

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

Facultad de Química

Departamento de Química Analítica

**ESTUDIO ELECTROANALITICO DE LAS
INTERACCIONES ENTRE LOS IONES
METALICOS Zn(II), Cd(II), Pb(II) Y Cu(II)
Y LOS ACIDOS
POLIACRILICO Y POLIMETACRILICO**

Memoria presentada para aspirar al
grado de Doctor en Ciencias Químicas
por JOSE MANUEL DIAZ CRUZ.

Barcelona, septiembre de 1992.



FE DE ERRATAS

- * Pág. 40: En la Ecuación 2.4 el exponente "1/2" debe sustituirse por "p".
- * Pág. 280: En la Ecuación 7.17 aparece " $c_M(0,t)$ " y debería aparecer " $c_T(0,t)$ ".
- * Pág. 288: En la línea 7 se dice "inferior" y debería decir "superior".



UNIVERSITAT DE BARCELONA

Divisió de Ciències Experimentals
i Matemàtiques

Diagonal, 647
08028 Barcelona (Spain)
Tel. (34) (3) 402 12 76
Fax (34) (3) 411 14 92

Departament de Química Analítica

ENRIC CASASSAS I SIMÓ, Profesor Emérito del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Barcelona, y MIQUEL ESTEBAN I CORTADA, Profesor Titular del citado departamento,

CERTIFICAN

Que el presente trabajo, con el título " ESTUDIO ELECTROANALITICO DE LAS INTERACCIONES ENTRE LOS IONES METALICOS Zn(II), Cd(II), Pb(II) Y Cu(II) Y LOS ACIDOS POLIACRILICO Y POLIMETACRILICO", ha sido realizado bajo su dirección conjunta en los laboratorios del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Barcelona y también, en una pequeña parte, en el Departamento de Química Física y Coloidal de la Universidad Agrícola de Wageningen (Wageningen, Holanda), y que, en ambos casos, los resultados que se presentan son fruto de las experiencias realizadas directamente por el doctorando, Sr. JOSÉ MANUEL DÍAZ CRUZ.

Barcelona, 17 de septiembre de 1992.

Prof. Enric Casassas i Simó

Dr. Miquel Esteban i Cortada

*A mis padres
y a mi hermana*

Agradecimientos

La presente Tesis ha sido realizada en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Barcelona bajo la dirección del Dr. Enric Casassas y del Dr. Miquel Esteban, a quienes quiero agradecer su constante preocupación y dedicación durante el desarrollo de la misma, así como todos los consejos y enseñanzas recibidos y el apoyo que me han prestado en todo momento.

También quiero agradecer a la Dra. Cristina Ariño su ayuda y consejo durante estos años, así como manifestar mi gratitud a todas las personas que han pasado por el laboratorio de Electroanálisis. El espíritu de compañerismo y colaboración que siempre ha reinado en dicho laboratorio ha hecho más fácil llevar a buen término este trabajo.

Agradezco también al Dr. Francesc Mas, del Departamento de Química Física de la Universidad de Barcelona y al Dr. Jaume Puy, de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos de la Universidad de Lleida, su valiosa colaboración en esta Tesis, especialmente en lo que se refiere a la resolución matemática del modelo voltamperométrico en presencia de adsorción electrodoica y a la elaboración de los programas de cálculo necesarios para el presente estudio.

Asimismo quiero manifestar mi gratitud al Dr. Marc A.G.T. van den Hoop y, muy especialmente, al Dr. Herman P. van Leeuwen, del Departamento de Química Física y Coloidal de La Universidad Agrícola de Wageningen (Holanda) por las muchas atenciones y enseñanzas que de ellos recibí durante mi estancia de cuatro meses en el citado Departamento, a cuyos miembros agradezco del mismo modo el interés que demostraron en que dicha estancia fuera lo más agradable posible.

También agradezco al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una Beca de Formación del Personal Investigador (FPI) que he disfrutado durante el periodo enero 1989 - octubre 1991, así como dos becas para estancias cortas en el extranjero (1991). Igualmente agradezco la concesión de un "Ajut per a Investigadors Joves" por parte de la CIRIT de la Generalitat de Catalunya (1988). Sin el apoyo económico de ambos organismos, la presente Tesis no hubiera sido posible.

Quiero también agradecer a mis padres y a mi hermana Silvia el apoyo y la comprensión que siempre me han mostrado, especialmente en los largos periodos en que me han visto llegar tarde a cenar y han sabido aguantar pacientemente la monótona enumeración de mis problemas. Gracias a ellos, nunca me han faltado frases que me animasen a continuar y a no dejarme vencer por las dificultades.

Por último, quiero manifestar mi agradecimiento a todos los miembros de la tertulia del café de polarografía por los innumerables momentos de amena conversación y, en general, a todos y cada uno de los compañeros del Departamento de Química Analítica por haber hecho de la realización de este trabajo una tarea mucho más agradable y llevadera.

Barcelona, 17 de septiembre de 1992.

José Manuel Díaz-Cruz

INDICE

	OBJETO DE LA TESIS	1
1.	INTRODUCCION GENERAL	7
1.1	ANTECEDENTES: DETERMINACION VOLTAMPEROMÉTRICA DE CONSTANTES DE COMPLEJACION	10
1.2	APLICACION A MUESTRAS NATURALES: ESPECIACION. PLANTEAMIENTO DEL CASO GENERAL	13
1.3	INFLUENCIA DE LA MOVILIDAD DE LAS ESPECIES Y DE LA CINETICA DE ASOCIACION - DISOCIACION DEL COMPLEJO. MODELO SIMPLIFICADO	16
1.4	INFLUENCIA DE LA ADSORCION INDUCIDA DEL ION METALICO SOBRE EL ELECTRODO	25
1.5	INFLUENCIA DEL CARACTER POLIELECTROLITICO Y DE LA HETEROGENEIDAD FISICO - QUIMICA DE LOS COMPLEJANTES MACROMOLECULARES NATURALES	26
1.6	EL PRESENTE ESTUDIO	29
1.7	REFERENCIAS	31
2.	ESTUDIO ELECTROANALITICO PRELIMINAR DE LOS SISTEMAS FORMADOS POR Zn(II), Cd(II), Pb(II) Y Cu(II) CON ACIDO POLIACRILICO Y ACIDO POLIMETACRILICO	37
2.1	INTRODUCCION	39
2.2	EXPERIMENTAL	41
2.2.1	Reactivos	41
2.2.2	Instrumental	42

2.2.3	Procedimientos	43
2.2.4	Tratamiento de datos	46
2.3	RESULTADOS Y DISCUSION	49
2.3.1	Estudio paramétrico de las Ecuaciones 2.4 y 2.5	49
2.3.2	Sistemas de Zn(II): Zn/PAA y Zn/PMA	53
2.3.3	Sistemas de Cd(II): Cd/PAA y Cd/PMA	59
2.3.4	Sistemas de Pb(II): Pb/PAA y Pb/PMA	75
2.3.5	Sistemas de Cu(II): Cu/PAA y Cu/PMA	92
2.4	REFERENCIAS	115
3.	OPTIMIZACION DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL: CONTROL DE LA ACIDEZ Y DE LA ADSORCION DEL ION METALICO SOBRE LAS PAREDES DE LA CELDA VOLTAMPEROMETRICA	119
3.1	INTRODUCCION	121
3.2	DESARROLLO TEORICO	124
3.2.1	Definición del grado de neutralización (α_n) y del grado de disociación (α_d) del poliácido	125
3.2.2	Relación entre α_n y α_d para el caso de complejación con iones metálicos	126
3.2.3	Tratamiento de la señal voltamperométrica obtenida en presencia de adsorción del ión metálico sobre las paredes de la celda	129
3.3	EXPERIMENTAL	134
3.3.1	Reactivos	134
3.3.2	Instrumental	135
3.3.3	Procedimientos	136
3.3.4	Tratamiento de datos	139
3.4	RESULTADOS Y DISCUSION	140

3.4.1	Influencia de diferentes variables experimentales sobre el pH de las soluciones de PAA y PMA	140
3.4.2	Control de la acidez durante las valoraciones voltamperométricas: pH y grado de disociación	145
3.4.3	Control de la adsorción sobre los materiales de la celda	157
3.5	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PROPUESTO	178
3.6	REFERENCIAS	182
4.	OPTIMIZACION DEL AJUSTE DE LAS CURVAS DE VALORACION VOLTAMPEROMETRICA: DETERMINACION DEL PARAMETRO HIDRODINAMICO p EN EXPERIMENTOS REALIZADOS MEDIANTE VOLTAMPEROMETRIA DE REDISOLUCION ANODICA	185
4.1	INTRODUCCION	187
4.2	DESARROLLO TEORICO	189
4.2.1	Consideraciones generales sobre el modelo teórico	189
4.2.2	Procedimiento propuesto para la determinación del parámetro p	194
4.3	EXPERIMENTAL	194
4.3.1	Reactivos	194
4.3.2	Instrumental	195
4.3.3	Procedimientos	196
4.3.4	Tratamiento de datos	197
4.4	RESULTADOS Y DISCUSION	198
4.4.1	Sistemas modelo en ausencia de adsorción electródica	198
4.4.2	Sistemas modelo en presencia de adsorción inducida del ión metálico sobre el electrodo: Cd/PMA	205
4.5	TRATAMIENTO DE DATOS PROPUESTO	210

4.6	REFERENCIAS	213
5.	APLICACION DEL METODO EXPERIMENTAL OPTIMIZADO AL ESTUDIO DE LOS SISTEMAS DE Pb(II) y Cu(II) CON LOS ACIDOS POLIACRILICO Y POLIMETACRILICO	215
5.1	INTRODUCCION	217
5.2	EXPERIMENTAL	218
5.2.1	Reactivos	218
5.2.2	Instrumental	218
5.2.3	Procedimientos	218
5.2.4	Tratamiento de datos	219
5.3	RESULTADOS Y DISCUSION	219
5.3.1	Sistemas de Pb(II): Pb/PMA y Pb/PAA	219
5.3.2	Sistemas de Cu(II): Cu/PMA	229
5.4	REFERENCIAS	237
6.	APLICACION DEL METODO EXPERIMENTAL OPTIMIZADO AL ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE ALGUNAS VARIABLES EXPERIMENTALES SOBRE LA COMPLEJACION	239
6.1	INTRODUCCION	241
6.2	EXPERIMENTAL	243
6.2.1	Reactivos	243
6.2.2	Instrumental	243
6.2.3	Procedimientos	243
6.2.4	Tratamiento de datos	244
6.3	RESULTADOS Y DISCUSION	244
6.3.1	Influencia del grado de disociación del políácido (α_d)	244
6.3.2	Influencia de la concentración del electrolito soporte (c_K)	250

6.4	REFERENCIAS	271
7.	DESARROLLO DE UN MODELO TEORICO QUE CONSIDERA LA ADSORCION INDUCIDA DEL ION METALICO SOBRE EL ELECTRODO. APLICACION AL SISTEMA Cd/PMA	273
7.1	INTRODUCCION	275
7.2	DESARROLLO TEORICO	276
7.2.1	Modelo riguroso en presencia de adsorción inducida de L y ML	276
7.2.2	Aproximación semiempírica al modelo riguroso	283
7.3	EXPERIMENTAL	286
7.3.1	Reactivos	286
7.3.2	Instrumental	286
7.3.3	Procedimientos	286
7.3.4	Tratamiento de datos	286
7.4	RESULTADOS Y DISCUSION	287
7.4.1	Modelo teórico riguroso: Consideraciones generales	287
7.4.2	Modelo teórico riguroso: Aplicación al sistema experimental Cd/PMA	296
7.4.3	Aproximación semiempírica: Comparación con el modelo teórico riguroso	302
7.4.4	Aproximación semiempírica: Aplicación al sistema experimental Cd/PMA	310
7.5	REFERENCIAS	314
	CONCLUSIONES	317

OBJETO DE LA TESIS

El objeto general de la presente tesis es el estudio de las interacciones de los iones metálicos pesados y los ligandos macromoleculares presentes en el medio ambiente para llegar a la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos formados, como paso previo a los estudios de especiación (determinación de las concentraciones de todas y cada una de las especies presentes).

El estudio se centra en el comportamiento de los iones Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Cu(II), tomados como ejemplo entre los iones de mayor interés ecotóxico. En cuanto a los ligandos macromoleculares, se adoptan como modelos el ácido poliacrílico (PAA) y el ácido polimetacrílico (PMA), ejemplo de ligandos homofuncionales idóneos para la detección y evaluación de posibles efectos polielectrolíticos y conformacionales.

Las técnicas de trabajo utilizadas en el estudio son las polarografías de corriente continua (DCP), de impulsos normal (NPP), de impulsos inversa (RPP) y de impulsos diferencial (DPP) y las voltamperometrías de redisolución anódica (ASV) y cíclica (CV).

Para el tratamiento de los datos experimentales y la interpretación de los resultados se hace uso inicialmente del modelo más riguroso entre los existentes en la actualidad, el propuesto por H.G. de Jong, H.P. van Leeuwen y K. Holub, desarrollado para condiciones voltamperométricas límite (esto es, para la zona de potenciales en las que sufre reducción instantánea el total de sustancia electroactiva que alcanza el electrodo) y para ausencia de adsorción, y válido en principio de un modo general para las diferentes técnicas voltamperométricas, aunque su aplicación a los resultados de voltamperometría de redisolución no es tan directa como sería deseable.

Las limitaciones indicadas en este modelo han obligado en la presente tesis en primer lugar a desarrollar una metodología de trabajo rigurosa para el control

de la acidez del medio y para la minimización de los efectos debidos a adsorción del ión metálico en las paredes de la celda voltamperométrica; en segundo lugar, a modificar el tratamiento con la introducción de parámetros hidrodinámicos para cuya determinación se dan métodos; en tercer lugar, a generalizar el modelo para que sirva para tomar en consideración los fenómenos de adsorción electródica del ligando y la adsorción inducida del ión metálico, por lo menos en el caso de complejos lábiles.

Este nuevo modelo generalizado se desarrolla rigurosamente para el caso de polarografía impulsional normal (NPP). Se realiza el estudio paramétrico completo, se desarrollan procedimientos de simulación y se ajustan datos calculados a las curvas experimentales. Debido a la complejidad del tratamiento general (se deben ajustar simultáneamente cuatro parámetros) se propone un procedimiento semiempírico simplificado para determinar las constantes de formación de los complejos ión metálico / macromolécula.

Capítulo 1:

INTRODUCCION GENERAL

La utilización creciente de los metales pesados o de sus compuestos en una gran variedad de productos industriales de gran consumo, tales como pinturas (Pb, Cd), gasolina (Pb) o baterías (Pb, Cd, Ni, Zn), ha dado lugar a que el nivel de concentración de dichos metales en el medio ambiente aumente progresivamente. Si se tiene en cuenta que, incluso a concentraciones relativamente bajas, dichos metales pueden ejercer una acción tóxica sobre los organismos vivos, se comprende que su acumulación en el medio ambiente constituya un serio problema.

Tanto la bioacumulación como la toxicidad de los metales pesados depende en gran medida no sólo de su naturaleza, sino también de su estado químico. Los metales pesados presentan una tendencia a formar complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos y esto influye directamente en su toxicidad potencial. En algunos casos, el efecto tóxico parece ser una consecuencia directa de la complejación de los iones metálicos pesados por macromoléculas biológicas como el ácido ribonucleico (RNA) o el ácido desoxirribonucleico (DNA). En otros casos, la interacción con ligandos naturales presentes en el medio ambiente puede facilitar o dificultar su asimilación y/o eliminación por parte de los organismos vivos.

Todo ello indica, por una parte, la importancia del estudio de las interacciones entre los iones metálicos pesados y las macromoléculas naturales y, por otra parte, la necesidad de desarrollar procedimientos analíticos fiables que no sólo sean útiles para determinar las concentraciones totales de metal, sino que además proporcionen información sobre las distintas especies químicas en que el metal se halla distribuido (especiación).

En este sentido, las técnicas voltamperométricas, y especialmente la voltamperometría de redisolución anódica, presentan la ventaja de poseer unos límites de detección muy bajos, del mismo orden o inferiores, en principio, a las

concentraciones usuales de los metales pesados en el medio ambiente. Además, presentan interesantes posibilidades de cara a la especiación directa sobre la muestra, a diferencia de algunas técnicas destructivas, como la absorción atómica, que sólo permiten determinar concentraciones totales. Como contrapartida, las técnicas voltamperométricas presentan el inconveniente de su mayor complejidad conceptual, que en la mayoría de los casos dificulta o incluso impide una correcta interpretación de los resultados.

La correcta interpretación de las medidas experimentales realizadas mediante técnicas voltamperométricas en medios macromoleculares (naturales o sintéticos) que contienen iones metálicos es un objetivo no plenamente alcanzado todavía debido, por una parte, a la falta de estudios teóricos rigurosos que contemplen la diversidad de fenómenos que pueden tener lugar simultáneamente y, por otra parte, a la escasez de estudios experimentales sistemáticos efectuados paralelamente y a la luz de los avances teóricos logrados.

1.1 ANTECEDENTES: DETERMINACION VOLTAMPEROMETRICA DE CONSTANTES DE COMPLEJACION

Las técnicas voltamperométricas, y en concreto las polarográficas, han sido ampliamente utilizadas en el estudio de los complejos en solución, especialmente con ligandos sencillos. En general, se utilizan como datos experimentales los relativos a las modificaciones provocadas por las reacciones de complejación en las ondas de reducción de los iones metálicos. Dichas modificaciones son:

- i) desplazamiento del potencial de semionda ($\Delta E_{1/2}$) de la reducción del ión metálico hacia potenciales más negativos;
- ii) variación (disminución) de la corriente límite de difusión (I_{lim}).

El uso de $\Delta E_{1/2}$ para el cálculo de las constantes de formación requiere que se cumplan algunas condiciones, que esencialmente son:

- i) Reacción electroquímica reversible.
- ii) Transporte de materia controlado por difusión.
- iii) Formación de complejos químicamente lábiles (constantes de velocidad de las reacciones de asociación-disociación muy grandes).
- iv) Presencia de un exceso de ligando.
- v) Valores de $\Delta E_{1/2}$ suficientemente grandes (> 25 mV, según Bach y Miller (1)) y medibles con precisión.

De los diversos métodos descritos que utilizan variaciones de los potenciales de semionda, los métodos de Lingane (2) y de DeFord y Hume (3) son los más clásicos. El primero de ellos es aplicable a sistemas en los que predomina un solo complejo en solución. El de DeFord y Hume es aplicable al caso de formación de complejos sucesivos, y es el método más utilizado a pesar de sus limitaciones. Se han propuesto diversas correcciones y modificaciones (4) para su aplicación a procesos más complicados. Así, Schaap y McMaster (5) modificaron el método para aplicarlo a complejos mixtos.

Tradicionalmente la determinación de constantes sucesivas $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ se hizo gráficamente a través de las funciones de Leden (6), con todas las limitaciones que ello suponía (7). Posteriormente se desarrollaron métodos computerizados para la resolución de las funciones de Leden (8-10), que dan lugar a valores de β más precisos.

Aunque el método de DeFord-Hume fué desarrollado para polarografía de corriente continua, se ha propuesto y verificado la aplicación de dicho método a datos obtenidos mediante técnicas impulsionales y de corriente alterna (11-13). Una de las principales limitaciones del método de DeFord-Hume es la presencia de fenómenos de adsorción sobre el electrodo de trabajo, a pesar de que en la

bibliografía se observa una tendencia a ignorar su existencia. Diversos autores estudiaron la influencia de este fenómeno, llegando a conclusiones contradictorias. Algunos de ellos (13-15) afirmaron que los valores de las constantes obtenidas en presencia de fenómenos de adsorción son, en general, superiores a los aceptados como correctos, mientras que otros (16) los aceptan directamente como correctos. Se admite hoy en día que en presencia de fenómenos de adsorción no despreciables los valores de β obtenidos mediante el método de DeFord-Hume son erróneos.

