, 1997). Las investigaciones llevadas a cabo han arrojado conocimientos muy importantes, como lo es el hecho de que en cuanto a su comportamiento biológico, las N-nitrosaminas requieren de una activación enzimática previa a su actuación como agentes cancerígenos; dado que son compuestos muy estables (Tricker, 1988). Por el contrario, las N-nitrosamidas son sustancias mutágenas directas, es decir, no requieren de activación alguna para dar lugar a la formación de los iones diazonio alquilizantes del DNA y responsables directos de la formación de cáncer (Heidelberger, 1975).

Hasta años recientes los países subdesarrollados han iniciado investigaciones sobre los N-nitrosocompuestos. Desgraciadamente en México, pocos son los investigadores que se enfocan a esta clase de estudios. En el Instituto Tecnológico de Celaya ha llevado a cabo varias investigaciones sobre N-nitrosocompuestos dirigidas por el Dr. Guillermo González Alatorre; todas ellas enfocadas al análisis de los factores que intervienen en el proceso de formación de los N-nitrosocompuestos.

1.2 Justificación.

El presente trabajo de investigación tiene dos partes muy bien definidas. La primera parte se enfoca al estudio cinético de las N-nitrosaminas; y es una continuación del realizado por Jiménez (1997). En la segunda parte de la investigación se estudia cinéticamente las diureas, sobre las que se han realizado muy pocos trabajos científicos. Para tal fin se plantea un nuevo conjunto de sistemas diurea-nitrito, de los que hasta antes de este trabajo no se tenía información alguna de estudios cinéticos.

El estudio cinético de nitrosación de las aminas se presenta como una necesidad de determinar la influencia que tiene el cambio de acidez en la cinética de nitrosación de las aminas. Con tal investigación se validó la aplicación del mecanismo sugerido por Casado y col. (1983); y adaptado por Jiménez para la cinética de formación de las N-nitrosaminas en solución acuosa de ácido clorhídrico.

Además, el trabajo de investigación se enfocó a la determinación experimental de los coeficientes de absorción molar; ya que Jiménez (1997), al no encontrar algunos de los valores en bibliografía para las N-nitrosaminas estudiadas, trabajó con los interpolados a partir de los reportados en la literatura. Este factor impidió que Jiménez (1997) inicialmente en su trabajo lograra determinar la relación existente entre la actividad biológica de las N-nitrosaminas con la reactividad química y la estructura de las aminas en estudio.

En lo referente al estudio experimental de las ureas, éste se presenta por las interrogantes que se tienen en cuanto al conocimiento de los mecanismos no investigados que rigen la nitrosación de las ureas disustituídas; así como los parámetros cinéticos para cada sistema de diurea-nitrito estudiada. La investigación incluyó la determinación de la relación existente entre la estructura y reactividad química de las diureas, con la actividad biológica de las N-nitrosoureas correspondientes. Además, se llevó a cabo un estudio por el que se determinó la influencia que tiene el pH en el mecanismo de nitrosación de estas sustancias; con el propósito de validar el mecanismo propuesto. Finalmente, para completar la interpretación de los resultados obtenidos, se buscó una relación entre las características de nitrosación de las monoureas en medio acuoso de ácido perclórico, propiedades cinéticas obtenidas por González (1994), con las determinadas para las diureas en las mismas condiciones.

1.3 Objetivos.

Los objetivos planteados se presentan en orden cronológico. Para el sistema de aminas conformado por la dimetilamina (DMA), dietilamina (DEA), dipropilamina (DPA) y pirrolidina (PIR):

- Determinar experimentalmente los coeficientes de absortividad molar de las N-nitrosaminas en estudio: N-nitrosodimetilamina, N-nitrosodietilamina, N-nitrosodipropilamina y N-nitrosopirrolidina.
- Llevar a cabo el estudio cinético de nitrosación de la serie de aminas variando el pH, para determinar la influencia que tiene este factor en la reacción de nitrosación, y para verificar el mecanismo propuesto por Jiménez (1997) y basado en el determinado por Casado y col. (1983).

Una vez cumplidos los objetivos trazados para las aminas, se continuó la investigación para la serie de ureas disustituídas; dimetilurea (DMU), dietilurea (DEU), dipropilurea (DPU) y dialilurea (DAU). Los objetivos cumplidos para estas sustancias son los siguientes:

- Obtener los parámetros cinéticos de los sistemas diurea-nitrito estudiados.
- Llevar a cabo un estudio de variación de pH en los sistemas diurea-nitrito analizados, con el fin de determinar la influencia que tiene la acidez en el medio.
- Encontrar un mecanismo que explique la reacción de nitrosación de las diureas en solución acuosa de ácido perclórico.
- Determinar la relación existente entre la reactividad química y la estructura de las diureas en estudio, con la actividad biológica de las N-nitrosodiureas correspondientes.
- Relacionar las características de nitrosación de las monoureas obtenidas por González (1994), con las presentes en las diureas.

1.4 Hipótesis.

Para el estudio cinético de nitrosación de la serie de aminas en medio acuoso-ácido clorhídrico se plantean las siguientes hipótesis:

- Los coeficientes de absorción molar experimentales probablemente son diferentes de los teóricos utilizados por Jiménez (1997) en su trabajo de investigación experimental.
- Es posible verificar el mecanismo propuesto por Jiménez (1997) para la nitrosación de la serie analizada de aminas en medio acuoso-ácido clorhídrico, llevando a cabo un estudio cinético de determinación de la influencia del pH del medio en la formación de las N-nitrosaminas.

Las hipótesis planteadas para el estudio cinético de nitrosación de la serie de diureas en medio acuoso-perclórico se presentan a continuación:

- Se puede plantear, en base a los resultados experimentales y antecedentes teóricos, un mecanismo que explique satisfactoriamente la nitrosación de la serie de diureas analizada.
- La verificación de dicho mecanismo puede ser llevada a cabo con un estudio de influencia de pH en la formación de las N-nitrosodiureas.
- Es posible determinar una relación de la actividad biológica de las N-nitrosodiureas producidas, con la reactividad y estructura de las diureas correspondientes. Esta relación puede explicarse mediante fundamentos teóricos aplicados a los resultados experimentales obtenidos.
- Es factible llevar a cabo una comparación de reactividades de la serie de monoureas estudiada por González (1994), con la de la de diureas analizadas en el presente trabajo. Los resultados obtenidos de la comparación, pueden ser interpretados en base a conocimientos teóricos, y en el análisis de las etapas del mecanismo propuesto para el conjunto de diureas.

Capítulo 2

Antecedentes.

En este capítulo se presenta un breve resumen del trabajo llevado a cabo por Jiménez (1997) sobre las N-nitrosaminas, y el de González (1994) referente a las N-nitrosoureas. Tales investigaciones son la base para el presente trabajo.

2.1 Estudio cinético y factibilidad de formación de N-nitrosaminas en medio ácido.

Jiménez (1997) en su trabajo de tesis planteó una metodología de investigación para el estudio de las cinéticas de formación de cuatro N-nitrosaminas a partir de las aminas secundarias: dimetilamina (DMA), dietilamina (DEA), dipropilamina (DPA) y pirrolidina (PIR) con nitrito en medio acuoso-ácido (HCl). El estudio incluyó la proposición de un mecanismo de nitrosación de la serie de aminas, el cálculo experimental de los parámetros cinéticos para los sistemas amina-nitrito, y la determinación de la relación reactividad-estructura de las aminas, con la actividad biológica de las N-nitrosaminas producidas. La reacción de nitrosación de las aminas se puede representar de la siguiente forma:

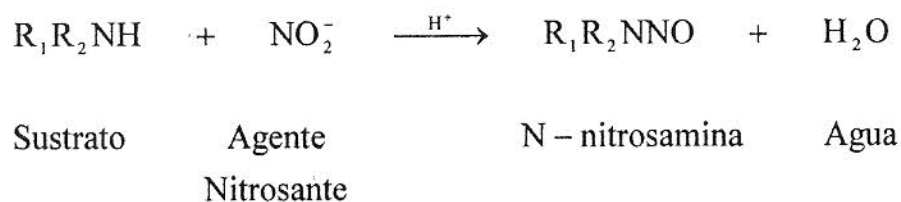


Figura 2.1 Reacción general de nitrosación de aminas.

La expresión de la velocidad de reacción es la siguiente:

$$v_0 = k_{\text{obs.}} [\text{amina}]_0^\alpha [\text{nitrito}]_0^\beta \quad (2.1)$$

El mecanismo propuesto por Jiménez (1997) para la nitrosación de cualquier sustrato amínico nitrosable en solución clorhídrica, es el siguiente:

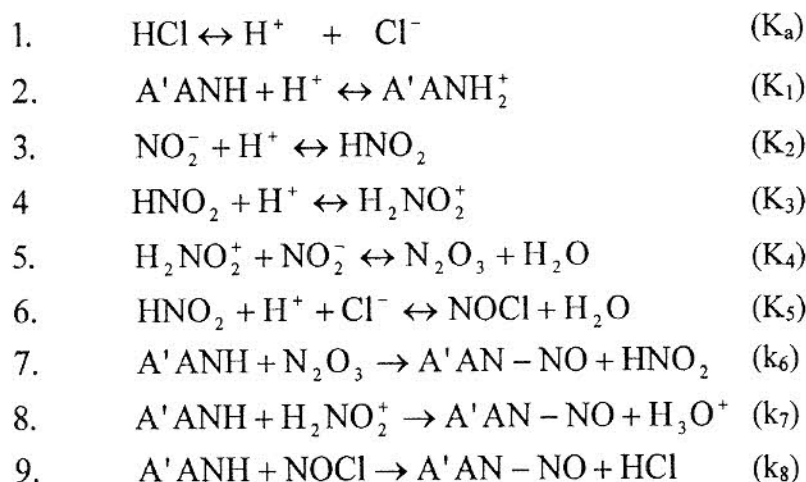


Figura 2.2 Mecanismo de reacción para un sistema amina-nitrito en medio acuoso-HCl propuesto por Jiménez (1997).

Donde A'ANH representa cualquier sustrato amínico nitrosable. En este mecanismo las tres etapas lentas corresponden al ataque de los agentes nitrosantes N_2O_3 , H_2NO_2^+ y NOCl . Se sabe que la intervención de los dos primeros agentes es función del pH del medio circundante: mientras que el N_2O_3 interviene a pH medianamente ácidos ($\text{pH} \geq 1$), el H_2NO_2^+ lo hace en medios reaccionantes más acidificados (Casado y col., 1981). El cloruro de nitrosilo, NOCl , puede actuar cuando el regulador de pH del ambiente reaccionante es el ácido clorhídrico. La velocidad propuesta es:

$$v_0 = \left(\frac{d[\text{N-nitrosocompuesto}]}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = \frac{k_6[\text{H}_2\text{NO}_2^+]_0[\text{A}'\text{ANH}]_0 + k_7[\text{N}_2\text{O}_3]_0[\text{A}'\text{ANH}]_0 + k_8[\text{NOCl}]_0[\text{A}'\text{ANH}]_0}{k_8[\text{NOCl}]_0[\text{A}'\text{ANH}]_0} \quad (2.2)$$

Desarrollando cada una de las etapas de equilibrio de este mecanismo y tomando en cuenta que:

$$[\text{amina}] = [\text{A}'\text{ANH}_2^+] + [\text{A}'\text{ANH}] \quad (2.3)$$

y:

$$[\text{nitrito}] = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-] \quad (2.4)$$

se llega a la siguiente expresión general de velocidad de reacción teórica:

$$v_0 = \frac{(K_3 k_6 / K_1)[\text{amina}]_0 [\text{nitrito}]_0}{(1 + 1/K_2 [\text{H}^+])} + \frac{(K_3 K_4 k_7 / K_1 K_2)[\text{amina}]_0 [\text{nitrito}]_0^2}{(1 + 1/K_2 [\text{H}^+])^2 [\text{H}^+]} + \frac{(K_a' K_5 k_8 / K_1)[\text{amina}]_0 [\text{nitrito}]_0}{(1 + 1/K_2 [\text{H}^+]) [\text{H}^+]} \quad (2.5)$$

donde:

$$K_a' = K_a [\text{HCl}]$$

El primer término de la ecuación anterior representa el ataque del H_2NO_2^+ a la amina libre, el segundo es la acción de nitrosación llevada a cabo por el N_2O_3 ; y el tercero corresponde a la intervención del NOCl como agente nitrosante. Markovits y Schawarts (1981) definieron el valor de una constante $K = K_3 K_4 / K_2 = 3.03 \pm 0.23 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$. Casado y col. (1983) definen un valor $\beta = 1/K_2 = 1.41 \times 10^{-3}$.

Jiménez (1997) determinó los respectivos parámetros cinéticos: órdenes de reacción, α , β , y la constante de velocidad experimental, k_{obs} , para cada sistema amina-nitrito, obteniendo conjuntos de absorbancia contra tiempo por espectrofotometría, y usando el método de las velocidades iniciales para el cálculo de los valores buscados. Aplicando la metodología experimental, Jiménez (1997) encuentra que los órdenes de reacción α y β de la ecuación (2.1) para los cuatro sistemas amina-nitrito, son semejantes a los reportados en bibliografía para las condiciones de trabajo establecidas; es decir: $\alpha = 1$ y $\beta = 2$ (Schmidl y Essler, 1960). La ecuación de la velocidad de nitrosación experimental para la sistemas amina-nitrito mencionados, se expresa de la siguiente forma:

$$v_0 = k_{\text{obs}} [\text{amina}]_0^1 [\text{nitrito}]_0^2 \quad (2.6)$$

Dados los valores de los órdenes de reacción obtenidos, la expresión de velocidad de nitrosación teórica, queda representada por el segundo término de la ecuación (2.5):

$$v_0 = \frac{(K_3 K_4 k_7 / K_1 K_2) [\text{amina}]_0 [\text{nitrito}]_0^2}{(1 + 1/K_2 [\text{H}^+])^2 [\text{H}^+]} \quad (2.7)$$

Por tanto, Jiménez (1997) concluyó que los sistemas amina-nitrito analizados tienen como agente nitrosante al N_2O_3 . Comparando la ecuación de velocidad teórica (2.7) con la experimental, (2.6), se tiene que el valor de la k_{obs} , se puede relacionar con el mecanismo propuesto mediante la expresión que a continuación se presenta:

$$k_{\text{obs.}} = \frac{K_3 K_4 k_7 / K_1 K_2}{(1 + 1/K_2 [\text{H}^+])^2 [\text{H}^+]} \quad (2.8)$$

Una vez determinados los parámetros cinéticos de la serie estudiada de amina-nitrito, Jiménez continúa su investigación con la búsqueda de una relación cuantitativa de actividad biológica de las N-nitrosaminas producidas, con la reactividad química y estructura de las aminas analizadas. Inicialmente, Jiménez (1997) no logra observar esta relación.

Cabe hacer notar que todos los resultados obtenidos por Jiménez (1997) en su trabajo dependen de los coeficientes de extinción correspondientes a cada N-nitrosamina. Los valores de ϵ para la N-nitrosodietilamina y la N-nitrosodipropilamina fueron obtenidos de bibliografía, pero los correspondientes para la N-nitrosodimetilamina y la N-nitrosopirrolidina no fueron encontrados; lo que obligó a Jiménez (1997) a obtenerlos por interpolación. El uso de tales datos fueron la causa del porqué no se logró en primera instancia la buscada relación cuantitativa de los sistemas amina-nitrito estudiados.

Como era necesario esclarecer este hecho, fueron calculados los coeficientes de extinción experimentales para las cuatro N-nitrosaminas estudiadas (uno de los objetivos

del presente trabajo. Estos valores se presentan en el **Capítulo 4**, sección **4.1.1**). Con tales coeficientes, Jiménez (1997) recalculó los parámetros cinéticos y finalmente observa la relación estructura-reactividad de las aminas con la actividad biológica de las correspondientes N-nitrosaminas producidas. Los resultados obtenidos por Jiménez (1997) se resumen en los siguientes puntos:

1. Los cuatro sistemas amina- nitrito analizados están regidos por la ecuación (2.7), por lo que el agente nitrosante es el N_2O_3 . El paso controlante de la reacción es el ataque del agente nitrosante.
2. Los valores de k_{obs} , K_1 , k_5 y LD_{50} se presentan en la **Tabla 2.1**:

| Tabla 2.1 Valores de k_{obs} , K_1 , k_5 y LD_{50} para los sistemas amina-nitrito estudiados por Jiménez (1997). | | | | |
|--|-------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|
| Sustrato | $k_{obs} \cdot 10^{-5}$ | $K_1 \times 10^{-10}$ | $k_5 \times 10^{-7}$ | *LD₅₀ |
| Dimetilamina | 8.59±0.71 | 5.89 | 1.10±0.20 | 27-41 |
| Dietilamina | 9.46±1.02 | 6.31 | 1.30±0.00 | 216 |
| Dipropilamina | 17.50±1.38 | 8.13 | 3.10±0.24 | 480 |
| Pirrolidina | 127.20±5.52 | 20.18 | 55.98±2.41 | 900 |
| *LD ₅₀ = dosis letal media, en mg/Kg de peso corporal en ratas adultas. Dosis oral única. | | | | |

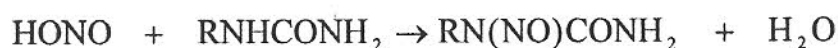
De la tabla anterior se observa que los valores de k_5 , que representan la reactividad química de cada amina, aumentan a medida que la basicidad de la amina correspondiente se incrementa. Esta secuencia concuerda con el mecanismo propuesto, donde el paso limitante consiste en el ataque del N_2O_3 a la amina no protonada. La velocidad con que se lleva a cabo este ataque está en función directa de la basicidad del sustrato a nitrosarse. También se puede inferir que para estos sistemas existe una relación directa entre la actividad biológica de las N-nitrosaminas, medida cuantitativamente con el valor de LD_{50} , y la basicidad de las aminas de las cuales provienen. Como se sabe, para que se formen los iones diazonio generadores directos del cáncer, es necesario que se rompa primeramente el enlace C-N de la molécula de N-nitrosamina hidroxilada. A medida que aumenta la basicidad de la amina resulta más difícil romper el enlace C-N, y con ello, la formación de iones diazonio; con lo

que la actividad biológica de la N-nitrosamina disminuye. Lo anterior se observa en la **Tabla 2.1**, en donde la actividad biológica disminuye a medida que aumenta K_1 , que representa el grado de basicidad de cada amina.

Estos importantes resultados obtenidos cumplen con los objetivos trazados por Jiménez (1997), pero aún no son lo suficientemente contundentes para justificar el mecanismo propuesto. De aquí la importancia de llevar a cabo un estudio cinético de variación de pH, con el fin de obtener una prueba más que permita validar completamente tal mecanismo. La metodología de esta investigación se discute en el **Capítulo 3**.

2.2 Estudio cinético y mecanismo de la formación de N-nitrosoureas

González (1994) en su trabajo de tesis planteó una metodología de investigación para el estudio de las cinéticas de formación de cinco N-nitrosoureas a partir de las monoureas : metilurea (MU), etilurea (EU), propilurea (PU), butilurea (BU) y alilurea (AU) con nitrito en medio acuoso-ácido (HClO_4). El estudio incluye obtención de los parámetros cinéticos para cada sistema monourea-nitrito, proposición de un mecanismo de nitrosación, influencia del pH y de la temperatura en la reacción, y determinación del efecto isotópico. En este breve resumen se comenta el procedimiento empleado para determinar los parámetros cinéticos, el mecanismo propuesto y el efecto del pH en la formación de las N-nitrosoureas; ya que éstos son los puntos que se cumplen en el presente trabajo para el conjunto de sistema de diureas-nitrito ya establecido. La reacción general de nitrosación de monoureas tiene la forma:



| | | | |
|----------------------|----------|-----------------|------|
| Agente nitrosante | Sustrato | N – nitrosourea | Agua |
|----------------------|----------|-----------------|------|

Figura 2.3 Reacción general de nitrosación de monoureas.

La expresión de la velocidad de reacción es la siguiente:

$$v = -\frac{d[\text{nitrito}]}{dt} = \frac{d[\text{N-nitrosourea}]}{dt} = \frac{1}{\epsilon_{\text{NU}}} \left(\frac{dA_{\text{NU}}}{dt} \right) = k_{\text{obs}} [\text{monourea}]^{\alpha} [\text{nitrito}]^{\beta} \quad (2.9)$$

en donde ϵ_{NU} es el coeficiente de extinción molar de la N-nitrosourea. A_{NU} es la absorbancia del producto.

González (1994) primeramente calculó los parámetros cinéticos de los sistemas monourea-nitrito usando el método integral. Para ello, supone que la reacción es de primer orden con respecto al nitrito y trabaja con una concentración de urea muy grande en relación a la del nitrito; es decir, $[\text{monourea}] \gg [\text{nitrito}]$. Las anteriores suposiciones permiten que la ecuación (2.9) se pueda escribir así:

$$v = -\frac{d[\text{nitrito}]}{dt} = k'[\text{nitrito}] \quad (2.10)$$

en donde:

$$k' = k_{\text{obs}} [\text{monourea}]^{\alpha} \quad (2.11)$$

Integrando (2.10) :

$$\ln \left(\frac{[\text{nitrito}]}{[\text{nitrito}]_0} \right) = -k' t \quad (2.12)$$

Relacionando la concentración del nitrito al cualquier tiempo, $[\text{nitrito}]$, con la absorbancia (Hill, 1989) se llega a la ecuación (2.13):

$$\ln(\text{Abs}_{\infty} - \text{Abs}) = \ln(\text{Abs}_{\infty} - \text{Abs}_0) - k' t \quad (2.13)$$

donde Abs_0 y Abs_{∞} son la absorbancia al tiempo cero e infinito de la reacción, respectivamente. Abs es el valor de la absorbancia a cualquier tiempo t . La ecuación

anterior puede resolverse conociendo valores de **absorbancia-tiempo** y empleando algún paquete que efectúe ajuste no lineal de parámetros para obtener los valores desconocidos: Abs_0 , Abs_∞ , y k' . González (1994) utiliza para tal fin el método de regresión multidimensional de Marquardt. Efectuando corridas experimentales para cada uno de los sistemas de monourea-nitrito, González (1994) encuentra que los datos obtenidos se ajustan a la ecuación (2.13); con lo que comprueba que la velocidad de reacción es de primer orden con respecto al nitrito; es decir, $\beta=1$.

Ahora bien, para encontrar el valor del orden de reacción con respecto a la monourea y el valor de la constante $k_{obs.}$, González (1994) utiliza la ecuación (2.11) modificándola al aplicarle logaritmos:

$$\ln(k') = \alpha \ln[\text{monourea}] + \ln(k_{obs.}) \quad (2.14)$$

Efectuando corridas experimentales en los que varía únicamente la concentración de la monourea y con el paquete computacional, obtiene valores de k' utilizando la ecuación (2.13). Aplicando (2.14), y con datos $[\text{monourea}]-k'$, puede obtener el valor de $k_{obs.}$ y α para cada sistema. González (1994) encuentra que α para todos los sistemas es igual a uno. Los valores de $k_{obs.}$ y α se muestran en la **Tabla 2.2** con el fin de poder establecer una relación de reactividades de este conjunto de sistemas estudiado por González (1994) con el que se pretende estudiar en el presente trabajo:

| Tabla 2.2 Valores de $k_{obs.}$ y α obtenidos por González (1994) para los sistemas monourea-nitrito estudiados. | | |
|---|------------------------------|--------------------------------------|
| Sustrato | α (orden de monourea) | $k_{obs.} (M^{-1}s^{-1}) \pm \sigma$ |
| metilurea | 0.97±0.01 | 10.06±0.18 |
| etilurea | 1.03±0.01 | 3.03±0.05 |
| propilurea | 1.09±0.02 | 2.77±0.07 |
| butilurea | 0.97±0.01 | 3.02±0.15 |
| alilurea | 1.08±0.08 | 1.94±0.04 |

Como puede observarse, la secuencia de reactividades es la siguiente:



De los resultados obtenidos, la ecuación de velocidad para los sistemas monourea-nitrito se puede expresar así:

$$v = k_{\text{obs.}} [\text{monourea}] [\text{nitrito}] \quad (2.15)$$

Una vez obtenidos los parámetros cinéticos, González (1994) procedió a llevar a cabo un estudio sobre la influencia de la acidez del medio en la reacción de nitrosación de las monoureas. Para ello, primeramente analizó la variación de la constante de velocidad, $k_{\text{obs.}}$, con $[\text{H}^+]$, manteniendo constantes los demás factores. Los datos experimentales se ajustan a una correlación de la forma:

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{k_{\text{obs.}}} = b[\text{H}^+] + c \quad (2.16)$$

Sobre la base de los resultados obtenidos, y de los antecedentes revisados, González, (1994) propone el siguiente mecanismo para la nitrosación de las monoureas:

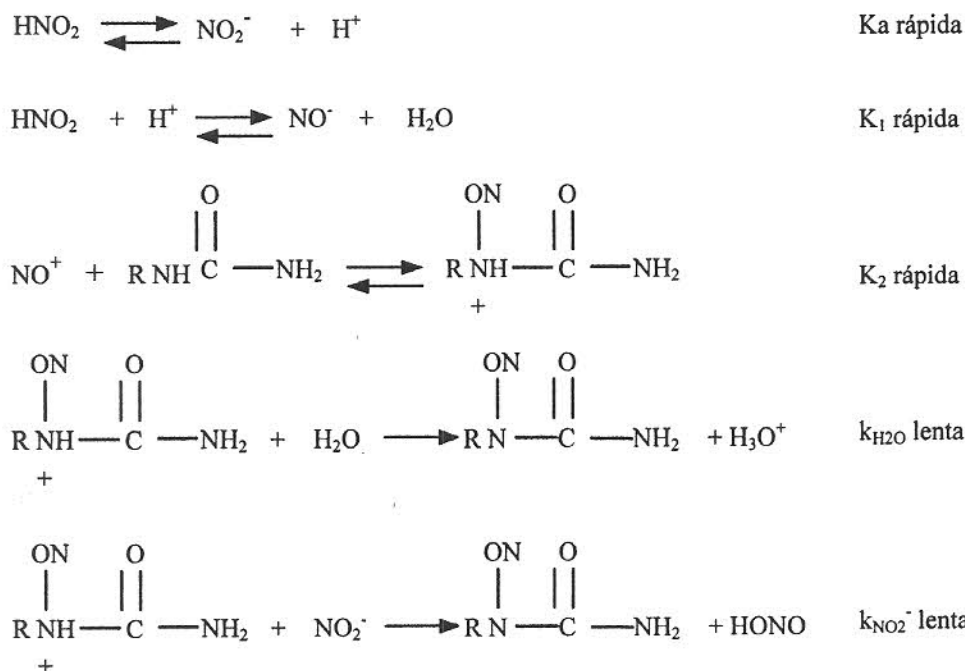


Figura 2.4 Mecanismo de reacción para la nitrosación de las monoureas en medio acuoso-perclórico.

A partir de tal esquema, y considerando que $[\text{nitrito}] = [\text{HONO}] + [\text{NO}_2^-]$ y $[\text{monourea}] = [\text{RNHCONH}_2]$, se llega a la siguiente expresión de velocidad:

$$v = -\frac{d[\text{nitrito}]}{dt} = \frac{[\text{monourea}][\text{nitrito}][\text{H}^+]^2}{K_a + [\text{H}^+]} \left(k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2 + k_{\text{NO}_2^-} K_1 K_2 \frac{K_a [\text{nitrito}]}{K_a + [\text{H}^+]} \right) \quad (2.17)$$

González (1994) trabajó con una concentración de nitrito muy pequeña, del orden 1×10^{-4} M, con lo que el término de orden dos respecto a esta especie asociado a su actuación como base (segunda de las etapas cinéticas lentas del mecanismo), se hace despreciable. Por tanto, el orden de la reacción con respecto al nitrito es uno, cumpliéndose lo observado experimentalmente. Lo anterior permite modificar la ecuación (2.17):

$$v = -\frac{d[\text{nitrito}]}{dt} = \frac{[\text{monourea}][\text{nitrito}][\text{H}^+]^2}{K_a + [\text{H}^+]} k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2 \quad (2.18)$$

Al comparar la ecuación de velocidad anterior teórica con la experimental, (2.15), se observa que:

$$k_{\text{obs.}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2 [\text{H}^+]^2}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (2.19)$$

Con el objeto de verificar el mecanismo, González (1994) escribe la ecuación (2.19) en la siguiente forma:

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{k_{\text{obs.}}} = \frac{[\text{H}^+]}{k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2} + \frac{K_a}{k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2} \quad (2.20)$$

Comparando la ecuación (2.16) experimental, con la ecuación anterior proveniente del mecanismo (teórica), se advierte que ambas son iguales, con lo que González (1994) logra validar el mecanismo propuesto. Además, de dicha comparación se infiere que:

$$\begin{aligned}
 b &= \frac{1}{k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2} \\
 c &= \frac{K_a}{k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2}
 \end{aligned}
 \tag{2.21}$$

Dividiendo c en b de la ecuación (2.21) se obtiene K_a , cuyo valor ha sido determinado por espectrofotometría; $\text{p}K_a=3.15$ (Tummavuori, 1968). Si el mecanismo propuesto por González (1994) es correcto, entonces el valor de K_a para cada sistema monourea-nitrito debe ser aproximadamente igual al reportado en bibliografía. González (1994) obtiene una prueba más de la validez de su mecanismo al obtener valores de $\text{p}K_a$ entre 3.1 y 3.2 para los sistemas analizados.

Finalmente, González (1994) encuentra que el mecanismo propuesto es capaz de predecir la influencia observada experimentalmente del pH en la reacción de nitrosación de la serie estudiada de monoureas; aún cuando la concentración de protones es muy alta. Considerando esta situación, la ecuación (2.19) se simplifica, mostrando una dependencia lineal de los valores $k_{\text{obs.}}-[\text{H}^+]$, al ser despreciable el valor de K_a respecto de la concentración de protones. González (1994) define una constante que es una medida cuantitativa de la reactividad de cada urea, y la llama $k_{\text{H}_2\text{O exp.}} = k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2$. El valor de tal constante para cada sistema monourea-nitrito se determina al obtener la pendiente de la ecuación (2.19) modificada. Los valores obtenidos se presentan en la **Tabla 2.3**:

| Tabla 2.3 Valores de $k_{\text{H}_2\text{O exp.}}$ obtenidos por González (1994). | |
|---|---|
| Sustrato | $k_{\text{H}_2\text{O exp.}} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ |
| metilurea | 26.54 ± 0.8 |
| etilurea | 7.44 ± 0.1 |
| propilurea | 7.03 ± 0.2 |
| butilurea | 7.78 ± 0.3 |
| alilurea | 4.10 ± 0.1 |

La importancia de $k_{\text{H}_2\text{O exp.}}$ consiste en que ésta representa una medida cuantitativa de la reactividad de cada urea y es independiente del pH. Por tanto, los valores de tal

constante de cada urea pueden ser comparados entre sí, no importando el rango de pH en el que éstas fueron obtenidas. Esta ventaja será utilizada para que, una vez que se tengan los resultados de $k_{H_2O \text{ exp.}}$ de la serie de diureas que se estudiará en este trabajo, se efectúe una comparación de estas constantes con las obtenidas por González (1994); con el fin de encontrar una relación más que permita validar los resultados de la presente investigación.

Los resultados obtenidos por González (1994) permiten establecer las siguientes conclusiones:

1. Después de comprobar el mecanismo propuesto, se puede afirmar que el paso controlante de los sistemas estudiados es la transferencia protónica de la alquilnitrosourea protonada al solvente.
2. El orden observado de reactividades: $MU \gg (EU \approx PU \approx BU) \gg AU$, está en función directa de la capacidad de la alquilnitrosourea protonada para formar un enlace de hidrógeno con la molécula de agua a la que se le transfiere el protón; y del grado con que la formación del enlace es impedido por la cadena alquílica de la alquilnitrosourea.
3. La relación entre la estructura y la reactividad de las monoureas estudiadas se explica en base a la hipótesis del plegamiento del radical alquílico (González y col., 1997), la cual establece que a medida que aumenta la cadena alquílica, se complica más la salida del protón al solvente durante el paso controlante. Este hecho se debe a que el radical es hidrófobo y se pliega sobre sí mismo al entrar en contacto con el solvente polar, originando un impedimento estérico que aumenta conforme es mayor la cadena alquílica.

Capítulo 3

Metodologías de la Investigación.

En este capítulo se presentan las metodologías experimentales y teóricas seguidas para el análisis cinético de formación de las N-nitrosaminas y N-nitrosodiureas. Las reacciones de nitrosación de diureas y aminos fueron seguidas por espectrofotometría. Los datos experimentales obtenidos fueron interpretados teóricamente usando el método de velocidades iniciales para las aminos, e integral para las diureas. En la sección 3.1 se describen las técnicas experimentales; así como el fundamento teórico en que se basan. El equipo experimental montado para llevar a cabo la investigación se describe en la sección 3.2. Finalmente, en la sección 3.3 se listan los reactivos usados y sus especificaciones.

3.1 Descripción de las metodologías.

Primeramente se describen los procedimientos utilizados para el conjunto de aminos estudiadas, seguidos de los desarrollados para las diureas analizadas. Finalmente, se lleva a cabo un análisis del ajuste de la intensidad iónica en las experimentaciones. Cabe decir que cada metodología incluye una descripción teórica en que se basa la investigación experimental.

3.1.1 Metodologías empleadas para el análisis cinético de nitrosación de aminos.

Las metodologías utilizadas para las aminos se listan a continuación:

1. Metodología para la obtención del coeficiente de absorptividad molar.
2. Metodología para el estudio cinético con variación de pH.

3.1.1.1 Metodología para la obtención del coeficiente de absorptividad molar (ϵ).

Con este procedimiento se determinaron los coeficientes de extinción molar para las N-nitrosaminas: N-nitrosodimetilamina, N-nitrosodietilamina, N-nitrosodipropilamina y N-nitrosopirrolidina. El fundamento teórico se presenta a continuación:

Fundamento teórico para la obtención del coeficiente de absorptividad molar.

El coeficiente de absorptividad molar puede ser obtenido a partir de la Ley de Beer - Lambert aplicada a este caso de estudio:

$$C_{\text{NAM}} = \epsilon_{\text{NAM}} \text{Abs}_{\text{NAM}} \quad (3.1)$$

donde Abs_{NAM} , C_{NAM} y ϵ_{NAM} es la absorbancia, concentración y coeficiente de extinción de la N-nitrosamina en estudio. Por tanto, conociendo datos de **concentración-absorbancia** para cada N-nitrosamina, éstos se pueden ajustar a la ecuación de una recta cuya pendiente es el coeficiente de extinción molar (ver **Figura 3.1**). El ajuste lineal de los datos se llevó a cabo en el paquete **Excel 5.0**.

