



UNIVERSITAT DE BARCELONA



# **Aplicació de tècniques voltamperomètriques i cronopotenciomètriques de redissolució a l'especiació d'ions metàl·lics**

**Núria Serrano i Plana**



Departament de Química Analítica  
Barcelona, 2007

## **IV. CONCLUSIONS**

---



Els resultats presentats en la memòria d'aquesta Tesi Doctoral permeten arribar a les següents conclusions:

1. Els estudis sobre els sistemes Cd(II)-glicina (model de complexos làbils senzills sense adsorció) i Cd(II)-PMA (model de complexos làbils macromoleculars amb adsorció) confirmen que la cronopotenciometria de redissolució a intensitat constant (CCSCP) pot ser una alternativa valuosa a la voltamperometria de redissolució anòdica (ASV), molt més estesa en el camp de l'especiació de metalls pesants.
2. La cronopotenciometria de redissolució (SCP) amb un oxidant químic idoni pot ser una tècnica útil per a l'estudi de sistemes inerts o làbils macromoleculars, com ho demostra l'anàlisi dels sistemes Cd(II)-EDTA (model de complexos inerts), Cd(II)-PMA (model de complexos làbils macromoleculars amb adsorció) i Cd(II)-PMA-EDTA (model de mescla de complexos inerts i làbils). Els bons resultats que proporciona l'ús d'un 0.03 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a agent oxidant en SCP faciliten una alternativa a l'ió Hg(II). D'aquesta manera s'eviten problemes que en deriven del seu ús, com les interferències que provoca en els sistemes en estudi i la seva toxicitat. Tanmateix, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> té un caràcter moderadament oxidant que pot desaconsellar el seu ús en mostres que continguin lligands fàcilment oxidables. En canvi, altres oxidants químic no complexants com l'oxigen o el Cr(VI) no han produït bons resultats en SCP.
3. La utilització de la CCSCP i de la SCP amb oxidant químic en elèctrode de gota de mercuri (HMDE), presenta l'avantatge d'una gran comoditat i reproduïbilitat. En canvi, ve afectada per problemes com la indefinició de les condicions hidrodinàmiques a la pre-electròlisi (inconvenient que comparteix amb ASV i que obliga a utilitzar el paràmetre ajustable p) o en el cas de la CCSCP per la dependència del règim de redissolució amb la intensitat d'oxidació (intensitats grans provoquen difusió lineal semi-infinita però temps de mesura massa curts,

mentre que intensitats petites provoquen redissolució total però interferències importants de l'oxigen dissolt).

4. La utilització de CCSCP i SCP amb oxidant químic en elèctrode de pel·lícula de mercuri sobre disc rotatori (MF-RDE), tot i les dificultats per formar pel·lícules amb suficient reproduïbilitat i durabilitat, proporciona importants avantatges. En primer lloc, les condicions hidrodinàmiques permeten l'aplicació de l'equació de Levich (tant a SCP com a ASV), la qual cosa elimina la incertesa en el paràmetre  $p$  (ara exactament  $2/3$ ). A més la variació en la velocitat de rotació permet modificar, fins a cert punt, el caràcter làbil o inert dels complexos. En segon lloc, el règim de redissolució total en CCSCP (que assegura proporcionalitat directa entre temps de transició i concentració) predomina en un ampli interval d'intensitats d'oxidació.
5. Una interferència important en SCP quan s'apliquen intensitats constants en l'etapa de redissolució, és l'oxigen dissolt que no s'elimina totalment fent passar nitrogen per la cel·la electroquímica. Aquest oxigen oxida químicament una part del metall reduït al mercuri i, per tant, impedeix la seva oxidació mitjançant el corrent aplicat constant, la qual cosa es tradueix en una disminució del temps de transició. Per minimitzar aquest problema cal combinar intensitats d'oxidació grans (que disminueixin el temps disponible per al transport de l'oxigen cap a la superfície de l'elèctrode) i velocitats d'agitació petites (que no afavoreixin massa el transport d'oxigen per convecció).
6. En l'estudi de sistemes multi-metall, la proximitat dels senyals dels complexos dels diferents ions metàl·lics pesants dificulta l'anàlisi de la seva reoxidació. Si els senyals es troben excessivament propers no és possible trobar un potencial de deposició intermedi que permeti l'anàlisi independent de la redissolució del metall més electropositiu, quedant per tant el seu senyal afectat per l'evolució del senyal del metall precedent. Tanmateix, l'estudi del sistema Cd(II)-Pb(II)-fталat mostra que les possibles interaccions entre els processos de reoxidació d'ambdós metalls només causa petites desviacions en les intensitats i que pràcticament no afecta al càlcul de les constants d'estabilitat a partir de les funcions de Leden  $F_0$ .

7. La cronopotenciometria de redissolució per escombratge (SSCP) es confirma com una tècnica poderosa per minimitzar els efectes de l'adsorció electròdica en l'estudi de complexos metàl·lics com demostren els bons resultats obtinguts en la seva aplicació al sistema Cd(II)-iodur, afectat per importants fenòmens d'adsorció.
8. El desenvolupament d'un nou tractament numèric de dades (SSCP-Analyzer), ha permès l'anàlisi completa de les corbes obtingudes per cronopotenciometria de redissolució per escombratge (SSCP) per a sistemes totalment làbils, emprant un elèctrode de gota penjant (HMDE) i en condicions de redissolució total. L'anàlisi de tota la corba permet obtenir informació consistent a diferents relacions metall·ligand per a una única solució de complex, la qual cosa pot ser de gran utilitat per a l'estudi de complexants heterogenis.
9. La cronopotenciometria de redissolució amb acumulació per adsorció a intensitat constant (AdSCP) es presenta com una nova tècnica, molt més sensible que les polarogràfiques (principalment la DPP i la SWP), per a l'estudi de metal·lotioneïnes, fitoquelatines i sistemes afins i, en general, per a l'estudi de complexos metàl·lics adsorbits, electroquímicament inerts i de reducció no reversible, que no poden ser estudiats per ASV per la seva manca de reversibilitat.
10. L'aplicació de la AdSCP en HMDE mostra una simplicitat experimental, una bona reproductibilitat i un ampli interval d'intensitats de reoxidació on regeix un règim de redissolució total. Aquest ampli interval d'intensitats permet modificar l'escala de mesura per estudiar tant els processos que tenen lloc en un temps curt (mitjançant l'aplicació d'intensitats grans) com els que es produeixen en un temps llarg (emprant intensitats petites), amb molt bona sensibilitat i separació dels senyals. A més a més, en aquesta modalitat de cronopotenciometria i especialment quan s'apliquen intensitats grans, els senyals dels ions metàl·lics lliures (els quals no s'adsorbeixen a l'elèctrode) queden pràcticament suprimits, la qual cosa simplifica considerablement els cronopotenciogrames.
11. L'aplicació del mètode de resolució multivariant de corbes MCR-ALS per a la resolució dels senyals solapats obtinguts per SCP i AdSCP només és possible en condicions que permetin una raonable linealitat de les dades. En aquestes

condicions, la informació que proporciona permet proposar models de complexació del metall amb el pèptid. La consistència d'aquesta informació amb la que s'obté per altres tècniques, permet afirmar que l'ús combinat de les valoracions cronopotenciomètriques amb l'anàlisi per MCR-ALS és de gran interès per a l'estudi de l'especiació d'aquests pèptids.