Para aquellos sistemas en los que el ligando es más fácilmente reducible que el ión metálico, el método de DeFord-Hume no es aplicable. Casassas y Eek (17) desarrollaron un nuevo método para estos casos, basado en las variaciones de los potenciales de semionda medidos en soluciones que contienen una concentración fija de ligando en presencia de excesos crecientes de ión metálico, situación inversa a la del método de DeFord-Hume.

Uno de los principales inconvenientes del método de DeFord-Hume es la necesidad de trabajar con grandes excesos de ligando. Para superar este inconveniente, Casassas y Esteban (18) propusieron la utilización de las ondas anódicas de oxidación del mercurio en presencia de agentes complejantes para determinar las constantes de formación de complejos metálicos diferentes del mercurio, y describieron las limitaciones del método (19). Crow (20) también propuso, posteriormente, la aplicación de este tipo de señales. Recientemente, se ha estudiado la aplicación de la voltamperometría cíclica al estudio de sistemas mediante el método de DeFord-Hume, especialmente a relaciones ligando/metal pequeñas (21-25).

Una de las condiciones para la aplicabilidad de los métodos clásicos, especialmente el de DeFord-Hume, es la reversibilidad del proceso electroquímico. Existen métodos que no son necesariamente aplicables a procesos reversibles, aunque sí a procesos controlados por difusión y complejos lábiles. Para procesos totalmente irreversibles Schwarzenbach et al. (26,27) y Ringbom y Eriksson

(28,29) desarrollaron métodos alternativos. Además de estos métodos existen los basados en la medida de las variaciones que se producen en las corrientes de difusión como consecuencia de la variación de los coeficientes de difusión cuando el ion metálico se compleja. El método de Kacena y Matousek (30) es aplicable sólo en caso de que se forme un único complejo, mientras que el de Crow (31) es aplicable, en principio, a equilibrios múltiples metal - ligando.

A pesar de las limitaciones citadas, los métodos polarográficos, especialmente los basados en variaciones de potencial, continúan siendo vigentes. La aplicación de técnicas quimiométricas al análisis de los resultados polarográficos (32, 33) permitirá extraer una mayor información de las medidas experimentales.

1.2 APLICACION A MUESTRAS NATURALES: ESPECIACION. PLANTEAMIENTO DEL CASO GENERAL

Como consecuencia del gran desarrollo de las técnicas electroanalíticas y de los procedimientos de análisis de trazas y ultratrazas de iones metálicos, es posible a estos niveles determinar la concentración total de diversos iones metálicos (del orden de 30) en diferentes medios, entre ellos aguas naturales, sin más dificultades que las estrictamente asociadas al análisis de concentraciones muy bajas (34). Presenta un mayor interés, sin embargo, la determinación de la concentración de cada una de las distintas especies presentes, es decir, la especiación química (35). Se han propuesto esquemas de especiación basados en la combinación de etapas de separación y de medida electroquímica (36, 37), así como la determinación de parámetros de interés ambiental. El más conocido de éstos, la capacidad complejante de iones metálicos, se suele determinar mediante una valoración de la muestra acuática problema con un ión metálico

(normalmente, Cu(II)) usando la voltamperometría de redisolución anódica (ASV) como técnica de seguimiento (38 - 42). Sin embargo, la interpretación de los resultados no es tan obvia como se sugiere en algunos casos, y presenta problemas teóricos importantes (42, 43), como prueba la comparación de los resultados obtenidos por distintos autores (45, 46).

Cualquier avance que se quiera efectuar en la especiación de iones metálicos mediante técnicas voltamperométricas requiere una mejor comprensión de los efectos que las interacciones entre los iones metálicos y las especies presentes en los medios acuáticos naturales, especialmente las de carácter macromolecular (ácidos fúlvicos y húmicos, polisacáridos, péptidos, ADN, etc.) ejercen sobre el comportamiento voltamperométrico.

En el caso de ligandos macromoleculares, no todas las condiciones requeridas para la aplicación de los métodos descritos en el Apartado 1.1 se cumplen. Además, las variaciones de las intensidades de corriente suelen ser muy importantes, hecho que no siempre sucede con las variaciones del potencial. Por otra parte, en presencia de macromoléculas se suelen observar fenómenos característicos: desigualdad entre los coeficientes de difusión del ión metálico y del complejo (y del ligando); pérdida de labilidad de los complejos; adsorción de las macromoléculas en el electrodo, etc. Todo ello induciría a plantear un modelo de proceso global del tipo descrito en la Figura 1.1, que, aún siendo intrincado, es una simplificación de lo que sucede en medios acuáticos naturales, ya que, por ejemplo, no contempla la presencia de partículas en suspensión.

A pesar de que se han realizado un gran número de investigaciones sobre la aplicación de la voltamperometría al estudio de la complejación en medios acuáticos naturales (47, 48), se observa una gran heterogeneidad de enfoques. Hasta el momento no se dispone de ninguna aproximación teórica global al modelo descrito (Figura 1.1), poniendo de manifiesto la necesidad de investigaciones al respecto, tanto teóricas como experimentales. Existen, empero,

algunas aproximaciones parciales al problema, que ponen énfasis en ciertos aspectos. Vamos a revisar, a continuación, algunas de las aproximaciones más relevantes.

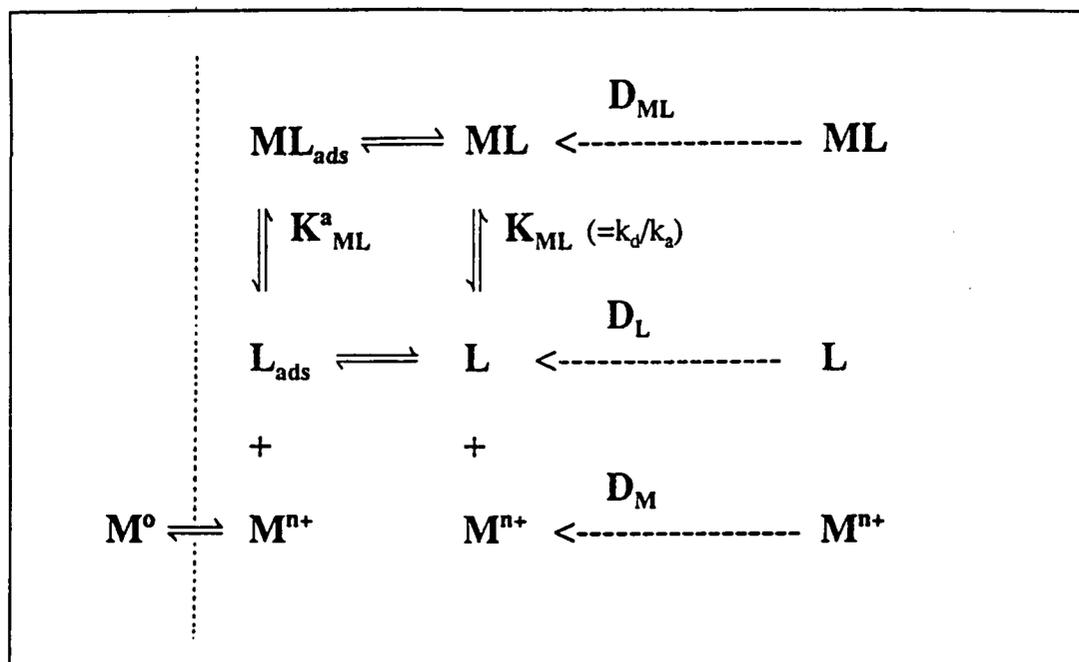


FIGURA 1.1: Modelo aproximado a considerar en la voltamperometría de un ión metálico en presencia de un ligando macromolecular. (M : ión metálico; L : ligando macromolecular; ML : complejo 1:1; K_{ML} constante de formación del complejo ML ; K^a_{ML} constante de formación en fase adsorbida; k_a, k_d : constantes de velocidad de la reacción de asociación-disociación del complejo; D_i coeficiente de difusión de la especie i).

1.3 INFLUENCIA DE LA MOVILIDAD DE LAS ESPECIES Y DE LA CINÉTICA DE ASOCIACIÓN-DISOCIACIÓN DEL COMPLEJO. MODELO SIMPLIFICADO

Se han hecho distintos intentos para incorporar al modelo las movilidades diferentes de las especies que se difunden simultáneamente hacia el electrodo (47). Para ello, se ha introducido el concepto de coeficiente de difusión medio, \bar{D} , aplicado a sustancias interconvertibles entre sí. La aproximación más reciente y general corresponde a Van Leeuwen et al. (49), autores que, para el caso en que el ligando se encuentre en exceso, han desarrollado un tratamiento riguroso válido para cualquier conjunto de constantes de velocidad y coeficientes de difusión, y que supone la resolución exacta, en el dominio de Laplace, de las ecuaciones planteadas a partir de las hipótesis iniciales.

Dicho modelo considera la reducción reversible de un ión metálico M en presencia de un gran exceso de ligando L (que puede ser macromolecular) y la formación de un único complejo electroinactivo 1:1, de fórmula ML (siendo esta última la única hipótesis plausible en presencia de un gran exceso de ligando macromolecular):



(omitiendo la expresión de las cargas iónicas)

donde las constantes de velocidad de disociación y de asociación son, respectivamente, k_d y k_a , M^0 es el átomo metálico y la constante de estabilidad del complejo viene dada por $K = k_a/k_d$. Si el transporte de materia está controlado por difusión, se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 c_M}{\partial x^2} + k_d [c_{ML} - K' c_M] \quad (1.2a)$$

$$\frac{\partial c_{ML}}{\partial t} = D_{ML} \frac{\partial^2 c_{ML}}{\partial x^2} - k_d [c_{ML} - K' c_M] \quad (1.2b)$$

que resumen las contribuciones de la difusión (leyes de Fick) y de la reacción de complejación (ecuaciones cinéticas) a la variación de las concentraciones de M y ML con el tiempo. En estas expresiones, c indica la concentración de la especie descrita en el subíndice en el tiempo t y a la distancia x con respecto a la superficie del electrodo (que se considera plana). Finalmente, los términos K' y k_a' se definen en la forma: $K' \equiv K c_L = (k_a/k_d) c_L$; $k_a' \equiv k_a c_L$.

Sería posible escribir una ecuación análoga para la variación de la concentración de ligando (c_L) con el tiempo. Sin embargo, la presencia de un gran exceso de L con respecto a M garantiza que en todo momento se cumpla:

$$c_L = c_L^* \quad (1.2c)$$

donde c_L^{*} es la concentración de ligando en el seno de la solución. De este modo, la variable K' puede escribirse como $K' = K c_L^*$ y resulta independiente de x y de t, lo que permite la resolución de las Ecuaciones 1.2a y 1.2b.

En el caso de difusión lineal semi-infinita, y para la zona de intensidad límite, el sistema está sujeto a las siguientes condiciones de contorno:

$$\begin{array}{l|l} t=0, x>0 & \\ \hline t>0, x \rightarrow \infty & c_M = c_M^*, \quad c_{ML} = c_{ML}^* \end{array} \quad (1.3a)$$

$$\begin{array}{l|l} t>0, x=0 & \\ \hline & c_M = 0, \quad \partial c_{ML} / \partial x = 0 \end{array} \quad (1.3b)$$

donde c^* indica concentraciones en el seno de la solución. Las Ecuaciones 1.2a y 1.2b tienen solución rigurosa en el dominio de Laplace, sin necesidad de ninguna aproximación. El resultado se encuentra en forma de una expresión, en dicho dominio, que da el gradiente de concentración en la superficie del electrodo. La transformación inversa en el dominio del tiempo daría el gradiente de M (proporcional a la intensidad de corriente) en función del tiempo. Sin embargo, esta transformación no es posible en el caso más general (esto es, en forma analítica), y ello obliga a realizar aproximaciones mediante cálculo numérico o simplificaciones en el modelo teórico. En este último sentido, un gran número de casos límite pueden ser resueltos analíticamente. De entre todos ellos, dos son de especial interés:

- a) El caso en que los coeficientes de difusión de L y ML son muy pequeños, como por ejemplo en el sistema formado por un *complejo físicamente inmóvil*, para el cual el cociente D_{ML}/D_M tiende a cero.
- b) El caso en que las constantes de velocidad son grandes, que los autores denominaron *situación dinámica*, en cuyo caso el complejo es lábil y se establece siempre un equilibrio termodinámico entre M y L, cumpliéndose la condición:

$$\tau k_a', \tau k_d \gg 1 \quad (1.4a)$$

donde τ es la escala de tiempo característica del método empleado (duración del impulso en la polarografía de impulsos, tiempo de gota en la polarografía de corriente continua, etc.).

Seguidamente se tratan ambos casos con mayor detalle.

Caso de un complejo inmóvil:

Cuando $D_{ML}/D_M \rightarrow 0$, la resolución de las Ecuaciones 1.2a y 1.2b se simplifica, de manera que en el dominio de Laplace es posible obtener una expresión para el gradiente de concentración más simple que en el caso general. No obstante, tampoco es viable analíticamente la transformación inversa al dominio real, a no ser en el caso de complejo lábil para el cual, lógicamente, se obtienen expresiones equivalentes a las de la situación dinámica. Esto hace que el modelo resulte poco útil para el estudio cuantitativo de los complejos inmóviles.

De todas formas, el modelo teórico indica que, en determinadas condiciones cinéticas, los complejos inmóviles contribuyen a la corriente medida. Para complejos lábiles, por ejemplo, la Ecuación 1.7 muestra que si $D_{ML}=0$, \bar{D} puede ser pequeño (si c_M^*/c_T^* es pequeño) pero nunca es cero. Esto se debe a que el ión metálico se encuentra durante parte del tiempo como ión M libre y difunde hacia la superficie del electrodo. Es incorrecto, pues, olvidar que el metal enlazado a ligandos de elevado peso molecular contribuye a la señal voltamperométrica.

Caso de un complejo lábil (situación dinámica):

El modelo teórico de van Leeuwen et al. proporciona resultados mucho más interesantes cuando se aplica a complejos lábiles. Según la condición 1.4a, en el caso de un complejo lábil, el ión metálico "oscila" frecuentemente entre el estado libre M y el enlazado ML durante su transporte a través de la capa de difusión. En el caso de coeficientes de difusión diferentes, un complejo será lábil si cumple la condición (48, 49):

$$k_d \cdot [D_M/D_{ML}]^{1/2} [\tau/k_a']^{1/2} \gg 1 \quad (1.4b)$$

Este criterio de labilidad 1.4b compara la corriente de reducción controlada por cinética química con la controlada únicamente por la difusión de la especie ML, de modo que un complejo será lábil cuando el flujo de producción de M resultante de la disociación de ML en un tiempo dado, τ , (representado por $k_d(\tau/k_s')^{1/2}$), es mucho mayor que el flujo de difusión de ML relativo a M (representado por $(D_{ML}/D_M)^{1/2}$). Si las condiciones 1.4a y 1.4b se cumplen es posible resolver las Ecuaciones 1.2a y 1.2b introduciendo la relación:

$$c_T = c_M + c_{ML} \quad (1.5)$$

donde, obviamente, c_T es la concentración total de metal (libre más complejo). De este modo, las dos ecuaciones diferenciales, 1.2a y 1.2b, quedan reducidas a una:

$$\frac{\partial c_T}{\partial t} = \bar{D} \frac{\partial^2 c_T}{\partial x^2} \quad (1.6)$$

donde \bar{D} es la media de los coeficientes de difusión de las especies metálicas presentes en el sistema, ponderada según las proporciones relativas de cada una de ellas:

$$\bar{D} = \frac{c_M^*}{c_T^*} D_M + \frac{c_{ML}^*}{c_T^*} D_{ML} \quad (1.7)$$

Las condiciones de contorno en régimen de corriente límite son:

$$\begin{array}{l|l} t=0, x \geq 0 & \\ t > 0, x \rightarrow \infty & c_T = c_T^* \end{array} \quad (1.8a)$$

$$t > 0, x = 0 \quad | \quad c_T = 0 \quad (1.8b)$$

La solución de la Ecuación 1.6 es clásica y da una expresión para la corriente límite, I_{lim} , del tipo Cottrell:

$$I_{lim} = - n F A \pi^{-1/2} \bar{D}^{1/2} c_T^* t^{-1/2} \quad (1.9)$$

donde F es el Faraday y A la superficie del electrodo.

En estas condiciones resulta útil definir la corriente límite normalizada (ϕ) como el cociente entre las corrientes límite obtenidas para el ión metálico M en presencia y en ausencia del ligando L:

$$\phi = \frac{I_{lim} (\text{presencia de L})}{I_{lim} (\text{ausencia de L})} \quad (1.10)$$

Si se tiene en cuenta que la constante de formación del complejo viene dada por la expresión:

$$K = \frac{c_{ML}^*}{c_M^* c_L^*} \quad (1.11)$$

entonces es posible relacionar la constante de formación K del complejo con los valores de ϕ por combinación de las Ecuaciones 1.7, 1.9, 1.10 y 1.11 (49):

$$\phi = \left(\frac{1 + \varepsilon K c_L^*}{1 + K c_L^*} \right)^{1/2} \quad (1.12)$$

donde ε es la relación entre los coeficientes de difusión del complejo y del ion metálico libre:

$$\varepsilon = D_{ML} / D_M \quad (1.13)$$

La Ecuación 1.12 también puede escribirse en la forma:

$$K = \frac{1}{c_L^*} \frac{1 - \phi^2}{\phi^2 - \varepsilon} \quad (1.14)$$

la cual permite la evaluación de K, una vez conocido ε , a partir de la medida experimental ϕ .

Para introducir en el cálculo los valores medidos del potencial es necesario conocer las relaciones $I=f(E,t)$, las cuales han sido obtenidas recientemente (49), pero hasta ahora su interpretación completa en el caso que $D_{ML} < D_M$ se había hecho sólo para sistemas químicamente dinámicos con complejos electroquímicamente lábiles, para los cuales, y llamando f a la fracción c_M^*/c_T^* , se obtiene (49):

$$\ln f = \frac{nF}{RT} \Delta E + \ln \phi \quad (1.15)$$

donde ΔE representa la diferencia entre los potenciales de semionda obtenidos en presencia y en ausencia de ligando:

$$\Delta E = E_{1/2} (\text{presencia de L}) - E_{1/2} (\text{ausencia de L}) \quad (1.16)$$

Esta ecuación es equivalente a la del tratamiento de DeFord-Hume (3), que normalmente se escribe en la forma:

$$F_o = \exp \left(- \frac{nF}{RT} \Delta E - \ln \phi \right) = 1 + K c_L^* \quad (1.17)$$

donde F_o es la bien conocida función de Leden de orden cero (6).

Para complejos lábiles, la variación del potencial de semionda o de pico (según la técnica usada) depende no sólo de la fracción de ión metálico sin

complejar, f , sino también de la desigualdad entre \bar{D} y D_M . El valor de f (y , por tanto, K) puede ser calculado no sólo según la Ecuación 1.15, sino también a partir de la variación del potencial corregida a partir de las medidas de la corriente límite. Recientemente se ha abordado, mediante simulación numérica (50), la solución para el caso en que no hay exceso de ligando, o sea, para una situación que se presenta durante la etapa inicial de la valoración de M con L o la etapa final de la valoración de L con M , método este último muy utilizado en la determinación de las capacidades complejantes de muestras naturales, como ya se ha apuntado anteriormente.

Aplicación a las técnicas polarográficas

Todo el tratamiento teórico descrito ha sido desarrollado para condiciones voltamperométricas límite, que son bastante más sencillas que las que tienen lugar en los experimentos realizados mediante cualquier técnica voltamperométrica concreta. Sin embargo, las condiciones que rigen en las medidas llevadas a cabo mediante polarografía no son excesivamente diferentes de las consideradas en el modelo (en ambos casos, por ejemplo, el transporte de materia hacia el electrodo está controlado por difusión), con lo cual, a priori, dicho modelo podría ser aplicado a las distintas técnicas polarográficas.