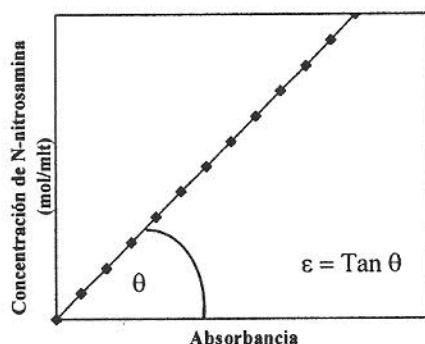


Figura 3.1 Determinación del coeficiente de absorptividad molar empleando datos absorbancia-concentración de cada N-nitrosamina estudiada.

Los datos de **concentración-absorbancia** para cada una de las N-nitrosaminas estudiadas fueron obtenidos por espectrofotometría utilizando la técnica experimental que a continuación se describe.

Técnica experimental para la obtención del coeficiente de absortividad molar.

Las condiciones de trabajo fueron: temperatura, $T=298\text{ °K}$; longitud de onda, $\lambda=249\text{ nm}$ (Jiménez, 1997). La técnica experimental utilizada es la siguiente:

1. Se prepara una solución madre de 1 l diluyendo 5 ml de la N-nitrosamina analizada en agua.
2. Se hacen 10 soluciones de 50 ml al diluir de 1 a 10 ml de la solución madre en agua. La concentración de cada solución preparada puede ser conocida con la densidad de la N-nitrosamina.
3. A cada una de las 10 soluciones se le determina su absorbancia por espectrofotometría.
4. Conociendo datos de **concentración-absorbancia** se puede utilizar la ecuación (3.1) para obtener el coeficiente de absortividad molar de la N-nitrosamina analizada. Esta técnica se repitió para cada una de las cuatro N-nitrosaminas estudiadas.

3.1.1.2 Metodología para el estudio cinético con variación de pH.

Por este procedimiento se efectuó el análisis de la influencia del pH en la reacción de nitrosación de la **dipropilamina**, en un rango de 1.8 a 2.5. Se utilizó la dipropilamina para efectuar este estudio por las ventajas que presenta sobre las otras aminas: no requiere refrigeración, disponibilidad en el mercado, es la menos nociva para la salud, etc.

A continuación se presenta el fundamento teórico en que se basó este estudio.

Fundamento teórico para el análisis cinético con variación de pH.

Como se había comentado en la sección 2.1, la velocidad de reacción para la nitrosación de la dipropilamina está regida por la ecuación (3.2), obtenida partir de la ecuación (2.6) determinada por Jiménez (1997):

$$v_0 = k_{\text{obs.}} [\text{dipropilamina}]_0^1 [\text{nitrito}]_0^2 \quad (3.1)$$

De acuerdo con los resultados obtenidos por Jiménez (1997), la expresión de $k_{\text{obs.}}$ puede relacionarse con el mecanismo propuesto mediante la ecuación (2.8):

$$k_{\text{obs.}} = \frac{K_3 K_4 k_7 / K_1 K_2}{(1 + 1/K_2 [\text{H}^+])^2 [\text{H}^+]} \quad (2.8)$$

La ecuación anterior puede ser escrita de la siguiente forma:

$$k_{\text{obs.}} = (K_3 K_4 k_7 / K_1 K_2) \left(\frac{1}{(1 + 1/K_2 [\text{H}^+])^2 [\text{H}^+]} \right) \quad (3.3)$$

La expresión de (3.3) puede ser linearizada si se toma como abscisa el valor de $\left(\frac{1}{(1 + 1/K_2 [\text{H}^+])^2 [\text{H}^+]} \right)$, y de ordenada a $k_{\text{obs.}}$. Por lo tanto, si el mecanismo propuesto por Jiménez (1997) es correcto para la reacción de nitrosación de aminas en medio acuoso-HCl, entonces los datos de $k_{\text{obs.}} \cdot [\text{H}^+]$ obtenidos a partir de espectrofotometría, deben cumplir con la ecuación (3.3).

Obviamente que para aplicar (3.3) es necesario primeramente el cálculo de $k_{\text{obs.}}$ correspondiente a cada pH fijado. El valor de $k_{\text{obs.}}$ se puede obtener utilizando la ecuación

(3.2), dado que se conocen las concentraciones iniciales de los reactivos, y la velocidad inicial de reacción, v_0 , puede ser calculada mediante la ecuación siguiente:

$$v_0 = \left(\frac{d[\text{N-nitrosamina}]}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = \frac{1}{\epsilon_{\text{NDPA}}} \left(\frac{d\text{Abs}_{\text{NDPA}}}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (3.4)$$

donde Abs_{NDPA} es la absorbancia al tiempo t correspondiente a la **N-nitrosodipropilamina** formada, y ϵ_{NDPA} es el coeficiente de extinción molar. Para la obtención de la velocidad inicial se requieren los datos experimentales de **absorbancia-tiempo** obtenidos por espectrofotometría registrados en el inicio de la reacción. Tales datos se ajustan a la ecuación de una recta para determinar su pendiente representada por la relación $(d\text{Abs}_{\text{NDPA}}/dt)_{t \rightarrow 0}$, la que se divide por el coeficiente de absortividad molar de la dipropilamina para obtener finalmente el valor de v_0 ; de acuerdo con la ecuación (3.4). El ajuste lineal de datos para la obtención de v_0 se llevó a cabo utilizando el paquete de **EXCEL 5.0**.

Para obtener los datos de **absorbancia-tiempo** de la reacción de nitrosación de la dipropilamina por espectrofotometría, se siguió la técnica que a continuación se presenta:

Técnica experimental para el análisis cinético con variación de pH.

Las condiciones de trabajo mantenidas fijas durante toda la experimentación para la presente investigación fueron: temperatura, $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$; intensidad iónica, $I = 1 \text{ M}$; $\lambda = 249 \text{ nm}$ (Jiménez, 1997). El rango de variación de pH fue de 1.8 a 2.5. La técnica es la siguiente:

1. Se prepara una solución de dipropilamina, DPA, con una concentración de 0.49 M. For tanto, en la reacción $[\text{DPA}] = 0.245 \text{ M}$. Se ajusta esta solución al pH e intensidad iónica deseados para la reacción agregando HCl y NaCl, respectivamente.

(3.2), dado que se conocen las concentraciones iniciales de los reactivos, y la velocidad inicial de reacción, v_0 , puede ser calculada mediante la ecuación siguiente:

$$v_0 = \left(\frac{d[\text{N-nitrosamina}]}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = \frac{1}{\epsilon_{\text{NDPA}}} \left(\frac{d\text{Abs}_{\text{NDPA}}}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (3.4)$$

donde Abs_{NDPA} es la absorbancia al tiempo t correspondiente a la **N-nitrosodipropilamina** formada, y ϵ_{NDPA} es el coeficiente de extinción molar. Para la obtención de la velocidad inicial se requieren los datos experimentales de **absorbancia-tiempo** obtenidos por espectrofotometría registrados en el inicio de la reacción. Tales datos se ajustan a la ecuación de una recta para determinar su pendiente representada por la relación $(d\text{Abs}_{\text{NDPA}}/dt)_{t \rightarrow 0}$, la que se divide por el coeficiente de absortividad molar de la dipropilamina para obtener finalmente el valor de v_0 ; de acuerdo con la ecuación (3.4). El ajuste lineal de datos para la obtención de v_0 se llevó a cabo utilizando el paquete de **EXCEL 5.0**.

Para obtener los datos de **absorbancia-tiempo** de la reacción de nitrosación de la dipropilamina por espectrofotometría, se siguió la técnica que a continuación se presenta:

Técnica experimental para el análisis cinético con variación de pH.

Las condiciones de trabajo mantenidas fijas durante toda la experimentación para la presente investigación fueron: temperatura, $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$; intensidad iónica, $I = 1 \text{ M}$; $\lambda = 249 \text{ nm}$ (Jiménez, 1997). El rango de variación de pH fue de 1.8 a 2.5. La técnica es la siguiente:

1. Se prepara una solución de dipropilamina, DPA, con una concentración de 0.49 M. Por tanto, en la reacción $[\text{DPA}] = 0.245 \text{ M}$. Se ajusta esta solución al pH e intensidad iónica deseados para la reacción agregando HCl y NaCl, respectivamente.

2. Se prepara una solución de nitrito de sodio, NaNO_2 , $7 \times 10^{-2} \text{ M}$, para que en la reacción con la dipropilamina su concentración disminuya a la mitad: $[\text{NaNO}_2] = 3.5 \times 10^{-2} \text{ M}$.
3. Una vez preparadas las soluciones, se toma 1 ml de la solución de NaNO_2 y se vierte con la micropipeta en la celda de cuarzo. Se repite la operación con la solución de DPA.
4. Se sigue la reacción por espectrofotometría para obtener datos de **absorbancia-tiempo** usados en la determinación de k_{obs} . Al final de cada reacción se mide el pH, ya que éste suele no tener el mismo valor que el presente en las soluciones de nitrito y DPA preparadas. Este pH es el que se toma como el presente durante el proceso de nitrosación de la dipropilamina.

La técnica anterior se repitió para cada pH deseado, con el propósito de tener un conjunto de datos $k_{\text{obs}} - [\text{H}^+]$ que permitieran determinar si éstos se ajustan a la ecuación (3.3) y verificar el mecanismo propuesto por Jiménez (1997) para la nitrosación de las aminas en medio acuoso-HCl.

3.1.2 Metodologías para el análisis cinético de nitrosación de diureas.

A continuación se presentan los procedimientos usados para el conjunto de sistemas diurea-nitrito analizado:

1. Metodología para la obtención de los parámetros cinéticos.
2. Metodología para el estudio cinético con variación de pH.

3.1.2.1 Metodología para la obtención de los parámetros cinéticos.

Con esta técnica se determinaron los parámetros cinéticos de los sistemas diurea-nitrito analizados: **dimetilurea-nitrito**, **dietilurea-nitrito**, **dipropilurea-nitrito** y

dialilurea-nitrito. A continuación se presenta un breve resumen del fundamento teórico en que se basa la experimentación llevada a cabo.

Fundamento teórico para la obtención de los parámetros cinéticos.

La reacción general de nitrosación de las diureas se observa en la **Figura 3.2**:

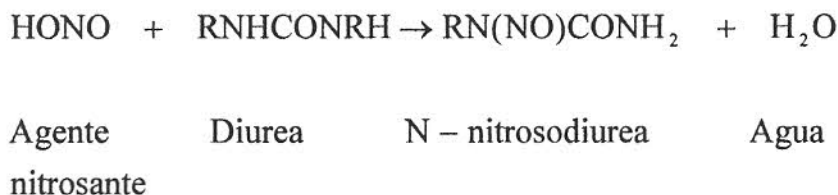


Figura 3.2 Reacción general de nitrosación de diureas.

La expresión de la velocidad de reacción se puede representar como:

$$v = -\frac{d[\text{nitrito}]}{dt} = \frac{d[\text{N – nitrosodiurea}]}{dt} = \frac{1}{\epsilon_{\text{NDU}}} \left(\frac{d\text{Abs}_{\text{NDU}}}{dt} \right) = k_{\text{obs.}} [\text{diurea}]^\alpha [\text{nitrito}]^\beta \quad (3.5)$$

en donde ϵ_{NDU} es el coeficiente de extinción molar de la N-nitrosodiurea; Abs_{NDU} es la absorbancia del producto.

El cálculo de los parámetros cinéticos de la ecuación (3.5) se basó en el método integral. Para ello, se supone que la reacción es de primer orden con respecto al nitrito es decir, $\beta=1$, y se trabaja con una concentración de diurea muy grande en relación a la del nitrito: $[\text{diurea}] \gg [\text{nitrito}]$. Con las anteriores suposiciones, la ecuación (3.5) se modifica:

$$v = -\frac{d[\text{nitrito}]}{dt} = k'[\text{nitrito}] \quad (3.6)$$

en donde:

$$k' = k_{\text{obs.}} [\text{diurea}]^\alpha \quad (3.7)$$

Integrando (3.6) :

$$\ln\left(\frac{[\text{nitrito}]}{[\text{nitrito}]_0}\right) = -k' t \quad (3.8)$$

Relacionando la concentración del nitrito a cualquier tiempo, **[nitrito]**, con la absorbancia (Hill, 1989), se llega a la ecuación (3.9):

$$\ln(\text{Abs}_\infty - \text{Abs}) = \ln(\text{Abs}_\infty - \text{Abs}_0) - k' t \quad (3.9)$$

donde **Abs₀** y **Abs_∞** son la absorbancia al tiempo cero e infinito de la reacción, respectivamente. **Abs** es el valor de la absorbancia a cualquier tiempo **t**. La ecuación (3.9) tiene solución si se conocen datos de **absorbancia-tiempo**; tratándolos mediante algún paquete que efectúe ajuste no lineal de parámetros por el que se obtenga el valor de los factores desconocidos **Abs₀**, **Abs_∞**, y **k'**. Tales valores fueron determinados con un programa creado en lenguaje Fortran llamado UREAS.FOR que incluye la subrutina GREG (Stewart y col., 1990) para el ajuste no lineal de parámetros (en el **Apéndice I** se lista este programa, así como una de las corridas efectuadas). En caso de que los datos de **absorbancia-tiempo** obtenidos por espectrofotometría se ajusten a la ecuación (3.9), entonces se comprueba la suposición inicial hecha: $\beta=1$.

Para encontrar el valor del orden de reacción con respecto a la diurea, α , y el valor de la constante **k_{obs.}**, se aplica la ecuación (3.7) modificada al aplicarle logaritmos:

$$\ln(k') = \alpha \ln[\text{diurea}] + \ln(k_{\text{obs.}}) \quad (3.10)$$

La ecuación anterior requiere de datos **[diurea]-k'** para obtener los valores de **k_{obs.}** y α por ajuste lineal de datos, utilizando el paquete **EXCEL 5.0**. Los valores de **k'** pueden ser obtenidos al aplicar la ecuación (3.9), efectuando corridas experimentales en los que se varía únicamente la concentración de la diurea.

A continuación se presenta la técnica experimental seguida para obtener valores de **absorbancia - tiempo** necesarios para la determinación de los parámetros cinéticos.

Técnica experimental para la obtención de los parámetros cinéticos.

Las condiciones de trabajo mantenidas fijas durante toda la experimentación para la presente investigación fueron: temperatura, $T= 298 \text{ }^\circ\text{K}$; intensidad iónica, $I= 0.25 \text{ M}$; $\text{pH}= 2.5$. Después de efectuar un análisis espectrofotométrico, se determinó que la longitud de onda de trabajo óptima para la **N-nitrosodimetilurea**, **N-nitrosodietilurea** y **N-nitrosodipropilurea** es de $\lambda=249 \text{ nm}$; y para la **N-nitrosodialilurea** $\lambda=238 \text{ nm}$. El análisis espectrofotométrico consistió en efectuar un barrido de absorbancia versus longitud de onda en la región ultravioleta para el NaNO_2 y para cada diurea. Una vez determinada la longitud de onda en que éstos reactivos absorben, se obtiene un espectro al principio y al final de la reacción para observar la longitud de onda en que aparece el N-nitrosocompuesto correspondiente a cada sistema diurea-nitrito. Estos espectros se presentan en el **Capítulo 4** de resultados.

La técnica experimental seguida para la obtención de datos **absorbancia-tiempo**, es la siguiente:

1. Se prepara una solución de nitrito de sodio, NaNO_2 , $2 \times 10^{-4} \text{ M}$, para que en la reacción con la diurea, su concentración disminuya a la mitad: $[\text{NaNO}_2] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.
2. Se prepara una solución madre de la diurea con la que se va a trabajar. La concentración escogida de la solución madre fue de 0.2 M para la dimetilurea, dietilurea y dialilurea; y 0.02 M para la dipropilurea, dada su baja solubilidad en agua. Con esta solución se efectúan diluciones. El rango de diluciones fue de 0.01 a 0.05 M , para la dimetilurea; de 5×10^{-3} a 0.05 M para la dietilurea; de 0.02 a 0.048 M para la dialilurea; y de 5×10^{-3} a $9.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ para la dipropilurea. Es en estas soluciones hechas a las que se les ajusta el pH de trabajo y la intensidad iónica deseada para la reacción.

3. Una vez preparadas las soluciones, se toma 1 ml de la solución de NaNO_2 y se vierte con la micropipeta en la celda de cuarzo. Se repite la operación con la solución de diurea.
4. Se sigue la reacción por espectrofotometría para obtener datos de **absorbancia - tiempo**.

Se repitió esta técnica para cada dilución de diurea a analizar. Los datos espectrofotométricos fueron usados para la verificación del valor de $\beta=1$ y para la obtención de k' de la ecuación (3.9) para cada concentración de diurea fijada. Una vez determinado el valor de k' para cada concentración de diurea; es decir, se tienen datos **[diurea]- k'** , entonces se aplicó la ecuación (3.10) para la determinación de α y $k_{\text{obs.}}$.

3.1.2.2 Metodología para el análisis cinético con variación de pH.

Con esta técnica se determinó la influencia que tiene la variación de pH en la reacción de nitrosación de las diureas analizadas. Los resultados obtenidos en este estudio fueron empleados para determinar el mecanismo propuesto para las diureas. A continuación se presenta un breve resumen del fundamento teórico en que se basa la experimentación llevada a cabo.

Fundamento teórico para el análisis cinético con variación de pH.

Para determinar la influencia del pH en la velocidad de formación de las diureas, fue necesario encontrar una expresión que relacionara la constante de velocidad de reacción, $k_{\text{obs.}}$, con la variación de pH. Una vez calculados datos de $k_{\text{obs.}}-[\text{H}^+]$, se pudo iniciar la búsqueda de la ecuación de ajuste con la expresión experimental (2.16) obtenida por González (1994), y presentada en la sección 2.2 del **Capítulo 2**:

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{k_{\text{obs.}}} = b [\text{H}^+] + c \quad (2.16)$$

En caso de que los datos no ajustaran a la ecuación anterior, entonces se debería de buscar otra expresión que sí fuera satisfecha. La determinación de k_{obs} se realizó efectuando únicamente variación en la concentración de protones en el medio reaccionante, y aplicando la ecuación (3.9), por la que se obtiene el valor de k' ; y (3.11), que se obtiene de la ecuación (3.7):

$$k_{obs} = \frac{k'}{[diurea]^{\alpha}} \quad (3.11)$$

A continuación se presenta la técnica experimental seguida para el estudio de pH.

Técnica experimental para el análisis cinético con variación de pH.

Las condiciones mantenidas fijas durante toda la experimentación fueron: temperatura, $T= 298^{\circ}\text{K}$; intensidad iónica, $I=1 \text{ M}$. El rango de pH en que se efectuó el análisis fue de 1.65 a 3.2 para la dimetilurea; 1.79 a 3.3 para la dietilurea; 1.45 a 2.93 para la dipropilurea; y 1.81 a 3.19 para la alilurea. La técnica experimental utilizada para la obtención de datos de **absorbancia-tiempo** es la siguiente:

1. Se prepara una solución de nitrito de sodio, NaNO_2 , $2 \times 10^{-4} \text{ M}$.
2. Se prepara una solución de la diurea con la que se va a trabajar. La concentración escogida para cada diurea fue la siguiente: [dimetilurea]= [dietilurea]= $1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$, [dipropilurea]= $6.25 \times 10^{-3} \text{ M}$ y [dialilurea]= $3 \times 10^{-2} \text{ M}$. A esta solución se le ajusta el pH deseado y la intensidad iónica fijada para la reacción.
3. Una vez preparadas las soluciones, se toma 1 ml de la solución de NaNO_2 y se vierte con la micropipeta en la celda de cuarzo. Se repite la operación con la solución de diurea.
4. Se sigue la reacción por espectrofotometría para obtener datos de **absorbancia-tiempo**.
5. Se repiten los pasos 1 a 3 para cada pH requerido. Este procedimiento se sigue para cada sistema diurea - nitrito estudiado.

3.1.3 Metodologías para el ajuste de fuerza iónica.

Mediante este procedimiento se determinó la concentración de cloruro de sodio, NaCl, para el análisis cinético de la dipropilamina; y perclorato de sodio, NaClO₄, para el de las diureas, necesaria para el ajuste de la intensidad iónica. A continuación se presenta el fundamento teórico en que se basó este estudio.

3.1.3.1 Fundamento teórico para el ajuste de fuerza iónica.

La fuerza electrostática generada por el ambiente iónico de la reacción, también llamada fuerza iónica, se define mediante la ecuación (3.12):

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i \quad (3.12)$$

La sumatoria se extiende sobre todos los iones de la disolución, siendo m la molalidad de cada ión y z_i es su número de carga. Cabe decir que cuando las soluciones son muy diluidas, la molalidad es aproximadamente igual a la molaridad. En las experimentaciones efectuadas se trabajó con soluciones de muy baja concentración, por lo que la ecuación (3.12) se modificó:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 M_i \quad (3.13)$$

donde M_i es la molaridad de cada ión. Esta ecuación fue usada para el ajuste de las experimentaciones del presente trabajo. A continuación se presenta los procedimientos seguidos para el ajuste en el análisis cinético de la dipropilamina y de las diureas.

3.1.3.2 Ajuste de fuerza iónica para el análisis de influencia de la variación de pH en la reacción de nitrosación de la dipropilamina.

Como se había comentado en la sección 3.1.1.2, el análisis cinético de variación de pH para el sistema dipropilamina-nitrito se llevó a cabo con una intensidad iónica constante: $I=1$ M. Las concentraciones de los reactivos presentes fueron: $[\text{NaNO}_2]=3.5 \times 10^{-2}$ M, $[\text{DPA}]=0.245$ M. Dado que el pH varió para cada corrida y se reguló con el HCl, la concentración de éste se puede expresar, de acuerdo con la definición de pH, como: $[\text{HCl}]=10^{-\text{pH}}$ M. Durante la reacción, los iones presentes son:

- H^+ , de la disociación del HCl.
- Cl^- , de la disociación del NaCl y HCl.
- Na^+ , de la disociación del NaCl y NaNO_2 .
- DPA^+ , al protonarse la dipropilamina.

Cabe hacer notar que no existen iones NO_2^- , porque éstos se protonan rápidamente. Aplicando la ecuación (3.13):

$$I=1=(1/2)([\text{H}^+]_{\text{HCl}}+[\text{Cl}^-]_{\text{HCl}}+[\text{Na}^+]_{\text{NaCl}}+[\text{Cl}^-]_{\text{NaCl}}+[\text{Na}^+]_{\text{NaNO}_2}+[\text{DPA}^+]_{\text{DPA}}) \quad (3.14)$$

Dada la alta basicidad de la dipropilamina, se puede suponer: $[\text{DPA}^+]=[\text{DPA}]_0$. Con esta suposición, (3.14) se modifica:

$$I=1=(1/2)(2[\text{HCl}]+2[\text{NaCl}]+[\text{NaNO}_2]+[\text{DPA}]_0)=[\text{HCl}]+[\text{NaCl}]+(1/2)([\text{NaNO}_2]+[\text{DPA}]_0)$$

Despejando $[\text{NaCl}]$:

$$[\text{NaCl}]=1-[\text{HCl}]-\frac{1}{2}([\text{NaNO}_2]+[\text{DPA}]_0)=1-10^{-\text{pH}}-\frac{1}{2}(3.5 \times 10^{-2} + 0.245)$$

$$[\text{NaCl}]=(0.86-10^{-\text{pH}}) \text{ M} \quad (3.15)$$

La ecuación anterior fue usada para determinar la concentración de NaCl que había que agregar una vez fijado el pH de la reacción del sistema dipropilamina-nitrito.

3.1.3.3 Ajuste de fuerza iónica para los análisis cinéticos con diureas.

Los iones presentes en la reacción de nitrosación de las diureas son:

- Na^+ , de la disociación del NaNO_2 y NaClO_4 .
- NO_2^- , de la disociación del NaNO_2 .
- ClO_4^- , de la disociación del HClO_4 y NaClO_4 .
- H^+ , de la disociación del HClO_4 .

Aplicando la ecuación (3.13):

$$I = (1/2)([\text{Na}^+]_{\text{NaClO}_4} + [\text{ClO}_4^-]_{\text{NaClO}_4} + [\text{Na}^+]_{\text{NaNO}_2} + [\text{NO}_2^-]_{\text{NaNO}_2} + [\text{H}^+]_{\text{HClO}_4} + [\text{ClO}_4^-]_{\text{HClO}_4}) \quad (3.16)$$

Es decir:

$$I = [\text{NaClO}_4] + [\text{NaNO}_2] + [\text{HClO}_4] \quad (3.17)$$

Ahora bien, como se mencionó en el **Capítulo 2**, las condiciones en que se trabajó el conjunto de sistemas diurea-nitrito variaron de acuerdo al tipo de estudio cinético llevado a cabo. Por tanto, a continuación se presenta la forma como se llevó el ajuste de la fuerza iónica partiendo de la ecuación (3.17) para el análisis de la determinación de los parámetros cinéticos y de la influencia de la variación del pH en la reacción de nitrosación de las diureas.

Ajuste de fuerza iónica para el análisis de la determinación de parámetros cinéticos de los sistemas diurea-nitrito.

Las condiciones de trabajo fueron: $I = 0.25$ M, $[\text{NaNO}_2] = 1 \times 10^{-4}$ M y $\text{pH} = 2.5$ (ver sección 3.1.2.1). Por tanto, $[\text{HClO}_4] = 10^{-2.5}$ M. Aplicando la ecuación (3.17):

$$I = 0.25 = [\text{NaClO}_4] + 1 \times 10^{-4} + 10^{-2.5}$$

Despejando $[\text{NaClO}_4]$ se tiene:

$$[\text{NaClO}_4] = (0.25 - 1 \times 10^{-4} - 10^{-2.5}) \text{ M} = 0.2467 \text{ M.}$$

Esta concentración de NaClO_4 fue usada para cada corrida del análisis.

Ajuste de fuerza iónica para el análisis de influencia de la variación del pH en la reacción de nitrosación de las diureas.

Las condiciones con se trabajó durante el análisis fueron: $I = 1$ M, $[\text{NaNO}_2] = 1 \times 10^{-4}$ M, y pH variable (ver sección 3.1.2.2), por tanto, $[\text{HClO}_4] = 10^{-\text{pH}}$. Aplicando la ecuación (3.17):

$$I = 1 = [\text{NaClO}_4] + 1 \times 10^{-4} + 10^{-\text{pH}}; \text{ despejando } [\text{NaClO}_4]:$$

$$[\text{NaClO}_4] = (0.9999 - 10^{-\text{pH}}) \text{ M} \quad (3.18)$$

La ecuación anterior fue usada en la determinación de la concentración necesaria de NaClO_4 para llevar el ajuste de la fuerza iónica una vez determinado el pH en que se iba a trabajar cada corrida.

3.2 Equipo de laboratorio.

El análisis espectrofotométrico que se requiere en las técnicas experimentales ya explicadas se llevó a cabo en el espectrofotómetro UV/VIS Lambda 2 marca Perkin Elmer. Para mantener la temperatura se utilizó un termoagitador marca Haake DC1 con reflujo, el cual se conectó a la chaqueta térmica de la celda de cuarzo en donde se llevó a cabo la reacción. Para determinar el pH en que se trabajaba durante la reacción, se usó un pHmetro marca Corning 430. Este equipo utilizado se encuentra en el Departamento de UV del laboratorio de Ingeniería Química. La **Figura 3.3** presenta los aparatos que se usaron durante la experimentación, y las partes más importantes de éstos.

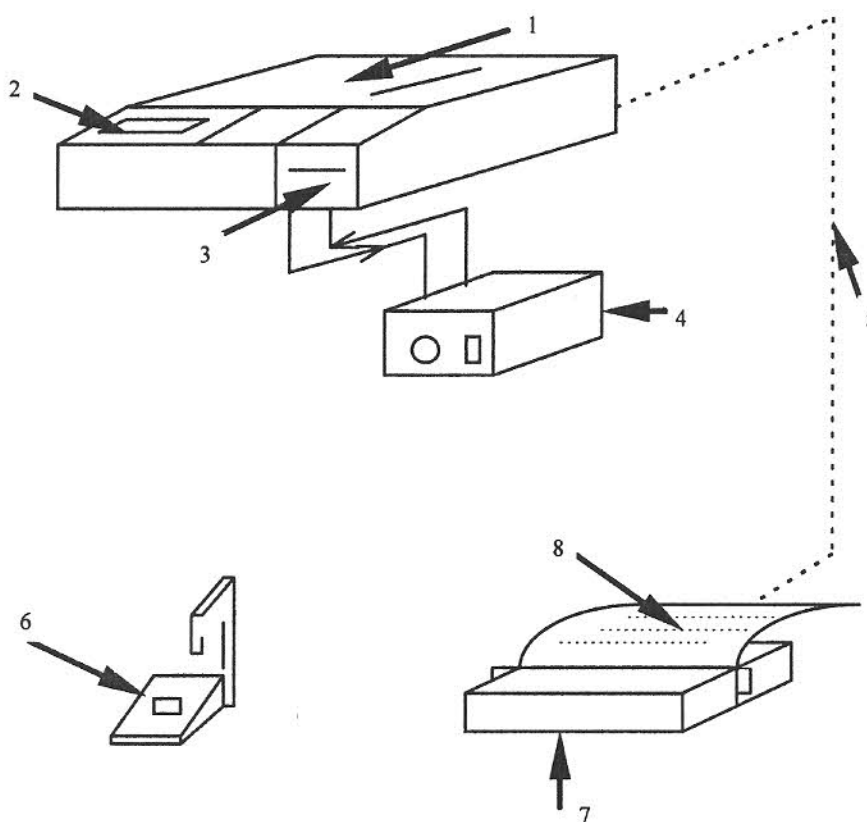


Figura. 3.3 Equipo utilizado en la experimentación.

La localización de cada una de las partes del equipo representadas en la **Figura 3.3** se lista a continuación:

1. Espectrofotómetro Perkin Elmer UV/VIS de doble haz de luz con unidad de interfase R3 232.
2. Pantalla con registro de datos de **absorbancia- tiempo**.
3. Compartimiento donde se colocan las celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico.
4. Termoagitador marca Haake DC1 con reflujo.
5. Conexión eléctrica del espectrofotómetro y la impresora.
6. PHmetro marca Corning 430.
7. Impresora Ati MT81.
8. Papel de impresión donde se registran los datos y gráficas.

3.3 Reactivos empleados.

Durante la investigación experimental del presente trabajo se emplearon los siguientes reactivos:

- Dipropilamina, dimetilurea, dietilurea, dipropilurea y dialilurea; todos éstos marca Sigma y con una pureza superior al 98 %.
- N-Nitrosaminas: N-nitrosodimetilamina (NDMA), N-nitrosodietilamina (NDEA), N-nitrosodipropilamina (NDPA) y N-nitrosopirrolidina (NPIR); todas éstas marca Sigma y con una pureza superior al 99.95 %.
- Nitrito de sodio (NaNO_2), marca Analytic, con una pureza del 97 %.
- Ácido clorhídrico (HCl), marca KEM, con una pureza del 99.5 %.
- Peclorato de sodio (NaClO_4), marca Sigma, con una pureza del 99 %.
- Cloruro de sodio (NaCl), marca Sigma, con una pureza del 99 %.
- Ácido perclórico (HClO_4), marca Sigma, al 37 %, con una pureza del 98 %.

Capítulo 4

Resultados y Discusión.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al aplicar los procedimientos descritos en el **Capítulo 3**, así como un análisis de éstos, siguiendo el orden en que fueron expuestas las metodologías. Los resultados para los sistemas amina-nitrito se exponen en la sección **4.1**, y los correspondientes a los sistemas diurea-nitrito se presentan en la sección **4.2**.

4.1 Resultados de los sistemas amina-nitrito.

Como se comentó en el **Capítulo 2**, la investigación de los sistemas amina-nitrito analizados tuvo como objetivo el cálculo experimental de los coeficientes de absortividad molar de las N-nitrosaminas producidas de la reacción de nitrosación de las aminas estudiadas; así como la determinación de la influencia del pH en el mecanismo de formación de las N-nitrosaminas. A continuación se exponen los resultados obtenidos de estos estudios.

4.1.1 Coeficientes de absortividad experimentales.

En la **Tabla 4.1** se presentan los coeficientes de absortividad obtenidos mediante la técnica descrita en la sección **3.1.1.1**, así como los reportados por Jiménez (1997). Con el fin de establecer una medida comparativa de los coeficientes de absortividad experimentales, $\epsilon_{\text{experimental}}$, y los empleados por Jiménez (1997), $\epsilon_{\text{reportado}}$, se definió un porcentaje de desviación:

$$\% \text{ desviación} = \left| \frac{\epsilon_{\text{experimental}} - \epsilon_{\text{reportado}}}{\epsilon_{\text{experimental}}} \right| \times 100 \quad (4.1)$$

Tabla 4.1 Comparación de los valores del coeficiente de absorptividad experimental y reportado por Jiménez (1997) para cada N- nitrosamina en estudio.

| N-nitrosamina | $\epsilon_{\text{experimental}}$ ($\lambda=249\text{nm}$) | $\epsilon_{\text{reportado}}$ ($\lambda=249\text{nm}$) | % desviación |
|------------------------|--|---|---------------------|
| N-nitrosodimetilamina | 2654.55 \pm 9.33 | 3234.447 | 21.845 |
| N-nitrosodietilamina | 3626.44 \pm 6.35 | 3426.888 | 5.503 |
| N-nitrosodipropilamina | 4181.72 \pm 20.34 | 3851.235 | 7.903 |
| N-nitrosopirrolidina | 3526.65 \pm 21.60 | 3657.632 | 3.714 |

Como se puede observar en la **Tabla 4.1**, existe una desviación relativamente grande en los coeficientes de absorptividad reportados y experimentales, principalmente para la N-nitrosodimetilamina. Estos resultados proporcionan la explicación del porqué Jiménez (1997) inicialmente no observara alguna relación en las constantes de velocidad de reacción con la basicidad, estructura del sustrato a nitrosar y la actividad biológica de la N-nitrosamina formada. Como se comentó en la sección **2.1** del **Capítulo 2**, Jiménez (1997) no encontró en literatura los valores de ϵ de la N-nitrosodimetilamina y N-nitrosopirrolidina; por lo que los calculó por interpolación lineal a partir de otros presentados en bibliografía, y trabajó con ellos durante toda su investigación. Posteriormente, al recalcular los parámetros cinéticos de los sistemas amina-nitrito estudiados, empleando los coeficientes de extinción calculados experimentalmente en este trabajo, Jiménez (1997) logra determinar la relación reactividad química-estructura de la serie de aminas estudiadas con la actividad biológica de las N-nitrosaminas producidas. De lo anterior se infiere que el uso de coeficientes de extinción incorrectos fue el motivo por el que Jiménez (1997) en un inicio no obtuviera los resultados esperados.

4.1.2 Influencia del pH en la reacción de nitrosación de las N-nitrosaminas.

De acuerdo con la metodología descrita en la sección 3.1.1.2, primeramente se calcularon valores de $(dAbs_{NDPA}/dt)_{t \rightarrow 0}$, empleando datos de **absorbancia-tiempo** a diferentes pH's para el sistema analizado dipropilamina-nitrito. Cabe decir que la reacción estudiada presenta un lapso de tiempo al inicio de la nitrosación en que las soluciones reactivas se mezclan. Durante este intervalo, se observan datos de absorbancia sin alguna tendencia. Una vez pasado este periodo, se presenta el comportamiento lineal de los datos **absorbancia-tiempo**. El “tiempo de mezcla” para todos los casos en que se varió el pH fue relativamente pequeño respecto al tiempo total de reacción —el máximo tiempo de duración del “tiempo de mezcla” fue de 15 minutos, y el tiempo total de reacción fue aproximadamente de 7 horas empleando las concentraciones de los reactivos fijadas en la técnica experimental—. Por esta razón, se tomó como tiempo inicial el valor de absorbancia a partir del cual se observó la tendencia lineal de los datos **absorbancia-tiempo**. En la **Tabla 4.2** y **Figura 4.1** se muestra un ejemplo del comportamiento presentado por este sistema a pH= 2.19.

| Tabla 4.2 Datos absorbancia-tiempo iniciales del sistema dipropilamina-nitrito en medio acuoso-HCl. [nitrito]= 3.5×10^{-2} M, [DPA]=0.245 M, I= 1 M, pH=2.19, T=298 K, $\lambda=249$ nm, $(dAbs_{NDPA}/dt)_{t \rightarrow 0} = 6.139 \times 10^{-5} \pm 1.295 \times 10^{-6}$ (1/s). | | | |
|--|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 0 | 1.570 | 300 | 1.588 |
| 60 | 1.574 | 360 | 1.591 |
| 120 | 1.578 | 420 | 1.595 |
| 180 | 1.581 | 480 | 1.600 |
| 240 | 1.584 | 540 | 1.604 |

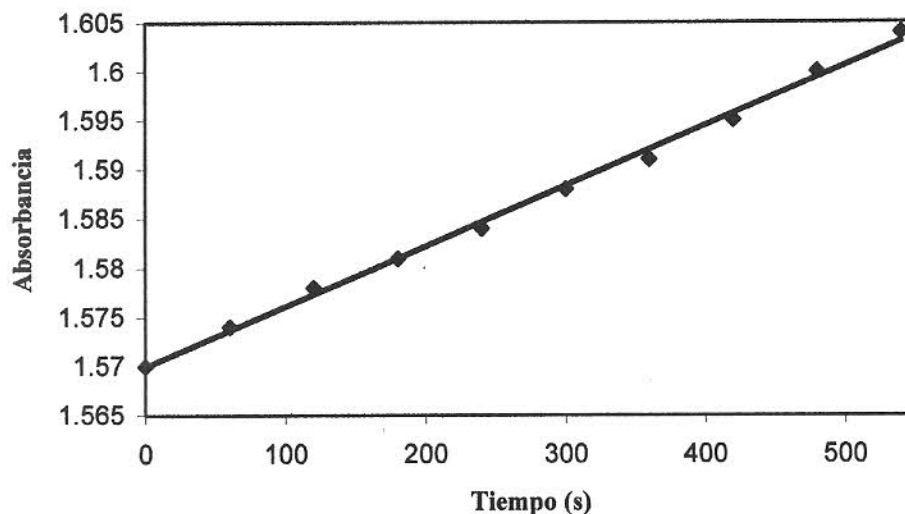


Figura 4.1 Cinética inicial de nitrosación de la dipropilamina en medio acuoso-HCl. [nitrito]= 3.5×10^{-2} M, [DPA]= 0.245 M, I=1 M, pH=2.19, T= 298 K, $\lambda= 249$ nm, $(dAbs_{NDPA}/dt)_{t \rightarrow 0} = 6.139 \times 10^{-5} \pm 1.295 \times 10^{-6}$ (1/s).

En el **Apéndice II** se presentan los datos de **absorbancia-tiempo** determinados por espectrofotometría correspondientes a cada pH en que se siguió la reacción de nitrosación. En la **Tabla 4.3** se muestran los valores de $(dAbs_{NDPA}/dt)_{t \rightarrow 0}$ obtenidos variando el pH.

| Tabla 4.3 Valores de $(dAbs_{NDPA}/dt)_{t \rightarrow 0}$ obtenidos al variar el pH. [nitrito]= 3.5×10^{-2} M, [DPA]= 0.245 M, I=1 M, T= 298 K, $\lambda=249$ nm. | |
|---|--|
| pH | $(dAbs_{NDPA}/dt)_{t \rightarrow 0}$ (s^{-1}) |
| 1.80 | $3.000 \times 10^{-5} \pm 8.877 \times 10^{-7}$ |
| 1.86 | $3.392 \times 10^{-5} \pm 7.037 \times 10^{-7}$ |
| 2.00 | $4.481 \times 10^{-5} \pm 1.476 \times 10^{-6}$ |
| 2.18 | $5.895 \times 10^{-5} \pm 1.334 \times 10^{-6}$ |
| 2.19 | $6.139 \times 10^{-5} \pm 1.295 \times 10^{-6}$ |
| 2.30 | $6.900 \times 10^{-5} \pm 3.183 \times 10^{-6}$ |
| 2.33 | $7.273 \times 10^{-5} \pm 6.117 \times 10^{-7}$ |
| 2.50 | $8.798 \times 10^{-5} \pm 2.191 \times 10^{-6}$ |

Con la ecuación (3.4) se determinó la velocidad inicial de reacción, v_0 , para cada valor de $(dAbs_{NDPA}/dt)_{t \rightarrow 0}$ obtenido a un pH fijo. Cabe hacer notar que el coeficiente de

extinción usado para la N-nitrosodipropilamina fue el calculado experimentalmente (ver **Tabla 4.1**). Una vez determinada la velocidad inicial de reacción, se calculó el valor de k_{ots} para cada pH, despejándolo de la ecuación (3.2). En la **Tabla 4.4** se presentan los valores obtenidos de v_0 y k_{obs} a cada pH.

| Tabla 4.4 Valores de v_0 y k_{obs} . Sistema dipropilamina-nitrito. [nitrito]= 3.5×10^{-2} M, [DPA]= 0.245 M, I=1 M, T= 298 K, $\lambda= 249$ nm. | | |
|--|-----------------------------|--|
| pH | v_0 (M s^{-1}) | k_{obs} ($\text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$) |
| 1.80 | 7.174×10^{-9} | 2.390×10^{-5} |
| 1.86 | 8.113×10^{-9} | 2.703×10^{-5} |
| 2.00 | 1.072×10^{-8} | 3.570×10^{-5} |
| 2.18 | 1.410×10^{-8} | 4.697×10^{-5} |
| 2.19 | 1.468×10^{-8} | 4.891×10^{-5} |
| 2.30 | 1.650×10^{-8} | 5.498×10^{-5} |
| 2.33 | 1.739×10^{-8} | 5.795×10^{-5} |
| 2.50 | 2.104×10^{-8} | 7.010×10^{-5} |

Si siguiendo la metodología expuesta en la sección 3.1.1.2, una vez obtenidos valores de $[\text{H}^+]$ - k_{obs} , éstos fueron ajustados a la ecuación (3.3), considerando a k_{obs} y a $\left(\frac{1}{(1+1/K_2[\text{H}^+])^2[\text{H}^+]}\right)$ como la ordenada y la abscisa, respectivamente, en donde $1/K_2= 1.41 \times 10^{-3}$ (Casado y col., 1983); con el fin de verificar el mecanismo propuesto por Jiménez (1997) para la cinética de nitrosación de las aminas en medio acuoso-HCl. En la **Tabla 4.5** se presentan los datos de $\left(\frac{1}{(1+1/K_2[\text{H}^+])^2[\text{H}^+]}\right)$ y k_{obs} obtenidos por medio de la experimentación. También se incluyen los datos de k_{obs} predichos, representados como k_{pred} , y los resultados de los residuales. Los valores de k_{pred} fueron obtenidos al utilizar la ecuación lineal ajustada de la ecuación (3.3) determinada por regresión lineal en el paquete **EXCEL 5.0**. Los residuales se determinaron por diferencia de k_{obs} y k_{pred} .

Tabla 4.5 Datos $\left(\frac{1}{(1+1/K_2[H^+])^2[H^+]}\right)$, $k_{obs.}$, $k_{pred.}$, y residuales. Sistema dipropilamina-nitrito. [nitrito] = 3.5×10^{-2} M, [DPA] = 0.245 M, I = 1 M, T = 298 K, $\lambda = 249$ nm.

| pH | $\left(\frac{1}{(1+1/K_2[H^+])^2[H^+]}\right)$ | $k_{obs.} (M^{-2}s^{-1})$ | $k_{pred.} (M^{-2}s^{-1})$ | Residuales $(M^{-2}s^{-1})$ |
|------|--|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1.80 | 51.965 | 2.39E-05 | 2.393E-05 | -2.60E-08 |
| 1.86 | 59.803 | 2.70E-05 | 2.754E-05 | -5.08E-07 |
| 2.00 | 76.812 | 3.57E-05 | 3.537E-05 | 3.33E-07 |
| 2.18 | 103.224 | 4.70E-05 | 4.753E-05 | -5.68E-07 |
| 2.19 | 104.072 | 4.89E-05 | 4.792E-05 | 9.89E-07 |
| 2.30 | 121.097 | 5.50E-05 | 5.576E-05 | -7.87E-07 |
| 2.33 | 125.974 | 5.79E-05 | 5.801E-05 | -6.30E-08 |
| 2.50 | 155.264 | 7.01E-05 | 6.966E-05 | 4.41E-07 |

En la **Figura 4.2** se muestra la gráfica de los datos de $k_{obs.} - \left(\frac{1}{(1+1/K_2[H^+])^2[H^+]}\right)$.

También se presenta la ecuación de la línea ajustada de la ecuación (3.3), usada para determinar los valores de $k_{pred.}$; así como el coeficiente de correlación.

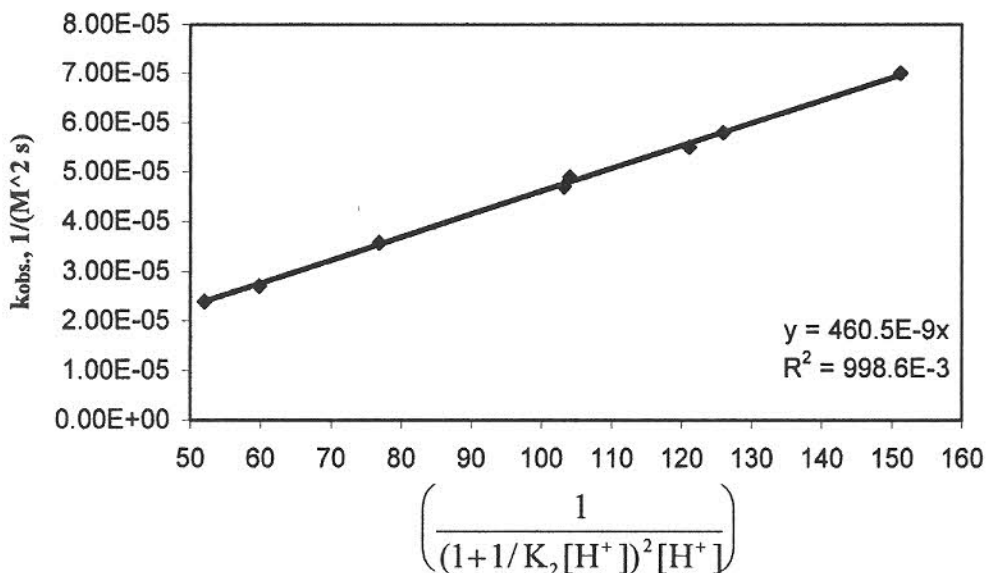


Figura 4.2 Ajuste lineal de datos $k_{obs.} - \left(\frac{1}{(1+1/K_2[H^+])^2[H^+]}\right)$. Sistema dipropilamina-nitrito. [nitrito] = 3.5×10^{-2} M, [DPA] = 0.245 M, I = 1 M, T = 298 K, $\lambda = 249$ nm.

En la **Figura 4.3** se presenta los residuales, definidos como la diferencia entre la $k_{obs.}$ y $k_{pred.}$.

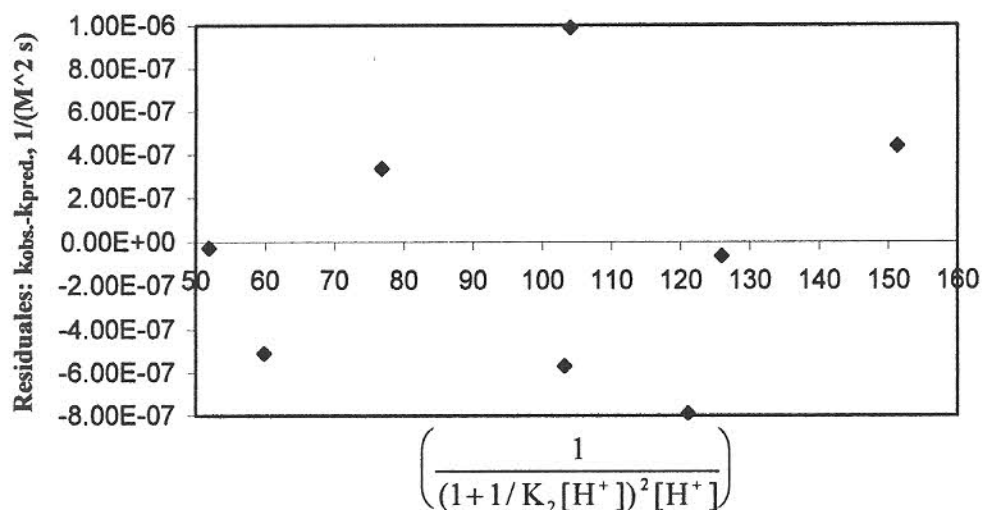


Figura 4.3 Residuales- $\left(\frac{1}{(1+1/K_2[H^+])^2[H^+]}\right)$. Sistema dipropilamina-nitrito.

[nitrito]= 3.5×10^{-2} M, [DPA]= 0.245 M, I=1 M, T= 298 K, $\lambda= 249$ nm.

Como se observa en la gráfica de la **Figura 4.2**, se obtuvo un buen ajuste de los datos de $k_{obs.}$ - $\left(\frac{1}{(1+1/K_2[H^+])^2[H^+]}\right)$ a la ecuación (3.3) obtenida a partir del mecanismo propuesto por Jiménez (1997). La tendencia arbitraria presentada por los residuales en la gráfica de la **Figura 4.3**, valida tal ajuste a la ecuación (3.3). Con estos resultados, se verifica el mecanismo planteado por Jiménez (1997) para la nitrosación de aminas en medio acuoso-HCl. Cabe hacer mención que el estudio antes mencionado quedó pendiente en el trabajo de Jiménez (1997), a pesar de ser fundamental en la interpretación y validación del mecanismo de formación de N-nitrosaminas en medio acuoso-clorhídrico.

4.2 Resultados de los sistemas diurea-nitrito.

En esta sección se reportan los resultados determinados para el siguiente conjunto de sistemas diurea-nitrito estudiado: dimetilurea-nitrito, dietilurea-nitrito, dipropilurea-nitrito y dialilurea-nitrito. El análisis espectrofotométrico inicialmente llevado a cabo para determinar la longitud de onda en que aparecen las N-nitrosodiureas investigadas, se ejemplifica con la gráfica de absorbancia-longitud de onda para el sistema dialilurea-nitrito. Además se presentan los parámetros cinéticos determinados para cada sistema, la

determinación de la influencia del pH en la cinética de nitrosación de las diureas y el mecanismo propuesto por el que se explica la formación de las N-nitrosodiureas. También se expone la relación existente entre la estructura y actividad química de las diureas estudiadas, con la reactividad biológica de las N-nitrosodiureas producidas. Finalmente, se establece una comparación entre los resultados obtenidos en el presente trabajo para las diureas, y los determinados por González (1994) para las ureas monosustituídas.

4.2.1 Análisis espectrofotométrico.

El análisis espectrofotométrico se llevó a cabo con el fin de determinar la longitud de onda en que aparece cada N-nitrosodiurea. Mediante esta investigación, descrita en la sección 3.1.2.1, se encontró que la N-nitrosodimetilurea, N-nitrosodietilurea y N-nitrosodipropilurea absorben en una longitud de onda de 249 nm, mientras que la N-nitrosodialilurea lo hace a 238 nm. Como ejemplo representativo, en la **Figura 4.4** se muestra el estudio espectrofotométrico realizado para el sistema dialilurea-nitrito, en donde se observa que las curvas de absorbancia para la dialilurea y la N-nitrosodialilurea se traslapan para casi todo el rango de longitudes de onda, encontrándose la mayor separación a 238 nm; longitud de onda utilizada para el análisis del sistema mencionado.

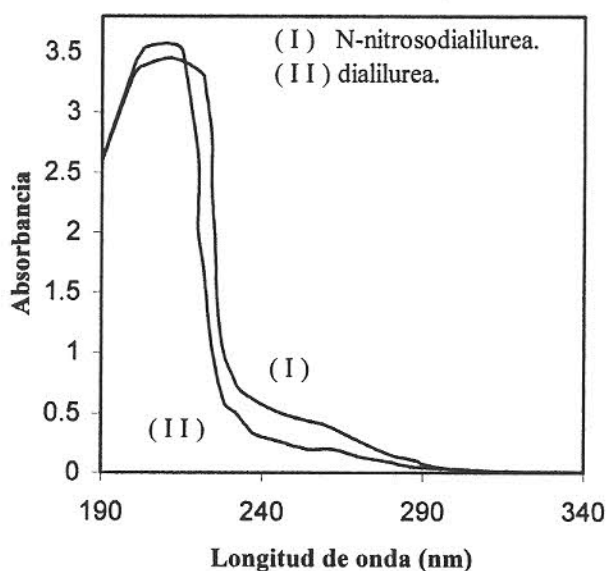


Figura 4.4 Análisis espectrofotométrico para el sistema dialilurea-nitrito.

4.2.2 Parámetros cinéticos de los sistemas diurea-nitrito.

Siguiendo la metodología expuesta en la sección 3.1.2.1, de la ecuación (3.5) primeramente se determinaron los órdenes de reacción con respecto al nitrito, β , para cada uno de los sistemas diurea-nitrito analizados. Tal determinación requirió de datos espectrofotométricos de **absorbancia-tiempo**, los cuales fueron ajustados a la ecuación (3.9) obtenida a partir de la suposición de que $\beta=1$. Por tanto, si los datos **absorbancia-tiempo** se ajustaban a la ecuación (3.9), entonces se verificaba que el orden supuesto respecto al nitrito era el correcto. En las tablas 4.6 a 4.9 se presentan ejemplos típicos de la variación de la absorbancia con respecto al tiempo en las reacciones de nitrosación de las diureas estudiadas; así como datos $\ln(\text{Abs}_\infty - \text{Abs})$, utilizados para trazar los gráficos de las figuras 4.5 a 4.8, en los que se representa el ajuste a la ecuación (3.9). Cabe señalar que las reacciones no se siguieron espectrofotométricamente hasta su terminación, dada la relativa dificultad de fijar un tiempo de seguimiento de la reacción para programar el espectrofotómetro que fuera aproximado al tiempo real de duración de la nitrosación, el hecho de repetir un experimento que implica la inversión de dinero y tiempo en la preparación de nuevas soluciones reactivas; y la ventaja de contar con el programa creado UREAS.FOR, que para el ajuste de parámetros no requiere de la totalidad de datos **absorbancia-tiempo**. Además, el valor de la absorbancia al final de la reacción, Abs_∞ , no se requiere conocer, ya que es uno de los parámetros calculados por este programa.

| Tabla 4.6 Datos absorbancia-tiempo y $\ln(\text{Abs}_\infty - \text{Abs})$. Sistema dimetilurea-nitrito. $[\text{DMU}] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{nitrito}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 2.5$, $I = 0.25 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{Abs}_\infty = 6.165 \times 10^{-1}$. | | | | | |
|---|--------------------|---|-------------------|--------------------|---|
| Tiempo (s) | Absorbancia | $\ln(\text{Abs}_\infty - \text{Abs})$ | Tiempo (s) | Absorbancia | $\ln(\text{Abs}_\infty - \text{Abs})$ |
| 0.58 | 0.221 | -0.928 | 60 | 0.530 | -2.448 |
| 6 | 0.275 | -1.074 | 66 | 0.542 | -2.597 |
| 12 | 0.322 | -1.223 | 72 | 0.552 | -2.742 |
| 18 | 0.363 | -1.372 | 78 | 0.561 | -2.892 |
| 24 | 0.399 | -1.526 | 84 | 0.569 | -3.048 |
| 30 | 0.429 | -1.674 | 90 | 0.576 | -3.207 |
| 36 | 0.456 | -1.830 | 96 | 0.582 | -3.368 |
| 42 | 0.479 | -1.984 | 102 | 0.586 | -3.491 |
| 48 | 0.498 | -2.133 | 108 | 0.591 | -3.670 |
| 54 | 0.514 | -2.278 | 114 | 0.594 | -3.796 |

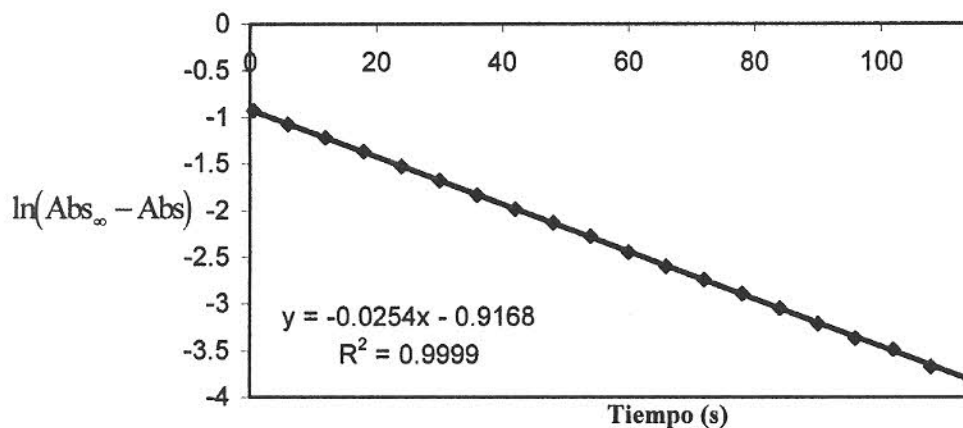


Figura 4.5 Ajuste de datos absorbancia-tiempo a la ecuación (3.9). Sistema dimetilurea - nitrito. [DMU]=0.025M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH=2.5, I= 0.25 M, T=298 K, $Abs_{\infty} = 6.165 \times 10^{-1}$.

Tabla 4.7 Datos absorbancia-tiempo y $\ln(Abs_{\infty}-Abs)$. Sistema dietilurea-nitrito. [DEU]= 0.025 M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH=2.5, I= 0.25 M, T= 298 K, $Abs_{\infty}=5.136 \times 10^{-1}$.

| Tiempo(s) | Absorbancia | $\ln(Abs_{\infty}-Abs)$ | Tiempo(s) | Absorbancia | $\ln(Abs_{\infty}-Abs)$ |
|-----------|-------------|-------------------------|-----------|-------------|-------------------------|
| 12 | 0.152 | -1.017 | 312 | 0.404 | -2.211 |
| 36 | 0.185 | -1.113 | 336 | 0.414 | -2.307 |
| 60 | 0.216 | -1.212 | 360 | 0.423 | -2.402 |
| 84 | 0.244 | -1.311 | 384 | 0.431 | -2.494 |
| 108 | 0.269 | -1.408 | 408 | 0.439 | -2.596 |
| 132 | 0.291 | -1.502 | 432 | 0.446 | -2.695 |
| 156 | 0.311 | -1.597 | 456 | 0.452 | -2.788 |
| 180 | 0.329 | -1.690 | 480 | 0.458 | -2.890 |
| 204 | 0.346 | -1.786 | 504 | 0.463 | -2.984 |
| 228 | 0.361 | -1.880 | 528 | 0.468 | -3.089 |
| 252 | 0.375 | -1.976 | 552 | 0.473 | -3.205 |
| 276 | 0.387 | -2.067 | 576 | 0.477 | -3.309 |

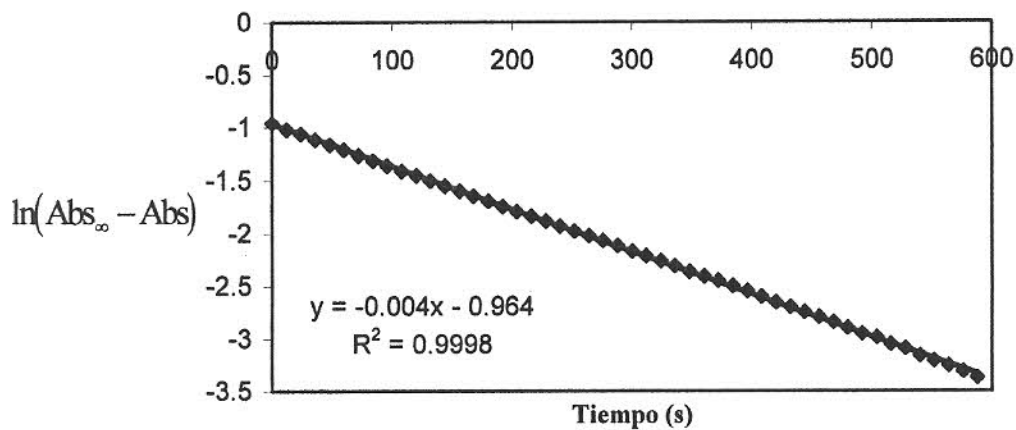


Figura 4.6 Ajuste de datos absorbancia-tiempo a la ecuación (3.9). Sistema dietilurea - nitrito. [DEU]=0.025M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH=2.5, I= 0.25 M, T=298 K, $Abs_{\infty}=5.136 \times 10^{-1}$.

Tabla 4.8 Datos absorbancia-tiempo y $\ln(Abs_{\infty}-Abs)$. Sistema dipropilurea-nitrito. [DPU]= 0.00253 M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH=2.5, I= 0.25 M, T= 298 K, $Abs_{\infty}= 4.993 \times 10^{-1}$.

| Tiempo (s) | Absorbancia | $\ln(Abs_{\infty}-Abs)$ | Tiempo (s) | Absorbancia | $\ln(Abs_{\infty}-Abs)$ |
|------------|-------------|-------------------------|------------|-------------|-------------------------|
| 72 | 0.126 | -0.985 | 1872 | 0.25 | -1.389 |
| 216 | 0.139 | -1.021 | 2016 | 0.258 | -1.422 |
| 360 | 0.152 | -1.058 | 2160 | 0.265 | -1.451 |
| 504 | 0.162 | -1.087 | 2304 | 0.272 | -1.481 |
| 648 | 0.174 | -1.123 | 2448 | 0.279 | -1.513 |
| 792 | 0.182 | -1.148 | 2592 | 0.286 | -1.545 |
| 936 | 0.191 | -1.177 | 2736 | 0.293 | -1.578 |
| 1080 | 0.200 | -1.206 | 2880 | 0.299 | -1.608 |
| 1224 | 0.210 | -1.240 | 3024 | 0.305 | -1.638 |
| 1368 | 0.219 | -1.272 | 3168 | 0.312 | -1.675 |
| 1512 | 0.228 | -1.305 | 3312 | 0.317 | -1.702 |
| 1656 | 0.237 | -1.338 | 3456 | 0.323 | -1.736 |

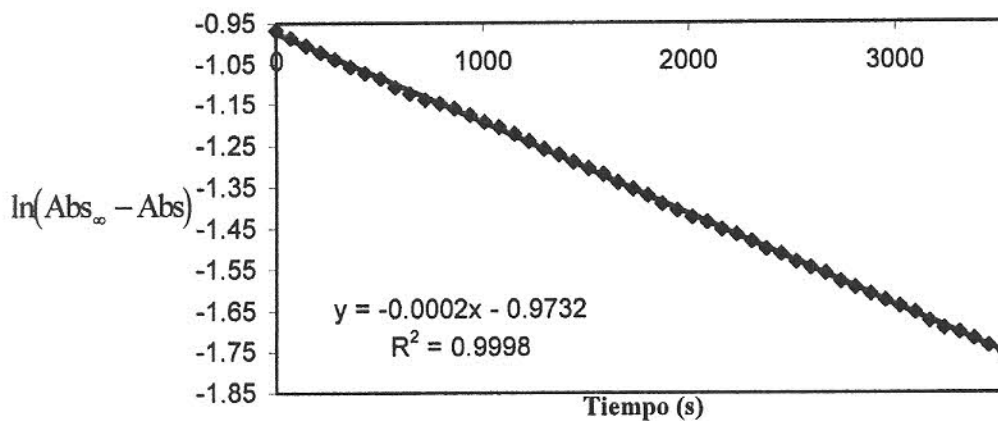


Figura 4.7 Ajuste de datos absorbancia-tiempo a la ecuación (3.9). Sistema dipropilurea - nitrito. $[\text{DPU}] = 0.00253 \text{ M}$, $[\text{nitrito}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 2.5$, $I = 0.25 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{Abs}_\infty = 4.993 \times 10^{-1}$.

Tabla 4.9 Datos absorbancia-tiempo y $\ln(\text{Abs}_\infty - \text{Abs})$. Sistema dialilurea-nitrito. $[\text{DAU}] = 0.02375 \text{ M}$, $[\text{nitrito}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 2.5$, $I = 0.25 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{Abs}_\infty = 6.476 \times 10^{-1}$.

| Tiempo (s) | Absorbancia | $\ln(\text{Abs}_\infty - \text{Abs})$ | Tiempo (s) | Absorbancia | $\ln(\text{Abs}_\infty - \text{Abs})$ |
|------------|-------------|---------------------------------------|------------|-------------|---------------------------------------|
| 90 | 0.206 | -0.817 | 2340 | 0.438 | -1.563 |
| 270 | 0.232 | -0.878 | 2520 | 0.450 | -1.622 |
| 450 | 0.256 | -0.938 | 2700 | 0.462 | -1.684 |
| 630 | 0.279 | -0.998 | 2880 | 0.473 | -1.745 |
| 810 | 0.301 | -1.060 | 3060 | 0.483 | -1.804 |
| 990 | 0.321 | -1.119 | 3240 | 0.492 | -1.861 |
| 1170 | 0.341 | -1.182 | 3420 | 0.502 | -1.927 |
| 1350 | 0.359 | -1.243 | 3600 | 0.511 | -1.991 |
| 1530 | 0.377 | -1.307 | 3780 | 0.519 | -2.051 |
| 1710 | 0.392 | -1.364 | 3960 | 0.527 | -2.116 |
| 1890 | 0.406 | -1.421 | 4140 | 0.534 | -2.175 |
| 2070 | 0.419 | -1.476 | 4320 | 0.541 | -2.239 |

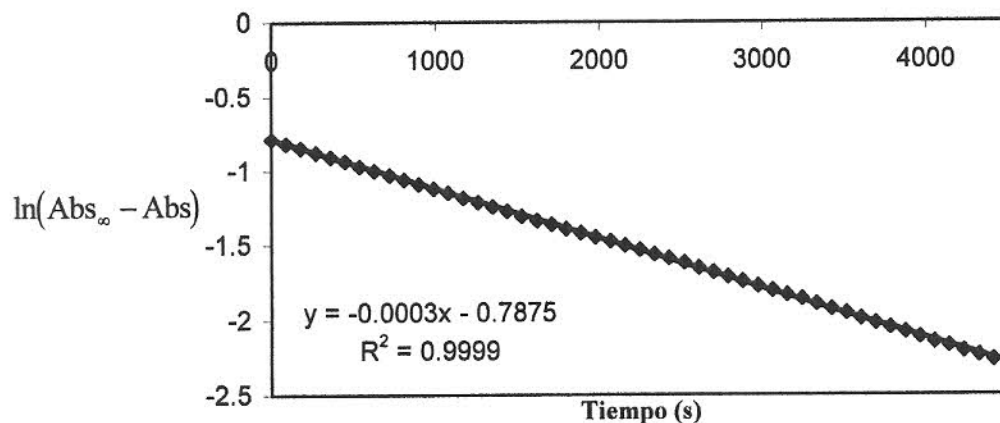


Figura 4.8 Ajuste de datos absorbancia-tiempo a la ecuación (3.9). Sistema dialilurea - nitrito. [DAU]=0.2375 M, [Nitrito]= 1×10^{-4} M, pH=2.5, I= 0.25 M, T=298 K, $Abs_{\infty}=6.476 \times 10^{-1}$.

Se obtuvieron buenos ajustes a la ecuación (3.9) para la serie estudiada de diureas usando el programa UREAS.FOR. De esta forma se verificó la hipótesis del primer orden respecto del nitrito. En el **Apéndice III** se presentan los datos **absorbancia-tiempo** determinados al seguir la cinética de nitrosación del conjunto de diureas; usados para determinar los parámetros cinéticos.

Una vez conocido el orden respecto a la concentración del nitrito, se procedió a determinar el relativo a la concentración de diurea variando ésta mientras permanecían constantes los otros factores (ver **Apéndice III**). Los datos de **[diurea]-k_{obs}**, obtenidos se ajustaron la ecuación (3.10) expuesta en la sección 3.1.2.1. En las tablas 4.10 a 4.13 se presentan los datos **k'-[diurea]** utilizados para obtener el valor del orden respecto a cada diurea y de **k_{obs}**. El ajuste de tales datos a la ecuación (3.10) se representa en las figuras 4.9 a 4.12.