De hecho, la aplicabilidad del modelo descrito ha sido estudiada experimentalmente mediante diferentes técnicas polarográficas con macromoléculas modelo sintéticas, como son los ácidos policarboxílicos poliacrílico (PAA) y polimetacrílico (PMA), y ácido húmico comercial (Fluka), obteniéndose resultados muy satisfactorios, tanto antes de que el modelo estuviese totalmente desarrollado (desde el punto de vista de formalismo matemático) (51, 52) como después (53).

Aplicación a la voltamperometría de redisolución anódica (ASV)

Como ya se ha indicado, la voltamperometría de redisolución anódica (ASV) es de gran interés en los estudios ambientales, debido principalmente a sus bajos límites de detección. Sin embargo, todavía no se dispone para esta técnica de un modelo teórico riguroso similar al descrito. Sería, por tanto, muy útil la extensión del modelo teórico desarrollado en condiciones voltamperométricas límite a las medidas realizadas mediante ASV.

Desgraciadamente, la aplicación directa de este modelo es mucho más discutible que en el caso de las técnicas polarográficas, puesto que en ASV el transporte de materia no tiene lugar únicamente por difusión, sino también por convección. A pesar de todo ello, se ha propuesto una extensión de dicho modelo, la cual, aplicada a un sistema lábil, conduce a la expresión semiempírica:

$$\phi = \frac{D^p}{D_M^p} = \left(\frac{1 + \varepsilon K c_L^*}{1 + K c_L^*} \right)^p \quad (1.18)$$

donde p es un parámetro ajustable relacionado con la naturaleza del transporte de materia hacia el electrodo. En principio, son de esperar valores de p comprendidos entre $1/2$ (valor teórico para el caso de difusión lineal semi-infinita), y $2/3$ (valor teórico para el caso de difusión convectiva laminar). Se postula, además, la validez de la expresión de DeFord-Hume (Ecuación 1.17).

Estudios recientes con PAA y PMA (54) sugieren la validez del modelo aproximado, aunque algún sistema presenta comportamientos anómalos que son inexplicables por este modelo.

1.4 INFLUENCIA DE LA ADSORCION INDUCIDA DEL ION METALICO SOBRE EL ELECTRODO

Hay un gran número de hechos experimentales que demuestran la existencia de fenómenos de adsorción en los procesos electródicos que se estudian para la obtención de información sobre las interacciones ión metálico - macromolécula. Estos fenómenos se dan con todo tipo de macromoléculas: proteínas y ADN (55, 56), hidróxidos polímeros de Fe(III) (57, 58, 59), ácidos húmicos y fúlvicos (48,52), policarboxilatos (51 - 54), etc.

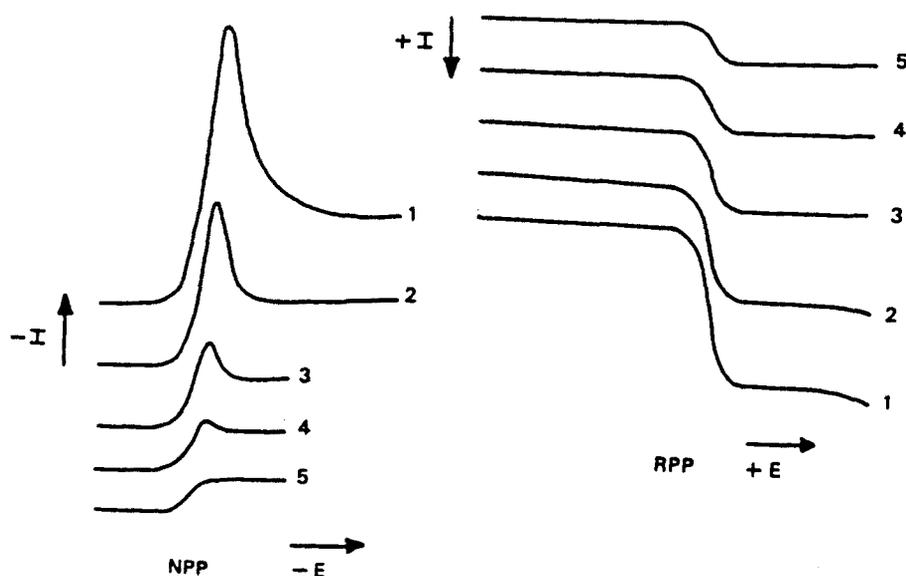


FIGURA 1.2: Polarogramas característicos obtenidos mediante polarografía normal impulsional (NPP) y polarografía inversa impulsional (RPP) en presencia de fenómenos de adsorción del ligando L y de adsorción inducida del ión metálico M. (t_p = tiempo de duración del impulso; t_p creciente en el orden 1, 2, 3, 4, 5).

En general se admite que tiene lugar la adsorción de la macromolécula, la cual provoca la consiguiente adsorción inducida del ión metálico. Ello lleva a plantear un modelo global como el descrito en la Figura 1.1. El indicio más claro de este comportamiento suele ser la presencia de máximos de adsorción característicos en los polarogramas normales de impulsos (NPP) y la ausencia de los mismos en los polarogramas obtenidos mediante la polarografía inversa de impulsos (RPP), tal y como se muestra en la Figura 1.2.

Hasta el momento presente, y debido a la falta de modelos teóricos suficientemente desarrollados, la aproximación experimental más usual ha sido minimizar la adsorción, trabajando con las técnicas más idóneas como, por ejemplo, la polarografía inversa de impulsos (RPP) (51,53). La ventaja de esta técnica deriva del hecho de que durante la mayor parte del tiempo del experimento se aplica un potencial base negativo. Como la mayor parte de los polielectrolitos de interés están cargados negativamente, se produce una repulsión electrostática que dificulta la adsorción de éstos sobre el electrodo. En este sentido, la voltamperometría de redisolución anódica también resulta apropiada para minimizar la adsorción, debido a la aplicación de potenciales de preelectrólisis suficientemente negativos.

1.5 INFLUENCIA DEL CARACTER POLIELECTROLITICO Y DE LA HETEROGENEIDAD FISICO-QUIMICA DE LOS COMPLEJANTES MACROMOLECULARES NATURALES

Ya hemos visto que el estudio voltamperométrico de la complejación de los iones metálicos por macromoléculas naturales presenta una serie de inconvenientes adicionales, si se compara con el caso en que los agentes complejantes son ligandos simples. Tal es el caso de la diferencia en los coeficientes de difusión del ión metálico libre y del complejo o la adsorción

inducida del metal sobre el electrodo. Estas complicaciones, ya comentadas, se relacionan estrechamente con la técnica utilizada. Sin embargo, existen otros problemas que no derivan de la técnica, sino de la propia naturaleza de la complejación y de los agentes complejantes.

La mayoría de complejantes macromoleculares naturales presenta tres características fundamentales: naturaleza polielectrolítica, polifuncionalidad y propiedades conformacionales (48).

La naturaleza polielectrolítica se debe a la presencia, en campos adecuados de pH, de un gran número de grupos funcionales cargados sobre la macromolécula, lo que da lugar a una considerable densidad de carga sobre la misma (poliión). Esta carga (generalmente negativa) se encuentra compensada electrostáticamente por un gran número de iones sencillos de carga opuesta (contraiones). La naturaleza polielectrolítica se traduce, generalmente, en que las constantes ácido-base y de complejación de las macromoléculas dependen fuertemente de variables tales como el grado de disociación de los grupos ácidos o básicos o como la concentración de electrolito inerte.

El carácter polifuncional se debe a la presencia en la macromolécula de grupos funcionales distintos, con poderes complejantes diferenciados. Surge entonces el inconveniente de que las constantes de complejación determinadas experimentalmente no son más que un ambiguo promedio de las constantes de complejación particulares de los diferentes grupos ligandos presentes en la macromolécula.

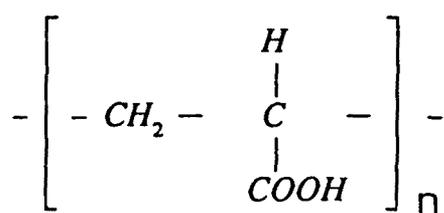
Finalmente, las propiedades conformacionales se refieren a las distintas distribuciones espaciales que pueden adoptar las macromoléculas y que van desde una conformación compacta (cadenas totalmente enrolladas sobre sí mismas, en forma de ovillo) a una conformación expandida (cadenas totalmente desplegadas). Los cambios de conformación (que dependen básicamente de las variaciones de la densidad de carga sobre la macromolécula y, obviamente, de la naturaleza química de ésta) pueden afectar no sólo a las constantes de acidez y

complejación, sino también a los coeficientes de difusión de la macromolécula y del complejo.

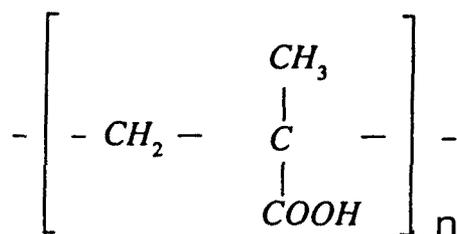
En algunos casos, a estos problemas se añade el agravante de que el agente complejante no tiene una composición definida, y que dicha composición depende del origen de la muestra. Esto es lo que ocurre, por ejemplo, con los ácidos húmicos y fúlvicos (48).

De todo ello se deduce la extrema dificultad del estudio de estos tipos de ligandos naturales.

La estrategia usual para abordar este tipo de sistemas se basa en el estudio por separado de sistemas modelo, en los cuales la mayor parte de complicaciones se minimizan experimentalmente, con objeto de centrar el trabajo en uno o varios aspectos concretos del problema global. En este sentido, es especialmente interesante el estudio de ácidos policarboxílicos homofuncionales, de composición y estructura conocidas, como modelo de comportamiento polielectrolítico libre de carácter polifuncional. Los ácidos poliacrílico (PAA) y polimetacrílico (PMA), cuya fórmula se muestra en la Figura 1.3, se encuentran entre los ácidos policarboxílicos modelo más utilizados (47). Ambos poliácidos presentan, además, el interés adicional de ser ampliamente utilizados como preparadores de tierras y en el tratamiento de aguas, con lo cual pueden hallarse presentes en muestras medioambientales.



Acido poliacrílico (PAA)



Acido polimetacrílico (PMA)

FIGURA 1.3: *Fórmulas de los ácidos poliacrílico y polimetacrílico.*

1.6 EL PRESENTE ESTUDIO

Como ya se ha indicado, el objeto de la presente Tesis es el estudio de la complejación de los iones metálicos pesados Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Cu(II) por los ácidos poliacrílico (PAA) y polimetacrílico (PMA), como modelos de las interacciones que tienen lugar en medios naturales entre los iones metálicos pesados y las macromoléculas de carácter polielectrolítico. Dicho estudio se ha realizado mediante diferentes técnicas voltamperométricas, tales como las polarografías de corriente continua (DCP), de impulsos normal (NPP), de impulsos inversa (RPP) y de impulsos diferencial (DPP), la voltamperometría cíclica (CV) y la voltamperometría de redisolución anódica (ASV) en su variante de impulsos diferencial (DPASV).

La primera parte de esta Tesis (Capítulo 2) se dedica al estudio sistemático general, mediante diversas técnicas, de los sistemas mencionados, con la finalidad de comprobar si su comportamiento concuerda en líneas generales con el previsto por el modelo teórico antes descrito (49 - 54).

El Capítulo 3 se dedica al desarrollo y optimización del procedimiento experimental y del tratamiento de datos, con el fin de conseguir la mayor cantidad posible de información de la mejor calidad a partir de los datos experimentales. Se dedica una especial atención al control de la acidez durante las valoraciones voltamperométricas y a las correcciones a introducir cuando no se puede eliminar experimentalmente el fenómeno de la adsorción del ión metálico en las paredes de la celda voltamperométrica. Esta optimización se ha llevado a cabo, fundamentalmente, utilizando el sistema Zn/PMA, por ser éste el que muestra un comportamiento más acorde con el modelo teórico empleado.

En el capítulo 4 se aborda el problema que plantea la variable adicional "p" que hay que tomar en consideración en las medidas mediante ASV, debido a las condiciones hidrodinámicas propias de esta técnica. La finalidad es desarrollar un método experimental que permita asignar un valor del parámetro

p bajo unas determinadas condiciones experimentales.

En el Capítulo 5 se aplica la metodología desarrollada en los Capítulos 3 y 4 a los sistemas de Pb(II) y Cu(II), bastante más complejos que los de Zn(II) y Cd(II).

En el Capítulo 6 se aplica la misma metodología al estudio de la influencia de diversas variables experimentales, tales como el grado de disociación de los ligandos macromoleculares o la concentración de electrolito soporte, sobre la complejación en los sistemas objeto de estudio. Los resultados así obtenidos se comparan con diversas predicciones teóricas.

En el Capítulo 7 se trata el problema de la adsorción inducida del ión metálico sobre el electrodo, tomando como modelo el sistema Cd/PMA. Se discute la aplicabilidad de un nuevo modelo teórico que contempla dicho fenómeno para el caso de las medidas realizadas mediante NPP. Para ello, en primer lugar, se lleva a cabo un estudio paramétrico de las ecuaciones obtenidas, con objeto de estimar la influencia de diferentes variables experimentales sobre la forma de los polarogramas. A continuación, y mediante el ajuste al modelo de diferentes datos experimentales, se obtienen valores para las constantes de complejación y de adsorción. Por último, y debido a la complejidad de estos ajustes, se desarrolla y se pone a prueba un procedimiento semiempírico simplificado que permite obtener las constantes de complejación de una forma mucho más sencilla.

Finalmente, se enuncian las conclusiones generales deducidas de los resultados obtenidos sobre la aplicabilidad de la metodología desarrollada.

1.7 REFERENCIAS

1. BACH, D. y MILLER, I.R.; *Biopolymers*, **5**, 161 (1965).
2. LINGANE, J.J.; *Chem. Rev.*, **29**, 1 (1941).
3. DEFORD, D.D. y HUME, D.N.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5321 (1951).
4. CROW, D.R.: "*Polarography of Metal Complexes*", Academic Press, Nueva York (1969).
5. SCHAAP, W.B. y McMASTER, D.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4699 (1961).
6. LEDEN, I.; *Z. Phys. Chem.*, **188**, 160 (1941).
7. HALA, J.; *Folia Fac. Sci. Natn. Univ. Purkynianae Brno*, **1**, 63 (1964).
8. MEITES, L.; *Talanta*, **22**, 733 (1975).
9. LEGGETT, D.J.; *Talanta*, **27**, 787 (1978).
10. MOMOKI, K., SATO, H. y OGAWA, H.; *Anal. Chem.*, **39**, 1072 (1967).
11. HEATH, G.A. y HEFTER, G.; *J. Electroanal. Chem.*, **84**, 295 (1977).
12. GOMEZ-NIETO, M.A., LUQUE DE CASTRO, M.D., VALCARCEL, M. y CRUZ SOTO, J.L.; *Anal. Chim. Acta*, **156**, 77 (1984).
13. CASASSAS, E. y ARIÑO, C.; *J. Electroanal. Chem.*, **213**, 235 (1986).
14. BOND, A.M. y HEFTER, G.; *J. Electroanal. Chem.*, **42**, 1 (1973).
15. BOND, A.M. y HEFTER, G.; *J. Electroanal. Chem.*, **68**, 203 (1976).
16. SLUYTERS-REHBACH, M. y SLUYTERS, J.H.; *J. Electroanal. Chem.*, **39**, 339 (1972).
17. CASASSAS, E. y EEK, L.; *J. Chim. Phys.*, **64**, 971 (1967).
18. CASASSAS, E. y ESTEBAN, M.; *J. Electroanal. Chem.*, **194**, 11 (1985).
19. ESTEBAN, M., CASASSAS, E. y FERNANDEZ, L.; *J. Electroanal. Chem.*, **241**, 113 (1988).
20. CROW, D.R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2651 (1986).

21. KILLA, H.M., MERCER, E.E. y PHILP, Jr., R.H.; *Anal. Chem.*, **56**, 2401 (1984).
22. GAMPP, H.; *Anal. Chem.*, **59**, 2456 (1987).
23. SPELL II, J.E. y PHILP, Jr., R.H.; *J. Electroanal. Chem.*, **112**, 281 (1980).
24. KILLA, H.M. y PHILP, Jr., R.H.; *J. Electroanal. Chem.*, **175**, 223 (1984).
25. KILLA, H.M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **81**, 2659 (1985).
26. SCHWARZENBACH, G. y ACKERMANN, H.; *Helv. Chim. Acta*, **35**, 485 (1952).
27. SCHWARZENBACH, G., GUT, R. y ANDEREGG, G.; *Helv. Chim. Acta*, **37**, 937 (1954).
28. RINGBOM, A. y ERIKSSON, L.; *Acta Chem. Scand.*, **7**, 1105 (1953).
29. ERIKSSON, L.; *Acta Chem. Scand.*, **7**, 1146 (1953).
30. KACENA, V. y MATOUSECK, L.; *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **18**, 294 (1953).
31. CROW, D.R.; *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 137 (1968).
32. BAUMGARTNER, E., GETTAR, R.T., MINGORANCE, F.D. y MAGALLANES, J.F.; *Talanta*, **36**, 1111 (1989).
33. BARNARD, G.M., BODDINGTON, T., GREGOR, J.E., PETTIT, L.D. y TAYLOR, N.; *Talanta*, **37**, 219 (1990).
34. a) ZIRINO, A.; en "*Marine Electrochemistry*", WHITFIELD, M. and JAGNER, D. (Eds.), J. Wiley, New York, 1981.
b) HUNT, D.T.E. & WILSON, A.L.; "*The Chemical Analysis of Water. General Principles and Techniques*" 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, London, 1986.
35. NÜRNBERG H. W. et al.; *Anal. Chim. Acta*, **164**, 1 (1984); *Z. Anal. Chem.*, **282**, 357 (1976).
36. FLORENCE, T. M.; *Analyst*, **111**, 489 (1986); *Talanta*, **29**, 345 (1982).

37. FLORENCE, T. M. y BATLEY, G. E.; *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **9**, 219 (1980).
38. SHUMAN, M. S. y WOODWARD Jr. G. P.; *Anal. Chem.*, **45**, 2032 (1973).
39. SHUMAN, M. S. y WOODWARD Jr. G. P.; *Environm. Sci. Technol.*, **11**, 809 (1977).
40. SHUMAN, M. S. y CROMER J. L.; *Environm. Sci. Technol.*, **13**, 543 (1979).
41. PLAVSIC, M., KRZNNARIC D. y BRANICA M.; *Mar. Chem.* **11**, 17 (1982).
42. LAZAR, B., KATZ A. y BEN-YAKOV S.; *Mar. Chem.*, **10**, 221 (1981).
43. RUZIC I.; *Anal. Chim. Acta*, **140**, 99 (1982).
44. VAN LEEUWEN, H. P.; *Sci. Tot. Environm.*, **60**, 45 (1987).
45. BUFFLE, J.; en "*Metal ions in Biological Systems*", SIGEL H., (Ed.), Vol. 18 pp. 165, Marcel Dekker, New York 1984.
46. BUFFLE, J., TESSIER, A. y HAERDI, W.; en "*Complexation of Trace Metals in Natural Waters*", KRAMER C.J.M. & DUINKER, J.C. (Eds.), M. Nijhoff/Dr. W. Junk Publ., Den Haag, 1984.
47. VAN LEEUWEN, H. P., CLEVEN, R. F. M. J. y BUFFLE, J.; *Pure Appl. Chem.*, **61**, 255 (1989) y referencias citadas.
48. BUFFLE, J.; "*Complexation reactions in Aquatic Systems. An Analytical Approach*", Cap. 9, Ellis Horwood, Chichester, 1988 y referencias citadas.
49. DE JONG, H. G., VAN LEEUWEN, H. P. y HOLUB, K.; *J. Electroanal. Chem.*, **234**, 1 (1987); **234**, 17 (1987); **235**, 1 (1987).
50. VAN LEEUWEN, H. P., DE JONG, H. G. y HOLUB, K.; *J. Electroanal. Chem.*, **260**, 213 (1989).
51. CLEVEN, R. F. M. J., DE JONG, H. G. y VAN LEEUWEN, H. P.; *J. Electroanal. Chem.*, **202**, 57 (1986).