Tabla 4.10 Datos [DMU]- k' para la obtención de α y k_{obs} . Sistema dimetilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH=2.5, I= 0.25 M, T= 298 K.

| [DMU],M | k' , s^{-1} | $\ln[DMU]$ | $\ln(k')$ |
|---------|-----------------|------------|-----------|
| 0.0250 | 2.54E-02 | -3.689 | -3.674 |
| 0.0225 | 2.23E-02 | -3.794 | -3.804 |
| 0.0200 | 2.09E-02 | -3.912 | -3.870 |
| 0.0175 | 1.67E-02 | -4.045 | -4.090 |
| 0.0150 | 1.59E-02 | -4.200 | -4.142 |
| 0.0100 | 9.49E-03 | -4.605 | -4.658 |
| 0.0075 | 7.32E-03 | -4.893 | -4.918 |
| 0.0050 | 4.87E-03 | -5.298 | -5.325 |

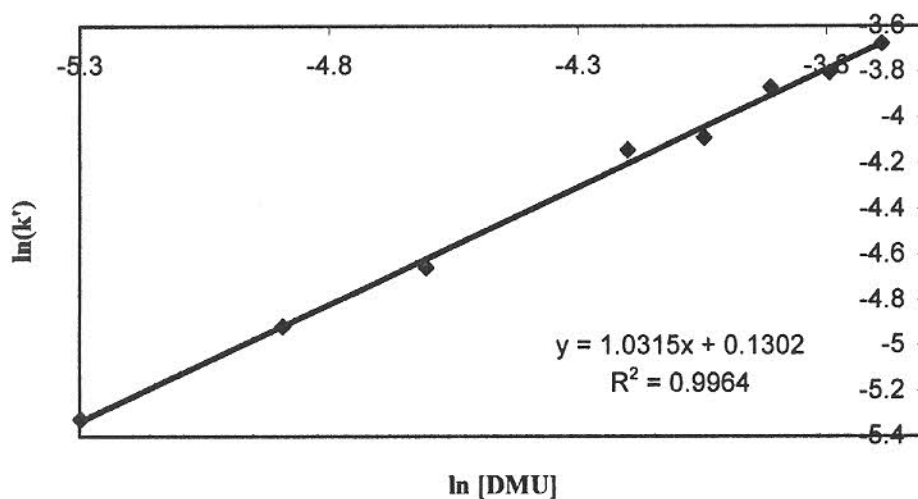


Figura 4.9 Determinación de α y k_{obs} . Sistema dimetilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH=2.5, I= 0.25 M, T= 298 K.

Tabla 4.11 Datos [DEU]-k' para la obtención de α y k_{obs} . Sistema dietilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH=2.5, I= 0.25 M, T= 298 K.

| [DEU],M | k', s ⁻¹ | ln[DEU] | ln(k') |
|---------|---------------------|---------|--------|
| 0.0250 | 4.15E-03 | -3.689 | -5.484 |
| 0.0225 | 3.92E-03 | -3.794 | -5.542 |
| 0.0150 | 2.79E-03 | -4.200 | -5.881 |
| 0.0125 | 2.18E-03 | -4.382 | -6.128 |
| 0.0100 | 1.75E-03 | -4.605 | -6.347 |
| 0.0075 | 1.29E-03 | -4.893 | -6.650 |
| 0.0050 | 8.13E-04 | -5.298 | -7.115 |
| 0.0025 | 4.50E-04 | -5.991 | -7.707 |

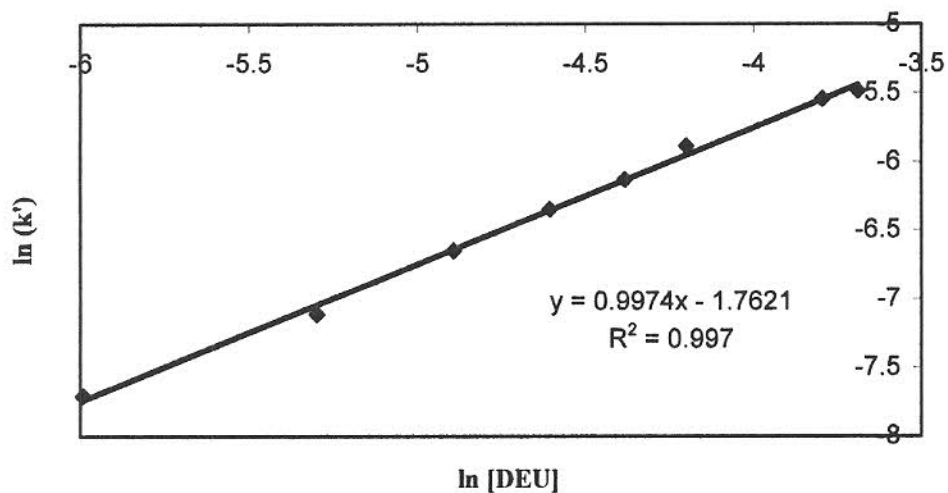


Figura 4.10 Determinación de α y k_{obs} . Sistema dietilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH=2.5, I= 0.25 M, T= 298 K.

Tabla 4.12 Datos [DPU]-k' para la obtención de α y k_{obs} . Sistema dipropilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH=2.5, I= 0.25 M, T= 298 K.

| [DPU], M | k', s ⁻¹ | ln[DPU] | ln(k') |
|----------|---------------------|---------|--------|
| 0.0025 | 2.21E-04 | -5.977 | -8.419 |
| 0.0028 | 2.71E-04 | -5.882 | -8.215 |
| 0.0030 | 2.82E-04 | -5.795 | -8.172 |
| 0.0035 | 3.27E-04 | -5.641 | -8.024 |
| 0.0041 | 3.60E-04 | -5.507 | -7.930 |
| 0.0048 | 4.34E-04 | -5.336 | -7.743 |

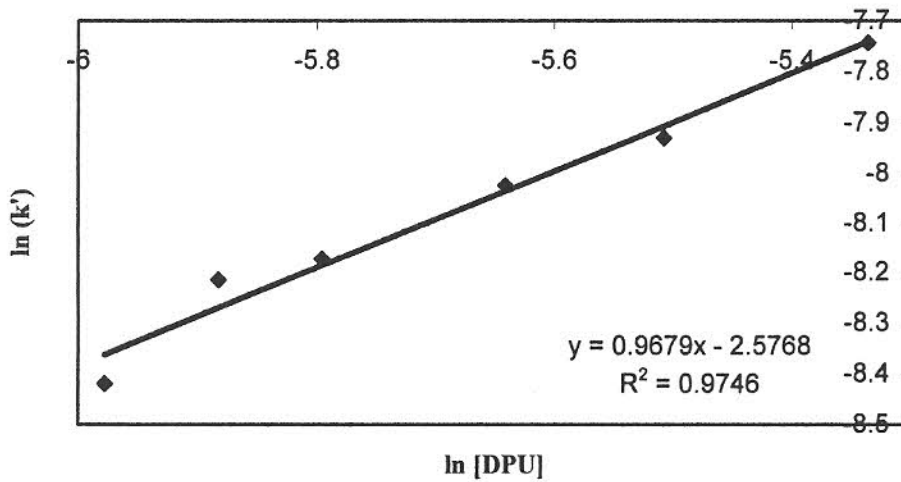


Figura 4.11 Determinación de α y k_{obs} . Sistema dipropilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH=2.5, I= 0.25 M, T= 298 K.

Tabla 4.13 Datos [DAU]-k' para la obtención de α y k_{obs} . Sistema dialilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH=2.5, I= 0.25 M, T= 298 K.

| [DAU], M | k', s ⁻¹ | ln[DAU] | ln[k'] |
|----------|---------------------|---------|--------|
| 2.38E-02 | 3.90E-04 | -3.740 | -7.849 |
| 2.13E-02 | 3.10E-04 | -3.851 | -8.079 |
| 2.00E-02 | 3.34E-04 | -3.912 | -8.005 |
| 1.88E-02 | 2.90E-04 | -3.977 | -8.145 |
| 1.75E-02 | 2.68E-04 | -4.045 | -8.223 |
| 1.68E-02 | 2.74E-04 | -4.089 | -8.202 |
| 1.50E-02 | 2.53E-04 | -4.200 | -8.281 |
| 1.38E-02 | 2.31E-04 | -4.287 | -8.375 |
| 1.00E-02 | 1.52E-04 | -4.605 | -8.791 |

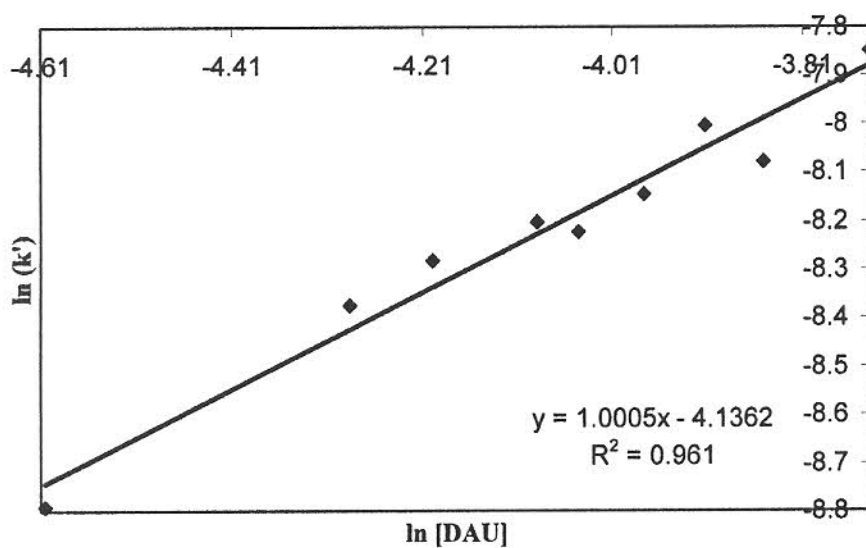


Figura 4.12 Determinación de α y k_{obs} . Sistema dialilurea-nitrito. [nitrito]= 1×10^{-4} M, pH=2.5, I= 0.25 M, T= 298 K.

En la **Tabla 4.14** se muestran los valores del orden α , y de la constante, $k_{\text{obs.}}$; que puede considerarse una medida de la reactividad de la diurea a pH, T e I constantes.

| Tabla 4.14 Valores para el orden respecto a las diureas a partir del ajuste a la ecuación (3.10). | | |
|--|-------------------|--|
| Sustrato | α | $k_{\text{obs.}}, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ |
| dimetilurea | 1.031 ± 0.025 | 1.139 |
| dietilurea | 0.997 ± 0.022 | 0.172 |
| dipropilurea | 0.968 ± 0.078 | 0.076 |
| dialilurea | 1.000 ± 0.076 | 0.016 |

Dados los valores de la desviación estándar de α , se puede concluir que, para los cuatro sustratos en estudio, α no es significativamente diferente de uno. Por tanto, la expresión de velocidad de nitrosación de diureas es:

$$v = -\frac{d[\text{nitrito}]}{dt} = \frac{d[\text{N-nitrosodiurea}]}{dt} = k_{\text{obs.}}[\text{nitrito}][\text{diurea}] \quad (4.2)$$

Como puede observarse, la secuencia de reactividades es la siguiente:



4.2.3 Influencia del pH en la reacción de nitrosación de diureas.

De acuerdo con la metodología expuesta en la sección 3.1.2.2, primeramente se determinaron datos de $k_{\text{obs.}}$ variando $[\text{H}^+]$ y manteniendo constantes los demás factores que condicionan la reacción: concentraciones de reactivos, temperatura e intensidad iónica.

Una vez obtenidos datos $k_{\text{obs.}}-[\text{H}^+]$ para cada sistema diurea-nitrito estudiado, se buscó una expresión de ajuste para tales datos experimentales. Dado que la velocidad de reacción de nitrosación obtenida para las diureas en el presente trabajo es similar a la determinada por González (1994) en su trabajo de Tesis doctoral (ver sección 2.2, ecuación

2.15), se consideró lógico iniciar la búsqueda de la ecuación de ajuste con la expresión determinada por González (1994) para la reacción de nitrosación de ureas (ecuación 2.16). En las tablas 4.15 a 4.18 se presenta la dependencia de la constante k_{obs} , respecto del pH; así como datos de k' obtenidos por ecuación (3.9), y k_{obs} , determinados por ecuación (3.11). Estos datos se usaron para la obtención de $[\text{H}^+]^2/k_{\text{obs}}$, con los que se determinó el grado de ajuste a la ecuación (2.16), graficándolos en las figuras 4.13 a 4.16 para cada sistema diurea-nitrito analizado.

| Tabla 4.15 Dependencia de k_{obs} con $[\text{H}^+]$. Sistema dimetilurea-nitrito. [DMU]= 1.5×10^{-2} M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, I=1 M, T= 298 K. | | | | |
|--|----------------|------------------------------|--|--|
| pH | $[\text{H}^+]$ | $k' \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $k_{\text{obs.}} \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$ | $[\text{H}^+]^2/k_{\text{obs.}} \text{ (M}^3\text{s)}$ |
| 1.65 | 0.0224 | 8.30E-02 | 5.536 | 9.053E-05 |
| 1.94 | 0.0115 | 4.37E-02 | 2.912 | 4.527E-05 |
| 2.05 | 0.0089 | 3.38E-02 | 2.252 | 3.526E-05 |
| 2.22 | 0.0060 | 1.87E-02 | 1.250 | 2.906E-05 |
| 2.48 | 0.0033 | 9.28E-03 | 0.618 | 1.773E-05 |
| 2.74 | 0.0018 | 3.55E-03 | 0.237 | 1.399E-05 |
| 3.20 | 0.0006 | 1.37E-03 | 0.092 | 4.344E-06 |

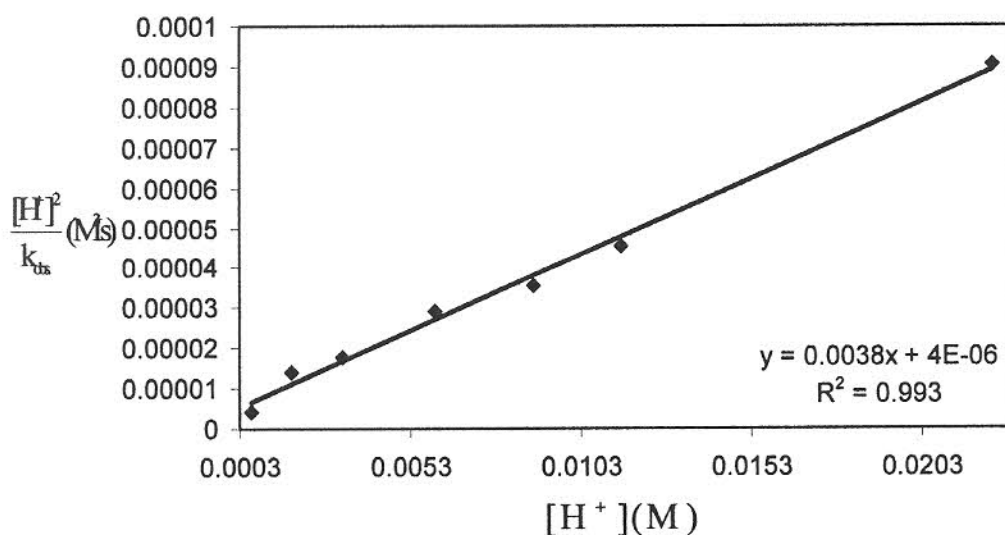


Figura 4.13 Ajuste de datos $k_{\text{obs}}-[\text{H}^+]$ a la ecuación (2.16). Sistema dimetilurea-nitrito.
[DMU]= 1.5×10^{-2} M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, I=1 M, T= 298 K.

| Tabla 4.16 Dependencia de k_{obs} con $[\text{H}^+]$. Sistema dietilurea-nitrito. [DEU]= 1.5×10^{-2} M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, I=1 M, T= 298 K. | | | | |
|--|----------------|----------------------|--|---|
| pH | $[\text{H}^+]$ | $k' (\text{s}^{-1})$ | $k_{\text{obs.}} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$ | $[\text{H}^+]^2/k_{\text{obs.}} (\text{M}^3\text{s})$ |
| 1.79 | 0.0162 | 7.53E-03 | 0.502 | 5.242E-04 |
| 2.06 | 0.0087 | 3.96E-03 | 0.264 | 2.874E-04 |
| 2.17 | 0.0068 | 2.81E-03 | 0.188 | 2.437E-04 |
| 2.31 | 0.0049 | 2.11E-03 | 0.140 | 1.709E-04 |
| 2.38 | 0.0042 | 1.67E-03 | 0.111 | 1.564E-04 |
| 2.53 | 0.0029 | 1.06E-03 | 0.071 | 1.233E-04 |
| 2.84 | 0.0014 | 5.15E-04 | 0.034 | 6.089E-05 |
| 3.30 | 0.0005 | 6.95E-05 | 0.005 | 5.422E-05 |

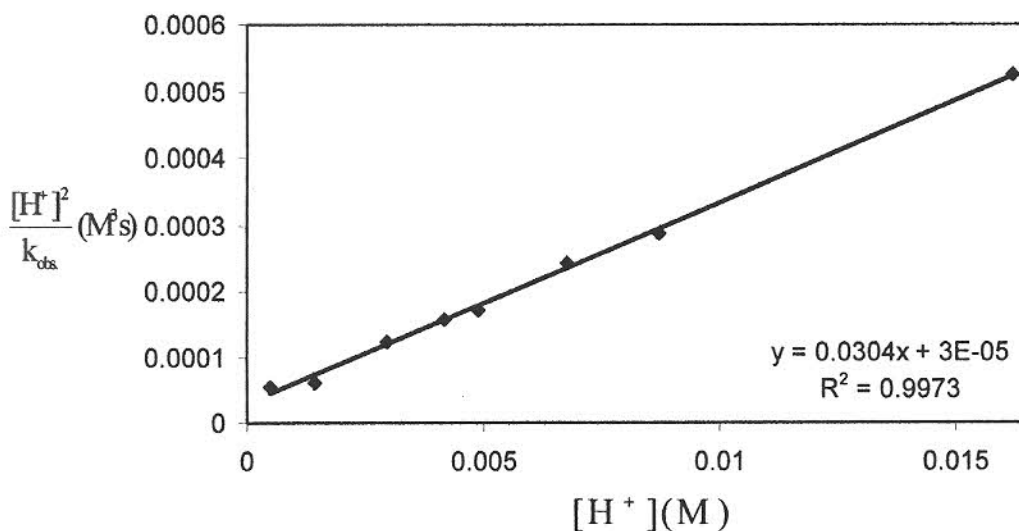


Figura 4.14 Ajuste de datos $k_{\text{obs}} \cdot [\text{H}^+]$ a la ecuación (2.16). Sistema dietilurea-nitrito.
[DEU]= 1.5×10^{-2} M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, I=1 M, T= 298 K.

Tabla 4.17 Dependencia de k_{obs} con $[\text{H}^+]$. Sistema dipropilurea-nitrito.
 $[\text{DPU}] = 6.25 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Nitrito}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $I = 1 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$.

| pH | $[\text{H}^+]$ | $k' (\text{s}^{-1})$ | $k_{\text{obs.}} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$ | $[\text{H}]^2/k_{\text{obs.}} (\text{M}^3\text{s})$ |
|------|----------------|----------------------|--|---|
| 1.45 | 0.0355 | 4.38E-03 | 0.701 | 1.796E-03 |
| 1.55 | 0.0282 | 3.29E-03 | 0.526 | 1.509E-03 |
| 1.69 | 0.0204 | 2.57E-03 | 0.411 | 1.014E-03 |
| 1.82 | 0.0151 | 1.69E-03 | 0.271 | 8.455E-04 |
| 1.98 | 0.0105 | 1.28E-03 | 0.204 | 5.365E-04 |
| 2.21 | 0.0062 | 6.79E-04 | 0.109 | 3.498E-04 |
| 2.46 | 0.0035 | 3.70E-04 | 0.059 | 2.030E-04 |
| 2.57 | 0.0027 | 2.63E-04 | 0.042 | 1.721E-04 |
| 2.81 | 0.0015 | 1.40E-04 | 0.022 | 1.070E-04 |
| 2.93 | 0.0012 | 9.73E-05 | 0.016 | 8.868E-05 |

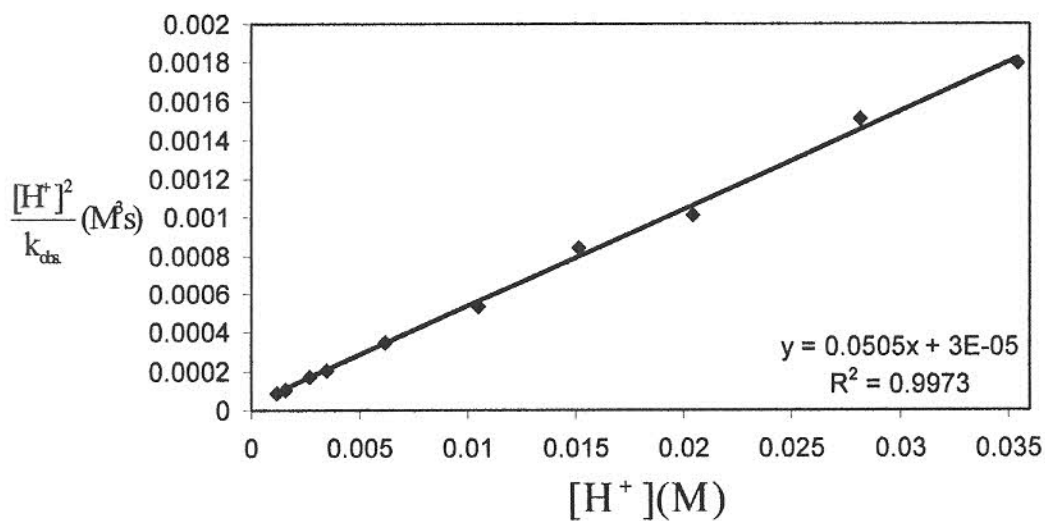


Figura 4.15 Ajuste de datos $k_{\text{obs}}-[\text{H}^+]$ a la ecuación (2.16). Sistema dipropilurea-nitrito.
 $[\text{DPU}] = 6.25 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{nitrito}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $I = 1 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$.

Tabla 4.18 Dependencia de k_{obs} con $[\text{H}^+]$. Sistema dialilurea-nitrito.
 $[\text{DAU}] = 3 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{nitrito}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $I = 1 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$.

| pH | $[\text{H}^+]$ | $k' (\text{s}^{-1})$ | $k_{\text{obs.}} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$ | $[\text{H}^+]^2/k_{\text{obs.}} (\text{M}^3 \text{s})$ |
|------|----------------|----------------------|---|--|
| 1.81 | 0.0155 | 4.54E-03 | 0.151 | 1.585E-03 |
| 1.91 | 0.0123 | 3.75E-03 | 0.125 | 1.212E-03 |
| 2.17 | 0.0068 | 1.76E-03 | 0.059 | 7.791E-04 |
| 2.20 | 0.0063 | 1.71E-03 | 0.057 | 6.983E-04 |
| 2.31 | 0.0049 | 1.28E-03 | 0.043 | 5.623E-04 |
| 2.54 | 0.0029 | 8.41E-04 | 0.028 | 2.967E-04 |
| 2.61 | 0.0024 | 7.27E-04 | 0.024 | 2.486E-04 |
| 2.78 | 0.0017 | 3.25E-04 | 0.011 | 2.540E-04 |
| 2.85 | 0.0014 | 2.99E-04 | 0.010 | 2.004E-04 |
| 3.19 | 0.0006 | 1.61E-04 | 0.005 | 7.780E-05 |

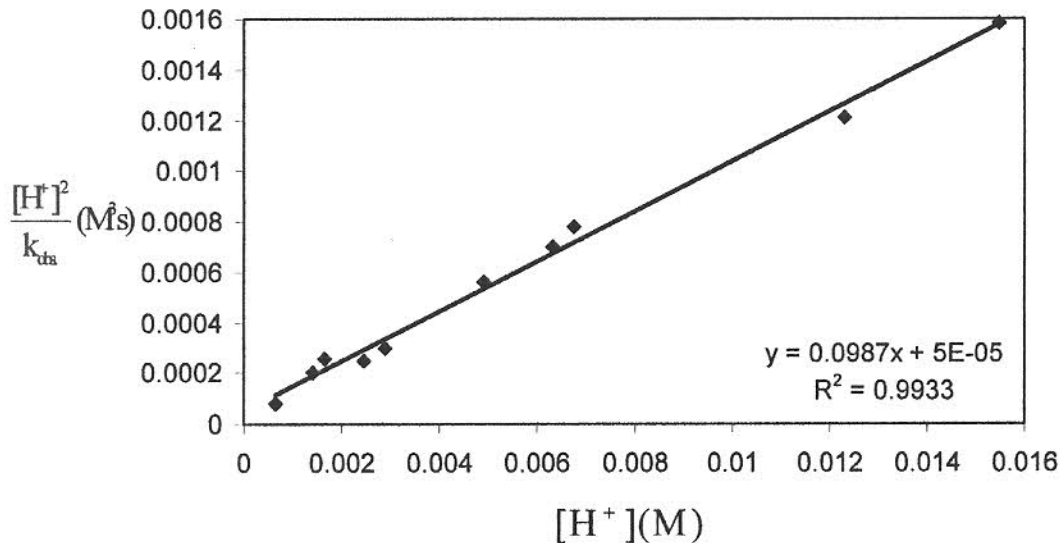


Figura 4.16 Ajuste de datos $k_{\text{obs.}}-[\text{H}^+]$ a la ecuación (2.16). Sistema dialilurea-nitrito.
 $[\text{DAU}] = 3 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{nitrito}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $I = 1 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$.

Como se puede observar en la figuras anteriores, se obtuvo un buen ajuste de los datos de $k_{\text{obs.}}-[\text{H}^+]$ a la ecuación (2.16). En el **Apéndice IV** se presentan los datos **absorbancia-tiempo** usados para la obtención de los resultados anteriores de cada sistema diurea-nitrito estudiado. En el **Apéndice V** se grafican los residuales obtenidos al comparar los valores observados con los predichos determinados empleando la expresión lineal

ajustada a la ecuación (2.16). Tales expresiones obtenidas por regresión lineal en el paquete EXCEL 5.0 se pueden observar en las gráficas de las figuras 4.13 a 4.16.

4.2.4 Integración de los resultados experimentales para los sistemas diurea-nitrito.

En la presente sección se integran los resultados experimentales obtenidos en una ecuación de velocidad que los representa; con el fin de proponer un mecanismo teórico que interprete correctamente el comportamiento experimental mostrado por los sistemas diurea-nitrito analizados. Como se recordará, en la sección 4.2.2 se determinaron los órdenes de reacción respecto al nitrito y diurea, dando lugar a la siguiente expresión:

$$v = -\frac{d[\text{nitrito}]}{dt} = \frac{d[\text{N-nitrosodiurea}]}{dt} = k_{\text{obs.}}[\text{nitrito}][\text{diurea}] \quad (4.2)$$

Además, en la sección 4.2.3 se determinó experimentalmente la dependencia de $k_{\text{obs.}}$ respecto de $[\text{H}^+]$, al ajustarlos a una ecuación de la forma:

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{k_{\text{obs.}}} = b[\text{H}^+] + c \quad (2.16)$$

Despejando $k_{\text{obs.}}$ de la ecuación anterior, se tiene:

$$k_{\text{obs.}} = f[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+]^2}{b[\text{H}^+] + c} \quad (4.3)$$

Sustituyendo la ecuación (4.3) en la ecuación (4.2), se obtiene:

$$v = \frac{[\text{H}^+]^2}{b[\text{H}^+] + c} [\text{nitrito}][\text{diurea}] \quad (4.4)$$

Toda la experimentación efectuada para la serie de diureas se resume en la ecuación anterior, que representa la velocidad de reacción experimental para la formación de N-nitrosodiureas en medio acuoso-perclórico. La ecuación (4.4), dada su importancia, fue el criterio de validación del mecanismo propuesto. De éste se comenta en la siguiente sección.

4.2.5 Mecanismo propuesto para la reacción de nitrosación de diureas en medio acuoso-ácido perclórico.

Para satisfacer los resultados experimentales obtenidos en las secciones previas, 4.2.1, 4.2.2 y 4.2.3; representados por la ecuación (4.4), se propone el siguiente mecanismo para la reacción de nitrosación de diureas en medio acuoso-ácido perclórico:

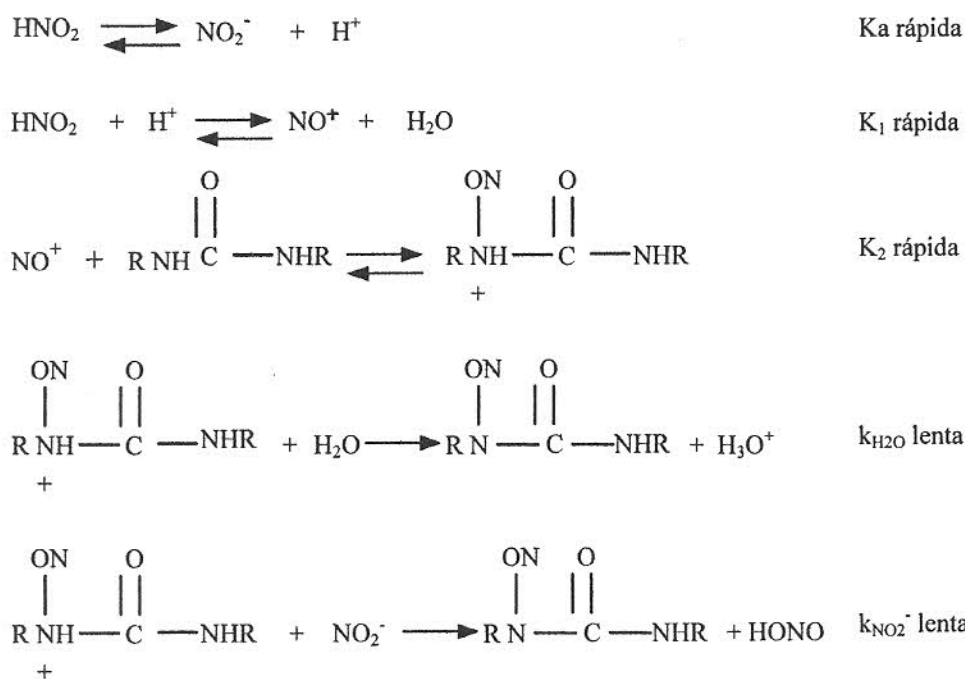


Figura 4.17 Mecanismo de reacción para la nitrosación de diureas en medio acuoso-perclórico.

Cabe hacer notar que en el mecanismo de la Figura 4.17 la diurea puede ser nitrosada en cualquiera de los extremos de la molécula, hecho que aumenta su reactividad

respecto a las monoureas; pero no en ambos extremos a la vez, debido al impedimento estérico que se generaría ante la presencia de otro grupo -NO en la molécula. En efecto, después de una exhaustiva búsqueda en literatura se verificó la inexistencia de dinitrosoureas en la naturaleza o producidas artificialmente.

A partir del esquema de la **Figura 4.17**, y considerando que [nitrito]=[HONO]+[NO₂⁻] y [diurea]=[RNHCONHR], se llega a una expresión de velocidad similar a la ecuación (2.17) obtenida por González (1994).

$$v = -\frac{d[\text{nitrito}]}{dt} = \frac{[\text{diurea}][\text{nitrito}][\text{H}^+]^2}{K_a + [\text{H}^+]} \left(k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2 + k_{\text{NO}_2} K_1 K_2 \frac{K_a [\text{nitrito}]}{K_a + [\text{H}^+]} \right) \quad (4.5)$$

El hecho de que durante la experimentación se haya trabajado con una concentración de nitrito muy pequeña e igual a 1×10^{-4} M, permitió despreciar el término de orden dos respecto a esta especie asociado a su actuación como base (segunda de las etapas cinéticas lentas del mecanismo). Por tanto, el orden de la reacción con respecto al nitrito es uno, cumpliéndose lo observado experimentalmente. La ecuación (4.5) se reduce a la siguiente expresión:

$$v = -\frac{d[\text{nitrito}]}{dt} = \frac{[\text{diurea}][\text{nitrito}][\text{H}^+]^2}{K_a + [\text{H}^+]} k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2 \quad (4.6)$$

Con el fin de verificar el mecanismo, se escribe la ecuación anterior de la siguiente forma:

$$v = \frac{[\text{H}^+]^2}{\frac{1}{k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2} [\text{H}^+] + \frac{K_a}{k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2}} [\text{nitrito}][\text{diurea}] \quad (4.7)$$

Esta expresión, (4.6) o (4.7), representa la ecuación **teórica** de velocidad de reacción de nitrosación de diureas en medio acuoso-perclórico. Comparándola con la ecuación **experimental** de velocidad de reacción, ecuación (4.4), se observa que ambas son iguales; con lo que **se valida el mecanismo propuesto para la reacción de nitrosación de diureas en medio acuoso-ácido perclórico**. Además, de dicha comparación se infiere que:

$$\begin{aligned} b &= \frac{1}{k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2} \\ c &= \frac{K_a}{k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2} \end{aligned} \quad (4.8)$$

El mecanismo propuesto explica la dependencia mostrada experimentalmente por k_{obs} respecto a $[\text{H}^+]$, es decir, a partir del mecanismo, se puede llegar a una expresión similar a la ecuación (2.16) obtenida experimentalmente para la influencia del pH en la velocidad de reacción. Con el fin de demostrar tal aseveración, se compara la ecuación de velocidad teórica (4.6), con la experimental, (4.2), de donde se encuentra que:

$$k_{\text{obs.}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2 [\text{H}^+]^2}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (4.9)$$

Se escribe la ecuación (4.9) en la siguiente forma:

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{k_{\text{obs.}}} = \frac{[\text{H}^+]}{k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2} + \frac{K_a}{k_{\text{H}_2\text{O}} K_1 K_2} \quad (4.10)$$

Comparando la ecuación (2.16) experimental, con la ecuación (4.10) proveniente del mecanismo (teórica), se advierte que ambas son iguales, con lo que **se confirma que el mecanismo propuesto predice la influencia del pH en la reacción de nitrosación de diureas, observada experimentalmente**.

Se puede tener una prueba más de la veracidad del mecanismo si se divide c en b de la ecuación (4.8) para obtener a partir de datos experimentales, el valor de K_a , cuyo valor ha sido determinado por espectrofotometría; $pK_a=3.15$ (Tummavuori, 1968). En la **Tabla 4.19** se presentan los valores de K_a obtenidos experimentalmente para la serie estudiada de diureas:

| Tabla 4.19 Valores de K_a y pK_a calculados a partir de datos cinéticos empleando la ecuación (4.8). | | |
|---|--|--------------------------|
| Sustrato | K_a | pK_a |
| dimetilurea | $1.107 \times 10^{-3} \pm 4.15 \times 10^{-5}$ | 2.956 ± 0.016 |
| dietilurea | $9.544 \times 10^{-4} \pm 2.03 \times 10^{-5}$ | 3.020 ± 0.009 |
| dipropilurea | $6.378 \times 10^{-4} \pm 1.18 \times 10^{-5}$ | 3.195 ± 0.008 |
| dialilurea | $5.111 \times 10^{-4} \pm 1.48 \times 10^{-5}$ | 3.292 ± 0.013 |

Los valores de K_a presentados en la **Tabla 4.19** calculados cinéticamente, son del mismo orden respecto del reportado en bibliografía por Tummavuori (1968) y por otros autores. **La consistencia de los valores de K_a experimentales con el reportado en literatura es una prueba más que verifica la validez del mecanismo propuesto en el presente trabajo.**

Por otra parte, fue necesario encontrar una medida cuantitativa de la reactividad de las diureas analizadas que fuera independiente del pH; con el fin de vincular los resultados obtenidos por González (1994) para la nitrosación de monoureas, con los determinados en el presente trabajo para las diureas. Si se aumenta la concentración de protones de modo que $K_a \ll [H^+]$, la ecuación (4.9) queda:

$$k_{obs.} \approx k_{H_2O} K_1 K_2 [H^+] \quad (4.11)$$

De modo que $k_{obs.}$ debe mostrar correlación lineal con $[H^+]$. En la **Figura 4.18** se presenta el buen ajuste de la serie de diureas estudiadas a la ecuación (4.11).

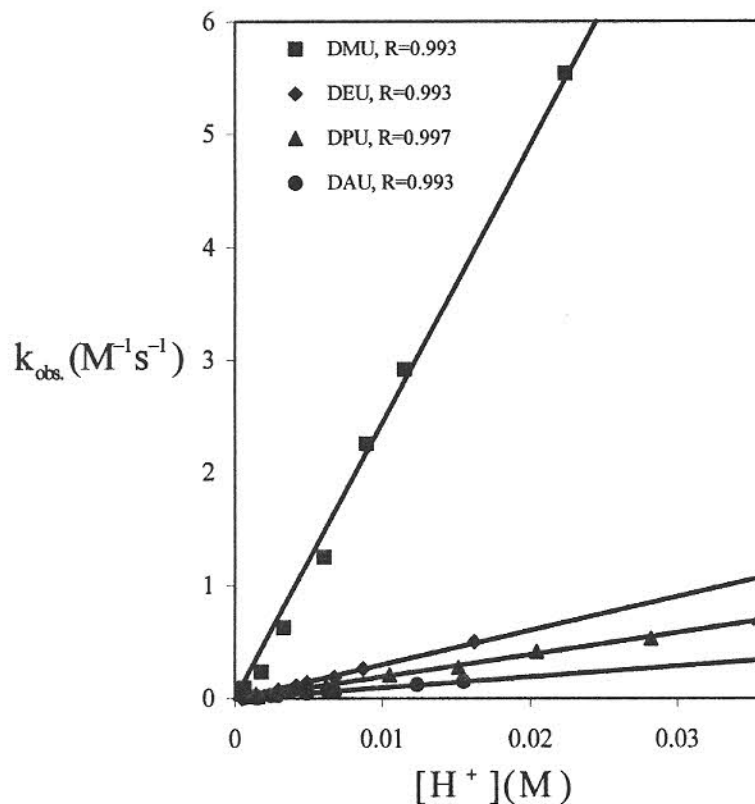


Figura 4.18 Ajuste de datos k_{obs} - $[H^+]$ a la ecuación (4.11). $0.0005 < [H^+] < 0.035$, $[nitrito] = 1 \times 10^{-4}$ M, $[DMU] = [DEU] = 1.5 \times 10^{-2}$ M, $[DEU] = 6.25 \times 10^{-3}$ M, $[DAU] = 3 \times 10^{-2}$ M, $I = 1$ M, $T = 298$ K.

El ajuste de los datos k_{obs} - $[H^+]$ a la ecuación (4.11) es otra prueba que confirma el mecanismo propuesto. También resulta interesante observar que el producto $k_{H_2O}K_1K_2$ representa una medida cuantitativa de la reactividad de cada una de las diureas; ya que K_1 y K_2 son constantes de equilibrio rápidas, y k_{H_2O} corresponde al paso lento del mecanismo propuesto (ver Figura 4.17). A este producto, independiente del pH, se le designó con $k_{H_2O \text{ exp.}}$, y fue usado para establecer comparaciones de resultados del presente trabajo con los determinados por González (1994). Los valores de $k_{H_2O \text{ exp.}}$ fueron obtenidos a partir de la pendiente de la ecuación (4.11). A continuación se presentan los valores determinados para esta constante, correspondientes a la serie estudiada de diureas.

| Tabla 4.20 Valores de $k_{\text{H}_2\text{O exp}}$ obtenidos cinéticamente empleando ecuación (4.11). | |
|---|---|
| Sustrato | $k_{\text{H}_2\text{O exp.}} (\text{M}^{-2} \text{s}^{-1})$ |
| dimetilurea | 245.63 ± 5.78 |
| dietilurea | 30.01 ± 0.63 |
| dipropilurea | 19.30 ± 0.26 |
| dialilurea | 9.65 ± 0.19 |

De acuerdo a los valores de la **Tabla 4.20**, el orden de reactividades es:



4.2.6 Relación de reactividad química-estructura de diureas con actividad biológica de las nitrosodiureas producidas.

El orden de reactividades (ver **Tabla 4.20**) se puede explicar en base a la hipótesis del plegamiento del radical alquílico propuesta por González y col. (1997), aplicada al caso en que el sustrato sea una diurea. De acuerdo con el mecanismo propuesto en el presente trabajo, el paso controlante corresponde a la transferencia protónica de la dialquilnitrosourea protonada al solvente (ver **Figura 4.17**). Las diureas son compuestos que tienen dos radicales alquílicos químicamente hidrófobos, y un grupo -NH que es polar y por tanto fácilmente soluble en cualquier solvente de la misma naturaleza. La formación de la N-nitrosodiurea, requiere que el agua, solvente polar, entre en contacto con la molécula protonada de la N-nitrosodiurea para la formación de un enlace por puente de hidrógeno, con la consecuente transferencia del protón al solvente polar. La presencia del agua origina que los radicales de la N-nitrosodiurea protonada se plieguen por la diferencia de polaridades, originando con ello un impedimento estérico al ataque del solvente. Por tanto, a medida que las cadenas alquílicas son mayores, resulta más difícil que el agua entre en contacto con la molécula de N-nitrosodiurea protonada para formar el enlace de hidrógeno, y con ello, la transferencia protónica al solvente. Cabe hacer notar que un radical olefínico, aquel que posee dobles enlaces, es más hidrófobo y genera mayor impedimento estérico respecto del producido por un radical alquílico con el mismo número de átomos de carbono, pero con enlaces sencillos. Los anteriores argumentos permiten interpretar el

hecho de que la dimetilurea es la más reactiva de la serie, al poseer dos radicales metílicos que, desde luego, ofrecen menor impedimento estérico que el producido por la dipropilurea, con dos radicales propílicos. La dialilurea es la menos reactiva, porque aunque presenta radicales con el mismo número de carbonos que los de la dipropilurea, éstos son olefínicos con enlaces dobles. Esta característica confiere a la molécula de la dialilurea una menor facilidad de formar enlaces por puente de hidrógeno con el solvente.

Para explicar la gran reactividad de la dimetilurea respecto al resto de las diureas de la serie —además del efecto del radical hidrófobo ya mencionado—, es necesario discutir la intervención de otros factores que actúan conjuntamente. Como se observa en el mecanismo de la **Figura 4.17**, la nitrosación se lleva a cabo mediante el ataque del ión NO^+ al sustrato, específicamente al par electrónico libre del átomo de nitrógeno del enlace $\text{R}-\text{N}$. Este ataque ocurre porque la presencia del radical R ocasiona efectos inductivos que producen una mayor deslocalización del par electrónico. Dicho de otra forma, el par de electrones del nitrógeno es más resonante, y por tanto más reactivo, aumentando la energía libre de Gibbs de N , quien en consecuencia se vuelve más susceptible al ataque electrofílico del NO^+ (ver **Figura 4.19**). De acuerdo con correlaciones de Taft y Hammet mencionadas en el trabajo de Connors (1990), la reactividad de par electrónico del nitrógeno depende de la estructura del radical R . Según los estudios realizados por estos investigadores, el radical metilo confiere al átomo de nitrógeno una energía libre de Gibbs muy grande, e incomparable respecto de la ocasionada por cualquier otro tipo de sustituyente alquílico.

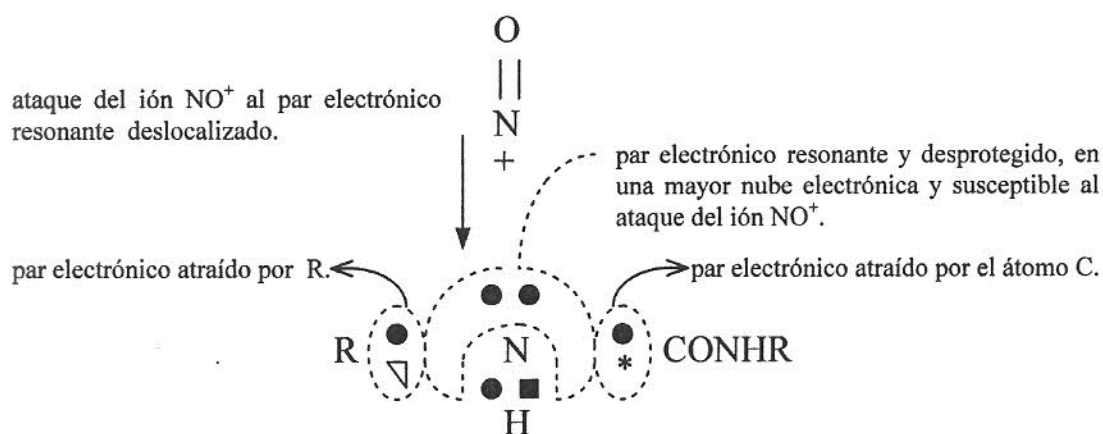


Figura 4.19 Efectos inductivos y resonantes originados en el sitio activo por la presencia del radical R.

Además, siendo la molécula de dimetilurea la más pequeña de la serie analizada, tiene una mayor libertad de movimiento traslacional y rotacional que favorece las colisiones con el ión NO^+ , y con ello, el aumento de $k_{\text{H}_2\text{O exp.}}$ al incrementarse el valor de K_2 . Finalmente, hay que considerar el menor impedimento estérico que presentan los radicales metílicos al ataque del ión NO^+ y del solvente, en las etapas de nitrosación y de desprotonación, respectivamente. La combinación de los factores antes mencionados explican el orden de reactividad de la dimetilurea respecto del resto de las diureas estudiadas.

Por otra parte, para relacionar la estructura de la serie de diureas con la actividad biológica de las nitrosodiureas producidas, es necesario conocer el poder cancerígeno de las nitrosodiureas analizadas. Lijinsky y Saavedra (1989) en un estudio llevado a cabo en una cepa específica de ratas, encuentran que la nitrosodimetilurea tiene un potencial carcinogénico menor que la nitrosodietilurea. La investigación consistió en administrar por vía oral una misma dosis semanal de las nitrosodiureas y seguir la evolución de los tumores inducidos hasta que las ratas morían. En la **Tabla 4.21** se resume la experimentación efectuada por estos investigadores. Como se puede observar, La nitrosodietilurea fue capaz de matar a la población de ratas machos y hembras en un número menor de semanas promedio, tanto cuando la dosis se administró en agua, como cuando se hizo en aceite para ambos sexos de la población.

Tabla 4.21 Estudio de potencial carcinogénico de la nitrosodimetilurea y nitrosodietilurea llevado a cabo por Lijinsky y Saavedra (1989) en ratas.

| Nitrosodialquilurea | Dosis oral en agua (mmol) | $t_{1/2}^{(a)}$ | Sexo de la Población | Dosis oral en aceite (mmol) | $t_{1/2}^{(a)}$ | Sexo de la población |
|---------------------|---------------------------|-----------------|----------------------|-----------------------------|-----------------|----------------------|
| nitrosodimetilurea | 1.2 | 86 | macho | 1.2 | 81 | macho |
| | 1.2 | 71 | hembra | 1.2 | 40 | hembra |
| nitrosodietilurea | 1.2 | 49 | macho | 1.2 | 33 | macho |
| | 1.2 | 32 | hembra | 0.9 | 24 | hembra |

^(a) $t_{1/2}$ = semana promedio de muerte por inducción de algún tumor.

El estudio anterior parece mostrar que el poder carcinógeno de las nitrosodiureas aumenta a medida que es mayor la cadena de los radicales alquílicos. Por tanto, podría existir una relación directa entre la estructura de las diureas con la actividad biológica de las

respectivas nitrosodiureas. Se sabe de la capacidad de los N-nitrosocompuestos para producir los iones diazonio que atacan el DNA de las células y son responsables directos de la formación de cáncer. En el caso de las nitrosoureas, éstas no requieren de activación enzimática alguna para la producción de estos iones. En la **Figura 4.20** se presenta el mecanismo propuesto de formación de los iones diazonio a partir de una nitrosodiurea cualquiera. **R** es cualquier radical alquílico.

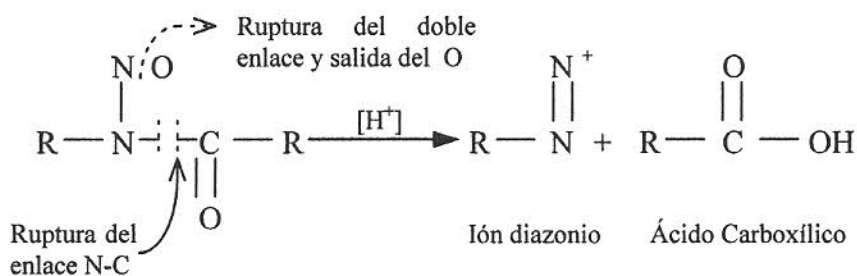
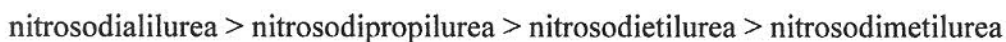


Figura 4.20 Formación del ión diazonio a partir de una nitrosodiurea cualquiera.

En la **Figura 4.20** se observa que para que se forme el ión diazonio, es necesario que se produzca la ruptura del enlace N-C. Como el medio en que se lleva a cabo este mecanismo es acuoso y por tanto polar, las cadenas alquílicas hidrófobas se pliegan sobre sí mismas. Este hecho ocasiona que a medida que aumenta el número de carbonos de los radicales, se genere una mayor tensión del enlace N-C covalente polar, y con ello se incremente la posibilidad de formación de iones diazonio. Es por esta razón que la dimetilnitrosourea con dos radicales metilos, sea más estable y de menor poder carcinógeno que la dietilnitrosourea, la cual posee dos radicales etílicos que generan un estrés mayor en el enlace N-C. De acuerdo con este razonamiento, aunque no se tiene conocimiento sobre el poder cancerígeno de la nitrosodialilurea y nitrosodipropilurea, se puede inferir que el orden de actividades biológicas de la serie estudiada de nitrosodiureas es el siguiente:



Se propone a la nitrosodialilurea como la más biológicamente activa, ya que aunque posee dos radicales con el mismo número de carbonos que la nitrosodipropilurea, los

radicales alílicos presentan dobles enlaces olefinicos y por tanto más hidrófobos. Este hecho le confiere a la molécula de la nitrosodialilurea una mayor inestabilidad.

4.2.7 Comparación de resultados.

Comparando los valores de $k_{\text{H}_2\text{O exp.}}$ para la serie de ureas estudiada por González: (ver **Tabla 2.3**), con los determinados en el presente trabajo para las diureas y resumidos en la **Tabla 4.20**, se observa que la reactividad de las diureas es mucho mayor que la de las ureas. Este hecho se explica a la luz de los siguientes puntos:

1. En ambos mecanismos (**Figura 2.4**, para las monoureas, y **4.17**, para las diureas), la nitrosación se lleva a cabo mediante el ataque del ión NO^+ al sustrato, ya sea la monourea o diurea. Como se explicó en la sección anterior, es la presencia del radical E quien origina la susceptibilidad del átomo de nitrógeno del enlace R-N al ataque electrofílico del NO^+ . En el caso de las monoureas existe un radical, y por tanto sólo un nitrógeno susceptible al ataque del NO^+ (ver **Figura 4.21**). Las diureas poseen dos sitios que pueden ser nitrosados por el ión NO^+ , por tener dos enlaces R-N (ver **Figura 4.22**). Por tanto, **la mayor reactividad de las diureas se debe al hecho de que éstas poseen dos sitios químicamente reactivos al ataque del ión NO^+ .**

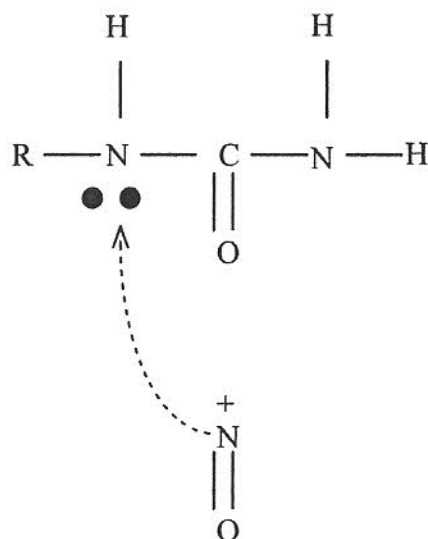


Figura 4.21 Ataque electrofílico del ión NO^+ . Sustrato monourea.

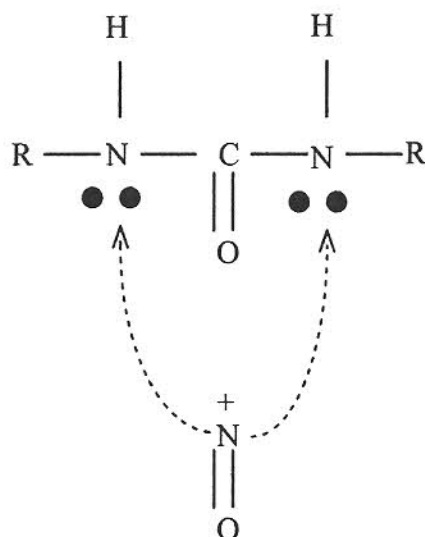


Figura 4.22 Ataque electrofílico del ión NO^+ . Sustrato diurea.

Merece la pena recordar que el ión NO^+ puede atacar el átomo de nitrógeno de cualquiera de los dos enlaces $N-R$, pero no ambos a la vez, debido a los efectos estéricos que impedirían la entrada de otro grupo $-NO$ en la molécula de diurea.

- Al tener dos radicales de igual estructura, las moléculas de las diureas son simétricas. Esta característica permite una mayor libertad de movimientos de traslación y rotación, que favorece al aumento de colisiones con el ión NO^+ para la nitrosación, y con la molécula de agua, en la etapa lenta de desprotonación.

Cabe hacer mención que si sólo existiera el factor referente a la existencia de dos sitios donde se puede llevar a cabo la nitrosación, la reactividad de las diureas respecto al de las monoureas sería el doble. En consecuencia, la simetría de la molécula diurética es la que origina un aumento mayor de la reactividad. La combinación de los factores antes mencionados aumenta el valor de K_2 , y por consecuencia, el de $k_{H_2O \text{ exp.}}$.

Capítulo 5

Conclusiones y Recomendaciones.

Las conclusiones a las que se llegó en el presente trabajo se resumen en la sección 5.1, siguiendo el orden en que fueron presentados los resultados. En la sección 5.2 se describen las recomendaciones que pueden ser consideradas para trabajos posteriores.

5.1 Conclusiones.

Las conclusiones del análisis cinético de nitrosación de aminas en medio acuoso-ácido clorhídrico son las siguientes:

1. Los coeficientes de absorptividad molar determinados experimentalmente, resultaron diferentes a los utilizados inicialmente por Jiménez (1997) para observar la relación de reactividad química-estructura de las aminas, con la actividad biológica de las N-nitrosaminas producidas.
2. El análisis de la influencia del pH en la reacción de nitrosación de aminas en medio agua-HCl, validó el mecanismo propuesto por Jiménez (1997) para la nitrosación de aminas en medio acuoso-ácido clorhídrico; al concordar los resultados experimentales con la predicción teórica de la dependencia de la velocidad de reacción respecto de la concentración de protones.

Las conclusiones del análisis cinético de nitrosación de diureas en medio acuoso-ácido perclórico se presentan a continuación:

1. La velocidad de reacción de nitrosación de diureas resultó de primer orden tanto para la diurea como para el nitrito.

2. Se propuso un mecanismo cuyo paso controlante corresponde a la transferencia protónica de la N-nitrosodiurea protonada al solvente. Otro aspecto importante de este mecanismo, consiste en la posibilidad del ión NO^+ de atacar el átomo de nitrógeno de cualquiera de los dos enlaces R-N de la molécula de diurea, pero no ambos a la vez; debido a los efectos estéricos que impedirían la entrada de otro grupo -NO para formar una dinitrosodiurea. La inexistencia natural o artificial de esta clase de compuestos prueba tal afirmación.
3. La verificación del mecanismo propuesto se logró mediante la exitosa predicción teórica y experimental de la influencia del pH en la reacción de nitrosación de diureas, incluso en condiciones de $[\text{H}^+]$ muy altas; así como la determinación indirecta por vía cinética del valor de K_a , que es del mismo orden respecto del presentado en literatura por diversos autores.
4. El orden observado de reactividades, $\text{DMU} \gg \text{DEU} > \text{DPU} > \text{DAU}$, se explica en términos de la capacidad de las dialquilnitrosoureas para formar un enlace puente de hidrógeno con la molécula de agua a la que se transfiere el protón, y el grado con que la formación de tal enlace es impedido por los radicales alquílicos de la dialquilnitrosourea, de acuerdo con la hipótesis del plegamiento del radical alquílico propuesta por González y col. (1997).
5. La gran capacidad reactiva de la dimetilurea se interpreta mediante la combinación de los siguientes factores: (i) La influencia del sustituyente metílico predicha mediante las correlaciones de Hammett y Taft. (ii) La mayor libertad de movimiento traslacional y rotacional que favorece las colisiones con el ión NO^+ y las moléculas de H_2O . (iii) El menor impedimento estérico que presentan los radicales metílicos de la molécula de dimetilurea al ataque del ión NO^+ y del solvente en las etapas de nitrosación y de desprotonación, respectivamente.
6. Existen indicios de una relación de estructura de las diureas con la actividad biológica de las correspondientes nitrosodiureas. Tal relación se justifica en términos de la facilidad

de formación del ión diazonio, responsable directo de la generación de cáncer; dependiendo del grado de estabilidad de la molécula de la nitrosodiurea conferido por sus radicales.

7. La mayor reactividad de las diureas respecto de las monoureas se explica en base a una combinación de los siguientes factores: (i) La existencia en las diureas de dos sitios susceptibles de ser nitrosados. (ii) La estructura simétrica de éstas, que les permite una mayor libertad de movimiento rotacional y traslacional; y con ello, el aumento del número de choques con el reactivo nitrosante, NO^+ , y el solvente desprotonante, H_2O .

5.2 Recomendaciones.

Las siguientes recomendaciones se aplican tanto para la serie de aminas como la de diureas empleadas:

1. Llevar a cabo un estudio cinético de la influencia de la intensidad iónica en la reacción de nitrosación de las aminas y de diureas. La investigación implicaría la medición experimental de la velocidad de nitrosación variando la concentración de la sal reguladora de la fuerza iónica.
2. Efectuar una investigación de la reacción de nitrosación de los sustratos en medio orgánico, con el fin de determinar el efecto que tiene éste en el mecanismo de reacción, y encontrar una prueba más que valide la hipótesis del plegamiento de radical alquílico. El procedimiento consistiría en la determinación experimental de la energía de activación en ambos medios, mediante la variación de temperatura.

Bibliografía.

Bogovsky P., **Advances in tumor prevention, detection and characterization. Human cancer, its characterization and treatment**, Maltoni ed., Amsterdam-Oxford-Princeton, 1979, vol. 5, págs. 105-113.

Casado J., Castro A. y López Q. M. A., **Kinetic studies on the formation of n-nitroso compounds: IV. Formation of mononitrosopiperazine and general discussion of n-nitrosation mechanism in aqueous perchloric solution**, Monatshefte Fur Chemie, 1981, vol. 4, núm. 112, págs. 1221-1238.

Casado J., Castro A., Leis J. R., López Q. M. A y Mosquera M., **Kinetic studies on the formation of n-nitroso compounds: VI. Reactivity of N_2O_3 as a nitrosing agent**, Monatshefte Für Chemie, 1983, vol. 4, núm. 1, págs. 639-645.

Connors K., **Chemical Kinetics. The study of reaction rates in solution**, VCH Publishers Inc., New York, 1990, cap. 7, págs. 338-342.

Finley J. y Robinson S., **Food safety assessment**, American Chemical Society and A.C.S. Symposium Series, Washington D.C., 1992, cap. 10, pág. 100.

Geuther A. y Schiele E., **N-Nitrosamines**, Pract. Chem., 1971, cap. 4, pág. 484.

González A. G., **Nitrosación de n-alkilureas: evidencia de un mecanismo de transferencia protónica**, Tesis Doctoral, Departamento de Química de la Universidad de Salamanca, Salamanca España, 1994.

González A. G., Zapiain S. J G., Quintana H. P. A., y Martínez G. G. M., **Kinetic study of the nitrosation of n-alkylureas in dioxane-acetic acid mixtures**, Journal of Chemical Kinetics, 1997, vol. 30, núm. 2, págs. 145-150.

Havery D. y Chou H., **Nitrosamines in sunscreens and cosmetics products**, American Chemical Society, 1985, cap. 2, págs. 20-33.

Heidelberger C., Ann. Rev. Biochem., 1975, vol. 44, pág. 79.

Hill C., **An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design**, John Wiley and Sons ed., New York, 1989, cap. 5, págs. 127-132.

Hotchkiss J. y Helser M., **Food safety assessment**, American Chemical Society and A.C.S. Symposium Series, Washington D.C., 1988, cap. 4, pág. 484.

Hotchkiss J., **Food safety assessment**, American Chemical Society and A.C.S. Symposium Series, Washington D.C., 1992, cap. 33, págs. 400-414.

Hunter W. y Link J., **Recht.**, R.J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1979, vol. 62, págs. 864-873.

Jiménez S. J., **Estudio cinético y factibilidad de formación de n-nitrosaminas en medio ácido**, Tesis de Maestría, Departamento del Química del Instituto Tecnológico de Celaya, Celaya Gto., México, 1997.

Lijinsky W. y Saavedra J. E., **Carcinogenesis in rats by nitrosodialkylureas containing methyl and ethyl groups given by gavage and in drinking water**, Journal of Toxicology and Environmental Health, 1989, vol. 28, núm. 1, págs. 27-38.

Lijinsky W., **Chemistry and biology of n-nitrosocompounds**, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1992.

Loeppky R., **Endogenous nitrosation**, American Chemical Society, 1994, cap. 1, págs. 6-10.

Magee P. y Barnes N., **N-nitroso compounds**, Brit. Cancer, 1956, cap. 10, pág. 114.

Markovits G. y Schawartz S. E., **Inorg. chem.**, 1981, vol.5, núm 112, págs. 445.

Scanlan R., **N-nitrosamines**, CRC Crit. Rev. Food Technol., 1975, vol. 10, núm. 5, pág. 357.

Scanlan R. y Barbour J., **N-nitrosodimethylamine in nonfat dry milk**, American Chemical Society, 1981, cap. 3, págs. 34-41.

Schmähl D. y Sherf H., IARC Sci. Publ., 1985, vol. 64, pág. 677.

Schmid H. y Essler C., Mh. Chem., 1960, núm. 91, pág. 484.

Shank R. y Magee P., **N-nitroso compounds**, CRC, 1980, capítulos 5, 6 y 7.

Stewart W., Caracotsios M. and Sorensen J., **GREG**, Department of Chemical Engineering, University of Wisconsin-Madison, USA, 1990.

Tricker A., **N-nitroso compounds**, Mutat. Res., Preussman R., 1988, págs. 202-325.

Tummavuori J., **N-nitroso compounds**, Acta Chem. Scand., 1968, vol. 22, pág. 2003.

Zaldívar R., **Geographic pathology of oral, esophageal, gastric and intestinal cancer in Chile**, Z. Krebsforsch, 1970, vol. 75, pág. 1.

Zbinden G. y Roversi F., M. Arch. Toxicol., 1981, vol. 47, págs. 77-79.

Apéndice I.

En este apéndice se lista el programa **UREAS.FOR** usado para la determinación de los parámetros Abs_{∞} , Abs_0 y k' de la ecuación (3.9). También se incluyen los archivos **DAU10.DAT**, de datos, y **DAS10.DAT**, de resultados, obtenidos al efectuar una corrida ejemplificativa de influencia del pH en la reacción de nitrosación de la dimetilurea. Las condiciones fueron: $[DMU]= 1.5 \times 10^{-2}$ M, $[\text{nitrito}]= 1 \times 10^{-4}$ M, $T=298^{\circ}\text{K}$, $\text{pH}= 1.65$ e $I= 1$ M.

I.1 Listado del programa **UREAS.FOR** para el cálculo de los parámetros Abs_{∞} , Abs_0 y k' .

c

```
implicit double precision(a-h, o-z)
dimension obs(50),var(50,1),obsi(50),residual(50),time(50)
dimension par(3),bndl(3),bndup(3),chmax(3),del(3)
dimension dsc(283),isc(15)
common/modelo/var
common/yeah/obsi
external model
```

c*** Lectura de datos del archivo creado para cada corrida.**

c*** Nota: este archivo no se guarda.**

```
open (1,file='dmu.dat')
read(1,*)nob,nvar,npar
read(1,100)salto
read(1,100)salto
read(1,100)salto
read(1,*)(obs(i),i=1,nob)
read(1,100)salto
read(1,100)salto
read(1,100)salto
read(1,*)(par(i),i=1,npar)
close (1)
```

100 format(a1)

c*** Generación de los datos del tiempo en segundos.**

c*** ct = cycle-time en minutos (valor que cambia para cada corrida).**

c*** El valor de tiempo inicial en segundos(var(1,1)) es igual a 3.4 seg.**


```

ct=0.70
var(1,1)=3.4

do i=2,nob
    var(i,1)=120.0*ct*(i-1)+3.4
enddo

```

c*** Comprobando que se lean bien los datos:**

```

write(*,*)nob,nvar,npar
write(*,*)
write(*,*)(obs(i),i=1,nob)
write(*,*)
write(*,*)(var(i,1),i=1,nob)
write(*,*)
write(*,*)(par(i),i=1,npar)

```

c*** Creación de archivo que guarda todos los datos:**

```

open (3,file='dau10.dat')
write(3,*)'Num. de observaciones,variables y parametros:'
write(3,*)nob,nvar,npar
write(3,300)salto
write(3,*)'Valores de absorbancia:'
write(3,300)salto

do i=1,nob
    write(3,*)obs(i)
enddo

write(3,300)salto
write(3,*)'Valores de Tiempo en segundos:'
write(3,300)salto

do i=1,nob
    write(3,*)var(i,1)
enddo

write(3,300)salto
write(3,*)'Valores supuestos de Abs∞, Abs0 y k'.
write(3,300)salto
write(3,*)(par(i),i=1,npar)
close (3)

```

300 format(a1)

```
c***** Creación de la variable 'obsi' que guarda los valores  
c***** iniciales de absorbancia y 'time' que guarda los de  
c***** tiempo:
```

```
do i=1,nob  
    time(i)=var(i,1)  
enddo
```

```
c***** Para los valores de bndlw,bndup,chmax y del se usan los defaults.  
c***** Introduciendo los parametros del Greg:
```

```
misc=15  
mdsc=283  
isc(1)=1  
isc(2)=10  
isc(3)=0
```

```
c***** Llamada al Greg.for:
```

```
call greg (nob,obs,npar,par,bndlw,bndup,chmax,del,mdsc,dsc,misc,  
&isc,iobs,idet,emod,vpiv,apiv,rptol,rstol,model)
```

```
c***** Archivo que guarda los resultados finales:
```

```
open(2,file='das10.dat')  
write(2,*)'ARCHIVO DE RESULTADOS'  
write(2,*)  
write(2,*)  
write(2,*)'*****'  
write(2,*)  
suma=0.0  
plus=0.0  
  
do i=1,nob  
    residual(i)=obs(i)-obsi(i)  
    suma=suma+residual(i)**2.0  
    plus=plus+abs(residual(i))  
enddo  
  
write(2,201)  
write(2,*)  
  
do j=1,nob  
    write(2,202)time(j),obs(j),obsi(j),residual(j)  
enddo
```

```

write(2,*)'*****'
write(2,*)
write(2,*)'NORMA TOTAL DE DIFERENCIAS:'
write(2,203)plus
write(2,*)
write(2,*)'SUMA TOTAL DE CUADRADOS DE LOS RESIDUALES:'
write(2,203)suma
write(2,*)
write(2,*)'NORMA TOTAL DEL VECTOR DE DIFERENCIAS (NVD):'
write(2,203)(suma)**(0.5)
write(2,*)
write(2,*)
write(2,*)'*****'
write(2,*)
write(2,*)'PARAMETROS OBTENIDOS:'
write(2,*)
write(2,*)(par(i),i=1,npar)
close(2)

```

```

201 format(' Tiempo      Observado
      &Predicho      Residual')
202 format(2x,e10.3,3(10x,e14.7))
203 format(10x,f12.8)

```

c*** Terminación del programa:**

```

stop
end

```

c*** Inclusión de la subrutina Greg.for:**

```

include "greg.for"

```

c*** Subrutina Model Creada:**

```

subroutine model(par,f,nob,npar,ider,deriv,minfo)
implicit double precision (a-h,o-z)
dimension par(3),f(50),var(50,1),obsi(50)
common/modelo/var
common/yeah/obsi
do iob=1,nob
  f(iob)=par(1)-(par(1)-par(2))*dexp((-par(3))*var(iob,1))
  obsi(iob)=f(iob)
enddo
return
end

```

I.2 Archivo DAU10.dat donde se guardan los datos de absorbancia-tiempo.

Número de observaciones, variables y parámetros:

50 1 3

Valores de absorbancia:

| | | |
|-------|-------|-------|
| 0.765 | 0.799 | 0.829 |
| 0.857 | 0.884 | 0.907 |
| 0.927 | 0.946 | 0.962 |
| 0.978 | 0.991 | 1.003 |
| 1.015 | 1.026 | 1.036 |
| 1.045 | 1.053 | 1.059 |
| 1.066 | 1.072 | 1.077 |
| 1.081 | 1.085 | 1.088 |
| 1.092 | 1.095 | 1.098 |
| 1.100 | 1.103 | 1.105 |
| 1.106 | 1.109 | 1.110 |
| 1.112 | 1.113 | 1.114 |
| 1.115 | 1.116 | 1.117 |
| 1.117 | 1.118 | 1.118 |
| 1.119 | 1.120 | 1.121 |
| 1.121 | 1.122 | 1.122 |
| 1.122 | 1.123 | |

Valores de Tiempo en segundos:

| | | |
|------|------|------|
| 3.4 | 4.6 | 5.8 |
| 7.0 | 8.2 | 9.4 |
| 10.6 | 11.8 | 13.0 |
| 14.2 | 15.4 | 16.6 |
| 17.8 | 19.0 | 20.2 |
| 21.4 | 22.6 | 23.8 |
| 25.0 | 26.2 | 27.4 |
| 28.6 | 29.8 | 31.0 |
| 32.2 | 33.4 | 34.6 |
| 35.8 | 37.0 | 38.2 |
| 40.0 | 40.6 | 41.8 |
| 43.0 | 44.2 | 45.4 |
| 46.6 | 47.8 | 49.0 |
| 50.2 | 51.4 | 52.6 |
| 53.8 | 55.0 | 56.2 |

| | | |
|------|------|------|
| 57.4 | 58.6 | 59.8 |
| 61.0 | 62.2 | |

Valores supuestos de Abs_{∞} , Abs_0 y k' .

| | | |
|-------|-----------|----------|
| 1.124 | 4.250E-01 | 1.30E-01 |
|-------|-----------|----------|

I.3 Archivo DAS10.dat donde se guardan los resultados obtenidos.