52. CLEVEN, R. F. M. J. y VAN LEEUWEN, H. P.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **27**, 11 (1986).
53. ESTEBAN, M., CASASSAS, E., DE JONG, H. G. y VAN LEEUWEN, H.P.; *Anal. Chim. Acta*, **229**, 93 (1990).
54. ESTEBAN, M., DE JONG, H. G. y VAN LEEUWEN, H. P.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **38**, 75 (1990).
55. BREZONIK, P. L., BRAUNER, P. y STUMM, W.; *Water Res.*, **10**, 605 (1976).
56. SEQUARIS, J. M.; en "*Electrochemistry, Sensors and Analysis*" SMYTH, M. R. & VOS, J. G. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1986, pp. 191.
57. BUFFLE, J., GRETER, F. L., NEMBRINI, G., PAUL, J. y HAERDI, W.; *Z. Anal. Chem.*, **282**, 339 (1976).
58. BUFFLE, J. y NEMBRINI, G.; *J. Electroanal. Chem.*, **76**, 101 (1977).
59. BUFFLE, J., NEMBRINI, G. y HAERDI, W.; *J. Coll. Interface Sci.* , **57**, 327 (1976).

Capítulo 2:

**ESTUDIO ELECTROANALITICO PRELIMINAR DE LOS
SISTEMAS FORMADOS POR Zn(II), Cd(II), Pb(II) Y Cu(II)
CON ACIDO POLIACRILICO (PAA) Y
ACIDO POLIMETACRILICO (PMA)**

2.1 INTRODUCCION

En este Capítulo se describe el estudio electroanalítico detallado de la reducción de los iones Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Cu(II) en presencia de los ácidos poliacrílico y polimetacrílico. Para ello se analiza la morfología de las curvas obtenidas mediante diferentes técnicas voltamperométricas: polarografía de corriente continua (DCP), de impulsos normal (NPP), de impulsos inversa (RPP) y de impulsos diferencial (DPP), voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría de redisolución anódica de impulsos diferencial (DPASV). En el análisis de los resultados se aplican diferentes criterios de la reversibilidad electroquímica, del control por difusión y de la labilidad (1, 2).

Asimismo se estudia la concordancia de los resultados experimentales con el modelo teórico de van Leeuwen et al. (3, 4), y se determinan las constantes de formación de los complejos, cuando ello es posible.

A pesar de que este modelo se ha desarrollado ampliamente en el Capítulo 1, resulta conveniente resumir las ecuaciones más importantes que se obtienen, y que serán aplicadas en este Capítulo.

Para un ión metálico M susceptible de ser reducido reversiblemente a su forma metálica M^0 y capaz de reaccionar con un exceso del ligando macromolecular L para dar lugar al complejo electroinactivo ML, resulta práctico definir la intensidad límite (o de pico) normalizada ϕ y el desplazamiento de potencial de semionda (o de pico) ΔE en la forma:

$$\phi = I (\text{en presencia de L}) / I (\text{en ausencia de L}) \quad (2.1)$$

$$\Delta E = E (\text{en presencia de L}) - E (\text{en ausencia de L}) \quad (2.2)$$

La constante condicional de formación del complejo ML (K) se define:

$$K = \frac{c_{ML}^*}{c_M^* c_L^*} \quad (2.3)$$

donde c^* se refiere a la concentración en el seno de la disolución de la especie indicada en el subíndice.

En el caso de un complejo lábil, K puede relacionarse con ϕ y ΔE a través de las ecuaciones:

$$\phi = \left(\frac{1 + \varepsilon K c_L^*}{1 + K c_L^*} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

$$F_o = \exp \left(- \frac{nF}{RT} \Delta E - \ln \phi \right) = 1 + K c_L^* \quad (2.5)$$

donde F_o es la Función de Leden de orden cero y p es un parámetro ajustable que depende de las condiciones hidrodinámicas y cuyo valor es 1/2 para el caso de difusión lineal semiinfinita (medidas polarográficas) y 2/3 para el caso de difusión convectiva laminar. Por último, el parámetro ε viene dado por la relación entre los coeficientes de difusión del complejo y el ión metálico libre:

$$\varepsilon = D_{ML} / D_M \quad (2.6)$$

Las Ecuaciones 2.4 y 2.5 permiten obtener información sobre los sistemas en estudio, a partir del análisis de las curvas experimentales ϕ vs. c_L^* y F_o vs. c_L^* obtenidas mediante valoraciones voltamperométricas de M con L (esto es, adiciones sucesivas de L sobre una solución de M). Con objeto de facilitar la aplicación de dichas ecuaciones a los resultados experimentales, se ha llevado a

cabo un estudio paramétrico de las mismas, que se describe en el Apartado 2.3.1.

El estudio experimental propiamente dicho (Apartados 2.3.2 - 2.3.5) se inicia con los sistemas del ión Zn(II) que, de acuerdo con resultados previos (4, 5), parecen caracterizarse por un comportamiento relativamente sencillo, sin complicaciones debidas a la adsorción inducida del ión metálico sobre el electrodo. Se continúa con los sistemas del Cd(II) y del Pb(II) que, además de presentar fenómenos adsorción inducida, parecen dan lugar en algunos casos a curvas ϕ vs. c_L^* y F_o vs. c_L^* no concordantes con el modelo teórico (4, 5). Finalmente se estudian los sistemas del ión Cu(II) que, junto a los problemas mencionados, pueden presentar deformaciones en las señales difíciles de interpretar (6).

2.2 EXPERIMENTAL

2.2.1 Reactivos

Las soluciones de ácido poliacrílico (PAA) y polimetacrílico (PMA) se han obtenido a partir de soluciones comerciales de BDH. Las masas moleculares medias de estas sustancias, según BDH, son 230000 g/mol para el PAA y 26000 g/mol para el PMA. Los valores de la constante de acidez intrínseca para el PAA y el PMA son, respectivamente, $10^{-4.7}$ y $10^{-4.9}$ M. Los coeficientes de difusión del PAA y del PMA calculados en la literatura (7) son, respectivamente 10^{-7} y $1.5 \cdot 10^{-7}$ cm²/s para las masas moleculares promedio utilizadas.

El resto de los productos empleados son Merck calidad reactivo analítico: hidróxido de potasio, utilizado para neutralizar parcialmente las soluciones de PAA y PMA, nitrato de potasio, empleado como electrolito soporte, y nitratos de Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Cu(II). Los coeficientes de difusión de los iones metálicos libres Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Cu(II) son todos próximos a 10^{-5} cm²/s.

En todos los casos se ha utilizado agua desionizada, posteriormente destilada, y nitrógeno purificado SEO N50 para la eliminación de trazas de oxígeno y/o dióxido de carbono durante los experimentos.

2.2.2 Instrumental

Las medidas voltamperométricas se han realizado mediante: i) un sistema Autolab (Eco Chemie, Utrecht) conectado a un stand electródico 663 VA Metrohm y a un ordenador personal, mediante el programa GPES2 (Eco Chemie); o ii) un procesador voltamperométrico 646 VA Metrohm acoplado a un stand electródico 647 VA Metrohm. Cada sistema está conectado a una bureta automática 665 Dosimat Metrohm para la adición de las soluciones de PAA o PMA.

En todos los casos, los electrodos de referencia y auxiliar utilizados fueron Ag/AgCl, KCl_{sat} (mantenido en contacto con la solución a través de una solución de KNO₃, a modo de puente salino) y de carbono vitrificado, respectivamente. Como electrodo de trabajo se ha utilizado el electrodo estático de gotas de mercurio (SMDE) en las medidas polarográficas y el electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE) en las medidas voltamperométricas, tanto cíclicas como de redisolución anódica. En todos los casos se han usado gotas con una superficie de aproximadamente 0.4 mm².

En las medidas polarográficas se han utilizado, mientras no se indique lo contrario, tiempos de gota de 1 s, tiempos de duración del impulso de 40 ms y velocidades de barrido de 10 mV/s. En DCP, NPP y DPP los potenciales iniciales empleados han sido de -800, -400, -200 y +100 mV para los iones Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Cu(II), respectivamente. Tanto el potencial inicial en RPP como el potencial de preelectrólisis en DPASV han sido de -1200, -800, -600 y -300 mV, para los mismos iones metálicos Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Cu(II), respectivamente. En DPP y DPASV se han usado impulsos con una amplitud de 50 mV y una

duración de 40 ms, siempre que no se indique lo contrario. Los tiempos de preelectrólisis y de reposo en las medidas efectuadas mediante DPASV fueron 60 y 30 s, respectivamente, a no ser que en el texto se expliciten otros valores, y la velocidad de barrido en la etapa de redisolución ha sido 10 mV/s.

Todos los experimentos voltamperométricos se han realizado a 25 °C en celdas de vidrio originales Metrohm. Las soluciones objeto de medida se han desoxigenado previamente con nitrógeno, equilibrado a la presión de vapor del electrolito soporte. El mercurio utilizado ha sido previamente lavado con HNO₃ (1:3) y bidestilado.

Las valoraciones conductométricas de las soluciones de PAA y PMA se han llevado a cabo a 25°C mediante un conductómetro Orion 120 conectado a una celda conductométrica Orion 99-01-01 (constante de celda 1.03 cm⁻¹) y a una bureta automática 665 Dosimat Metrohm.

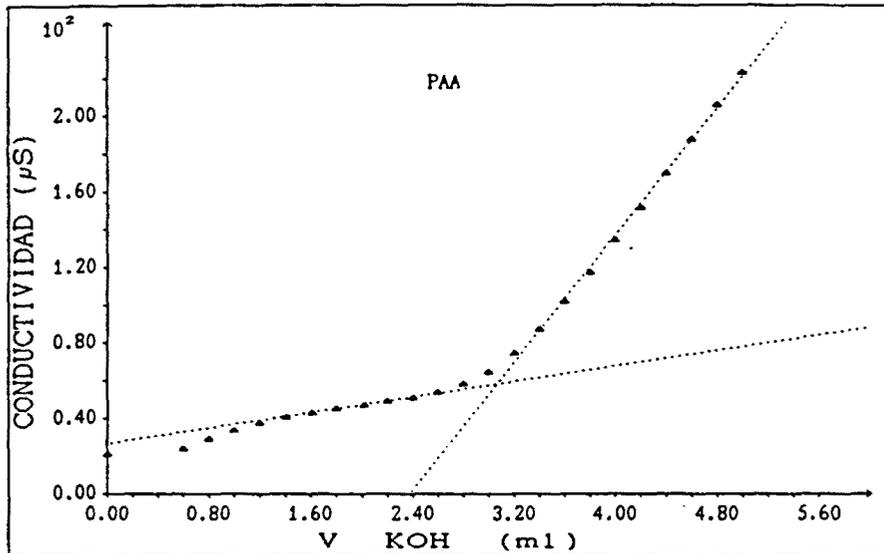
Las medidas de pH se han realizado mediante un pH-metro Orion 720 y un electrodo combinado Orion 8104 ROSS.

2.2.3 Procedimientos

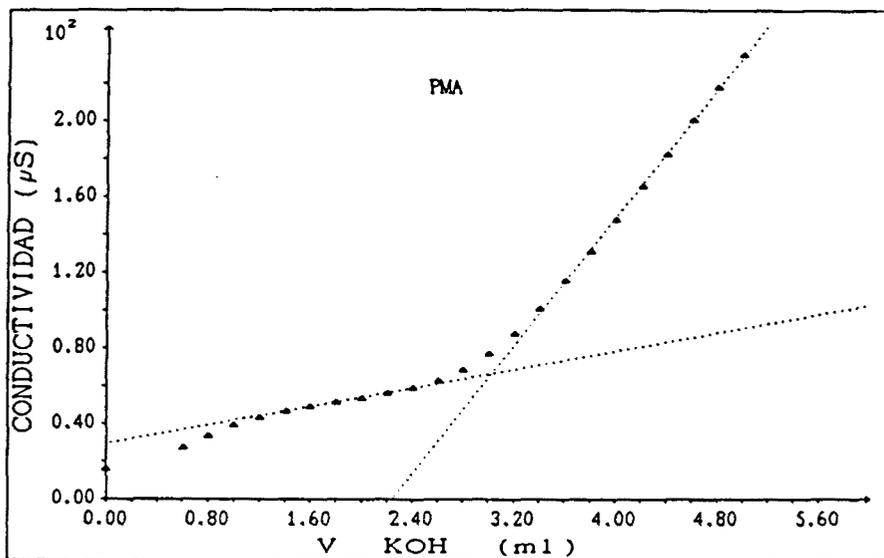
Preparación de las soluciones

A partir de las soluciones comerciales concentradas de PAA y PMA se preparan mensualmente, por dilución con agua, soluciones de concentración próxima a 0.1 M. Tanto las soluciones concentradas como las diluidas se conservan en el frigorífico a 4°C y protegidas de la luz para evitar su descomposición. La concentración de estas soluciones diluidas se determina mediante valoración conductométrica con solución estándar de KOH 0.1 M y se expresa en unidades de monómero, o, lo que es lo mismo, en concentración de grupos carboxílicos. En la Figura 2.1 se muestran las curvas de valoración

típicas del PAA y del PMA. Las soluciones así valoradas constituyen los patrones de reserva.



a



b

FIGURA 2.1: Valoraciones conductométricas de los ácidos PAA y PMA con KOH $1.700 \cdot 10^{-2}$ M. (a: 0.5 ml PAA 0.103 M; b: 0.5 ml PMA 0.103 M).

Las soluciones de PAA y PMA que se utilizan en las valoraciones voltamperométricas (de concentración próxima a 10^{-2} M) se preparan diariamente a partir de un volumen exactamente medido de la solución patrón de poliácido. A este volumen se añade la cantidad de solución estándar de KOH necesaria para conseguir un determinado grado de neutralización, α_n , definido como el cociente entre los equivalentes de KOH añadidos y los que sería necesario añadir para neutralizar totalmente todos los grupos carboxílicos del poliácido. Seguidamente, se añade el volumen de solución concentrada de KNO_3 necesario para conseguir la concentración deseada de electrolito soporte (0.1 M mientras no se indique lo contrario) y se enrasa con agua.

Las soluciones de los iones metálicos Zn(II), Cd(II) y Pb(II) se preparan disolviendo en agua $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente, y su concentración se determina complexométricamente con EDTA. Las soluciones de Cu(II) se preparan a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y se estandarizan iodométricamente. A partir de estas soluciones se preparan, por dilución con agua, soluciones de menor concentración.

Las soluciones de ión metálico a estudiar voltamperométricamente se preparan inmediatamente antes de la medida, a partir de un volumen exactamente medido de solución patrón del ión metálico (o de una solución obtenida por dilución conocida de la solución patrón), al que se añade también solución de KNO_3 hasta alcanzar la concentración deseada (normalmente 0.1 M). Finalmente, se enrasa con agua. En ocasiones, estas soluciones contienen también una cierta cantidad de poliácido. En este caso, la preparación es la misma reseñada para las soluciones valorantes de PAA y PMA, pero añadiendo la cantidad necesaria de solución del ión metálico.

Valoraciones voltamperométricas

Las valoraciones voltamperométricas de soluciones de ión metálico con PAA o PMA se inician colocando en la celda un volumen perfectamente conocido de solución del ión metálico (normalmente 25 ml) y desoxigenando ésta con nitrógeno durante 10 minutos. Entonces se realizan varias medidas voltamperométricas, que dan la intensidad y el potencial de semionda (o de pico) del blanco, es decir, del ión metálico en ausencia de ligando. Seguidamente, se efectúan una serie de adiciones automáticas de un determinado volumen de solución de PAA o PMA (normalmente entre 50 y 100 μ l). Después de cada una de estas adiciones, tras agitar y desoxigenar durante unos 30-60 s, se realiza una medida voltamperométrica, que da los valores de la intensidad y del potencial de semionda (o de pico) del ión metálico en presencia de ligando. De este modo, para cada adición, es decir, para cada concentración del poliácido, se obtiene un valor de la intensidad y el potencial.

Las soluciones valorantes de PAA y PMA tienen en todos los casos la misma concentración de KNO_3 que las soluciones de ión metálico a valorar, con lo cual dicha concentración se mantiene constante durante toda la valoración. Los efectos de la dilución sobre c_L^* y ϕ (poco importantes, ya que el volumen añadido es muy inferior al total) se tienen en cuenta en el tratamiento de datos, tal y como se explica en la Sección 2.2.4.

2.2.4 Tratamiento de datos

En el caso de los ácidos policarboxílicos PAA y PMA, la concentración de ligando c_L^* es, en realidad, la concentración de grupos carboxilato. Si c_c es la concentración monómera del PAA o PMA en la solución valorante (es decir, la concentración total de grupos carboxílico y carboxilato), entonces es posible

calcular c_L^* en cada punto de las valoraciones voltamperométricas mediante la expresión:

$$c_L^* = \alpha_n c_c v / (V + v) \quad (2.7)$$

donde α_n es el grado de neutralización de dicha solución valorante, V es el volumen inicial de solución en la celda y v es el volumen total de valorante añadido hasta el momento. Como se verá más tarde en el Capítulo 3, esta expresión no es rigurosamente cierta, pero proporciona resultados perfectamente válidos siempre que c_L^* no sea excesivamente pequeña y no se produzcan grandes cambios de pH en el transcurso de la valoración.

Las valoraciones voltamperométricas proporcionan, por lo tanto, series de datos de I vs. c_L^* y de E vs. c_L^* . Mediante los valores de intensidad y potencial del blanco, y utilizando las definiciones de ϕ y ΔE (Ecuaciones 2.3 y 2.5) éstas pueden transformarse en series de ϕ vs. c_L^* y de F_o vs. c_L^* , respectivamente. Para minimizar los efectos de la dilución sobre estas curvas, el parámetro ϕ se calcula en realidad a partir de una forma modificada de la Ecuación 2.3:

$$\phi = [I (\text{presencia de L}) / I (\text{ausencia de L})] \cdot (V + v) / V \quad (2.8)$$

El ajuste de la Ecuación 2.4 a las curvas experimentales ϕ vs. c_L^* se realiza por medio de un análisis de regresión no lineal, mediante el programa ENZFITTER (8). Dicho programa, basado en el algoritmo de Marquart, permite la optimización simultánea de los parámetros p , ϵ y K , así como también la optimización para valores fijos de uno o varios de estos parámetros. En este último caso se prefiere fijar p al valor 1/2 o 2/3 (dependiendo de las condiciones hidrodinámicas de la técnica y de la bondad del ajuste) y/o fijar ϵ igual a los valores hallados en la Bibliografía (7), de 0.019 para los sistemas de PAA y 0.023 para los sistemas de PMA. En cualquier caso, el programa proporciona,

junto con los valores de los parámetros optimizados, la desviación estándar de los mismos, lo que permite calcular, según se verá más adelante, los intervalos de confianza correspondientes.

El ajuste de las curvas experimentales F_0 vs. c_L^* se realiza por medio de regresión lineal simple, ajustando simultáneamente la pendiente (que es igual a la constante K) y la ordenada en el origen (que debería ser próxima a 1).

En ambos tipos de ajuste (curvas ϕ vs. c_L^* y F_0 vs. c_L^*), el tratamiento de errores parte de las siguientes hipótesis:

- El error de las abscisas es despreciable frente al error de las ordenadas, dado que la concentración de ligando c_L^* se puede determinar con bastante exactitud. Esta condición es indispensable para que el tratamiento por regresión pueda aplicarse.
- El error de los parámetros proviene únicamente del ajuste de la función (se desprecia el error experimental frente al error del ajuste).
- El error de las ordenadas es igual para todos los puntos.