ARCHIVO DE RESULTADOS

| Tiempo | Observado | Predicho | Residual |
|----------|-----------|------------|-----------|
| .34E+01 | .765E+00 | .7646E+00 | .379E-03 |
| .46E+01 | .799E+00 | .7988E+00 | .191E-03 |
| .58E+01 | .829E+00 | .8297E+00 | -.753E-03 |
| .70E+01 | .857E+00 | .8578E+00 | -.763E-03 |
| .82E+01 | .884E+00 | .8831E+00 | .884E-03 |
| .94E+01 | .907E+00 | .9061E+00 | .935E-03 |
| .106E+02 | .927E+00 | .9268E+00 | .164E-03 |
| .118E+02 | .946E+00 | .9456E+00 | .362E-03 |
| .130E+02 | .962E+00 | .9627E+00 | -.656E-03 |
| .142E+02 | .978E+00 | .9781E+00 | -.601E-04 |
| .154E+02 | .991E+00 | .9920E+00 | -.100E-02 |
| .166E+02 | .1003E+01 | .10046E+01 | -.162E-02 |
| .178E+02 | .1015E+01 | .10160E+01 | -.105E-02 |
| .190E+02 | .1026E+01 | .10264E+01 | -.387E-03 |
| .202E+02 | .1036E+01 | .10357E+01 | .254E-03 |
| .214E+02 | .1045E+01 | .10442E+01 | .782E-03 |
| .226E+02 | .1053E+01 | .10519E+01 | .111E-02 |
| .238E+02 | .1059E+01 | .10588E+01 | .173E-03 |
| .250E+02 | .1066E+01 | .10651E+01 | .891E-03 |
| .262E+02 | .1072E+01 | .10708E+01 | .120E-02 |
| .274E+02 | .1077E+01 | .10759E+01 | .106E-02 |
| .286E+02 | .1081E+01 | .10806E+01 | .398E-03 |
| .298E+02 | .1085E+01 | .10848E+01 | .181E-03 |
| .310E+02 | .1088E+01 | .10886E+01 | -.635E-03 |
| .322E+02 | .1092E+01 | .10921E+01 | -.906E-04 |
| .334E+02 | .1095E+01 | .10952E+01 | -.218E-03 |
| .346E+02 | .1098E+01 | .10980E+01 | -.485E-04 |
| .358E+02 | .1100E+01 | .11006E+01 | -.611E-03 |
| .370E+02 | .1103E+01 | .11029E+01 | .701E-04 |

| | | | |
|----------|-----------|------------|-----------|
| .382E+02 | .1105E+01 | .11050E+01 | -.291E-04 |
| .394E+02 | .1106E+01 | .11069E+01 | -.929E-03 |
| .406E+02 | .1109E+01 | .11086E+01 | .351E-03 |
| .418E+02 | .1110E+01 | .11102E+01 | -.206E-03 |
| .430E+02 | .1112E+01 | .11116E+01 | .385E-03 |
| .442E+02 | .1113E+01 | .11129E+01 | .110E-03 |
| .454E+02 | .1114E+01 | .11140E+01 | -.448E-04 |
| .466E+02 | .1115E+01 | .11151E+01 | -.898E-04 |
| .478E+02 | .1116E+01 | .11160E+01 | -.356E-04 |
| .490E+02 | .1117E+01 | .11169E+01 | .108E-03 |
| .502E+02 | .1117E+01 | .11177E+01 | -.667E-03 |
| .514E+02 | .1118E+01 | .11184E+01 | -.368E-03 |
| .526E+02 | .1118E+01 | .11190E+01 | -.100E-02 |
| .538E+02 | .1119E+01 | .11196E+01 | -.578E-03 |
| .550E+02 | .1120E+01 | .11201E+01 | -.979E-04 |
| .562E+02 | .1121E+01 | .11206E+01 | .431E-03 |
| .574E+02 | .1121E+01 | .11210E+01 | .512E-05 |
| .586E+02 | .1122E+01 | .11214E+01 | .619E-03 |
| .598E+02 | .1122E+01 | .11217E+01 | .270E-03 |
| .610E+02 | .1122E+01 | .11220E+01 | -.458E-04 |
| .622E+02 | .1123E+01 | .11223E+01 | .668E-03 |

NORMA TOTAL DE DIFERENCIAS:

.024

SUMA TOTAL DE CUADRADOS DE LOS RESIDUALES:

1.9 E-05

NORMA TOTAL DEL VECTOR DE DIFERENCIAS (NVD):

.00436

PARAMETROS OBTENIDOS: Abs_{∞} , Abs_0 y k' .

1.125 6.470E-001 8.304E-002

Apéndice II.

En este apéndice se presenta los datos **absorbancia-tiempo** obtenidos a diferentes valores de pH, para el estudio de la influencia del pH en la reacción de nitrosación de la dipropilamina en medio acuoso-ácido clorhídrico. Las condiciones mantenidas fijas fueron: [nitrito]= 3.5×10^{-2} M, [DPA]= 0.245 M, I= 1 M, T= 298 °K, λ = 249 nm.

| Tabla II.1 pH= 1.80 | | | |
|----------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 0 | 1.638 | 360 | 1.650 |
| 60 | 1.641 | 420 | 1.652 |
| 120 | 1.642 | 480 | 1.653 |
| 180 | 1.643 | 540 | 1.654 |
| 240 | 1.647 | 600 | 1.657 |
| 300 | 1.648 | 660 | 1.658 |

| Tabla II.2 pH= 1.86 | | | |
|----------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 0 | 1.619 | 420 | 1.632 |
| 60 | 1.621 | 540 | 1.635 |
| 120 | 1.622 | 600 | 1.638 |
| 180 | 1.624 | 660 | 1.640 |
| 240 | 1.625 | 720 | 1.642 |
| 300 | 1.627 | 780 | 1.644 |
| 360 | 1.630 | 840 | 1.647 |

| Tabla II.3 pH= 2.00 | | | |
|----------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 0 | 1.688 | 400 | 1.705 |
| 60 | 1.691 | 420 | 1.706 |
| 120 | 1.694 | 480 | 1.709 |
| 180 | 1.697 | 540 | 1.713 |
| 240 | 1.700 | 600 | 1.716 |
| 300 | 1.704 | 660 | 1.719 |

| Tabla II.4 pH= 2.18 | | | |
|----------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 0 | 1.610 | 480 | 1.635 |
| 60 | 1.614 | 540 | 1.639 |
| 120 | 1.617 | 600 | 1.644 |
| 180 | 1.621 | 660 | 1.648 |
| 240 | 1.624 | 720 | 1.652 |
| 300 | 1.627 | 780 | 1.656 |
| 360 | 1.628 | 840 | 1.660 |
| 420 | 1.632 | 900 | 1.664 |

| Tabla II.5 pH= 2.19 | | | |
|----------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 0 | 1.570 | 300 | 1.588 |
| 60 | 1.574 | 360 | 1.591 |
| 120 | 1.578 | 420 | 1.595 |
| 180 | 1.581 | 480 | 1.600 |
| 240 | 1.584 | 540 | 1.604 |

| Tabla II.6 pH= 2.30 | | | |
|----------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 0 | 1.617 | 300 | 1.641 |
| 60 | 1.621 | 360 | 1.644 |
| 120 | 1.627 | 420 | 1.648 |
| 180 | 1.632 | 480 | 1.648 |
| 240 | 1.637 | 600 | 1.660 |

| Tabla II.7 pH= 2.33 | | | |
|----------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 0 | 1.411 | 360 | 1.437 |
| 60 | 1.416 | 420 | 1.441 |
| 120 | 1.420 | 480 | 1.446 |
| 180 | 1.424 | 540 | 1.451 |
| 240 | 1.429 | 600 | 1.455 |
| 300 | 1.433 | 660 | 1.460 |

| Tabla II.8 pH= 2.50 | | | |
|----------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 0 | 1.646 | 420 | 1.683 |
| 60 | 1.652 | 480 | 1.688 |
| 120 | 1.658 | 540 | 1.694 |
| 180 | 1.664 | 600 | 1.699 |
| 240 | 1.669 | 660 | 1.705 |
| 300 | 1.672 | 720 | 1.710 |
| 360 | 1.677 | 780 | 1.715 |

Apéndice III.

En este apéndice se presentan los datos de **absorbancia-tiempo** usados para la determinación de los parámetros cinéticos de la series de nitrito-diurea estudiadas. Las secciones **III.1**, **III.2**, **III.3** y **III.4** contienen los datos **absorbancia-tiempo** para el sistema dimetilurea-nitrito, dietilurea-nitrito, dipropilurea-nitrito y dialilurea-nitrito, respectivamente.

Las condiciones mantenidas fijas para la experimentación fueron: [nitrito]= 1×10^{-4} M, T=298 K, pH= 2.5 e I= 0.25 M; variando la concentración de la diurea.

III.1 Datos absorbancia-tiempo para el sistema dimetilurea-nitrito.

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|
| 1 | 0.221 | 60 | 0.530 |
| 6 | 0.275 | 66 | 0.542 |
| 12 | 0.322 | 72 | 0.552 |
| 18 | 0.363 | 78 | 0.561 |
| 24 | 0.399 | 84 | 0.569 |
| 30 | 0.429 | 90 | 0.576 |
| 36 | 0.456 | 96 | 0.582 |
| 42 | 0.479 | 102 | 0.586 |
| 48 | 0.498 | 108 | 0.591 |
| 54 | 0.514 | 114 | 0.594 |

| Tabla III.2 [DMU]= 0.0225 M | | | |
|------------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 1 | 0.237 | 60 | 0.526 |
| 6 | 0.284 | 66 | 0.539 |
| 12 | 0.327 | 72 | 0.550 |
| 18 | 0.365 | 78 | 0.561 |
| 24 | 0.398 | 84 | 0.570 |
| 30 | 0.427 | 90 | 0.577 |
| 36 | 0.452 | 96 | 0.584 |
| 42 | 0.474 | 102 | 0.591 |
| 48 | 0.494 | 108 | 0.595 |
| 54 | 0.512 | 114 | 0.599 |

| Tabla III.3 [DMU]= 0.02 M | | | |
|----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 1 | 0.224 | 60 | 0.512 |
| 6 | 0.271 | 66 | 0.526 |
| 12 | 0.312 | 72 | 0.538 |
| 18 | 0.349 | 78 | 0.549 |
| 24 | 0.383 | 84 | 0.558 |
| 30 | 0.411 | 90 | 0.566 |
| 36 | 0.437 | 96 | 0.572 |
| 42 | 0.460 | 102 | 0.578 |
| 48 | 0.480 | 108 | 0.584 |
| 54 | 0.497 | 114 | 0.588 |

| Tabla III.4 [DMU]= 0. 0175 M | | | |
|-------------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 1 | 0.209 | 60 | 0.475 |
| 6 | 0.251 | 66 | 0.490 |
| 12 | 0.287 | 72 | 0.504 |
| 18 | 0.320 | 78 | 0.516 |
| 24 | 0.349 | 84 | 0.527 |
| 30 | 0.376 | 90 | 0.537 |
| 36 | 0.400 | 96 | 0.546 |
| 42 | 0.422 | 102 | 0.554 |
| 48 | 0.442 | 108 | 0.562 |
| 54 | 0.459 | 114 | 0.568 |

| Tabla III.5 [DMU]= 0.015 M | | | |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 1 | 0.214 | 60 | 0.460 |
| 6 | 0.250 | 66 | 0.474 |
| 12 | 0.283 | 72 | 0.487 |
| 18 | 0.313 | 78 | 0.499 |
| 24 | 0.341 | 84 | 0.510 |
| 30 | 0.366 | 90 | 0.520 |
| 36 | 0.388 | 96 | 0.529 |
| 42 | 0.409 | 102 | 0.537 |
| 48 | 0.427 | 108 | 0.544 |
| 54 | 0.445 | 114 | 0.551 |

| Tabla III.6[DMU]= 0.01 M | | | |
|---------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 1 | 0.166 | 60 | 0.353 |
| 6 | 0.189 | 66 | 0.366 |
| 12 | 0.212 | 72 | 0.379 |
| 18 | 0.234 | 78 | 0.391 |
| 24 | 0.254 | 84 | 0.403 |
| 30 | 0.273 | 90 | 0.413 |
| 36 | 0.291 | 96 | 0.424 |
| 42 | 0.307 | 102 | 0.433 |
| 48 | 0.324 | 108 | 0.443 |
| 54 | 0.339 | 114 | 0.451 |

| Tabla III.7 [DMU]= 0. 0075 M | | | |
|-------------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 0.28 | 0.170 | 60 | 0.327 |
| 6 | 0.189 | 66 | 0.339 |
| 12 | 0.207 | 72 | 0.351 |
| 18 | 0.225 | 78 | 0.362 |
| 24 | 0.241 | 84 | 0.373 |
| 30 | 0.257 | 90 | 0.384 |
| 36 | 0.273 | 96 | 0.394 |
| 42 | 0.287 | 102 | 0.403 |
| 48 | 0.301 | 108 | 0.412 |
| 54 | 0.314 | 114 | 0.420 |

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| 1 | 0.165 | 120 | 0.358 |
| 12 | 0.189 | 132 | 0.372 |
| 24 | 0.214 | 144 | 0.385 |
| 36 | 0.236 | 156 | 0.397 |
| 48 | 0.257 | 168 | 0.409 |
| 60 | 0.276 | 180 | 0.420 |
| 72 | 0.295 | 192 | 0.430 |
| 84 | 0.312 | 204 | 0.440 |
| 96 | 0.328 | 216 | 0.450 |
| 108 | 0.344 | 228 | 0.459 |

III.2 Datos absorbancia-tiempo para el sistema dietilurea-nitrito.

| Tiempo (s) | Absorbancia. | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|-------------------|---------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| 1 | 0.201 | 216 | 0.434 | 432 | 0.529 | 648 | 0.568 |
| 18 | 0.23 | 234 | 0.446 | 450 | 0.534 | 666 | 0.569 |
| 36 | 0.257 | 252 | 0.456 | 468 | 0.538 | 684 | 0.571 |
| 54 | 0.282 | 270 | 0.466 | 486 | 0.542 | 702 | 0.573 |
| 72 | 0.304 | 288 | 0.475 | 504 | 0.546 | 720 | 0.575 |
| 90 | 0.325 | 306 | 0.484 | 522 | 0.549 | 738 | 0.576 |
| 108 | 0.345 | 324 | 0.492 | 540 | 0.553 | 756 | 0.577 |
| 126 | 0.363 | 342 | 0.499 | 558 | 0.556 | 774 | 0.579 |
| 144 | 0.379 | 360 | 0.506 | 576 | 0.559 | 792 | 0.58 |
| 162 | 0.394 | 378 | 0.512 | 594 | 0.561 | 810 | 0.581 |
| 180 | 0.409 | 396 | 0.518 | 612 | 0.563 | 828 | 0.582 |
| 198 | 0.422 | 414 | 0.524 | 630 | 0.566 | 846 | 0.583 |

Tabla III.10 [DEU]= 0.0225 M

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 1 | 0.124 | 144 | 0.291 | 288 | 0.383 | 432 | 0.436 |
| 12 | 0.144 | 156 | 0.3 | 300 | 0.389 | 444 | 0.439 |
| 24 | 0.161 | 168 | 0.31 | 312 | 0.394 | 456 | 0.442 |
| 36 | 0.177 | 180 | 0.319 | 324 | 0.399 | 468 | 0.445 |
| 48 | 0.193 | 192 | 0.327 | 336 | 0.404 | 480 | 0.448 |
| 60 | 0.207 | 204 | 0.335 | 348 | 0.409 | 492 | 0.451 |
| 72 | 0.221 | 216 | 0.343 | 360 | 0.413 | 504 | 0.454 |
| 84 | 0.234 | 228 | 0.35 | 372 | 0.418 | 516 | 0.456 |
| 96 | 0.246 | 240 | 0.358 | 384 | 0.422 | 528 | 0.458 |
| 108 | 0.258 | 252 | 0.365 | 396 | 0.426 | 540 | 0.461 |
| 120 | 0.27 | 264 | 0.371 | 408 | 0.429 | 552 | 0.463 |
| 132 | 0.28 | 276 | 0.377 | 420 | 0.433 | 564 | 0.465 |

Tabla III.11 [DEU]= 0.015 M

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 1 | 0.125 | 144 | 0.252 | 288 | 0.335 | 432 | 0.392 |
| 12 | 0.138 | 156 | 0.261 | 300 | 0.341 | 444 | 0.396 |
| 24 | 0.15 | 168 | 0.269 | 312 | 0.346 | 456 | 0.399 |
| 36 | 0.163 | 180 | 0.276 | 324 | 0.351 | 468 | 0.403 |
| 48 | 0.174 | 192 | 0.284 | 336 | 0.357 | 480 | 0.406 |
| 60 | 0.186 | 204 | 0.291 | 348 | 0.362 | 492 | 0.41 |
| 72 | 0.196 | 216 | 0.298 | 360 | 0.367 | 504 | 0.413 |
| 84 | 0.206 | 228 | 0.305 | 372 | 0.371 | 516 | 0.416 |
| 96 | 0.216 | 240 | 0.311 | 384 | 0.375 | 528 | 0.419 |
| 108 | 0.226 | 252 | 0.318 | 396 | 0.380 | 540 | 0.422 |
| 120 | 0.235 | 264 | 0.324 | 408 | 0.384 | 552 | 0.425 |
| 132 | 0.244 | 276 | 0.33 | 420 | 0.388 | 564 | 0.427 |

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 1 | 0.126 | 172.8 | 0.248 | 345.6 | 0.33 | 518.4 | 0.388 |
| 14.4 | 0.138 | 187.2 | 0.256 | 360 | 0.336 | 532.8 | 0.391 |
| 28.8 | 0.15 | 201.6 | 0.264 | 374.4 | 0.341 | 547.2 | 0.395 |
| 43.2 | 0.161 | 216 | 0.272 | 388.8 | 0.346 | 561.6 | 0.399 |
| 57.6 | 0.173 | 230.4 | 0.279 | 403.2 | 0.352 | 576 | 0.402 |
| 72 | 0.183 | 244.8 | 0.286 | 417.6 | 0.357 | 590.4 | 0.406 |
| 86.4 | 0.193 | 259.2 | 0.293 | 432 | 0.362 | 604.8 | 0.409 |
| 100.8 | 0.203 | 273.6 | 0.3 | 446.4 | 0.366 | 619.2 | 0.412 |
| 115.2 | 0.213 | 288 | 0.306 | 460.8 | 0.371 | 633.6 | 0.415 |
| 129.6 | 0.222 | 302.4 | 0.313 | 475.2 | 0.375 | 648 | 0.419 |
| 144 | 0.231 | 316.8 | 0.319 | 489.6 | 0.379 | 662.4 | 0.421 |
| 158.4 | 0.24 | 331.2 | 0.325 | 504 | 0.383 | 676.8 | 0.424 |

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 1 | 0.13 | 288 | 0.282 | 576 | 0.373 | 864 | 0.428 |
| 24 | 0.146 | 312 | 0.291 | 600 | 0.378 | 888 | 0.431 |
| 48 | 0.161 | 336 | 0.3 | 624 | 0.384 | 912 | 0.434 |
| 72 | 0.176 | 360 | 0.309 | 648 | 0.389 | 936 | 0.438 |
| 96 | 0.19 | 384 | 0.317 | 672 | 0.394 | 960 | 0.441 |
| 120 | 0.203 | 408 | 0.325 | 696 | 0.399 | 984 | 0.444 |
| 144 | 0.216 | 432 | 0.333 | 720 | 0.404 | 1008 | 0.447 |
| 168 | 0.228 | 456 | 0.34 | 744 | 0.408 | 1032 | 0.449 |
| 192 | 0.240 | 480 | 0.347 | 768 | 0.412 | 1056 | 0.452 |
| 216 | 0.251 | 504 | 0.354 | 792 | 0.417 | 1080 | 0.454 |
| 240 | 0.262 | 528 | 0.36 | 816 | 0.42 | 1104 | 0.457 |
| 264 | 0.272 | 552 | 0.366 | 840 | 0.424 | 1128 | 0.459 |

Tabla III.14 [DEU]= 0.0075 M

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 1 | 0.126 | 360 | 0.271 | 720 | 0.361 | 1080 | 0.417 |
| 30 | 0.141 | 390 | 0.28 | 750 | 0.366 | 1110 | 0.421 |
| 60 | 0.157 | 420 | 0.289 | 780 | 0.372 | 1140 | 0.424 |
| 90 | 0.17 | 450 | 0.297 | 810 | 0.377 | 1170 | 0.428 |
| 120 | 0.183 | 480 | 0.305 | 840 | 0.383 | 1200 | 0.431 |
| 150 | 0.196 | 510 | 0.313 | 870 | 0.388 | 1230 | 0.434 |
| 180 | 0.208 | 540 | 0.321 | 900 | 0.392 | 1260 | 0.437 |
| 210 | 0.22 | 570 | 0.328 | 930 | 0.397 | 1290 | 0.44 |
| 240 | 0.231 | 600 | 0.335 | 960 | 0.401 | 1320 | 0.443 |
| 270 | 0.241 | 630 | 0.342 | 990 | 0.406 | 1350 | 0.446 |
| 300 | 0.252 | 660 | 0.349 | 1020 | 0.41 | 1380 | 0.448 |
| 330 | 0.261 | 690 | 0.355 | 1050 | 0.414 | 1410 | 0.451 |

Tabla III.15 [DEU]= 0.005 M

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 1 | 0.128 | 432 | 0.246 | 864 | 0.328 | 1296 | 0.386 |
| 36 | 0.14 | 468 | 0.254 | 900 | 0.334 | 1332 | 0.39 |
| 72 | 0.152 | 504 | 0.262 | 936 | 0.339 | 1368 | 0.394 |
| 108 | 0.162 | 540 | 0.269 | 972 | 0.345 | 1404 | 0.398 |
| 144 | 0.173 | 576 | 0.276 | 1008 | 0.35 | 1440 | 0.402 |
| 180 | 0.183 | 612 | 0.284 | 1044 | 0.355 | 1476 | 0.405 |
| 216 | 0.193 | 648 | 0.291 | 1080 | 0.36 | 1512 | 0.409 |
| 252 | 0.203 | 684 | 0.298 | 1116 | 0.364 | 1548 | 0.412 |
| 288 | 0.212 | 720 | 0.304 | 1152 | 0.369 | 1584 | 0.415 |
| 324 | 0.221 | 756 | 0.31 | 1188 | 0.373 | 1620 | 0.418 |
| 360 | 0.229 | 792 | 0.316 | 1224 | 0.378 | 1656 | 0.421 |
| 396 | 0.238 | 828 | 0.322 | 1260 | 0.382 | 1692 | 0.424 |

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 1 | 0.117 | 504 | 0.194 | 1008 | 0.255 | 1512 | 0.303 |
| 42 | 0.124 | 546 | 0.2 | 1050 | 0.259 | 1554 | 0.307 |
| 84 | 0.132 | 588 | 0.205 | 1092 | 0.264 | 1596 | 0.31 |
| 126 | 0.139 | 630 | 0.211 | 1134 | 0.268 | 1638 | 0.314 |
| 168 | 0.146 | 672 | 0.216 | 1176 | 0.272 | 1680 | 0.317 |
| 210 | 0.152 | 714 | 0.221 | 1218 | 0.276 | 1722 | 0.32 |
| 252 | 0.158 | 756 | 0.226 | 1260 | 0.28 | 1764 | 0.324 |
| 294 | 0.165 | 798 | 0.231 | 1302 | 0.284 | 1806 | 0.327 |
| 336 | 0.171 | 840 | 0.236 | 1344 | 0.288 | 1848 | 0.33 |
| 378 | 0.177 | 882 | 0.241 | 1386 | 0.292 | 1890 | 0.333 |
| 420 | 0.183 | 924 | 0.246 | 1428 | 0.296 | 1932 | 0.336 |
| 462 | 0.188 | 966 | 0.25 | 1470 | 0.3 | 1974 | 0.339 |

III.3 Datos absorbancia-tiempo para el sistema dipropilurea-nitrito.

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 1 | 0.119 | 864 | 0.186 | 1728 | 0.241 | 2592 | 0.286 |
| 72 | 0.126 | 936 | 0.191 | 1800 | 0.245 | 2664 | 0.289 |
| 144 | 0.133 | 1008 | 0.196 | 1872 | 0.25 | 2736 | 0.293 |
| 216 | 0.139 | 1080 | 0.2 | 1944 | 0.254 | 2808 | 0.296 |
| 288 | 0.145 | 1152 | 0.205 | 2016 | 0.258 | 2880 | 0.299 |
| 360 | 0.152 | 1224 | 0.21 | 2088 | 0.261 | 2952 | 0.302 |
| 432 | 0.157 | 1296 | 0.215 | 2160 | 0.265 | 3024 | 0.305 |
| 504 | 0.162 | 1368 | 0.219 | 2232 | 0.268 | 3096 | 0.308 |
| 576 | 0.169 | 1440 | 0.224 | 2304 | 0.272 | 3168 | 0.312 |
| 648 | 0.174 | 1512 | 0.228 | 2376 | 0.276 | 3240 | 0.315 |
| 720 | 0.179 | 1584 | 0.232 | 2448 | 0.279 | 3312 | 0.317 |
| 792 | 0.182 | 1656 | 0.237 | 2520 | 0.283 | 3384 | 0.32 |

| Tabla III.18 [DPU]= 0.0027887 M | | | | | | | |
|--|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 1 | 0.14 | 864 | 0.221 | 1728 | 0.28 | 2592 | 0.328 |
| 72 | 0.148 | 936 | 0.227 | 1800 | 0.284 | 2664 | 0.333 |
| 144 | 0.157 | 1008 | 0.233 | 1872 | 0.288 | 2736 | 0.337 |
| 216 | 0.164 | 1080 | 0.239 | 1944 | 0.292 | 2808 | 0.34 |
| 288 | 0.171 | 1152 | 0.244 | 2016 | 0.297 | 2880 | 0.344 |
| 360 | 0.178 | 1224 | 0.248 | 2088 | 0.301 | 2952 | 0.347 |
| 432 | 0.184 | 1296 | 0.253 | 2160 | 0.305 | 3024 | 0.351 |
| 504 | 0.19 | 1368 | 0.258 | 2232 | 0.309 | 3096 | 0.353 |
| 576 | 0.197 | 1440 | 0.262 | 2304 | 0.313 | 3168 | 0.356 |
| 648 | 0.203 | 1512 | 0.267 | 2376 | 0.317 | 3240 | 0.359 |
| 720 | 0.209 | 1584 | 0.271 | 2448 | 0.32 | 3312 | 0.362 |
| 792 | 0.214 | 1656 | 0.275 | 2520 | 0.324 | 3384 | 0.365 |

| Tabla III.19 [DPU]= 0.0030422 M | | | | | | | |
|--|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 1 | 0.136 | 864 | 0.218 | 1728 | 0.283 | 2592 | 0.332 |
| 72 | 0.144 | 936 | 0.224 | 1800 | 0.288 | 2664 | 0.335 |
| 144 | 0.152 | 1008 | 0.229 | 1872 | 0.292 | 2736 | 0.339 |
| 216 | 0.16 | 1080 | 0.235 | 1944 | 0.296 | 2808 | 0.342 |
| 288 | 0.167 | 1152 | 0.241 | 2016 | 0.3 | 2880 | 0.346 |
| 360 | 0.173 | 1224 | 0.247 | 2088 | 0.304 | 2952 | 0.349 |
| 432 | 0.18 | 1296 | 0.252 | 2160 | 0.308 | 3024 | 0.353 |
| 504 | 0.186 | 1368 | 0.258 | 2232 | 0.312 | 3096 | 0.356 |
| 576 | 0.193 | 1440 | 0.263 | 2304 | 0.316 | 3168 | 0.36 |
| 648 | 0.199 | 1512 | 0.268 | 2376 | 0.32 | 3240 | 0.363 |
| 720 | 0.206 | 1584 | 0.273 | 2448 | 0.324 | 3312 | 0.366 |
| 792 | 0.212 | 1656 | 0.279 | 2520 | 0.328 | 3384 | 0.37 |

| Tabla III.20 [DPU]= 0.0035493 M | | | | | | | |
|--|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 1 | 0.141 | 864 | 0.243 | 1728 | 0.316 | 2592 | 0.372 |
| 72 | 0.152 | 936 | 0.249 | 1800 | 0.322 | 2664 | 0.376 |
| 144 | 0.161 | 1008 | 0.257 | 1872 | 0.327 | 2736 | 0.38 |
| 216 | 0.17 | 1080 | 0.263 | 1944 | 0.332 | 2808 | 0.384 |
| 288 | 0.179 | 1152 | 0.27 | 2016 | 0.337 | 2880 | 0.388 |
| 360 | 0.188 | 1224 | 0.276 | 2088 | 0.342 | 2952 | 0.392 |
| 432 | 0.197 | 1296 | 0.282 | 2160 | 0.347 | 3024 | 0.395 |
| 504 | 0.205 | 1368 | 0.288 | 2232 | 0.352 | 3096 | 0.399 |
| 576 | 0.213 | 1440 | 0.293 | 2304 | 0.356 | 3168 | 0.402 |
| 648 | 0.22 | 1512 | 0.299 | 2376 | 0.36 | 3240 | 0.405 |
| 720 | 0.227 | 1584 | 0.305 | 2448 | 0.365 | 3312 | 0.409 |
| 792 | 0.235 | 1656 | 0.31 | 2520 | 0.368 | 3384 | 0.412 |

| Tabla III.21 [DPU]= 0.0040563 M | | | | | | | |
|--|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 1 | 0.116 | 648 | 0.205 | 1296 | 0.27 | 1944 | 0.323 |
| 54 | 0.125 | 702 | 0.211 | 1350 | 0.275 | 1998 | 0.327 |
| 108 | 0.133 | 756 | 0.217 | 1404 | 0.28 | 2052 | 0.331 |
| 162 | 0.142 | 810 | 0.222 | 1458 | 0.284 | 2106 | 0.335 |
| 216 | 0.149 | 864 | 0.228 | 1512 | 0.289 | 2160 | 0.339 |
| 270 | 0.157 | 918 | 0.234 | 1566 | 0.294 | 2214 | 0.343 |
| 324 | 0.164 | 972 | 0.239 | 1620 | 0.298 | 2268 | 0.346 |
| 378 | 0.171 | 1026 | 0.244 | 1674 | 0.303 | 2322 | 0.350 |
| 432 | 0.178 | 1080 | 0.250 | 1728 | 0.307 | 2376 | 0.353 |
| 486 | 0.185 | 1134 | 0.255 | 1782 | 0.311 | 2430 | 0.357 |
| 540 | 0.192 | 1188 | 0.260 | 1836 | 0.315 | 2484 | 0.360 |
| 594 | 0.198 | 1242 | 0.265 | 1890 | 0.319 | 2538 | 0.364 |

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 1 | 0.136 | 648 | 0.243 | 1296 | 0.315 | 1944 | 0.372 |
| 54 | 0.147 | 702 | 0.25 | 1350 | 0.32 | 1998 | 0.376 |
| 108 | 0.158 | 756 | 0.257 | 1404 | 0.325 | 2052 | 0.38 |
| 162 | 0.167 | 810 | 0.263 | 1458 | 0.33 | 2106 | 0.384 |
| 216 | 0.177 | 864 | 0.27 | 1512 | 0.335 | 2160 | 0.388 |
| 270 | 0.185 | 918 | 0.276 | 1566 | 0.34 | 2214 | 0.392 |
| 324 | 0.194 | 972 | 0.282 | 1620 | 0.344 | 2268 | 0.396 |
| 378 | 0.203 | 1026 | 0.287 | 1674 | 0.349 | 2322 | 0.4 |
| 432 | 0.211 | 1080 | 0.293 | 1728 | 0.354 | 2376 | 0.404 |
| 486 | 0.219 | 1134 | 0.298 | 1782 | 0.358 | 2430 | 0.408 |
| 540 | 0.227 | 1188 | 0.304 | 1836 | 0.363 | 2484 | 0.411 |
| 594 | 0.235 | 1242 | 0.309 | 1890 | 0.367 | 2538 | 0.415 |

III.4 Datos absorbancia-tiempo para el sistema dialilurea-nitrito.