Aceptando estas hipótesis, los intervalos de confianza de los parámetros optimizados se han construido a partir de las desviaciones estándar asociadas a los mismos, siguiendo el tratamiento estadístico habitual (9). Para una variable optimizada "a" con una desviación estándar " s_a " el intervalo de confianza viene dado por la expresión:

$$a \pm t s_a \quad (2.9)$$

donde "t" es el valor de la función t de Student al 95 % de probabilidad calculado para "m - n" grados de libertad, siendo "m" el número de puntos experimentales y "n" el número de parámetros optimizados en el ajuste.

La transmisión de errores en funciones del tipo $y=y(x)$ se ha tratado utilizando la ecuación (9):

$$s_y = s_x \, dy/dx \quad (2.10)$$

donde s_y y s_x son, respectivamente, las desviaciones estándar de "y" y "x". Esto permite construir intervalos de confianza para $\log K$ en la forma:

$$\log K \pm t \, s_K / (\ln (10) \cdot K) \quad (2.11)$$

donde s_K es la desviación estándar de K y t se calcula en la forma indicada anteriormente.

2.3 RESULTADOS Y DISCUSION

2.3.1 Estudio paramétrico de las Ecuaciones 2.4 y 2.5

La intensidad normalizada $\phi(c_L^*)$ determinada por la Ecuación 2.4 es una función que para $c_L^* = 0$ vale 1 y para valores crecientes de c_L^* desciende progresivamente hasta alcanzar el valor asintótico ϵ^p :

$$\lim_{c_L^* \rightarrow \infty} \left[\left(\frac{1 + \epsilon K c_L^*}{1 + K c_L^*} \right)^p \right] = \epsilon^p$$

Sin embargo, en los estudios experimentales, no siempre será posible aproximarse razonablemente a este valor límite. El análisis de la expresión anterior muestra que para que ϕ sea aceptablemente próxima a ϵ^p es necesario que se cumpla la

condición $\varepsilon K c_L^* \gg 1$ (en una primera aproximación, $\varepsilon K c_L^* \approx 100$). Como ya se ha indicado, en los sistemas estudiados ε es del orden de 0.02, con lo cual la condición anterior se traduce en $K c_L^* \approx 5000$. Por consiguiente, para un valor de $\log K = 6$, el valor límite se alcanzaría a concentraciones superiores a $5 \cdot 10^{-3}$ M. En cambio, para $\log K = 3$ serían necesarias concentraciones superiores a 5 M, no accesibles experimentalmente.

Las Figuras 2.2, 2.3 y 2.4 muestran, respectivamente, el efecto de los parámetros K , ε y p sobre la función $\phi(c_L^*)$.

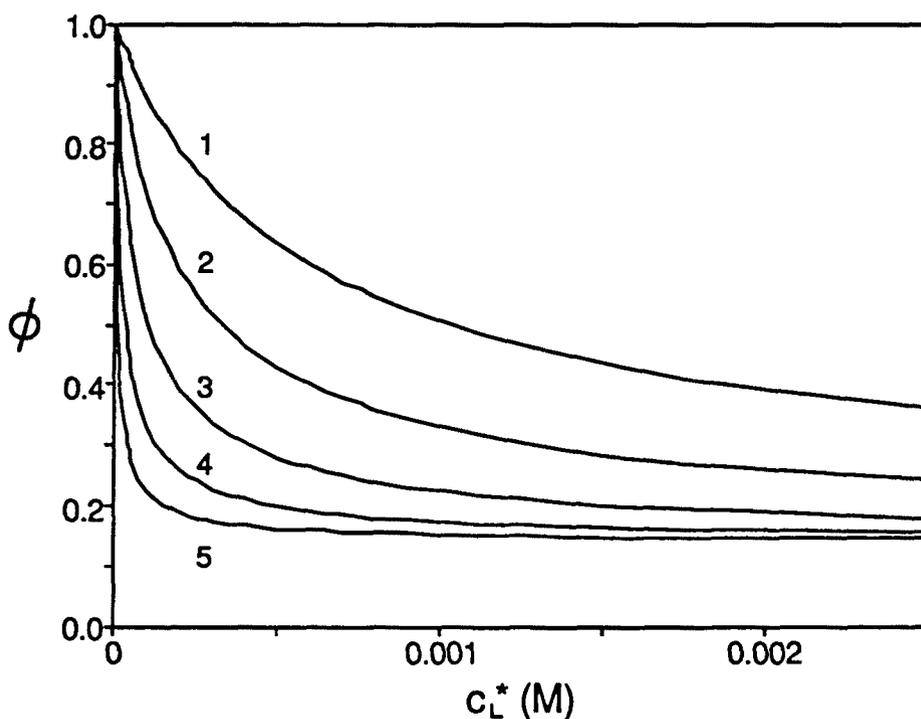


FIGURA 2.2: Efecto de la constante de complejación K sobre las curvas ϕ vs. c_L^* calculadas a partir de la Ecuación 2.4. ($p = 1/2$; $\varepsilon = 0.02$). ($\log K$: 3.5 (1), 4.0 (2), 4.5 (3), 5.0 (4) y 5.5 (5)).

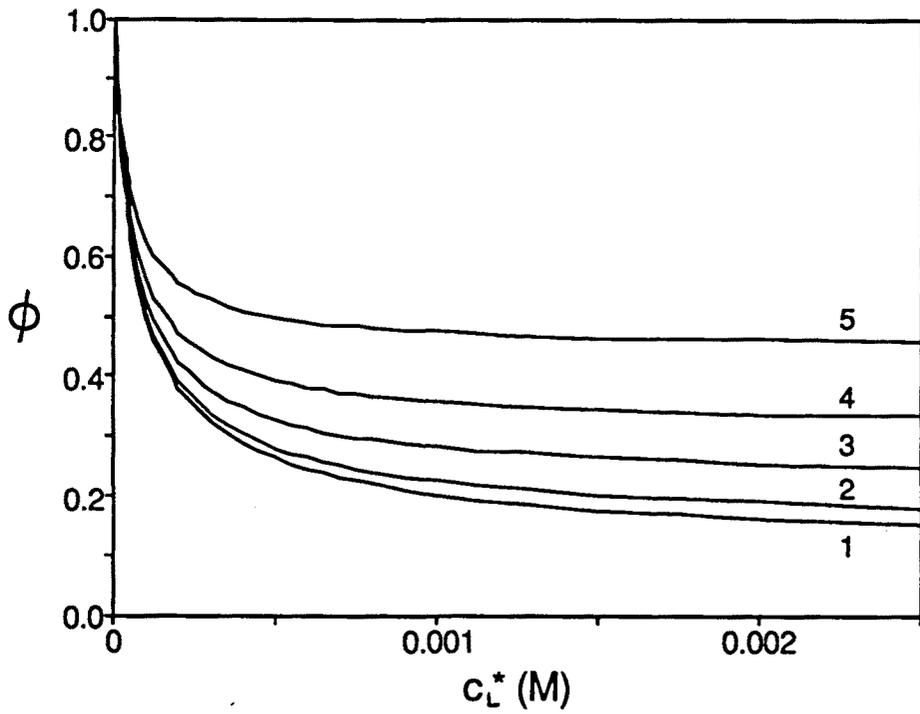


FIGURA 2.3: Efecto del parámetro ϵ sobre las curvas ϕ vs. c_L^* calculadas a partir de la Ecuación 2.4. ($p = 1/2$; $\log K = 4.5$). (ϵ : 0.01 (1), 0.02 (2), 0.05 (3), 0.1 (4) y 0.2 (5)).

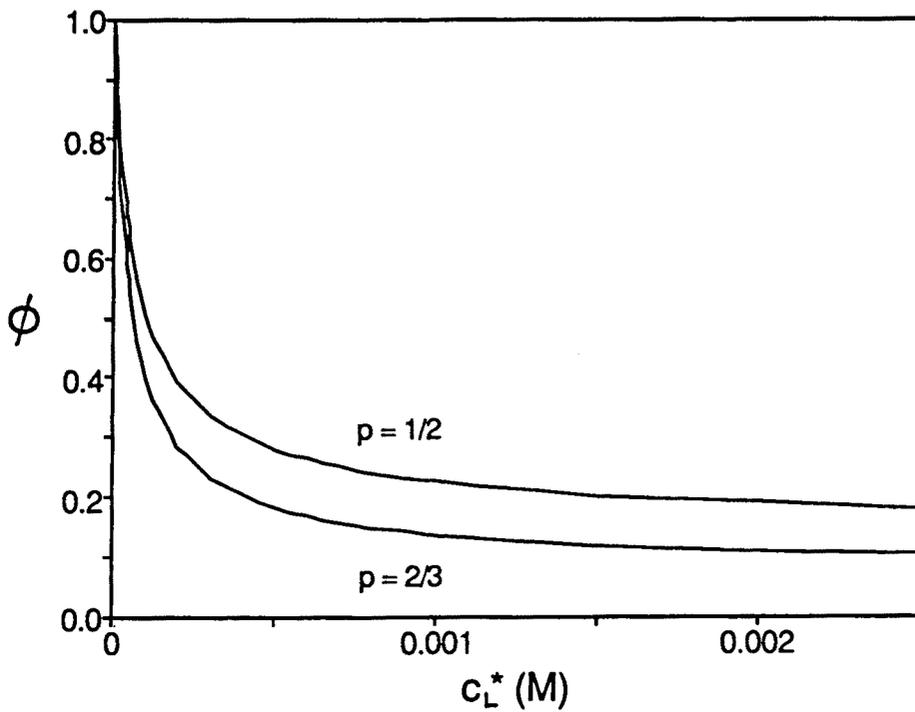


FIGURA 2.4: Efecto del parámetro p sobre las curvas ϕ vs. c_L^* calculadas a partir de la Ecuación 2.4. ($\epsilon = 0.02$; $\log K = 4.5$).

Como puede apreciarse, valores crecientes de K producen un descenso de ϕ cada vez más pronunciado, alcanzándose el límite ε^p a valores de c_L^* cada vez menores. El efecto de ε se traduce únicamente en una variación del valor asintótico de la función $\phi (= \varepsilon^p)$ que, lógicamente, será tanto mayor cuanto mayor sea el valor de ε . Finalmente, el parámetro p afecta tanto al descenso inicial de ϕ como al valor límite alcanzado, si bien los valores extremos $p = 1/2$ y $p = 2/3$ no dan lugar a resultados muy diferentes. De todo ello puede deducirse que la parte inicial de las curvas ϕ vs. c_L^* (valores de ϕ superiores a 0.5-0.6) es especialmente sensible al valor de K , mientras que la parte final (valores de ϕ próximos al valor límite) viene determinada fundamentalmente por los parámetros ε y p , lo cual es consistente con resultados previos (10).

Por último, la Ecuación 2.5 establece una relación entre F_o y c_L^* lineal e independiente de los parámetros p y ε , con una ordenada en el origen igual a 1 y una pendiente igual a K (Figura 2.5).

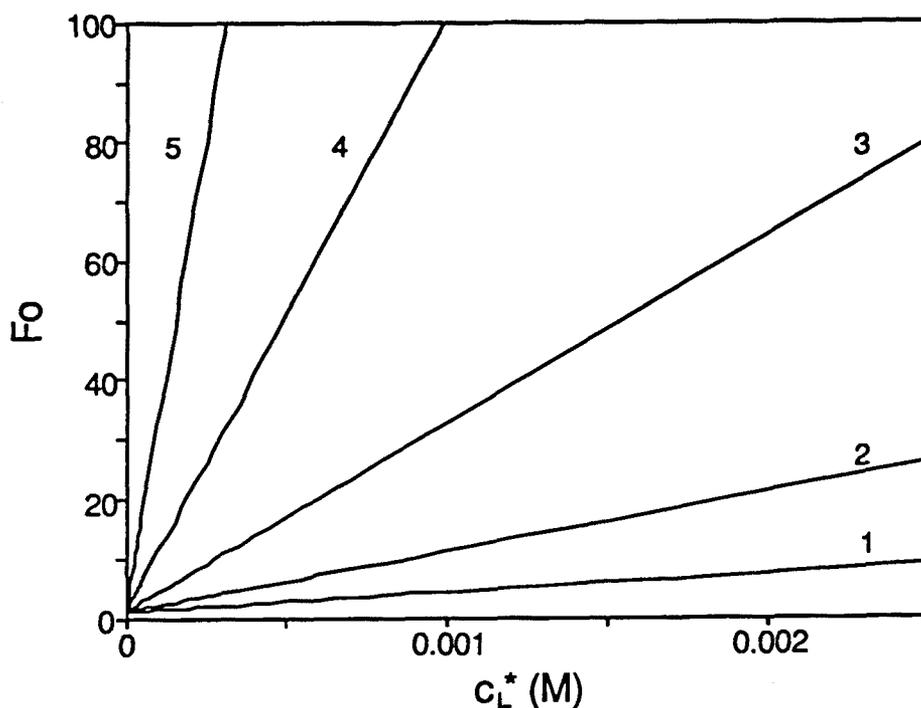


FIGURA 2.5: Efecto de K sobre las curvas F_o vs. c_L^* calculadas a partir de la Ecuación 2.5. ($\log K$: 3.5 (1), 4.0 (2), 4.5 (3), 5.0 (4) y 5.5 (5)).

2.3.2 Sistemas de Zn(II): Zn/PAA y Zn/PMA

Se ha estudiado la reducción polarográfica de los iones Zn(II) en presencia de soluciones parcialmente neutralizadas de PAA y PMA (grados de neutralización α_n : 0.6, 0.7 y 0.8), utilizando una relación de concentraciones ligando/metal de 10:1 y mediante DCP, NPP y RPP. Incluso en el caso de una técnica como la NPP, con probada sensibilidad para detectar la adsorción del ligando sobre el electrodo y la consiguiente adsorción inducida del metal (7, 10), se obtienen polarogramas de aspecto totalmente normal, de acuerdo con resultados obtenidos previamente (11) para soluciones de menor relación ligando/metal (5:1) y menor concentración de KNO_3 (0.05 M). La independencia del potencial de semionda ($E_{1/2}$) con el tiempo del impulso (t_p) en NPP y RPP y con el tiempo de gota (t_d) en DCP, así como la linealidad de las representaciones de Cottrell correspondientes (I vs. $t^{1/2}$) en los intervalos de t_p y de t_d comprendidos entre 10 y 160 ms y 0.5 y 2 s, respectivamente, parecen indicar la labilidad de ambos complejos, así como el control por difusión de los respectivos procesos electroquímicos. Para las tres técnicas utilizadas, la pendiente de la representación de Cottrell disminuye a medida que α_n aumenta. Este efecto es más acusado en el caso del PAA, debido, en principio, a que este poliácido posee un mayor poder complejante que el PMA. Para ambos sistemas, los descensos relativos en la pendiente (referidos al ión metálico solo) son, respectivamente 58% y 36% ($\alpha_n = 0.6$) y 73% y 55% ($\alpha_n = 0.8$).

Las valoraciones mediante DPASV de soluciones 10^{-7} M de Zn(II) con soluciones de PAA y PMA parcialmente neutralizadas, a una concentración de KNO_3 0.1 M, dan lugar a curvas ϕ vs. c_L^* (Figura 2.6) que únicamente para $\alpha_n \geq 0.6$ muestran la forma prevista por el modelo teórico (3) y esperada de acuerdo con resultados previos (4). Para ambos sistemas a $\alpha_n < 0.7$, la independencia de ϕ con respecto a c_L^* indica ausencia de complejación significativa bajo las condiciones experimentales utilizadas. Las dependencias de

F_o vs. c_L^* son lineales cuando $\alpha_n \geq 0.5$ para el sistema Zn/PAA y cuando $\alpha_n \geq 0.6$ para el sistema Zn/PMA. Por debajo de estos valores de α_n no se observan cambios en el potencial de pico a medida que se añade el polielectrolito, lo que también indica la ausencia de complejación significativa.

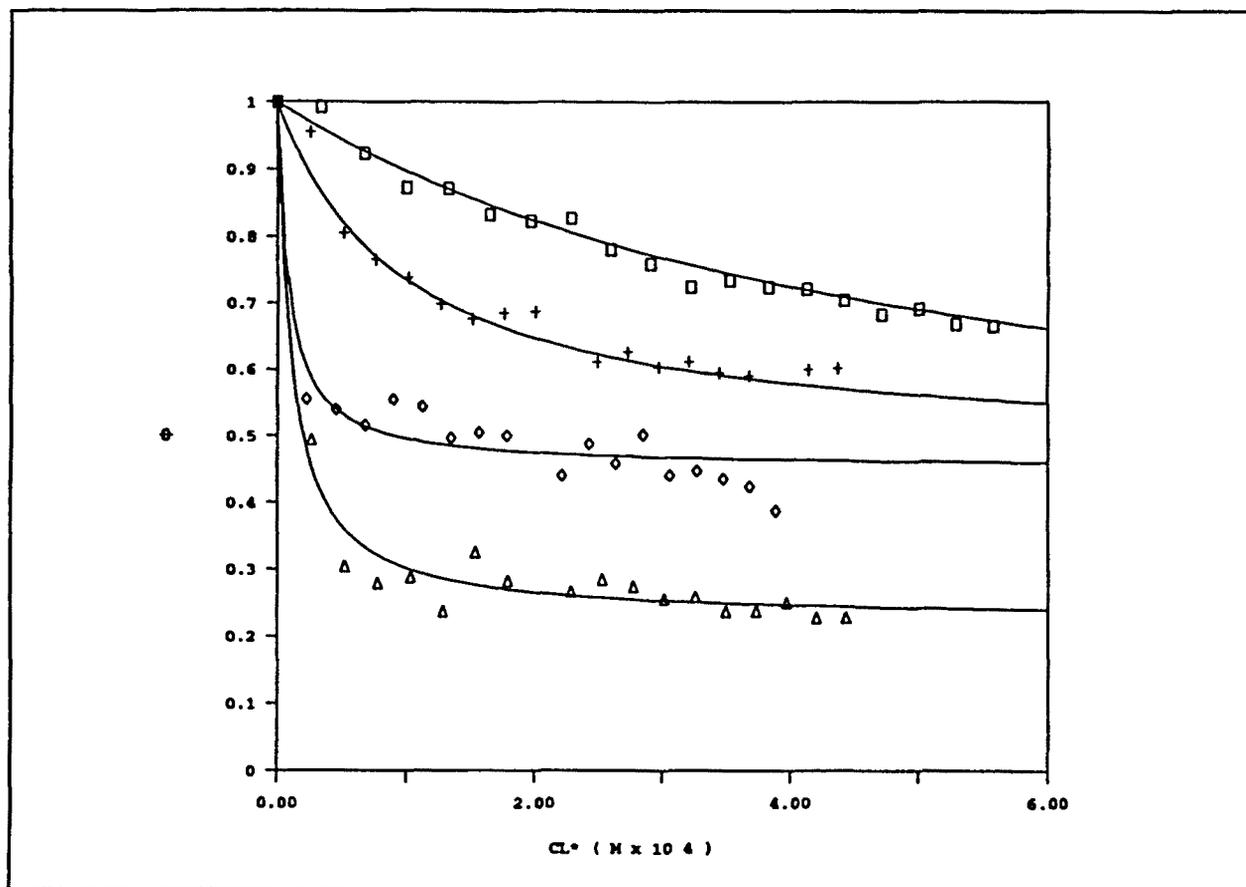


FIGURA 2.6: Valores experimentales de la intensidad normalizada ϕ en función de la concentración de ligando c_L^* para una solución de Zn(II) 10^{-7} M y una concentración 0.1 M de KNO_3 . (Zn/PMA: $\alpha_n = 0.7$ (\square), 0.8 (+). Zn/PAA: $\alpha_n = 0.7$ (\diamond), 0.8 (Δ))

En las Tablas 2.1 y 2.2 se comparan los valores de log K calculados a partir de las valoraciones efectuadas mediante DPASV con los determinados

previamente (5) a partir de medidas polarográficas a la misma concentración de KNO_3 .