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 1 | 0.198 | 864 | 0.332 | 1728 | 0.425 | 2592 | 0.494 |
| 72 | 0.211 | 936 | 0.341 | 1800 | 0.432 | 2664 | 0.499 |
| 144 | 0.225 | 1008 | 0.35 | 1872 | 0.438 | 2736 | 0.504 |
| 216 | 0.237 | 1080 | 0.359 | 1944 | 0.445 | 2808 | 0.508 |
| 288 | 0.249 | 1152 | 0.367 | 2016 | 0.451 | 2880 | 0.512 |
| 360 | 0.26 | 1224 | 0.375 | 2088 | 0.457 | 2952 | 0.516 |
| 432 | 0.271 | 1296 | 0.383 | 2160 | 0.463 | 3024 | 0.52 |
| 504 | 0.282 | 1368 | 0.39 | 2232 | 0.468 | 3096 | 0.524 |
| 576 | 0.293 | 1440 | 0.398 | 2304 | 0.474 | 3168 | 0.527 |
| 648 | 0.303 | 1512 | 0.405 | 2376 | 0.479 | 3240 | 0.531 |
| 720 | 0.313 | 1584 | 0.412 | 2448 | 0.485 | 3312 | 0.535 |
| 792 | 0.323 | 1656 | 0.419 | 2520 | 0.49 | 3384 | 0.538 |

| Tabla III.24 [DAU]= 0.0213 M | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 1 | 0.202 | 864 | 0.323 | 1728 | 0.409 | 2592 | 0.477 |
| 72 | 0.214 | 936 | 0.331 | 1800 | 0.415 | 2664 | 0.482 |
| 144 | 0.226 | 1008 | 0.339 | 1872 | 0.421 | 2736 | 0.487 |
| 216 | 0.237 | 1080 | 0.346 | 1944 | 0.427 | 2808 | 0.492 |
| 288 | 0.248 | 1152 | 0.354 | 2016 | 0.433 | 2880 | 0.496 |
| 360 | 0.259 | 1224 | 0.361 | 2088 | 0.439 | 2952 | 0.502 |
| 432 | 0.269 | 1296 | 0.368 | 2160 | 0.445 | 3024 | 0.505 |
| 504 | 0.279 | 1368 | 0.375 | 2232 | 0.451 | 3096 | 0.51 |
| 576 | 0.289 | 1440 | 0.382 | 2304 | 0.456 | 3168 | 0.515 |
| 648 | 0.298 | 1512 | 0.389 | 2376 | 0.462 | 3240 | 0.519 |
| 720 | 0.307 | 1584 | 0.396 | 2448 | 0.467 | 3312 | 0.522 |
| 792 | 0.315 | 1656 | 0.402 | 2520 | 0.472 | 3384 | 0.526 |

| Tabla III.25 [DAU]= 0.0200 M | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 1 | 0.192 | 1080 | 0.331 | 2160 | 0.425 | 3240 | 0.492 |
| 90 | 0.206 | 1170 | 0.341 | 2250 | 0.432 | 3330 | 0.497 |
| 180 | 0.219 | 1260 | 0.35 | 2340 | 0.438 | 3420 | 0.502 |
| 270 | 0.232 | 1350 | 0.359 | 2430 | 0.444 | 3510 | 0.506 |
| 360 | 0.244 | 1440 | 0.368 | 2520 | 0.45 | 3600 | 0.511 |
| 450 | 0.256 | 1530 | 0.377 | 2610 | 0.456 | 3690 | 0.515 |
| 540 | 0.268 | 1620 | 0.385 | 2700 | 0.462 | 3780 | 0.519 |
| 630 | 0.279 | 1710 | 0.392 | 2790 | 0.467 | 3870 | 0.523 |
| 720 | 0.29 | 1800 | 0.399 | 2880 | 0.473 | 3960 | 0.527 |
| 810 | 0.301 | 1890 | 0.406 | 2970 | 0.478 | 4050 | 0.531 |
| 900 | 0.311 | 1980 | 0.413 | 3060 | 0.483 | 4140 | 0.534 |
| 990 | 0.321 | 2070 | 0.419 | 3150 | 0.488 | 4230 | 0.538 |

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 1 | 0.185 | 864 | 0.291 | 1728 | 0.377 | 2592 | 0.442 |
| 72 | 0.195 | 936 | 0.299 | 1800 | 0.383 | 2664 | 0.447 |
| 144 | 0.205 | 1008 | 0.307 | 1872 | 0.389 | 2736 | 0.451 |
| 216 | 0.215 | 1080 | 0.315 | 1944 | 0.395 | 2808 | 0.456 |
| 288 | 0.224 | 1152 | 0.322 | 2016 | 0.401 | 2880 | 0.46 |
| 360 | 0.233 | 1224 | 0.33 | 2088 | 0.407 | 2952 | 0.464 |
| 432 | 0.242 | 1296 | 0.337 | 2160 | 0.413 | 3024 | 0.469 |
| 504 | 0.25 | 1368 | 0.344 | 2232 | 0.418 | 3096 | 0.474 |
| 576 | 0.259 | 1440 | 0.351 | 2304 | 0.423 | 3168 | 0.478 |
| 648 | 0.267 | 1512 | 0.357 | 2376 | 0.428 | 3240 | 0.481 |
| 720 | 0.275 | 1584 | 0.364 | 2448 | 0.433 | 3312 | 0.485 |
| 792 | 0.283 | 1656 | 0.371 | 2520 | 0.438 | 3384 | 0.489 |

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 1 | 0.168 | 1080 | 0.286 | 2160 | 0.375 | 3240 | 0.441 |
| 90 | 0.18 | 1170 | 0.294 | 2250 | 0.382 | 3330 | 0.446 |
| 180 | 0.192 | 1260 | 0.303 | 2340 | 0.387 | 3420 | 0.451 |
| 270 | 0.203 | 1350 | 0.311 | 2430 | 0.393 | 3510 | 0.455 |
| 360 | 0.213 | 1440 | 0.319 | 2520 | 0.4 | 3600 | 0.46 |
| 450 | 0.223 | 1530 | 0.326 | 2610 | 0.405 | 3690 | 0.464 |
| 540 | 0.233 | 1620 | 0.334 | 2700 | 0.411 | 3780 | 0.468 |
| 630 | 0.242 | 1710 | 0.341 | 2790 | 0.416 | 3870 | 0.472 |
| 720 | 0.251 | 1800 | 0.348 | 2880 | 0.422 | 3960 | 0.475 |
| 810 | 0.260 | 1890 | 0.356 | 2970 | 0.427 | 4050 | 0.479 |
| 900 | 0.269 | 1980 | 0.362 | 3060 | 0.432 | 4140 | 0.483 |
| 990 | 0.277 | 2070 | 0.369 | 3150 | 0.437 | 4230 | 0.486 |

| Tabla III.28 [DAU]= 0.0168 M | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 1 | 0.173 | 864 | 0.271 | 1728 | 0.347 | 2592 | 0.408 |
| 72 | 0.183 | 936 | 0.278 | 1800 | 0.352 | 2664 | 0.413 |
| 144 | 0.192 | 1008 | 0.285 | 1872 | 0.358 | 2736 | 0.417 |
| 216 | 0.201 | 1080 | 0.292 | 1944 | 0.363 | 2808 | 0.421 |
| 288 | 0.21 | 1152 | 0.298 | 2016 | 0.369 | 2880 | 0.426 |
| 360 | 0.218 | 1224 | 0.305 | 2088 | 0.374 | 2952 | 0.43 |
| 432 | 0.227 | 1296 | 0.311 | 2160 | 0.379 | 3024 | 0.433 |
| 504 | 0.235 | 1368 | 0.317 | 2232 | 0.384 | 3096 | 0.437 |
| 576 | 0.243 | 1440 | 0.323 | 2304 | 0.389 | 3168 | 0.44 |
| 648 | 0.25 | 1512 | 0.329 | 2376 | 0.394 | 3240 | 0.444 |
| 720 | 0.258 | 1584 | 0.335 | 2448 | 0.399 | 3312 | 0.447 |
| 792 | 0.265 | 1656 | 0.341 | 2520 | 0.404 | 3384 | 0.451 |

| Tabla III.29 [DAU]= 0.0150 M | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 1 | 0.171 | 1080 | 0.284 | 2160 | 0.366 | 3240 | 0.431 |
| 90 | 0.182 | 1170 | 0.292 | 2250 | 0.372 | 3330 | 0.435 |
| 180 | 0.193 | 1260 | 0.299 | 2340 | 0.377 | 3420 | 0.44 |
| 270 | 0.203 | 1350 | 0.306 | 2430 | 0.383 | 3510 | 0.444 |
| 360 | 0.213 | 1440 | 0.314 | 2520 | 0.389 | 3600 | 0.449 |
| 450 | 0.223 | 1530 | 0.321 | 2610 | 0.395 | 3690 | 0.453 |
| 540 | 0.232 | 1620 | 0.328 | 2700 | 0.4 | 3780 | 0.458 |
| 630 | 0.242 | 1710 | 0.334 | 2790 | 0.405 | 3870 | 0.462 |
| 720 | 0.251 | 1800 | 0.341 | 2880 | 0.411 | 3960 | 0.466 |
| 810 | 0.259 | 1890 | 0.348 | 2970 | 0.416 | 4050 | 0.469 |
| 900 | 0.268 | 1980 | 0.354 | 3060 | 0.421 | 4140 | 0.472 |
| 990 | 0.276 | 2070 | 0.36 | 3150 | 0.426 | 4230 | 0.475 |

| Tabla III.30 [DAU]= 0.0138 M | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 1 | 0.171 | 864 | 0.251 | 1728 | 0.318 | 2592 | 0.372 |
| 72 | 0.179 | 936 | 0.257 | 1800 | 0.323 | 2664 | 0.376 |
| 144 | 0.186 | 1008 | 0.263 | 1872 | 0.328 | 2736 | 0.38 |
| 216 | 0.193 | 1080 | 0.268 | 1944 | 0.333 | 2808 | 0.384 |
| 288 | 0.2 | 1152 | 0.274 | 2016 | 0.338 | 2880 | 0.387 |
| 360 | 0.207 | 1224 | 0.28 | 2088 | 0.343 | 2952 | 0.391 |
| 432 | 0.213 | 1296 | 0.286 | 2160 | 0.348 | 3024 | 0.395 |
| 504 | 0.22 | 1368 | 0.291 | 2232 | 0.352 | 3096 | 0.399 |
| 576 | 0.226 | 1440 | 0.297 | 2304 | 0.356 | 3168 | 0.402 |
| 648 | 0.232 | 1512 | 0.302 | 2376 | 0.361 | 3240 | 0.406 |
| 720 | 0.239 | 1584 | 0.307 | 2448 | 0.365 | 3312 | 0.409 |
| 792 | 0.245 | 1656 | 0.313 | 2520 | 0.369 | 3384 | 0.413 |

| Tabla III.31 [DAU]= 0.0100 M | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 1 | 0.176 | 1080 | 0.247 | 2160 | 0.309 | 3240 | 0.36 |
| 90 | 0.183 | 1170 | 0.252 | 2250 | 0.314 | 3330 | 0.364 |
| 180 | 0.188 | 1260 | 0.258 | 2340 | 0.318 | 3420 | 0.368 |
| 270 | 0.194 | 1350 | 0.263 | 2430 | 0.323 | 3510 | 0.371 |
| 360 | 0.200 | 1440 | 0.268 | 2520 | 0.327 | 3600 | 0.375 |
| 450 | 0.206 | 1530 | 0.273 | 2610 | 0.332 | 3690 | 0.379 |
| 540 | 0.214 | 1620 | 0.278 | 2700 | 0.336 | 3780 | 0.383 |
| 630 | 0.219 | 1710 | 0.283 | 2790 | 0.340 | 3870 | 0.387 |
| 720 | 0.225 | 1800 | 0.288 | 2880 | 0.344 | 3960 | 0.390 |
| 810 | 0.230 | 1890 | 0.293 | 2970 | 0.348 | 4050 | 0.393 |
| 900 | 0.236 | 1980 | 0.299 | 3060 | 0.352 | 4140 | 0.397 |
| 990 | 0.241 | 2070 | 0.304 | 3150 | 0.356 | 4230 | 0.400 |

Apéndice IV.

En este apéndice se presentan los datos de **absorbancia-tiempo** usados para la determinación de la influencia del pH en la reacción de nitrosación de la serie de diureas estudiadas. Las secciones **IV.1**, **IV.2**, **IV.3** y **IV.4** contienen los datos **absorbancia-tiempo** para el sistema dimetilurea-nitrito, dietilurea-nitrito, dipropilurea-nitrito y dialilurea-nitrito, respectivamente.

Las condiciones mantenidas fijas para cada sistema diurea-nitrito se presentan al inicio de la sección correspondiente. Cabe recordar que en este estudio, los datos **absorbancia-tiempo** se obtuvieron al variar sólo la concentración de protones.

IV.1 Datos absorbancia-tiempo para el sistema dimetilurea-nitrito.

Condiciones fijas: [nitrito]= 1×10^{-4} M, [DMU]= 1.5×10^{-2} M, T=298 K e I= 1 M.

| Tabla IV.1 pH= 1.65 | | | | | | | |
|---------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.765 | 17.8 | 1.015 | 32.2 | 1.092 | 46.6 | 1.115 |
| 4.6 | 0.799 | 19 | 1.026 | 33.4 | 1.095 | 47.8 | 1.116 |
| 5.8 | 0.829 | 20.2 | 1.036 | 34.6 | 1.098 | 49 | 1.117 |
| 7 | 0.857 | 21.4 | 1.045 | 35.8 | 1.1 | 50.2 | 1.117 |
| 8.2 | 0.884 | 22.6 | 1.053 | 37.0 | 1.103 | 51.4 | 1.118 |
| 9.4 | 0.907 | 23.8 | 1.059 | 38.2 | 1.105 | 52.6 | 1.118 |
| 10.6 | 0.927 | 25 | 1.066 | 39.4 | 1.106 | 53.8 | 1.119 |
| 11.8 | 0.946 | 26.2 | 1.072 | 40.6 | 1.109 | 55.0 | 1.12 |
| 13 | 0.962 | 27.4 | 1.077 | 41.8 | 1.11 | 56.2 | 1.121 |
| 14.2 | 0.978 | 28.6 | 1.081 | 43.0 | 1.112 | 57.4 | 1.121 |
| 15.4 | 0.991 | 29.8 | 1.085 | 44.2 | 1.113 | 58.6 | 1.122 |
| 16.6 | 1.003 | 31.0 | 1.088 | 45.4 | 1.114 | 59.8 | 1.122 |

| Tabla IV.2 pH= 1.94 | | | | | | | |
|----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.563 | 75.4 | 0.926 | 147.4 | 0.943 | 219.4 | 0.944 |
| 9.4 | 0.654 | 81.4 | 0.93 | 153.4 | 0.944 | 225.4 | 0.944 |
| 15.4 | 0.722 | 87.4 | 0.933 | 159.4 | 0.944 | 231.4 | 0.944 |
| 21.4 | 0.775 | 93.4 | 0.935 | 165.4 | 0.944 | 237.4 | 0.944 |
| 27.4 | 0.813 | 99.4 | 0.937 | 171.4 | 0.944 | 243.4 | 0.944 |
| 33.4 | 0.843 | 105.4 | 0.939 | 177.4 | 0.944 | 249.4 | 0.944 |
| 39.4 | 0.865 | 111.4 | 0.941 | 183.4 | 0.944 | 255.4 | 0.944 |
| 45.4 | 0.881 | 117.4 | 0.942 | 189.4 | 0.944 | 261.4 | 0.944 |
| 51.4 | 0.895 | 123.4 | 0.943 | 195.4 | 0.944 | 267.4 | 0.944 |
| 57.4 | 0.906 | 129.4 | 0.943 | 201.4 | 0.944 | 273.4 | 0.944 |
| 63.4 | 0.915 | 135.4 | 0.943 | 207.4 | 0.944 | 279.4 | 0.944 |
| 69.4 | 0.921 | 141.4 | 0.943 | 213.4 | 0.944 | 285.4 | 0.944 |

| Tabla IV.3 pH= 2.05 | | | | | | | |
|----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.68 | 25 | 0.903 | 46.6 | 1.009 | 68.2 | 1.06 |
| 5.2 | 0.705 | 26.8 | 0.915 | 48.4 | 1.014 | 70 | 1.063 |
| 7 | 0.73 | 28.6 | 0.926 | 50.2 | 1.02 | 71.8 | 1.066 |
| 8.8 | 0.752 | 30.4 | 0.937 | 52 | 1.025 | 73.6 | 1.069 |
| 10.6 | 0.773 | 32.2 | 0.947 | 53.8 | 1.03 | 75.4 | 1.071 |
| 12.4 | 0.794 | 34 | 0.956 | 55.6 | 1.035 | 77.2 | 1.073 |
| 14.2 | 0.812 | 35.8 | 0.965 | 57.4 | 1.039 | 79.0 | 1.076 |
| 16.0 | 0.83 | 37.6 | 0.974 | 59.2 | 1.043 | 80.8 | 1.078 |
| 17.8 | 0.846 | 39.4 | 0.982 | 61.0 | 1.047 | 82.6 | 1.079 |
| 19.6 | 0.861 | 41.2 | 0.989 | 62.8 | 1.05 | 84.4 | 1.082 |
| 21.4 | 0.876 | 43.0 | 0.996 | 64.6 | 1.054 | 86.2 | 1.083 |
| 23.2 | 0.890 | 44.8 | 1.003 | 66.4 | 1.057 | 88.0 | 1.084 |

| Tabla IV.4 pH= 2.22 | | | | | | | |
|----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.654 | 39.4 | 0.87 | 75.4 | 0.977 | 111.4 | 1.033 |
| 6.4 | 0.682 | 42.4 | 0.882 | 78.4 | 0.983 | 114.4 | 1.036 |
| 9.4 | 0.702 | 45.4 | 0.893 | 81.4 | 0.989 | 117.4 | 1.039 |
| 12.4 | 0.724 | 48.4 | 0.904 | 84.4 | 0.994 | 120.4 | 1.042 |
| 15.4 | 0.744 | 51.4 | 0.914 | 87.4 | 0.999 | 123.4 | 1.045 |
| 18.4 | 0.763 | 54.4 | 0.924 | 90.4 | 1.004 | 126.4 | 1.047 |
| 21.4 | 0.789 | 57.4 | 0.933 | 93.4 | 1.009 | 129.4 | 1.049 |
| 24.4 | 0.799 | 60.4 | 0.941 | 96.4 | 1.014 | 132.4 | 1.052 |
| 27.4 | 0.815 | 63.4 | 0.949 | 99.4 | 1.018 | 135.4 | 1.054 |
| 30.4 | 0.83 | 66.4 | 0.956 | 102.4 | 1.022 | 138.4 | 1.056 |
| 33.4 | 0.844 | 69.4 | 0.964 | 105.4 | 1.026 | 141.4 | 1.058 |
| 36.4 | 0.858 | 72.4 | 0.97 | 108.4 | 1.029 | 144.4 | 1.06 |

| Tabla IV.5 pH= 2.48 | | | | | | | |
|----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.47 | 147.4 | 0.787 | 291.4 | 0.87 | 435.4 | 0.893 |
| 15.4 | 0.517 | 159.4 | 0.798 | 303.4 | 0.873 | 447.4 | 0.893 |
| 27.4 | 0.559 | 171.4 | 0.809 | 315.4 | 0.876 | 459.4 | 0.894 |
| 39.4 | 0.596 | 183.4 | 0.819 | 327.4 | 0.879 | 471.4 | 0.895 |
| 51.4 | 0.628 | 195.4 | 0.827 | 339.4 | 0.881 | 483.4 | 0.895 |
| 63.4 | 0.656 | 207.4 | 0.835 | 351.4 | 0.883 | 495.4 | 0.896 |
| 75.4 | 0.682 | 219.4 | 0.841 | 363.4 | 0.885 | 507.4 | 0.896 |
| 87.4 | 0.705 | 231.4 | 0.847 | 375.4 | 0.886 | 519.4 | 0.897 |
| 99.4 | 0.725 | 243.4 | 0.853 | 387.4 | 0.888 | 531.4 | 0.897 |
| 111.4 | 0.743 | 255.4 | 0.858 | 399.4 | 0.889 | 543.4 | 0.897 |
| 123.4 | 0.759 | 267.4 | 0.862 | 411.4 | 0.89 | 555.4 | 0.897 |
| 135.4 | 0.774 | 279.4 | 0.866 | 423.4 | 0.891 | 567.4 | 0.897 |

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 3.4 | 0.365 | 219.4 | 0.609 | 435.4 | 0.718 | 651.4 | 0.771 |
| 21.4 | 0.395 | 237.4 | 0.622 | 453.4 | 0.724 | 669.4 | 0.774 |
| 39.4 | 0.423 | 255.4 | 0.634 | 471.4 | 0.73 | 687.4 | 0.777 |
| 57.4 | 0.449 | 273.4 | 0.645 | 489.4 | 0.735 | 705.4 | 0.779 |
| 75.4 | 0.472 | 291.4 | 0.655 | 507.4 | 0.74 | 723.4 | 0.782 |
| 93.4 | 0.494 | 309.4 | 0.665 | 525.4 | 0.745 | 741.4 | 0.784 |
| 111.4 | 0.514 | 327.4 | 0.674 | 543.4 | 0.749 | 759.4 | 0.786 |
| 129.4 | 0.533 | 345.4 | 0.683 | 561.4 | 0.753 | 777.4 | 0.788 |
| 147.4 | 0.55 | 363.4 | 0.691 | 579.4 | 0.757 | 795.4 | 0.79 |
| 165.4 | 0.566 | 381.4 | 0.698 | 597.4 | 0.761 | 813.4 | 0.792 |
| 183.4 | 0.582 | 399.4 | 0.706 | 615.4 | 0.765 | 831.4 | 0.793 |
| 201.4 | 0.596 | 417.4 | 0.712 | 633.4 | 0.768 | 849.4 | 0.795 |

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 3.4 | 0.26 | 291.4 | 0.405 | 579.4 | 0.498 | 867.4 | 0.561 |
| 27.4 | 0.275 | 315.4 | 0.414 | 603.4 | 0.504 | 891.4 | 0.566 |
| 51.4 | 0.289 | 339.4 | 0.423 | 627.4 | 0.51 | 915.4 | 0.57 |
| 75.4 | 0.303 | 363.4 | 0.431 | 651.4 | 0.516 | 939.4 | 0.574 |
| 99.4 | 0.316 | 387.4 | 0.44 | 675.4 | 0.522 | 963.4 | 0.579 |
| 123.4 | 0.329 | 411.4 | 0.448 | 699.4 | 0.527 | 987.4 | 0.582 |
| 147.4 | 0.341 | 435.4 | 0.456 | 723.4 | 0.533 | 1011.4 | 0.586 |
| 171.4 | 0.353 | 459.4 | 0.464 | 747.4 | 0.538 | 1035.4 | 0.59 |
| 195.4 | 0.364 | 483.4 | 0.471 | 771.4 | 0.543 | 1059.4 | 0.593 |
| 219.4 | 0.375 | 507.4 | 0.478 | 795.4 | 0.548 | 1083.4 | 0.597 |
| 243.4 | 0.385 | 531.4 | 0.485 | 819.4 | 0.553 | 1107.4 | 0.600 |
| 267.4 | 0.395 | 555.4 | 0.491 | 843.4 | 0.557 | 1131.4 | 0.603 |

IV.2 Datos absorbancia-tiempo para el sistema dietilurea-nitrito.

Condiciones fijas: [nitrito]= 1×10^{-4} M, [DEU]= 1.5×10^{-2} M, T=298 K e I= 1 M.

| Tabla IV.8 pH= 1.79 | | | | | | | |
|---------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.494 | 147.4 | 0.783 | 291.4 | 0.879 | 435.4 | 0.913 |
| 15.4 | 0.532 | 159.4 | 0.795 | 303.4 | 0.884 | 447.4 | 0.915 |
| 27.4 | 0.566 | 171.4 | 0.807 | 315.4 | 0.888 | 459.4 | 0.916 |
| 39.4 | 0.598 | 183.4 | 0.817 | 327.4 | 0.891 | 471.4 | 0.917 |
| 51.4 | 0.626 | 195.4 | 0.827 | 339.4 | 0.895 | 483.4 | 0.918 |
| 63.4 | 0.652 | 207.4 | 0.835 | 351.4 | 0.898 | 495.4 | 0.919 |
| 75.4 | 0.679 | 219.4 | 0.844 | 363.4 | 0.901 | 507.4 | 0.92 |
| 87.4 | 0.7 | 231.4 | 0.851 | 375.4 | 0.903 | 519.4 | 0.921 |
| 99.4 | 0.72 | 243.4 | 0.858 | 387.4 | 0.906 | 531.4 | 0.922 |
| 111.4 | 0.738 | 255.4 | 0.864 | 399.4 | 0.908 | 543.4 | 0.923 |
| 123.4 | 0.754 | 267.4 | 0.869 | 411.4 | 0.91 | 555.4 | 0.924 |
| 135.4 | 0.769 | 279.4 | 0.874 | 423.4 | 0.911 | 567.4 | 0.924 |

| Tabla IV.9 pH= 2.06 | | | | | | | |
|---------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.497 | 219.4 | 0.758 | 435.4 | 0.868 | 651.4 | 0.915 |
| 21.4 | 0.529 | 237.4 | 0.771 | 453.4 | 0.874 | 669.4 | 0.917 |
| 39.4 | 0.559 | 255.4 | 0.784 | 471.4 | 0.879 | 687.4 | 0.92 |
| 57.4 | 0.586 | 273.4 | 0.795 | 489.4 | 0.884 | 705.4 | 0.922 |
| 75.4 | 0.611 | 291.4 | 0.805 | 507.4 | 0.889 | 723.4 | 0.924 |
| 93.4 | 0.635 | 309.4 | 0.815 | 525.4 | 0.893 | 741.4 | 0.926 |
| 111.4 | 0.657 | 327.4 | 0.824 | 543.4 | 0.897 | 759.4 | 0.928 |
| 129.4 | 0.677 | 345.4 | 0.833 | 561.4 | 0.901 | 777.4 | 0.929 |
| 147.4 | 0.696 | 363.4 | 0.841 | 579.4 | 0.905 | 795.4 | 0.931 |
| 165.4 | 0.712 | 381.4 | 0.849 | 597.4 | 0.907 | 813.4 | 0.932 |
| 183.4 | 0.729 | 399.4 | 0.856 | 615.4 | 0.909 | 831.4 | 0.933 |
| 201.4 | 0.744 | 417.4 | 0.862 | 633.4 | 0.912 | 849.4 | 0.935 |

| Tabla IV.10 pH= 2.17 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.506 | 291.4 | 0.754 | 579.4 | 0.863 | 867.4 | 0.913 |
| 27.4 | 0.536 | 315.4 | 0.767 | 603.4 | 0.868 | 891.4 | 0.915 |
| 51.4 | 0.564 | 339.4 | 0.779 | 627.4 | 0.874 | 915.4 | 0.917 |
| 75.4 | 0.59 | 363.4 | 0.79 | 651.4 | 0.879 | 939.4 | 0.92 |
| 99.4 | 0.614 | 387.4 | 0.801 | 675.4 | 0.884 | 963.4 | 0.921 |
| 123.4 | 0.636 | 411.4 | 0.81 | 699.4 | 0.888 | 987.4 | 0.924 |
| 147.4 | 0.658 | 435.4 | 0.819 | 723.4 | 0.892 | 1011.4 | 0.926 |
| 171.4 | 0.677 | 459.4 | 0.828 | 747.4 | 0.897 | 1035.4 | 0.927 |
| 195.4 | 0.695 | 483.4 | 0.836 | 771.4 | 0.9 | 1059.4 | 0.929 |
| 219.4 | 0.711 | 507.4 | 0.843 | 795.4 | 0.903 | 1083.4 | 0.931 |
| 243.4 | 0.727 | 531.4 | 0.85 | 819.4 | 0.907 | 1107.4 | 0.932 |
| 267.4 | 0.741 | 555.4 | 0.856 | 843.4 | 0.909 | 1131.4 | 0.933 |

| Tabla IV.11 pH= 2.31 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.484 | 435.4 | 0.737 | 867.4 | 0.839 | 1299.4 | 0.88 |
| 39.4 | 0.516 | 471.4 | 0.75 | 903.4 | 0.844 | 1335.4 | 0.882 |
| 75.4 | 0.545 | 507.4 | 0.761 | 939.4 | 0.849 | 1371.4 | 0.884 |
| 111.4 | 0.571 | 543.4 | 0.772 | 975.4 | 0.853 | 1407.4 | 0.886 |
| 147.4 | 0.596 | 579.4 | 0.782 | 1011.4 | 0.857 | 1443.4 | 0.887 |
| 183.4 | 0.619 | 615.4 | 0.791 | 1047.4 | 0.861 | 1479.4 | 0.889 |
| 219.4 | 0.64 | 651.4 | 0.799 | 1083.4 | 0.864 | 1515.4 | 0.89 |
| 255.4 | 0.659 | 687.4 | 0.807 | 1119.4 | 0.867 | 1551.4 | 0.891 |
| 291.4 | 0.677 | 723.4 | 0.814 | 1155.4 | 0.87 | 1587.4 | 0.892 |
| 327.4 | 0.694 | 759.4 | 0.821 | 1191.4 | 0.873 | 1623.4 | 0.894 |
| 363.4 | 0.710 | 795.4 | 0.827 | 1227.4 | 0.875 | 1659.4 | 0.895 |
| 399.4 | 0.724 | 831.4 | 0.833 | 1263.4 | 0.877 | 1695.4 | 0.895 |

| Tabla IV.12 pH= 2.38 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.469 | 363.4 | 0.656 | 723.4 | 0.757 | 1083.4 | 0.814 |
| 33.4 | 0.489 | 393.4 | 0.667 | 753.4 | 0.763 | 1113.4 | 0.817 |
| 63.4 | 0.509 | 423.4 | 0.678 | 783.4 | 0.769 | 1143.4 | 0.821 |
| 93.4 | 0.527 | 453.4 | 0.687 | 813.4 | 0.775 | 1173.4 | 0.823 |
| 123.4 | 0.545 | 483.4 | 0.697 | 843.4 | 0.78 | 1203.4 | 0.826 |
| 153.4 | 0.561 | 513.4 | 0.706 | 873.4 | 0.785 | 1233.4 | 0.829 |
| 183.4 | 0.577 | 543.4 | 0.715 | 903.4 | 0.79 | 1263.4 | 0.832 |
| 213.4 | 0.592 | 573.4 | 0.723 | 933.4 | 0.794 | 1293.4 | 0.834 |
| 243.4 | 0.606 | 603.4 | 0.73 | 963.4 | 0.799 | 1323.4 | 0.836 |
| 273.4 | 0.62 | 633.4 | 0.737 | 993.4 | 0.803 | 1353.4 | 0.839 |
| 303.4 | 0.633 | 663.4 | 0.744 | 1023.4 | 0.807 | 1383.4 | 0.841 |
| 333.4 | 0.645 | 693.4 | 0.751 | 1053.4 | 0.811 | 1413.4 | 0.843 |

| Tabla IV.13 pH= 2.53 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.398 | 363.4 | 0.517 | 723.4 | 0.599 | 1083.4 | 0.655 |
| 33.4 | 0.409 | 393.4 | 0.525 | 753.4 | 0.605 | 1113.4 | 0.659 |
| 63.4 | 0.421 | 423.4 | 0.533 | 783.4 | 0.61 | 1143.4 | 0.662 |
| 93.4 | 0.432 | 453.4 | 0.54 | 813.4 | 0.615 | 1173.4 | 0.666 |
| 123.4 | 0.443 | 483.4 | 0.548 | 843.4 | 0.62 | 1203.4 | 0.670 |
| 153.4 | 0.453 | 513.4 | 0.555 | 873.4 | 0.625 | 1233.4 | 0.673 |
| 183.4 | 0.464 | 543.4 | 0.562 | 903.4 | 0.63 | 1263.4 | 0.676 |
| 213.4 | 0.473 | 573.4 | 0.568 | 933.4 | 0.635 | 1293.4 | 0.679 |
| 243.4 | 0.483 | 603.4 | 0.575 | 963.4 | 0.64 | 1323.4 | 0.681 |
| 273.4 | 0.491 | 633.4 | 0.581 | 993.4 | 0.644 | 1353.4 | 0.684 |
| 303.4 | 0.500 | 663.4 | 0.587 | 1023.4 | 0.648 | 1383.4 | 0.687 |
| 333.4 | 0.509 | 693.4 | 0.593 | 1053.4 | 0.652 | 1413.4 | 0.690 |

| Tabla IV.14 pH= 2.84 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.358 | 435.4 | 0.427 | 867.4 | 0.479 | 1299.4 | 0.522 |
| 39.4 | 0.364 | 471.4 | 0.431 | 903.4 | 0.483 | 1335.4 | 0.525 |
| 75.4 | 0.370 | 507.4 | 0.436 | 939.4 | 0.486 | 1371.4 | 0.528 |
| 111.4 | 0.377 | 543.4 | 0.441 | 975.4 | 0.490 | 1407.4 | 0.531 |
| 147.4 | 0.383 | 579.4 | 0.445 | 1011.4 | 0.494 | 1443.4 | 0.535 |
| 183.4 | 0.389 | 615.4 | 0.450 | 1047.4 | 0.498 | 1479.4 | 0.537 |
| 219.4 | 0.395 | 651.4 | 0.454 | 1083.4 | 0.501 | 1515.4 | 0.540 |
| 255.4 | 0.401 | 687.4 | 0.459 | 1119.4 | 0.505 | 1551.4 | 0.543 |
| 291.4 | 0.406 | 723.4 | 0.463 | 1155.4 | 0.508 | 1587.4 | 0.546 |
| 327.4 | 0.412 | 759.4 | 0.467 | 1191.4 | 0.512 | 1623.4 | 0.549 |
| 363.4 | 0.417 | 795.4 | 0.471 | 1227.4 | 0.515 | 1659.4 | 0.551 |
| 399.4 | 0.422 | 831.4 | 0.475 | 1263.4 | 0.518 | 1695.4 | 0.554 |

| Tabla IV.15 pH= 3.30 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.320 | 579.4 | 0.355 | 1155.4 | 0.39 | 1731.4 | 0.424 |
| 51.4 | 0.322 | 627.4 | 0.358 | 1203.4 | 0.393 | 1779.4 | 0.427 |
| 99.4 | 0.325 | 675.4 | 0.36 | 1251.4 | 0.396 | 1827.4 | 0.430 |
| 147.4 | 0.328 | 723.4 | 0.363 | 1299.4 | 0.399 | 1875.4 | 0.432 |
| 195.4 | 0.331 | 771.4 | 0.366 | 1347.4 | 0.402 | 1923.4 | 0.435 |
| 243.4 | 0.334 | 819.4 | 0.369 | 1395.4 | 0.405 | 1971.4 | 0.438 |
| 291.4 | 0.337 | 867.4 | 0.372 | 1443.4 | 0.408 | 2019.4 | 0.440 |
| 339.4 | 0.340 | 915.4 | 0.375 | 1491.4 | 0.411 | 2067.4 | 0.443 |
| 387.4 | 0.343 | 963.4 | 0.378 | 1539.4 | 0.413 | 2115.4 | 0.445 |
| 435.4 | 0.346 | 1011.4 | 0.381 | 1587.4 | 0.416 | 2163.4 | 0.448 |
| 483.4 | 0.349 | 1059.4 | 0.384 | 1635.4 | 0.419 | 2211.4 | 0.451 |
| 531.4 | 0.352 | 1107.4 | 0.387 | 1683.4 | 0.422 | 2259.4 | 0.453 |

IV.3 Datos absorbancia-tiempo para el sistema dipropilurea-nitrito.

Condiciones fijas: [nitrito]= 1×10^{-4} M, [DPU]= 6.25×10^{-3} M, T=298 K e I= 1 M.