TABLA 2.1: *Constantes de formación del complejo Zn/PAA a diferentes valores de α_n obtenidas mediante diferentes técnicas voltamperométricas.*

α_n	Técnica	VARIABLES y tipo de ajuste*	log K
0.6	Polarografía DPASV	ϕ o $\phi + E$	3.2
		$\phi(2)$	3.3 (± 0.2)
		$\phi + E$	3.3 (± 0.2)
0.7	Polarografía DPASV	ϕ o $\phi + E$	3.7
		$\phi(1)$	4.0 (± 0.4)
		$\phi(2)$	4.3 (± 0.1)
		$\phi + E$	4.1 (± 0.2)
0.8	Polarografía DPASV	ϕ o $\phi + E$	4.0
		$\phi(1)$	4.9 (± 0.4)
		$\phi(2)$	5.1 (± 0.1)
		$\phi + E$	4.72 (± 0.07)

* : $\phi(1)$ significa ajuste simultáneo de p , ϵ y K a partir de las curvas ϕ vs. c_L° ; $\phi(2)$ significa ajuste de K para valores fijos de p y ϵ , también a partir de las curvas ϕ vs. c_L° ; $\phi + E$ significa ajuste de K a partir de las curvas F_o vs. c_L° . Las medidas polarográficas se han tomado de la Referencia 2.5.

TABLA 2.2: *Constantes de formación del complejo Zn/PMA a diferentes valores de α_n obtenidas mediante diferentes técnicas voltamperométricas.*

α_n	Técnica	VARIABLES y tipo de ajuste*	log K
0.6	Polarografía	ϕ ó $\phi + E$	3.1
	DPASV	$\phi + E$	3.02 (± 0.08)
0.7	Polarografía	ϕ ó $\phi + E$	3.2 - 3.5
	DPASV	$\phi(1)$	3.3 (± 0.2)
		$\phi(2)$	3.39 (± 0.02)
		$\phi + E$	3.51 (± 0.05)
0.8	Polarografía	ϕ ó $\phi + E$	3.3 - 3.8
	DPASV	$\phi(1)$	4.0 (± 0.2)
		$\phi(2)$	3.81 (± 0.06)
		$\phi + E$	3.83 (± 0.07)

* : $\phi(1)$ significa ajuste simultáneo de p , ϵ y K a partir de las curvas ϕ vs. c_L° ; $\phi(2)$ significa ajuste de K para valores fijos de p y ϵ , también a partir de las curvas ϕ vs. c_L° ; $\phi + E$ significa ajuste de K a partir de las curvas F_0 vs. c_L° . Las medidas polarográficas se han tomado de la Referencia 2.5.

Como puede observarse, la concordancia entre los resultados es bastante buena, aunque se presentan algunas desviaciones en el caso del sistema Zn/PAA a $\alpha_n = 0.8$. Estos resultados parecen indicar que, en ausencia de fenómenos secundarios apreciables tales como pérdidas de labilidad o adsorción inducida, las técnicas directas (polarográficas e indirectas (ASV) dan lugar a resultados similares, confirmando la coherencia de la funcionalidad postulada para ASV (4) con el modelo teórico riguroso (3).

La Figura 2.7 muestra la independencia de los resultados con respecto a la concentración total de Zn(II), también en perfecta concordancia con las predicciones del modelo teórico.

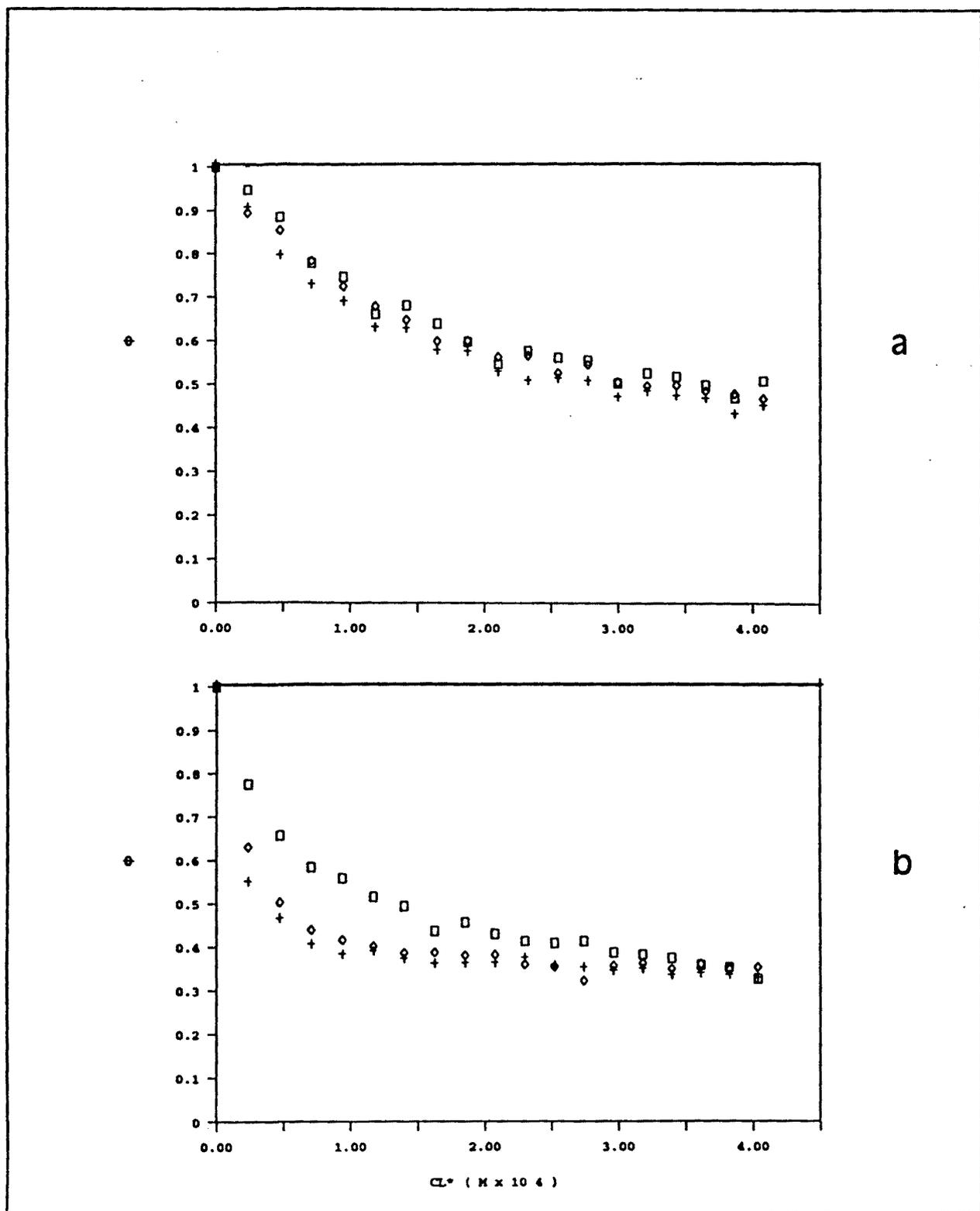


FIGURA 2.7: Curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas mediante DPASV para los sistemas Zn/PAA (a) y Zn/PMA (b) a diferentes concentraciones totales de Zn(II) y a una concentración de KNO_3 0.1 M. (Zn 10^{-7} (\square), 5×10^{-7} ($+$) y 10^{-6} M (\diamond)).

2.3.3 Sistemas de Cd(II): Cd/PAA y Cd/PMA

En un trabajo previo (5), el estudio polarográfico detallado del comportamiento del sistema Cd/PMA, a una concentración 0.1 M en KNO_3 , confirma la labilidad del complejo y el control por difusión del proceso electroquímico implicado. Con objeto de complementar dicha información, se ha llevado a cabo un estudio polarográfico similar para el sistema Cd/PAA en las mismas condiciones, utilizando las técnicas DCP, NPP, RPP y DPP.

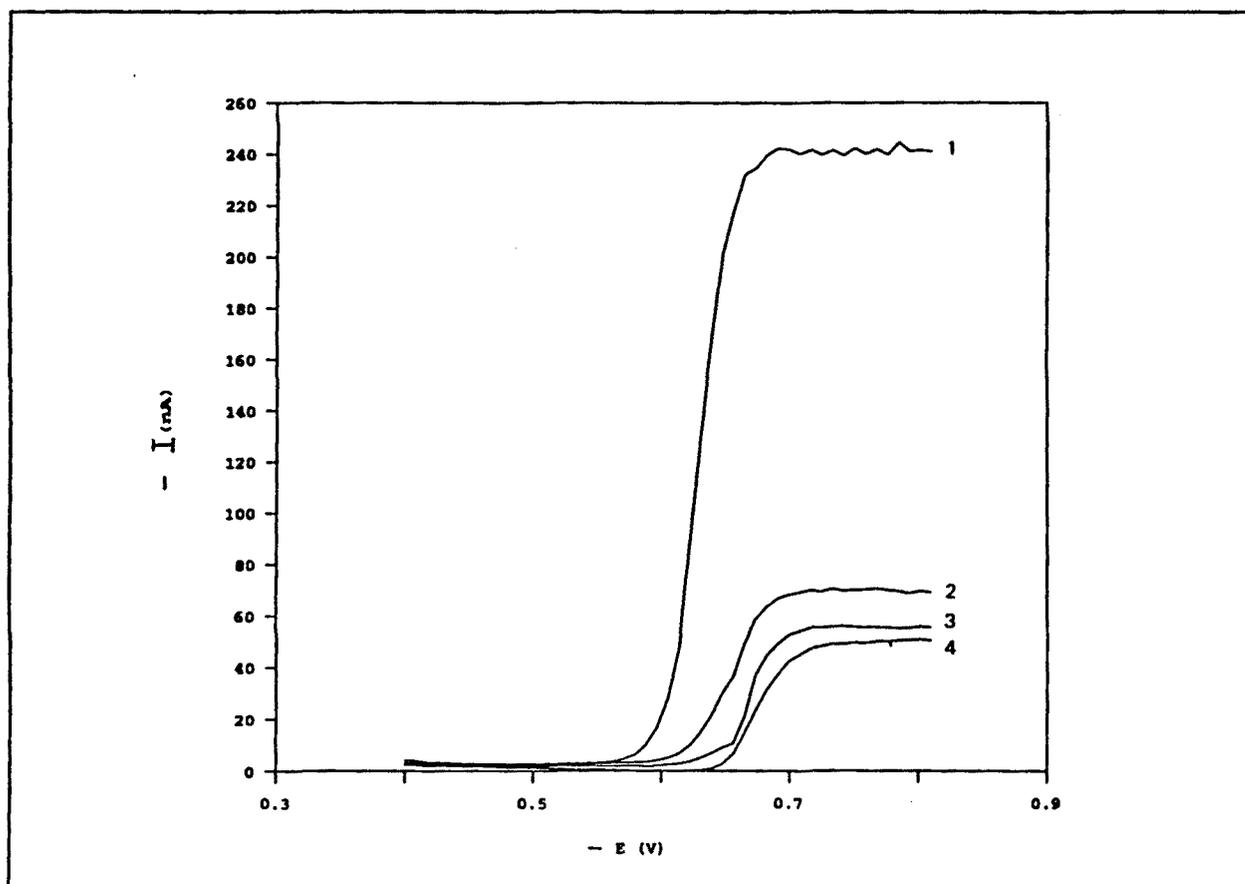


FIGURA 2.8: Polarogramas obtenidos mediante DCP para una solución de Cd(II) $2.5 \cdot 10^{-4}$ M en presencia de PAA a una concentración total (en monómeros) de $2.5 \cdot 10^{-3}$ M y KNO_3 0.1 M a diferentes grados de neutralización. (1: blanco de Cd; 2: $\alpha_n = 0.6$; 3: $\alpha_n = 0.7$; 4: $\alpha_n = 0.8$).

Los polarogramas obtenidos mediante DCP y RPP presentan una forma normal (Figuras 2.8 y 2.9, respectivamente). Los valores calculados de $|E_{3/4} - E_{1/4}|$ están en torno a los 29 mV, de acuerdo con el criterio de reversibilidad de Tomes (12), que predice un valor de 31 mV a 25°C para $n=2$, y las representaciones de $E_{1/2}$ vs. $\log ((I_d - I)/I)$ son lineales con un valor de la pendiente en torno a 30 mV.

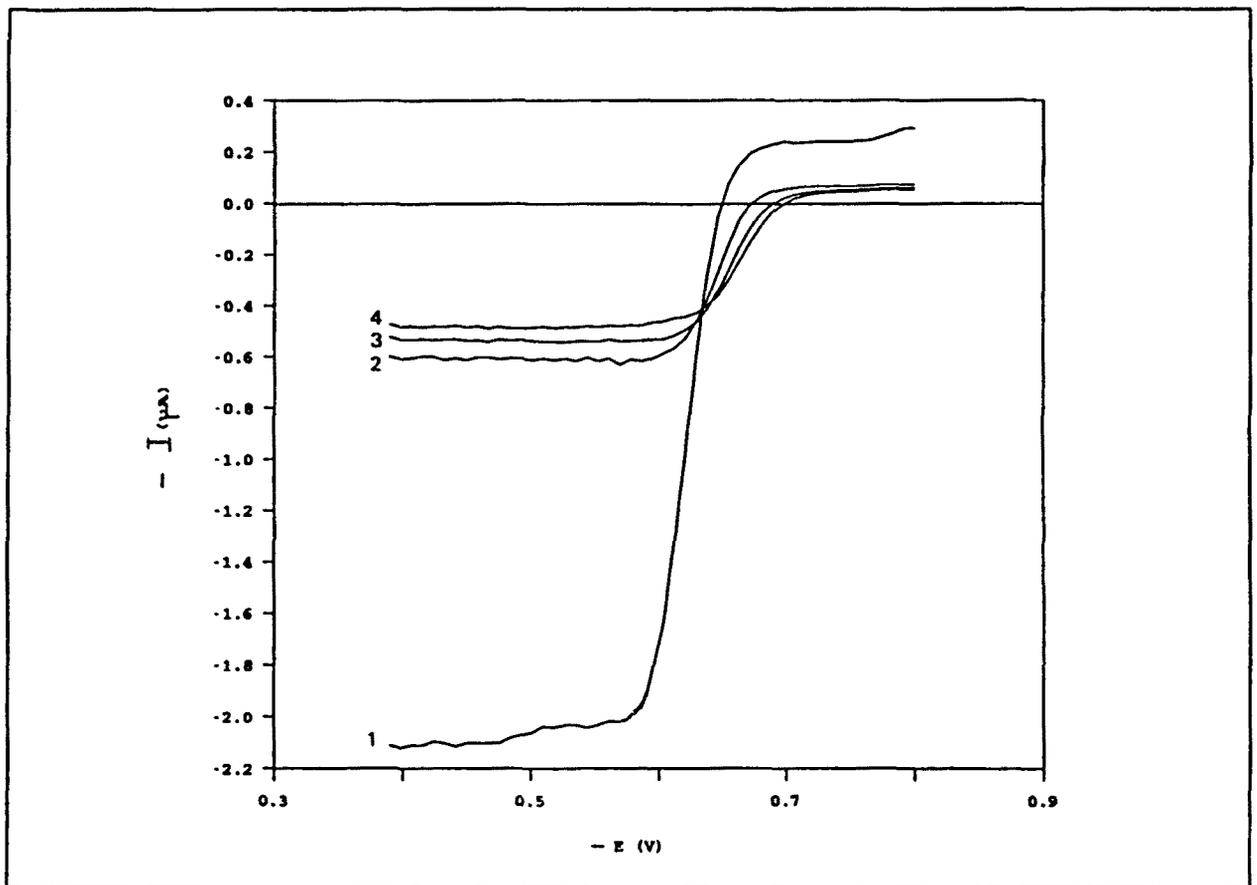


FIGURA 2.9: Polarogramas obtenidos mediante RPP para una solución de $Cd(II)$ $2.5 \cdot 10^{-4} M$ en presencia de PAA a una concentración total (en monómeros) de $2.5 \cdot 10^{-3} M$ y KNO_3 $0.1 M$ a diferentes grados de neutralización. (1: blanco de Cd; 2: $\alpha_n = 0.6$; 3: $\alpha_n = 0.7$; 4: $\alpha_n = 0.8$).

Los picos obtenidos mediante DPP (Figura 2.10) están ligeramente deformados, con anchuras a media altura ($w_{1/2}$) de unos 47 mV. Este valor está en desacuerdo con el valor $w_{1/2} = 62$ mV previsto para un proceso reversible a 25°C, $n=2$ y una magnitud del impulso de 50 mV (13).

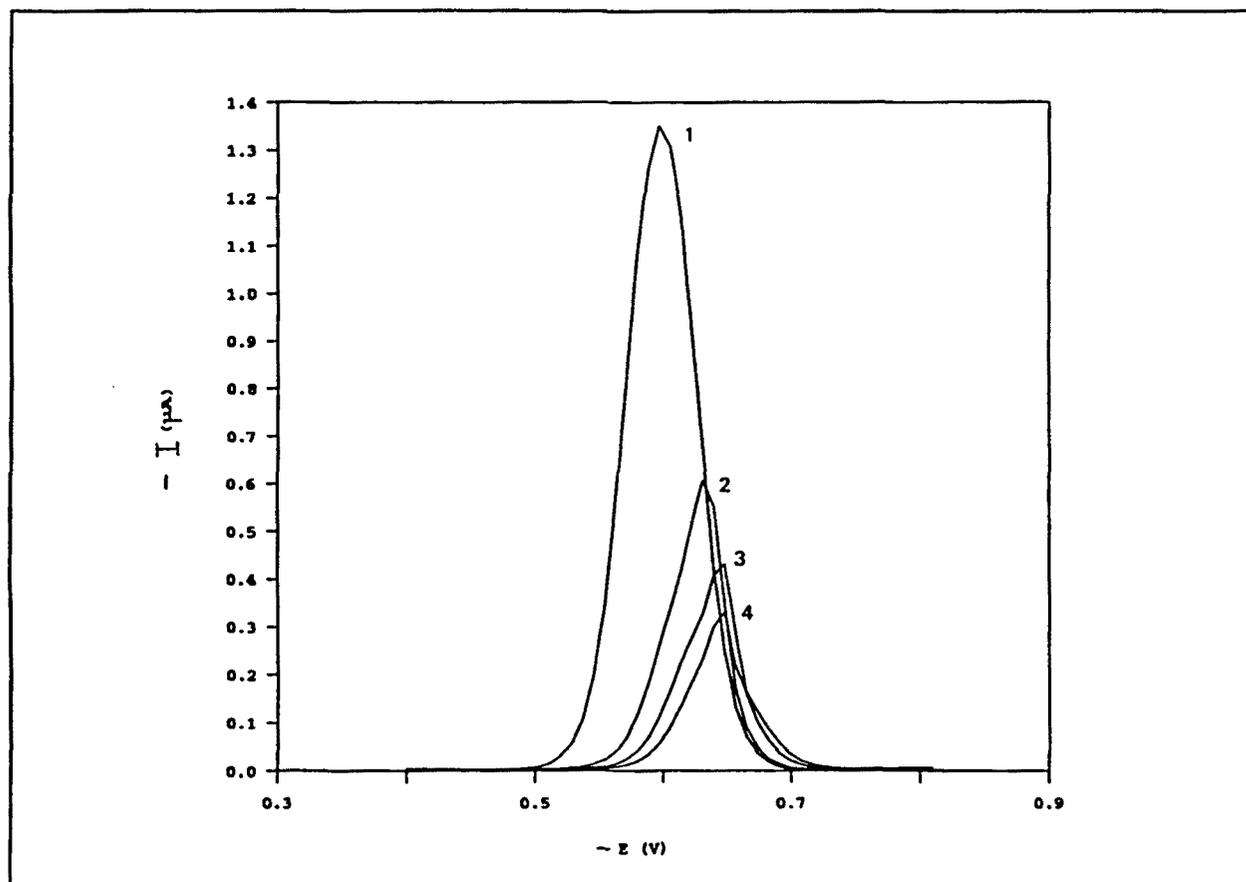


FIGURA 2.10: *Polarogramas obtenidos mediante DPP para una solución de Cd(II) $2.5 \cdot 10^{-4}$ M en presencia de PAA a una concentración total (en monómeros) de $2.5 \cdot 10^{-3}$ M y KNO_3 0.1 M a diferentes grados de neutralización. (1: blanco de Cd; 2: $\alpha_n = 0.6$; 3: $\alpha_n = 0.7$; 4: $\alpha_n = 0.8$).*

Los polarogramas obtenidos mediante NPP (Figura 2.11) presentan grandes deformaciones, con la aparición de máximos pronunciados que indican la presencia de fenómenos de adsorción inducida del Cd(II) sobre el electrodo. Como puede verse, la forma de dichos polarogramas depende en gran medida del

tiempo de duración del impulso (t_p). En todos los casos, los valores del potencial del máximo se hacen más negativos a medida que disminuye t_p .

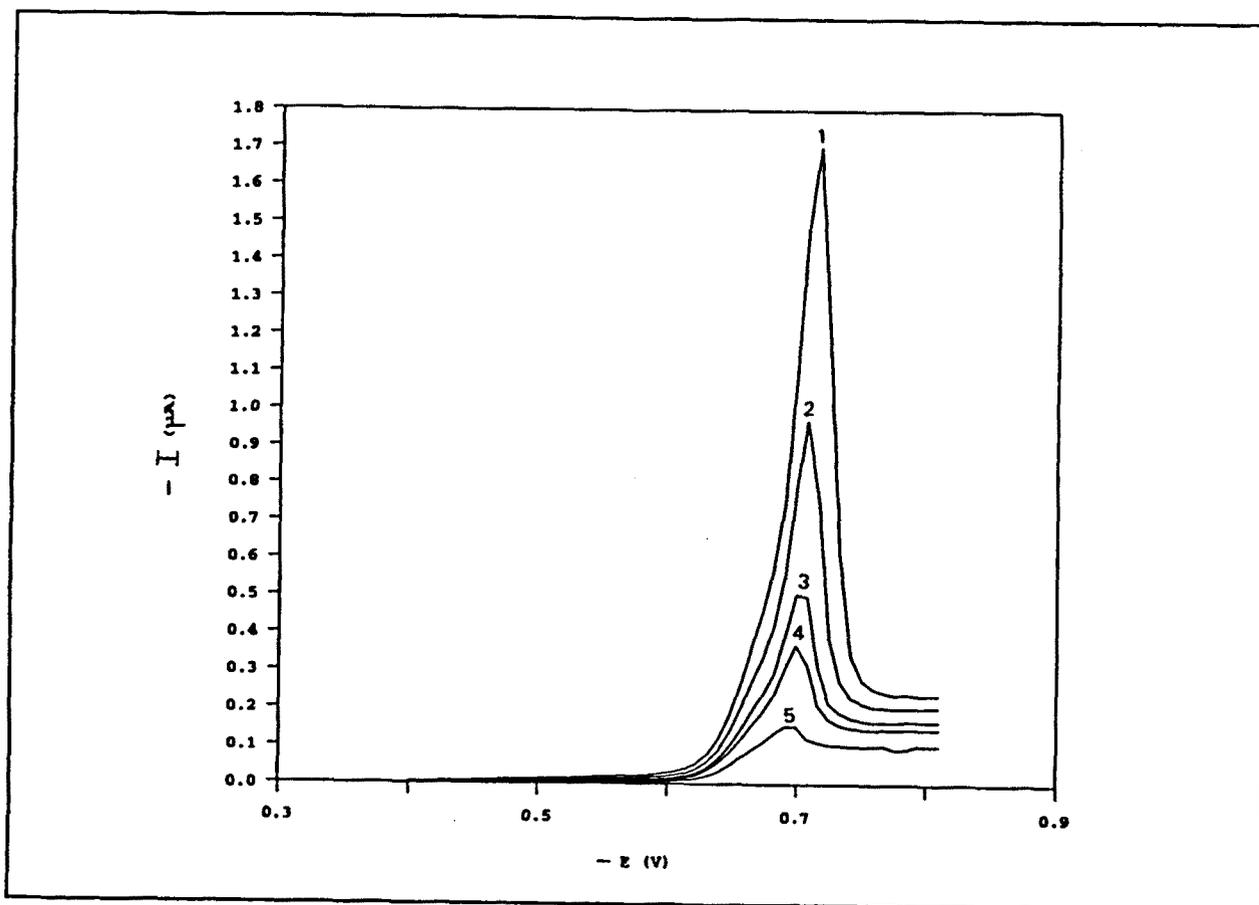


FIGURA 2.11: Polarogramas obtenidos mediante NPP para una solución de $Cd(II)$ $2.5 \cdot 10^{-4} M$ en presencia de PAA a una concentración total (en monómeros) de $2.5 \cdot 10^{-3} M$ y $0.1 M$ en KNO_3 , a un grado de neutralización $\alpha_n = 0.7$ y diferentes tiempos de impulso.

(t_p : 30 ms (1); 40 ms (2); 60 ms (3); 80 ms (4) y 200 ms (5)).

A pesar del comportamiento diferenciado de las señales obtenidas por medio de NPP con respecto a aquellas provenientes de DCP, RPP y DPP, en todos los casos se obtienen representaciones de Cottrell perfectamente lineales a partir de las intensidades límite (o de pico en DPP), con valores de la pendiente que disminuyen a medida que aumenta α_n .

TABLA 2.3: *Constantes de formación del complejo Cd/PAA a diferentes valores de α_n obtenidas mediante diferentes técnicas voltamperométricas.*

α_n	Técnica	Variables y tipo de ajuste*	log K
0.6	DCP	ϕ	4.0
		$\phi + E$	4.2
	RPP	ϕ	4.0
		$\phi + E$	4.0
	DPP	ϕ	3.5
	DPASV	$\phi + E$	4.3
$\phi + E$		5.32 (± 0.08)	
0.7	DCP	ϕ	4.2
		$\phi + E$	4.7
	RPP	ϕ	4.1
		$\phi + E$	4.4
	DPP	ϕ	4.1
		$\phi + E$	4.7
	DPASV	$\phi(1)$	6.0 (± 0.2)
		$\phi(2)$	6.24 (± 0.04)
$\phi + E$		5.79 (± 0.04)	
0.8	DCP	ϕ	4.4
		$\phi + E$	5.1
	RPP	ϕ	4.2
		$\phi + E$	4.7
	DPP	ϕ	4.3
		$\phi + E$	4.8
	DPASV	$\phi(1)$	5.3 (± 0.2)
		$\phi(2)$	6.9 (± 0.4)
$\phi + E$		6.31 (± 0.02)	

* : $\phi(1)$ significa ajuste simultáneo de p, ϵ y K a partir de las curvas ϕ vs. c_L^* ; $\phi(2)$ significa ajuste de K para valores fijos de p y ϵ , también a partir de las curvas ϕ vs. c_L^* ; $\phi + E$ significa ajuste de K a partir de las curvas F_0 vs. c_L^* .

Todos estos resultados obtenidos para el sistema Cd/PAA son muy similares a los que se obtuvieron en el estudio previo del sistema Cd/PMA (5). Sin embargo, hay que mencionar que los máximos de adsorción obtenidos en NPP para el sistema Cd/PAA son bastante más importantes que aquellos observados en el estudio del sistema Cd/PMA (5), evidenciando un mayor grado de adsorción inducida en este caso, probablemente como consecuencia de la mayor adsorción del PAA sobre el electrodo y del mayor poder complejante de este políácido.

La Tabla 2.3 muestra los valores de $\log K$ calculados para el sistema Cd/PAA a partir de los valores puntuales de ϕ y ΔE obtenidos en estos experimentos polarográficos.

Con objeto de hacer una comparación con los resultados polarográficos, se han llevado a cabo valoraciones de soluciones de Cd(II) 10^{-7} M con soluciones de PAA y PMA parcialmente neutralizadas a una concentración de KNO_3 0.1 M, que se han seguido mediante DPASV.

Las curvas experimentales ϕ vs. c_L^* obtenidas para el sistema Cd/PAA presentan una forma anómala a grados de neutralización bajos, con un mínimo en la zona de valores pequeños de c_L^* (Figura 2.12a). En algunos casos también se observan valores de ϕ superiores a 1. A medida que aumenta el valor de α_n las deformaciones son cada vez menos importantes y la forma de la curva se aproxima a la prevista por el modelo teórico (Figura 2.12b). Sólo cuando $\alpha_n = 0.7$ y $\alpha_n = 0.8$ las curvas se ajustan razonablemente al modelo teórico y es posible determinar los valores de K que aparecen en la Tabla 2.3. Algo similar ocurre con las curvas F_o vs. c_L^* , que únicamente presentan la forma lineal prevista por el modelo teórico cuando $\alpha_n \geq 0.6$ (Figura 2.13). Obviamente, sólo en este caso ha sido posible calcular valores para la constante K (Tabla 2.3).

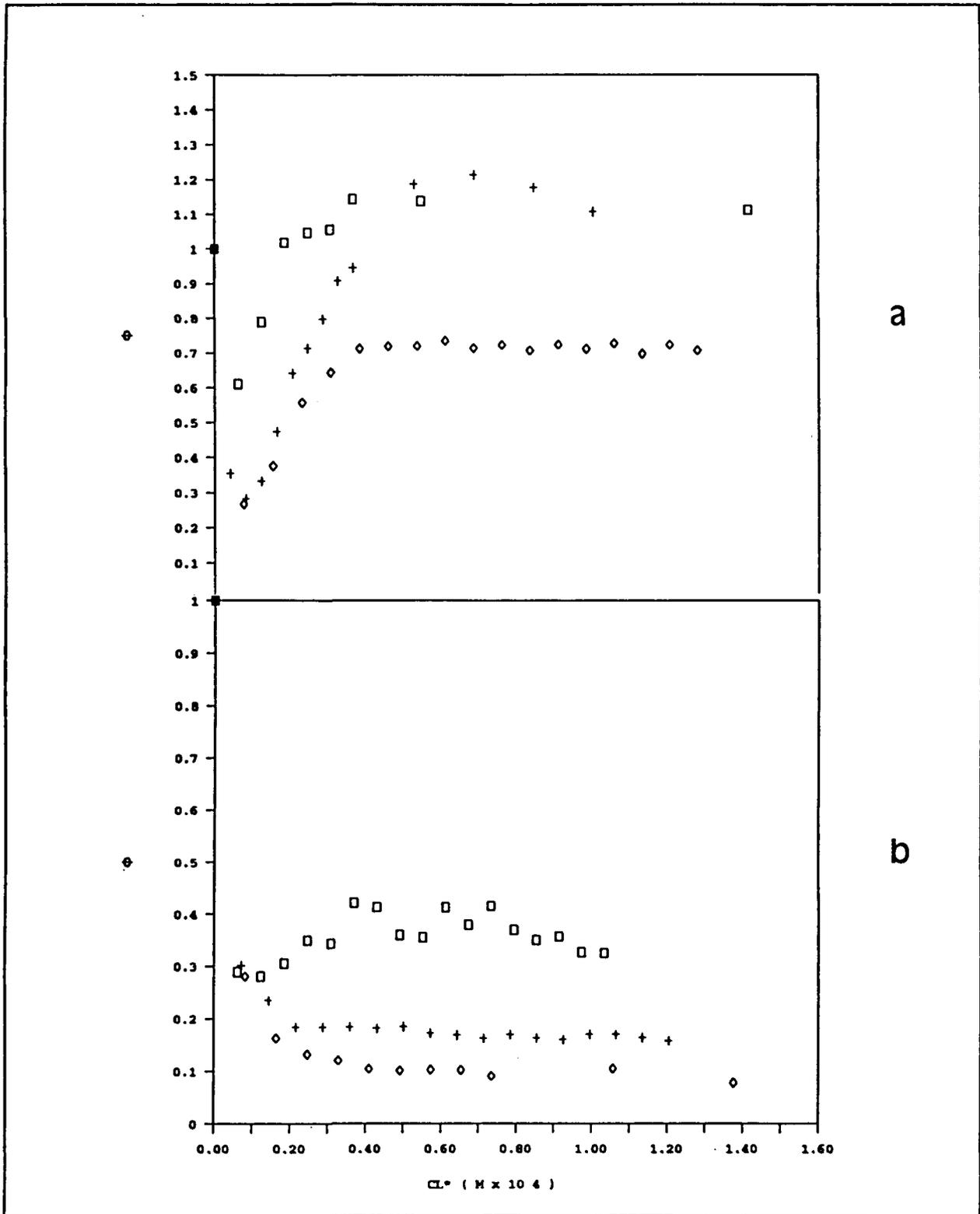


FIGURA 2.12: Curvas ϕ vs. c_L^* experimentales obtenidas mediante DPASV para el sistema Cd/PAA a una concentración total de Cd(II) 10^{-7} M, una concentración de KNO_3 0.1 M y diferentes grados de neutralización. (a: $\alpha_n = 0.3$ (\square); 0.4 (+); 0.5 (\diamond). b: $\alpha_n = 0.6$ (\square); 0.7 (+); 0.8 (\diamond)).

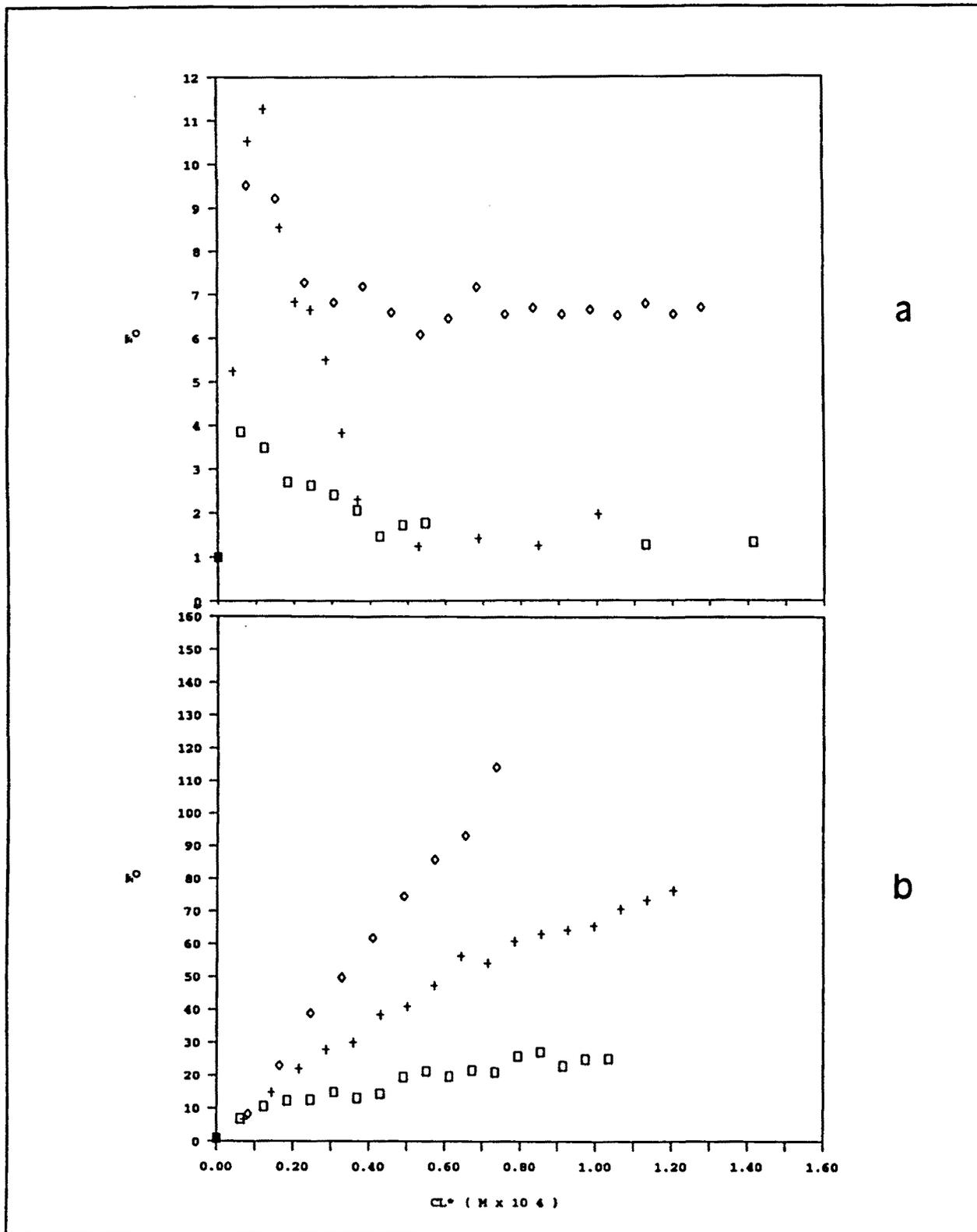


FIGURA 2.13: Curvas F_0 vs. c_L^* experimentales obtenidas mediante DPASV para el sistema Cd/PAA a una concentración total de Cd(II) 10^{-7} M, una concentración de KNO_3 0.1 M y diferentes grados de neutralización. (a: $\alpha_n = 0.3$ (\square); 0.4 (+); 0.5 (\diamond). b: $\alpha_n = 0.6$ (\square); 0.7 (+); 0.8 (\diamond)).

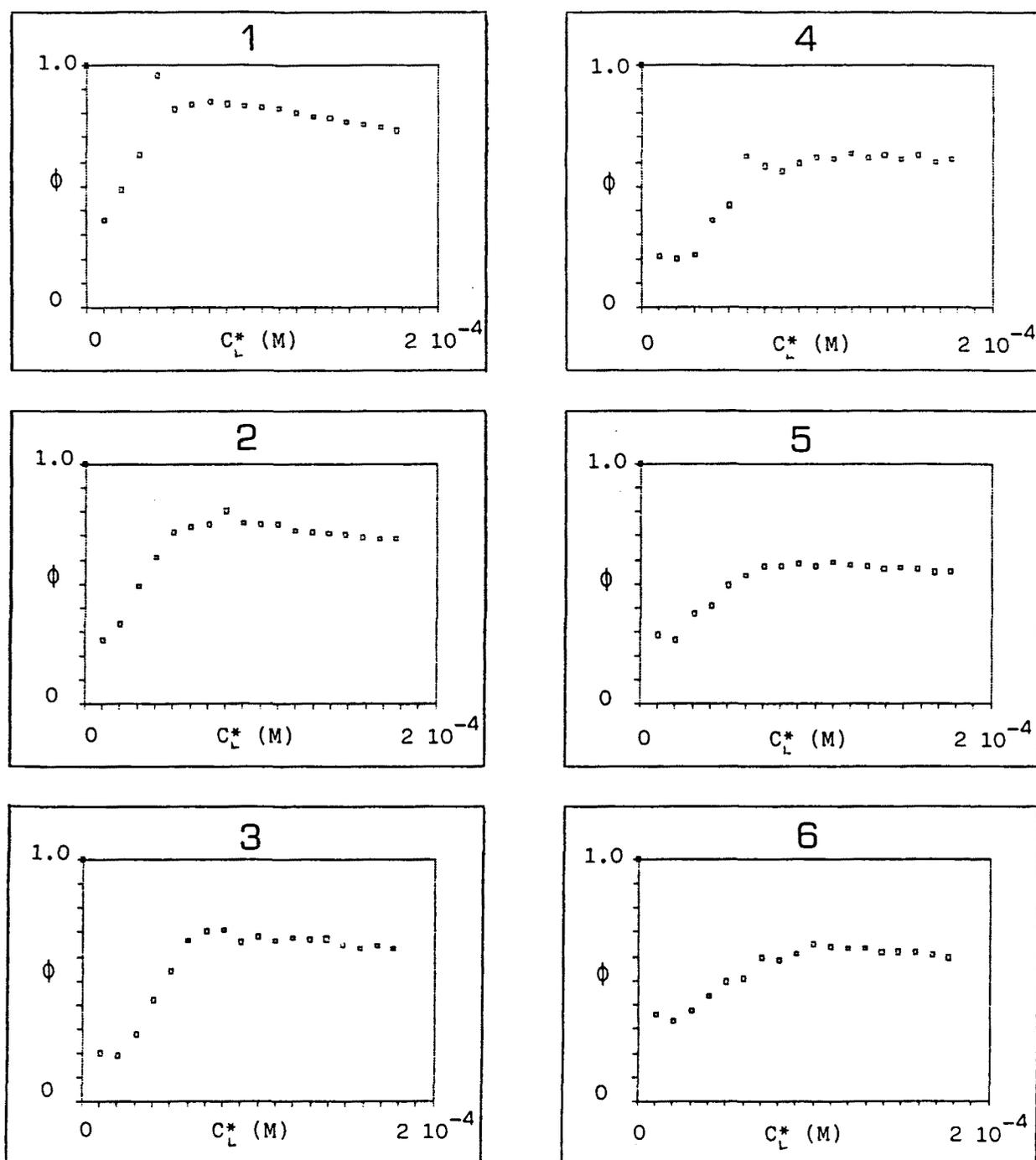


FIGURA 2.14: Curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas mediante DPASV para el sistema Cd/PAA a una concentración de KNO_3 0.1 M y un grado de neutralización $\alpha_n = 0.5$ a distintas concentraciones totales de Cd(II). ([Cd(II)](M): 5.0×10^{-8} (1), 1.0×10^{-7} (2), 2.0×10^{-7} (3), 5.0×10^{-7} (4), 1.0×10^{-6} (5) y 2.5×10^{-6} (6)).