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 3.4 | 0.047 | 363.4 | 0.414 | 723.4 | 0.49 | 1083.4 | 0.506 |
| 33.4 | 0.107 | 393.4 | 0.426 | 753.4 | 0.492 | 1113.4 | 0.507 |
| 63.4 | 0.157 | 423.4 | 0.436 | 783.4 | 0.494 | 1143.4 | 0.507 |
| 93.4 | 0.201 | 453.4 | 0.445 | 813.4 | 0.496 | 1173.4 | 0.507 |
| 123.4 | 0.239 | 483.4 | 0.453 | 843.4 | 0.498 | 1203.4 | 0.508 |
| 153.4 | 0.272 | 513.4 | 0.46 | 873.4 | 0.5 | 1233.4 | 0.508 |
| 183.4 | 0.301 | 543.4 | 0.466 | 903.4 | 0.501 | 1263.4 | 0.508 |
| 213.4 | 0.327 | 573.4 | 0.471 | 933.4 | 0.502 | 1293.4 | 0.508 |
| 243.4 | 0.349 | 603.4 | 0.476 | 963.4 | 0.503 | 1323.4 | 0.508 |
| 273.4 | 0.369 | 633.4 | 0.48 | 993.4 | 0.504 | 1353.4 | 0.508 |
| 303.4 | 0.386 | 663.4 | 0.484 | 1023.4 | 0.505 | 1383.4 | 0.509 |
| 333.4 | 0.401 | 693.4 | 0.487 | 1053.4 | 0.506 | 1413.4 | 0.509 |

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 3.4 | 0.014 | 435.4 | 0.361 | 867.4 | 0.446 | 1299.4 | 0.465 |
| 39.4 | 0.066 | 471.4 | 0.373 | 903.4 | 0.449 | 1335.4 | 0.466 |
| 75.4 | 0.111 | 507.4 | 0.384 | 939.4 | 0.451 | 1371.4 | 0.467 |
| 111.4 | 0.151 | 543.4 | 0.394 | 975.4 | 0.454 | 1407.4 | 0.467 |
| 147.4 | 0.186 | 579.4 | 0.403 | 1011.4 | 0.456 | 1443.4 | 0.467 |
| 183.4 | 0.218 | 615.4 | 0.411 | 1047.4 | 0.457 | 1479.4 | 0.468 |
| 219.4 | 0.246 | 651.4 | 0.418 | 1083.4 | 0.459 | 1515.4 | 0.468 |
| 255.4 | 0.271 | 687.4 | 0.424 | 1119.4 | 0.461 | 1551.4 | 0.468 |
| 291.4 | 0.294 | 723.4 | 0.429 | 1155.4 | 0.462 | 1587.4 | 0.468 |
| 327.4 | 0.314 | 759.4 | 0.434 | 1191.4 | 0.463 | 1623.4 | 0.469 |
| 363.4 | 0.331 | 795.4 | 0.438 | 1227.4 | 0.464 | 1659.4 | 0.469 |
| 399.4 | 0.347 | 831.4 | 0.442 | 1263.4 | 0.465 | 1695.4 | 0.469 |

| Tabla IV.18 pH= 1.69 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.048 | 435.4 | 0.351 | 867.4 | 0.45 | 1299.4 | 0.483 |
| 39.4 | 0.089 | 471.4 | 0.364 | 903.4 | 0.455 | 1335.4 | 0.485 |
| 75.4 | 0.126 | 507.4 | 0.376 | 939.4 | 0.459 | 1371.4 | 0.486 |
| 111.4 | 0.159 | 543.4 | 0.387 | 975.4 | 0.462 | 1407.4 | 0.487 |
| 147.4 | 0.189 | 579.4 | 0.396 | 1011.4 | 0.465 | 1443.4 | 0.489 |
| 183.4 | 0.217 | 615.4 | 0.406 | 1047.4 | 0.469 | 1479.4 | 0.489 |
| 219.4 | 0.242 | 651.4 | 0.414 | 1083.4 | 0.471 | 1515.4 | 0.49 |
| 255.4 | 0.264 | 687.4 | 0.421 | 1119.4 | 0.474 | 1551.4 | 0.491 |
| 291.4 | 0.285 | 723.4 | 0.428 | 1155.4 | 0.476 | 1587.4 | 0.492 |
| 327.4 | 0.304 | 759.4 | 0.435 | 1191.4 | 0.478 | 1623.4 | 0.493 |
| 363.4 | 0.321 | 795.4 | 0.44 | 1227.4 | 0.48 | 1659.4 | 0.493 |
| 399.4 | 0.337 | 831.4 | 0.446 | 1263.4 | 0.482 | 1695.4 | 0.494 |

| Tabla IV.19 pH= 1.82 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.051 | 723.4 | 0.378 | 1443.4 | 0.475 | 2163.4 | 0.503 |
| 63.4 | 0.097 | 783.4 | 0.391 | 1503.4 | 0.479 | 2223.4 | 0.505 |
| 123.4 | 0.138 | 843.4 | 0.403 | 1563.4 | 0.482 | 2283.4 | 0.506 |
| 183.4 | 0.175 | 903.4 | 0.414 | 1623.4 | 0.485 | 2343.4 | 0.507 |
| 243.4 | 0.208 | 963.4 | 0.424 | 1683.4 | 0.488 | 2403.4 | 0.507 |
| 303.4 | 0.237 | 1023.4 | 0.433 | 1743.4 | 0.491 | 2463.4 | 0.508 |
| 363.4 | 0.264 | 1083.4 | 0.44 | 1803.4 | 0.494 | 2523.4 | 0.509 |
| 423.4 | 0.288 | 1143.4 | 0.448 | 1863.4 | 0.496 | 2583.4 | 0.509 |
| 483.4 | 0.31 | 1203.4 | 0.454 | 1923.4 | 0.497 | 2643.4 | 0.510 |
| 543.4 | 0.33 | 1263.4 | 0.46 | 1983.4 | 0.499 | 2703.4 | 0.510 |
| 603.4 | 0.348 | 1323.4 | 0.466 | 2043.4 | 0.501 | 2763.4 | 0.511 |
| 663.4 | 0.364 | 1383.4 | 0.470 | 2103.4 | 0.502 | 2823.4 | 0.511 |

| Tabla IV.20 pH= 1.98 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.042 | 795.4 | 0.33 | 1587.4 | 0.434 | 2379.4 | 0.473 |
| 69.4 | 0.08 | 861.4 | 0.344 | 1653.4 | 0.439 | 2445.4 | 0.474 |
| 135.4 | 0.114 | 927.4 | 0.356 | 1719.4 | 0.444 | 2511.4 | 0.476 |
| 201.4 | 0.145 | 993.4 | 0.367 | 1785.4 | 0.448 | 2577.4 | 0.478 |
| 267.4 | 0.173 | 1059.4 | 0.377 | 1851.4 | 0.452 | 2643.4 | 0.479 |
| 333.4 | 0.199 | 1125.4 | 0.386 | 1917.4 | 0.455 | 2709.4 | 0.48 |
| 399.4 | 0.223 | 1191.4 | 0.395 | 1983.4 | 0.459 | 2775.4 | 0.481 |
| 465.4 | 0.245 | 1257.4 | 0.403 | 2049.4 | 0.461 | 2841.4 | 0.482 |
| 531.4 | 0.265 | 1323.4 | 0.41 | 2115.4 | 0.464 | 2907.4 | 0.483 |
| 597.4 | 0.283 | 1389.4 | 0.417 | 2181.4 | 0.466 | 2973.4 | 0.484 |
| 663.4 | 0.3 | 1455.4 | 0.423 | 2247.4 | 0.469 | 3039.4 | 0.485 |
| 729.4 | 0.316 | 1521.4 | 0.429 | 2313.4 | 0.471 | 3105.4 | 0.486 |

| Tabla IV.21 pH= 2.21 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.026 | 795.4 | 0.221 | 1587.4 | 0.333 | 2379.4 | 0.4 |
| 69.4 | 0.047 | 861.4 | 0.233 | 1653.4 | 0.34 | 2445.4 | 0.404 |
| 135.4 | 0.067 | 927.4 | 0.244 | 1719.4 | 0.347 | 2511.4 | 0.408 |
| 201.4 | 0.086 | 993.4 | 0.255 | 1785.4 | 0.353 | 2577.4 | 0.411 |
| 267.4 | 0.105 | 1059.4 | 0.265 | 1851.4 | 0.359 | 2643.4 | 0.415 |
| 333.4 | 0.122 | 1125.4 | 0.275 | 1917.4 | 0.365 | 2709.4 | 0.418 |
| 399.4 | 0.138 | 1191.4 | 0.285 | 1983.4 | 0.371 | 2775.4 | 0.422 |
| 465.4 | 0.154 | 1257.4 | 0.294 | 2049.4 | 0.376 | 2841.4 | 0.425 |
| 531.4 | 0.168 | 1323.4 | 0.302 | 2115.4 | 0.381 | 2907.4 | 0.428 |
| 597.4 | 0.182 | 1389.4 | 0.311 | 2181.4 | 0.386 | 2973.4 | 0.430 |
| 663.4 | 0.196 | 1455.4 | 0.319 | 2247.4 | 0.391 | 3039.4 | 0.433 |
| 729.4 | 0.209 | 1521.4 | 0.326 | 2313.4 | 0.395 | 3105.4 | 0.436 |

| Tabla IV.22 pH= 2.46 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.022 | 867.4 | 0.143 | 1731.4 | 0.228 | 2595.4 | 0.29 |
| 75.4 | 0.034 | 939.4 | 0.151 | 1803.4 | 0.233 | 2667.4 | 0.294 |
| 147.4 | 0.046 | 1011.4 | 0.159 | 1875.4 | 0.239 | 2739.4 | 0.299 |
| 219.4 | 0.057 | 1083.4 | 0.166 | 1947.4 | 0.245 | 2811.4 | 0.303 |
| 291.4 | 0.068 | 1155.4 | 0.174 | 2019.4 | 0.25 | 2883.4 | 0.307 |
| 363.4 | 0.078 | 1227.4 | 0.181 | 2091.4 | 0.256 | 2955.4 | 0.311 |
| 435.4 | 0.088 | 1299.4 | 0.189 | 2163.4 | 0.261 | 3027.4 | 0.315 |
| 507.4 | 0.098 | 1371.4 | 0.195 | 2235.4 | 0.266 | 3099.4 | 0.319 |
| 579.4 | 0.107 | 1443.4 | 0.202 | 2307.4 | 0.271 | 3171.4 | 0.322 |
| 651.4 | 0.116 | 1515.4 | 0.209 | 2379.4 | 0.276 | 3243.4 | 0.326 |
| 723.4 | 0.125 | 1587.4 | 0.215 | 2451.4 | 0.281 | 3315.4 | 0.329 |
| 795.4 | 0.134 | 1659.4 | 0.222 | 2523.4 | 0.285 | 3387.4 | 0.333 |

| Tabla IV.23 pH= 2.57 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.019 | 867.4 | 0.106 | 1731.4 | 0.175 | 2595.4 | 0.230 |
| 75.4 | 0.027 | 939.4 | 0.112 | 1803.4 | 0.18 | 2667.4 | 0.234 |
| 147.4 | 0.035 | 1011.4 | 0.118 | 1875.4 | 0.185 | 2739.4 | 0.238 |
| 219.4 | 0.042 | 1083.4 | 0.124 | 1947.4 | 0.19 | 2811.4 | 0.242 |
| 291.4 | 0.050 | 1155.4 | 0.13 | 2019.4 | 0.195 | 2883.4 | 0.246 |
| 363.4 | 0.057 | 1227.4 | 0.136 | 2091.4 | 0.199 | 2955.4 | 0.249 |
| 435.4 | 0.065 | 1299.4 | 0.142 | 2163.4 | 0.204 | 3027.4 | 0.253 |
| 507.4 | 0.072 | 1371.4 | 0.148 | 2235.4 | 0.209 | 3099.4 | 0.257 |
| 579.4 | 0.079 | 1443.4 | 0.154 | 2307.4 | 0.213 | 3171.4 | 0.260 |
| 651.4 | 0.086 | 1515.4 | 0.159 | 2379.4 | 0.218 | 3243.4 | 0.264 |
| 723.4 | 0.093 | 1587.4 | 0.164 | 2451.4 | 0.222 | 3315.4 | 0.267 |
| 795.4 | 0.099 | 1659.4 | 0.17 | 2523.4 | 0.226 | 3387.4 | 0.271 |

| Tabla IV.24 pH= 2.81 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.019 | 1443.4 | 0.087 | 2883.4 | 0.142 | 4323.4 | 0.187 |
| 123.4 | 0.026 | 1563.4 | 0.092 | 3003.4 | 0.146 | 4443.4 | 0.19 |
| 243.4 | 0.032 | 1683.4 | 0.097 | 3123.4 | 0.15 | 4563.4 | 0.194 |
| 363.4 | 0.038 | 1803.4 | 0.102 | 3243.4 | 0.154 | 4683.4 | 0.197 |
| 483.4 | 0.044 | 1923.4 | 0.106 | 3363.4 | 0.158 | 4803.4 | 0.2 |
| 603.4 | 0.049 | 2043.4 | 0.111 | 3483.4 | 0.162 | 4923.4 | 0.203 |
| 723.4 | 0.055 | 2163.4 | 0.116 | 3603.4 | 0.166 | 5043.4 | 0.206 |
| 843.4 | 0.061 | 2283.4 | 0.12 | 3723.4 | 0.169 | 5163.4 | 0.209 |
| 963.4 | 0.066 | 2403.4 | 0.125 | 3843.4 | 0.173 | 5283.4 | 0.212 |
| 1083.4 | 0.071 | 2523.4 | 0.129 | 3963.4 | 0.177 | 5403.4 | 0.215 |
| 1203.4 | 0.077 | 2643.4 | 0.134 | 4083.4 | 0.18 | 5523.4 | 0.218 |
| 1323.4 | 0.082 | 2763.4 | 0.138 | 4203.4 | 0.184 | 5643.4 | 0.221 |

| Tabla IV.25 pH= 2.93 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.017 | 1731.4 | 0.055 | 3459.4 | 0.087 | 5187.4 | 0.115 |
| 147.4 | 0.020 | 1875.4 | 0.057 | 3603.4 | 0.09 | 5331.4 | 0.117 |
| 291.4 | 0.024 | 2019.4 | 0.06 | 3747.4 | 0.092 | 5475.4 | 0.119 |
| 435.4 | 0.027 | 2163.4 | 0.063 | 3891.4 | 0.094 | 5619.4 | 0.121 |
| 579.4 | 0.030 | 2307.4 | 0.066 | 4035.4 | 0.097 | 5763.4 | 0.122 |
| 723.4 | 0.033 | 2451.4 | 0.069 | 4179.4 | 0.099 | 5907.4 | 0.124 |
| 867.4 | 0.036 | 2595.4 | 0.071 | 4323.4 | 0.101 | 6051.4 | 0.126 |
| 1011.4 | 0.040 | 2739.4 | 0.074 | 4467.4 | 0.104 | 6195.4 | 0.128 |
| 1155.4 | 0.043 | 2883.4 | 0.077 | 4611.4 | 0.106 | 6339.4 | 0.130 |
| 1299.4 | 0.046 | 3027.4 | 0.079 | 4755.4 | 0.108 | 6483.4 | 0.132 |
| 1443.4 | 0.049 | 3171.4 | 0.082 | 4899.4 | 0.110 | 6627.4 | 0.134 |
| 1587.4 | 0.052 | 3315.4 | 0.085 | 5043.4 | 0.112 | 6771.4 | 0.135 |

IV.4 Datos absorbancia-tiempo para el sistema dialilurea-nitrito.

Condiciones fijas: [nitrito]= 1×10^{-4} M, [DAU]= 3×10^{-2} M, T=298 K e I= 1 M.

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 3.4 | 0.125 | 291.4 | 0.492 | 579.4 | 0.59 | 867.4 | 0.617 |
| 27.4 | 0.178 | 315.4 | 0.506 | 603.4 | 0.594 | 891.4 | 0.618 |
| 51.4 | 0.226 | 339.4 | 0.518 | 627.4 | 0.597 | 915.4 | 0.619 |
| 75.4 | 0.285 | 363.4 | 0.529 | 651.4 | 0.6 | 939.4 | 0.62 |
| 99.4 | 0.305 | 387.4 | 0.539 | 675.4 | 0.603 | 963.4 | 0.621 |
| 123.4 | 0.338 | 411.4 | 0.548 | 699.4 | 0.606 | 987.4 | 0.621 |
| 147.4 | 0.368 | 435.4 | 0.556 | 723.4 | 0.608 | 1011.4 | 0.622 |
| 171.4 | 0.395 | 459.4 | 0.564 | 747.4 | 0.61 | 1035.4 | 0.623 |
| 195.4 | 0.419 | 483.4 | 0.57 | 771.4 | 0.611 | 1059.4 | 0.623 |
| 219.4 | 0.44 | 507.4 | 0.576 | 795.4 | 0.613 | 1083.4 | 0.624 |
| 243.4 | 0.459 | 531.4 | 0.581 | 819.4 | 0.615 | 1107.4 | 0.624 |
| 267.4 | 0.476 | 555.4 | 0.586 | 843.4 | 0.616 | 1131.4 | 0.624 |

| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 3.4 | 0.125 | 363.4 | 0.495 | 723.4 | 0.59 | 1083.4 | 0.616 |
| 33.4 | 0.18 | 393.4 | 0.509 | 753.4 | 0.594 | 1113.4 | 0.617 |
| 63.4 | 0.228 | 423.4 | 0.521 | 783.4 | 0.597 | 1143.4 | 0.618 |
| 93.4 | 0.27 | 453.4 | 0.532 | 813.4 | 0.6 | 1173.4 | 0.618 |
| 123.4 | 0.308 | 483.4 | 0.542 | 843.4 | 0.603 | 1203.4 | 0.619 |
| 153.4 | 0.342 | 513.4 | 0.55 | 873.4 | 0.605 | 1233.4 | 0.62 |
| 183.4 | 0.372 | 543.4 | 0.558 | 903.4 | 0.607 | 1263.4 | 0.62 |
| 213.4 | 0.398 | 573.4 | 0.565 | 933.4 | 0.609 | 1293.4 | 0.621 |
| 243.4 | 0.422 | 603.4 | 0.571 | 963.4 | 0.611 | 1323.4 | 0.621 |
| 273.4 | 0.444 | 633.4 | 0.577 | 993.4 | 0.612 | 1353.4 | 0.622 |
| 303.4 | 0.463 | 663.4 | 0.582 | 1023.4 | 0.613 | 1383.4 | 0.622 |
| 333.4 | 0.48 | 693.4 | 0.586 | 1053.4 | 0.615 | 1413.4 | 0.622 |

| Tabla IV.28 pH= 2.17 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.119 | 579.4 | 0.435 | 1155.4 | 0.546 | 1731.4 | 0.588 |
| 51.4 | 0.161 | 627.4 | 0.448 | 1203.4 | 0.551 | 1779.4 | 0.590 |
| 99.4 | 0.199 | 675.4 | 0.461 | 1251.4 | 0.556 | 1827.4 | 0.592 |
| 147.4 | 0.234 | 723.4 | 0.473 | 1299.4 | 0.560 | 1875.4 | 0.593 |
| 195.4 | 0.265 | 771.4 | 0.484 | 1347.4 | 0.565 | 1923.4 | 0.595 |
| 243.4 | 0.293 | 819.4 | 0.494 | 1395.4 | 0.568 | 1971.4 | 0.596 |
| 291.4 | 0.319 | 867.4 | 0.504 | 1443.4 | 0.572 | 2019.4 | 0.598 |
| 339.4 | 0.343 | 915.4 | 0.512 | 1491.4 | 0.575 | 2067.4 | 0.599 |
| 387.4 | 0.365 | 963.4 | 0.520 | 1539.4 | 0.578 | 2115.4 | 0.600 |
| 435.4 | 0.384 | 1011.4 | 0.527 | 1587.4 | 0.581 | 2163.4 | 0.601 |
| 483.4 | 0.402 | 1059.4 | 0.534 | 1635.4 | 0.583 | 2211.4 | 0.602 |
| 531.4 | 0.419 | 1107.4 | 0.540 | 1683.4 | 0.586 | 2259.4 | 0.603 |

| Tabla IV.29 pH= 2.20 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.112 | 507.4 | 0.398 | 1011.4 | 0.517 | 1515.4 | 0.568 |
| 45.4 | 0.147 | 549.4 | 0.412 | 1053.4 | 0.523 | 1557.4 | 0.570 |
| 87.4 | 0.179 | 591.4 | 0.425 | 1095.4 | 0.528 | 1599.4 | 0.573 |
| 129.4 | 0.210 | 633.4 | 0.437 | 1137.4 | 0.534 | 1641.4 | 0.575 |
| 171.4 | 0.237 | 675.4 | 0.449 | 1179.4 | 0.539 | 1683.4 | 0.577 |
| 213.4 | 0.263 | 717.4 | 0.460 | 1221.4 | 0.543 | 1725.4 | 0.579 |
| 255.4 | 0.286 | 759.4 | 0.47 | 1263.4 | 0.548 | 1767.4 | 0.581 |
| 297.4 | 0.309 | 801.4 | 0.479 | 1305.4 | 0.552 | 1809.4 | 0.583 |
| 339.4 | 0.329 | 843.4 | 0.487 | 1347.4 | 0.555 | 1851.4 | 0.584 |
| 381.4 | 0.348 | 885.4 | 0.496 | 1389.4 | 0.559 | 1893.4 | 0.586 |
| 423.4 | 0.366 | 927.4 | 0.503 | 1431.4 | 0.562 | 1935.4 | 0.587 |
| 465.4 | 0.382 | 969.4 | 0.510 | 1473.4 | 0.565 | 1977.4 | 0.588 |

| Tabla IV.30 pH= 2.31 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.112 | 579.4 | 0.365 | 1155.4 | 0.484 | 1731.4 | 0.542 |
| 51.4 | 0.142 | 627.4 | 0.379 | 1203.4 | 0.491 | 1779.4 | 0.545 |
| 99.4 | 0.169 | 675.4 | 0.391 | 1251.4 | 0.497 | 1827.4 | 0.548 |
| 147.4 | 0.195 | 723.4 | 0.403 | 1299.4 | 0.503 | 1875.4 | 0.551 |
| 195.4 | 0.219 | 771.4 | 0.415 | 1347.4 | 0.508 | 1923.4 | 0.554 |
| 243.4 | 0.241 | 819.4 | 0.425 | 1395.4 | 0.513 | 1971.4 | 0.556 |
| 291.4 | 0.262 | 867.4 | 0.435 | 1443.4 | 0.518 | 2019.4 | 0.558 |
| 339.4 | 0.282 | 915.4 | 0.445 | 1491.4 | 0.523 | 2067.4 | 0.561 |
| 387.4 | 0.301 | 963.4 | 0.454 | 1539.4 | 0.527 | 2115.4 | 0.563 |
| 435.4 | 0.318 | 1011.4 | 0.462 | 1587.4 | 0.531 | 2163.4 | 0.565 |
| 483.4 | 0.334 | 1059.4 | 0.47 | 1635.4 | 0.535 | 2211.4 | 0.566 |
| 531.4 | 0.350 | 1107.4 | 0.477 | 1683.4 | 0.539 | 2259.4 | 0.568 |

| Tabla IV.31 pH= 2.54 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.108 | 651.4 | 0.316 | 1299.4 | 0.434 | 1947.4 | 0.503 |
| 57.4 | 0.13 | 705.4 | 0.328 | 1353.4 | 0.442 | 2001.4 | 0.508 |
| 111.4 | 0.152 | 759.4 | 0.34 | 1407.4 | 0.448 | 2055.4 | 0.512 |
| 165.4 | 0.173 | 813.4 | 0.352 | 1461.4 | 0.455 | 2109.4 | 0.516 |
| 219.4 | 0.192 | 867.4 | 0.363 | 1515.4 | 0.461 | 2163.4 | 0.519 |
| 273.4 | 0.21 | 921.4 | 0.373 | 1569.4 | 0.467 | 2217.4 | 0.523 |
| 327.4 | 0.228 | 975.4 | 0.383 | 1623.4 | 0.473 | 2271.4 | 0.527 |
| 381.4 | 0.244 | 1029.4 | 0.392 | 1677.4 | 0.479 | 2325.4 | 0.53 |
| 435.4 | 0.26 | 1083.4 | 0.402 | 1731.4 | 0.484 | 2379.4 | 0.533 |
| 489.4 | 0.275 | 1137.4 | 0.41 | 1785.4 | 0.489 | 2433.4 | 0.536 |
| 543.4 | 0.289 | 1191.4 | 0.418 | 1839.4 | 0.494 | 2487.4 | 0.539 |
| 597.4 | 0.303 | 1245.4 | 0.427 | 1893.4 | 0.499 | 2541.4 | 0.542 |

| Tabla IV.32 pH= 2.61 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.111 | 723.4 | 0.309 | 1443.4 | 0.424 | 2163.4 | 0.493 |
| 63.4 | 0.133 | 783.4 | 0.321 | 1503.4 | 0.431 | 2223.4 | 0.497 |
| 123.4 | 0.153 | 843.4 | 0.333 | 1563.4 | 0.438 | 2283.4 | 0.501 |
| 183.4 | 0.172 | 903.4 | 0.344 | 1623.4 | 0.445 | 2343.4 | 0.506 |
| 243.4 | 0.190 | 963.4 | 0.354 | 1683.4 | 0.451 | 2403.4 | 0.509 |
| 303.4 | 0.207 | 1023.4 | 0.364 | 1743.4 | 0.457 | 2463.4 | 0.513 |
| 363.4 | 0.224 | 1083.4 | 0.374 | 1803.4 | 0.463 | 2523.4 | 0.516 |
| 423.4 | 0.240 | 1143.4 | 0.383 | 1863.4 | 0.469 | 2583.4 | 0.520 |
| 483.4 | 0.255 | 1203.4 | 0.392 | 1923.4 | 0.474 | 2643.4 | 0.523 |
| 543.4 | 0.269 | 1263.4 | 0.401 | 1983.4 | 0.479 | 2703.4 | 0.526 |
| 603.4 | 0.283 | 1323.4 | 0.409 | 2043.4 | 0.484 | 2763.4 | 0.529 |
| 663.4 | 0.297 | 1383.4 | 0.417 | 2103.4 | 0.489 | 2823.4 | 0.532 |

| Tabla IV.33 pH= 2.78 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.104 | 867.4 | 0.22 | 1731.4 | 0.305 | 2595.4 | 0.371 |
| 75.4 | 0.115 | 939.4 | 0.228 | 1803.4 | 0.311 | 2667.4 | 0.375 |
| 147.4 | 0.126 | 1011.4 | 0.236 | 1875.4 | 0.318 | 2739.4 | 0.38 |
| 219.4 | 0.136 | 1083.4 | 0.243 | 1947.4 | 0.323 | 2811.4 | 0.384 |
| 291.4 | 0.147 | 1155.4 | 0.251 | 2019.4 | 0.329 | 2883.4 | 0.389 |
| 363.4 | 0.157 | 1227.4 | 0.258 | 2091.4 | 0.335 | 2955.4 | 0.393 |
| 435.4 | 0.166 | 1299.4 | 0.265 | 2163.4 | 0.34 | 3027.4 | 0.397 |
| 507.4 | 0.176 | 1371.4 | 0.272 | 2235.4 | 0.345 | 3099.4 | 0.401 |
| 579.4 | 0.185 | 1443.4 | 0.279 | 2307.4 | 0.351 | 3171.4 | 0.405 |
| 651.4 | 0.194 | 1515.4 | 0.286 | 2379.4 | 0.356 | 3243.4 | 0.409 |
| 723.4 | 0.203 | 1587.4 | 0.293 | 2451.4 | 0.361 | 3315.4 | 0.413 |
| 795.4 | 0.211 | 1659.4 | 0.299 | 2523.4 | 0.366 | 3387.4 | 0.416 |

| Tabla IV.34 pH= 2.85 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.107 | 939.4 | 0.215 | 1875.4 | 0.296 | 2811.4 | 0.357 |
| 81.4 | 0.118 | 1017.4 | 0.223 | 1953.4 | 0.302 | 2889.4 | 0.362 |
| 159.4 | 0.128 | 1095.4 | 0.230 | 2031.4 | 0.307 | 2967.4 | 0.366 |
| 237.4 | 0.137 | 1173.4 | 0.238 | 2109.4 | 0.313 | 3045.4 | 0.370 |
| 315.4 | 0.147 | 1251.4 | 0.245 | 2187.4 | 0.318 | 3123.4 | 0.374 |
| 393.4 | 0.157 | 1329.4 | 0.252 | 2265.4 | 0.324 | 3201.4 | 0.378 |
| 471.4 | 0.165 | 1407.4 | 0.258 | 2343.4 | 0.329 | 3279.4 | 0.382 |
| 549.4 | 0.174 | 1485.4 | 0.265 | 2421.4 | 0.334 | 3357.4 | 0.386 |
| 627.4 | 0.183 | 1563.4 | 0.271 | 2499.4 | 0.339 | 3435.4 | 0.390 |
| 705.4 | 0.191 | 1641.4 | 0.278 | 2577.4 | 0.343 | 3513.4 | 0.394 |
| 783.4 | 0.199 | 1719.4 | 0.284 | 2655.4 | 0.348 | 3591.4 | 0.397 |
| 861.4 | 0.207 | 1797.4 | 0.290 | 2733.4 | 0.353 | 3669.4 | 0.400 |

| Tabla IV.35 pH= 3.19 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia | Tiempo (s) | Absorbancia |
| 3.4 | 0.112 | 1011.4 | 0.166 | 2019.4 | 0.211 | 3027.4 | 0.251 |
| 87.4 | 0.117 | 1095.4 | 0.17 | 2103.4 | 0.215 | 3111.4 | 0.253 |
| 171.4 | 0.121 | 1179.4 | 0.174 | 2187.4 | 0.218 | 3195.4 | 0.256 |
| 255.4 | 0.126 | 1263.4 | 0.178 | 2271.4 | 0.222 | 3279.4 | 0.259 |
| 339.4 | 0.131 | 1347.4 | 0.182 | 2355.4 | 0.225 | 3363.4 | 0.262 |
| 423.4 | 0.135 | 1431.4 | 0.186 | 2439.4 | 0.229 | 3447.4 | 0.265 |
| 507.4 | 0.140 | 1515.4 | 0.189 | 2523.4 | 0.232 | 3531.4 | 0.268 |
| 591.4 | 0.144 | 1599.4 | 0.193 | 2607.4 | 0.235 | 3615.4 | 0.270 |
| 675.4 | 0.148 | 1683.4 | 0.197 | 2691.4 | 0.238 | 3699.4 | 0.273 |
| 759.4 | 0.153 | 1767.4 | 0.2 | 2775.4 | 0.241 | 3783.4 | 0.276 |
| 843.4 | 0.157 | 1851.4 | 0.204 | 2859.4 | 0.244 | 3867.4 | 0.278 |
| 927.4 | 0.161 | 1935.4 | 0.208 | 2943.4 | 0.248 | 3951.4 | 0.281 |

Apéndice V.

En este apéndice se presentan las gráficas de residuales obtenidas para determinar la influencia del pH en la serie de diureas estudiadas. Los residuales fueron definidos de la siguiente forma:

$$\text{Residuales} = \frac{[\text{H}^+]^2}{k_{\text{obs.}} \Big|_{\text{observada}}} - \frac{[\text{H}^+]^2}{k_{\text{obs.}} \Big|_{\text{predicha}}} \quad [=] \text{M}^3 \text{s} \quad (\text{V.1})$$

donde $\frac{[\text{H}^+]^2}{k_{\text{obs.}} \Big|_{\text{observada}}}$ corresponde al valor experimental determinado con datos de **absorbancia-tiempo**, utilizando el procedimiento descrito en la sección 3.1.2.2; y $\frac{[\text{H}^+]^2}{k_{\text{obs.}} \Big|_{\text{predicha}}}$ se obtuvo al utilizar la ecuación lineal ajustada a la ecuación experimental (2.16) y obtenida por regresión lineal utilizando el paquete EXCEL 5.0. Tales ecuaciones ajustadas, fueron presentadas en las gráficas de las figuras 4.13 a 4.16 determinadas para el análisis de la influencia del pH en la reacción de nitrosación de la serie analizada de diureas.

A continuación se presentan estas gráficas, mencionando las condiciones en que se trabajó y la expresión de la ecuación lineal ajustada a la ecuación (2.16).

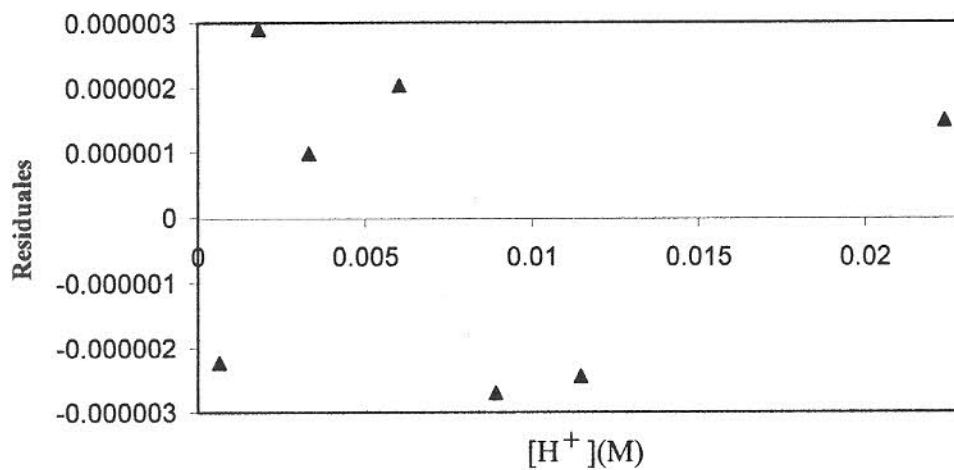


Figura V.1 Residuales del sistema dimetilurea-nitrito. [DMU]= 1.5×10^{-2} M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, I= 1 M, T= 298 K. Ecuación lineal ajustada a la ecuación (2.16): $y= 0.0038 x + 4e-6$.

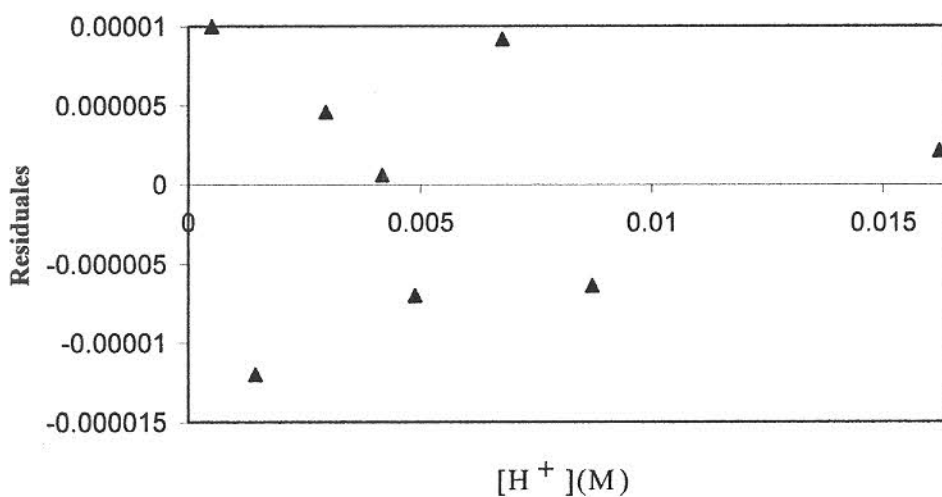


Figura V.2 Residuales del sistema dietilurea-nitrito. [DEU]= 1.5×10^{-2} M, [nitrito]= 1×10^{-4} M, I= 1 M, T= 298 K. Ecuación lineal ajustada a la ecuación (2.16): $y= 0.0304 x + 3e-5$.