Las razones para este extraño comportamiento, que en ningún caso puede ser justificado por el modelo teórico, son poco claras. A este respecto hay que mencionar que en un trabajo previo (4), realizado bajo condiciones experimentales similares, también se habían observado comportamientos anómalos a $\alpha_n = 0.8$, lo cual confirma el complicado comportamiento del sistema Cd/PAA. Por otra parte, experimentos realizados a diferentes concentraciones de ión metálico (Figura 2.14) indican que la variable concentración no influye apreciablemente sobre los resultados obtenidos.

A pesar de que las condiciones en que se realizan las medidas mediante DPASV tienden a minimizar la adsorción inducida del Cd sobre el electrodo, debido a la aplicación de un potencial de preelectrólisis considerablemente negativo, este fenómeno podría jugar un papel importante en las anomalías observadas. De hecho, los intentos de describir la aparición de mínimos en las curvas ϕ vs. c_L^* considerando constantes de velocidad finitas para las reacciones de asociación-disociación de los complejos no han dado buen resultado. Parece ser, pues, que la adsorción inducida y/o algún otro fenómeno tal como los cambios de conformación del polielelectrolito pueden tener un papel fundamental en este sistema. Sin embargo, por el momento no existe un modelo teórico que contemple ninguno de estos aspectos.

En el caso del sistema Cd/PMA a una concentración de KNO_3 0.1 M, las representaciones ϕ vs. c_L^* y F_o vs. c_L^* obtenidas mediante DPASV (Figuras 2.15 y 2.16, respectivamente) presentan la forma prevista por el modelo teórico, al menos en el intervalo de α_n comprendido entre 0.4 y 0.8. Esta concordancia con el modelo teórico está de acuerdo con algunos resultados previos obtenidos para este mismo sistema (4).

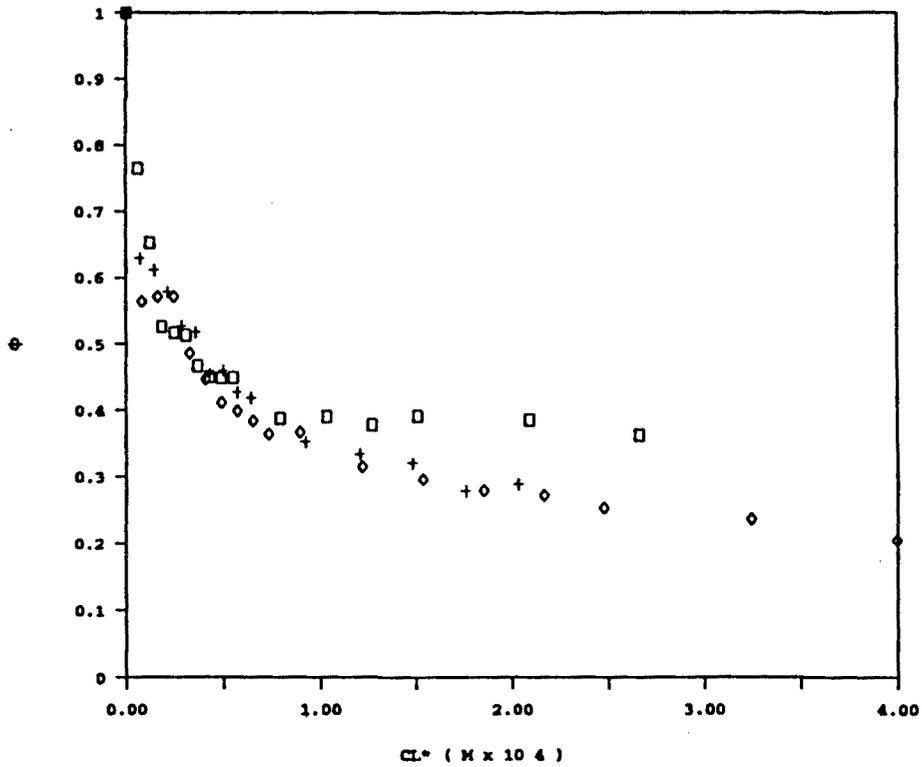


FIGURA 2.15: Curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas mediante DPASV para el sistema Cd/PMA a una concentración total de Cd(II) 10^{-7} M, una concentración de KNO_3 0.1 M y diferentes grados de neutralización. ($\alpha_n = 0.6$ (\square); 0.7 (+); 0.8 (\diamond)).

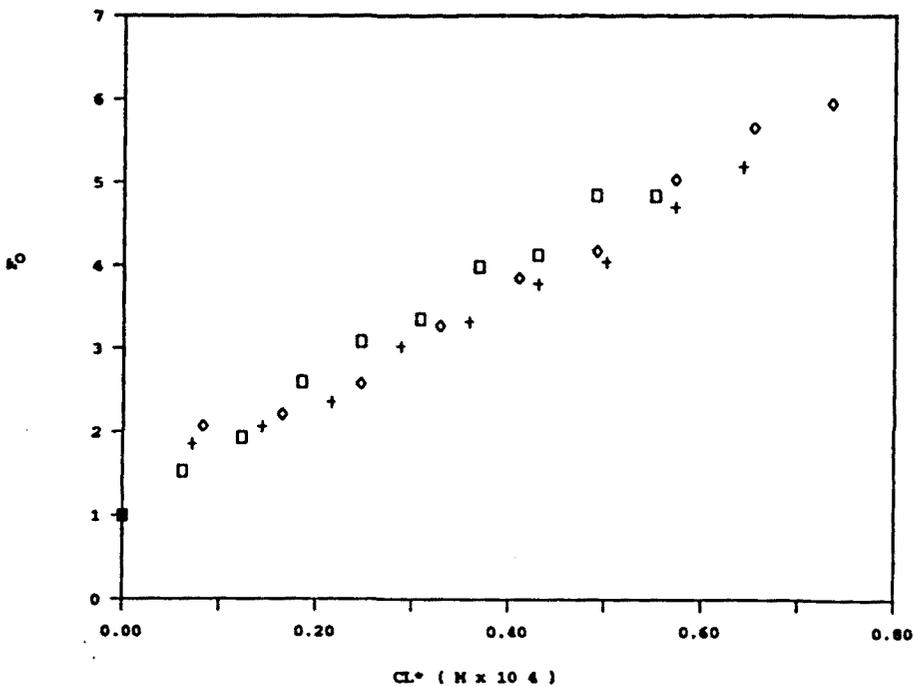


FIGURA 2.16: Curvas F_0 vs. c_L^* obtenidas mediante DPASV para el sistema Cd/PMA a una concentración total de Cd(II) 10^{-7} M, una concentración de KNO_3 0.1 M y diferentes grados de neutralización. ($\alpha_n = 0.6$ (\square); 0.7 (+); 0.8 (\diamond)).

En la Tabla 2.4 se muestran los valores calculados para log K a partir del ajuste de las curvas ϕ vs. c_L^* y F_o vs. c_L^* , y se comparan con los obtenidos en un estudio polarográfico previo (5).

TABLA 2.4: *Constantes de formación del complejo Cd/PMA a diferentes valores de α_n obtenidas mediante diferentes técnicas voltamperométricas.*

α_n	Técnica	Variables y tipo de ajuste*	log K
0.4	DPASV	$\phi + E$	4.8 (± 0.1)
0.5	RPP	$\phi(2)$	3.4 (± 0.3)
	DPASV	$\phi + E$	3.7 (± 0.3)
		$\phi(1)$	4.7 (± 0.1)
		$\phi(2)$	5.2 (± 0.4)
		$\phi + E$	4.7 (± 0.2)
0.6	Polarografía DPASV	ϕ o $\phi + E$	3.5 - 4.5
		$\phi(1)$	4.9 (± 0.1)
		$\phi(2)$	5.0 (± 0.1)
		$\phi + E$	4.86 (± 0.04)
0.7	Polarografía DPASV	ϕ o $\phi + E$	3.6 - 5.2
		$\phi(1)$	5.10 (± 0.01)
		$\phi(2)$	5.00 (± 0.07)
		$\phi + E$	4.79 (± 0.04)
0.8	Polarografía DPASV	ϕ o $\phi + E$	3.6 - 5.3
		$\phi(1)$	5.0 (± 0.4)
		$\phi(2)$	5.07 (± 0.02)
		$\phi + E$	4.82 (± 0.04)

* : $\phi(1)$ significa ajuste simultáneo de p, ϵ y K a partir de las curvas ϕ vs. c_L^* ; $\phi(2)$ es ajuste de K para valores fijos de p y ϵ , también a partir de las curvas ϕ vs. c_L^* ; $\phi + E$ significa ajuste de K a partir de las curvas F_o vs. c_L^* . Las medidas polarográficas se han tomado de la Ref. 2.5.

En el ajuste simultáneo de los parámetros p , ϵ y K (Ecuación 2.4) se obtienen valores razonables cuando $\alpha_n \geq 0.6$ ($p=0.43$; $\epsilon=0.017$ y $p=0.50$; $\epsilon=0.030$, respectivamente, para $\alpha_n = 0.6$; 0.7). A valores inferiores de α_n se obtienen, sin embargo, valores totalmente ilógicos.

Con objeto de disponer de mayor información sobre el comportamiento polarográfico del sistema Cd/PMA, se han llevado a cabo valoraciones voltamperométricas mediante RPP a $\alpha_n = 0.5$. Desde un punto de vista cualitativo, los resultados obtenidos son similares a los comentados previamente. Sin embargo, los valores obtenidos para $\log K$ son mayores a los que se obtuvieron a partir de DPASV (Tabla 2.4).

La influencia de la concentración total del ión metálico sobre los resultados obtenidos para el sistema Cd/PMA se ha estudiado exhaustivamente en el intervalo $5 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-6}$ M , para una concentración 0.1 M de KNO_3 . Tanto la forma de las curvas experimentales (Figura 2.17) como los valores de $\log K$ obtenidos en el ajuste al modelo teórico (Tabla 2.5) muestran que no existe diferencia significativa entre los resultados obtenidos a distintas concentraciones totales de Cd(II). Esta conclusión se ve confirmada por el análisis de la varianza (ANOVA) de los valores de la Tabla 2.5, con un 95% de probabilidad (Tabla 2.6).

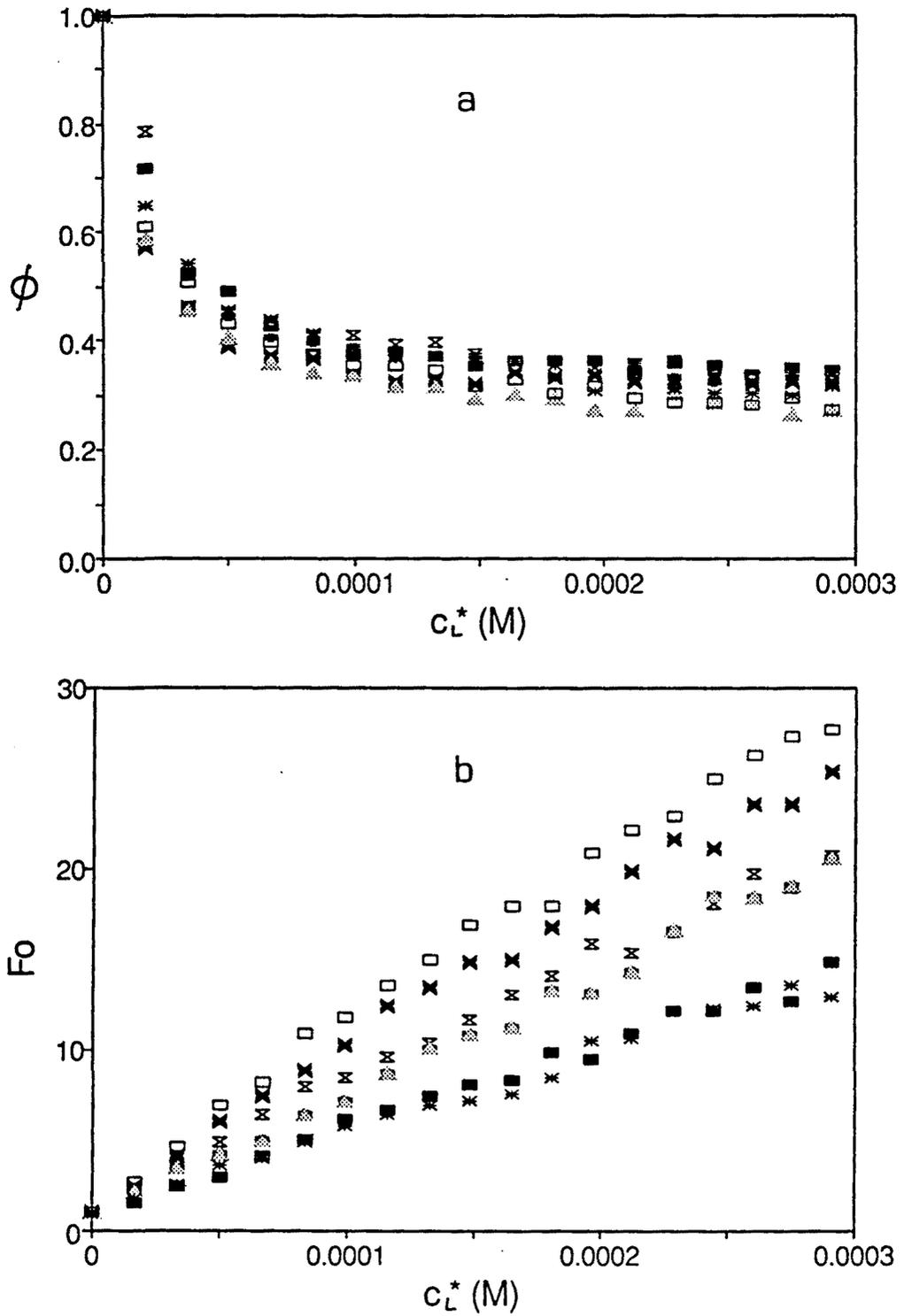


FIGURA 2.17: Curvas experimentales ϕ vs. c_L^* (a) y F_o vs. c_L^* (b) obtenidas mediante DPASV para el sistema Cd/PMA a un grado de disociación $\alpha_n=0.7$, una concentración de KNO_3 0.1 M y diferentes concentraciones totales de Cd(II). ([Cd(II)] (μM): 0.05 (\square); 0.1 (\boxtimes); 0.2 (\otimes); 0.5 (+); 1 (\blacktriangle); 2.5 (*); 4 (\blacksquare)).

TABLA 2.5: Constantes de formación del complejo Cd/PMA obtenidas mediante DPASV a diferentes concentraciones totales de Cd(II).

($\alpha_n = 0.7$, $[KNO_3] = 0.1 M$).

[Cd ²⁺](M)	log K(ϕ) (Ajuste de p, ϵ y K)	log K(ϕ) (p=0.5; $\epsilon=0.023$)	log K(E)
5.0.10 ⁻⁸	4.9 ± 0.1	4.81 ± 0.01	4.97 ± 0.02
1.0.10 ⁻⁷	4.7 ± 0.1	4.72 ± 0.06	4.83 ± 0.02
2.0.10 ⁻⁷	5.0 ± 0.1	4.93 ± 0.03	4.92 ± 0.02
5.0.10 ⁻⁷	5.19 ± 0.01	4.82 ± 0.09	4.83 ± 0.02
1.0.10 ⁻⁶	4.9 ± 0.1	5.00 ± 0.05	4.78 ± 0.03
2.5.10 ⁻⁶	5.0 ± 0.3	4.81 ± 0.01	4.64 ± 0.03
4.0.10 ⁻⁶	4.84 ± 0.09	4.85 ± 0.03	4.67 ± 0.02
Media :	4.93	4.84	4.81
Desv.Std.:	0.15	0.09	0.12

TABLA 2.6: *Análisis de la Varianza de los valores de log K obtenidos para el sistema Cd/PMA en las condiciones $\alpha_n = 0.7$, KNO_3 0.1 M, a diferentes concentraciones de ión metálico y según diferentes opciones de ajuste.*

Causa de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios
Concentración Cd^{2+}	0.1115	6	0.0186
Opción de ajuste	0.0585	2	0.0292
Residual	0.1664	12	0.0139
Total	0.3364	20	

$F_{\text{calculado}}$ (Entre concentraciones) = 1.339

$F_{\text{crítico}}$ (95%, 6 y 12 grados de libertad) = 2.996 > 1.371

No existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos para las distintas concentraciones de ión metálico.

$F_{\text{calculado}}$ (Entre opciones) = 2.109

$F_{\text{crítico}}$ (95%, 2 y 12 grados de libertad) = 3.885 > 2.109

No existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos a partir de las distintas Opciones de ajuste.

Finalmente, resulta interesante resumir las formas de dependencia de log K con respecto a α_n observadas para ambos sistemas.

Para el sistema Cd/PAA, independientemente del tipo de datos ajustados (curvas ϕ vs. c_L^* o F_o vs. c_L^*), los valores de log K aumentan al aumentar α_n , pero

en menor grado que en el caso de los resultados polarográficos (11). Para el sistema Cd/PMA, las variaciones de log K con respecto a α_n son menores que las observadas para el sistema Cd/PAA, en buena concordancia con resultados previos (11). A pesar de que el comportamiento del sistema Cd/PAA no se ajusta en algunos casos al modelo teórico, las dependencias log K vs. α_n observadas en los casos en que la forma de las curvas se aproximaba a la teórica no son muy diferentes de las observadas para los sistemas Zn/PAA, Zn/PMA y Cd/PMA.

El análisis de las Tablas 2.3 y 2.4 muestra una diferencia considerable entre los valores de log K obtenidos a partir de datos polarográficos y a partir de DPASV. Como es bien conocido, y confirmado por el presente estudio, el comportamiento de los sistemas de Cd(II) es bastante complicado. Parece ser que, en presencia de fenómenos secundarios no despreciables, tales como pérdida de labilidad, adsorción inducida o cambios conformacionales, la aplicación del modelo teórico de van Leeuwen conduce a una sobreestimación de los valores de K, lo que indica la necesidad de modelos teóricos más elaborados.

2.3.4 Sistemas de Pb(II): Pb/PAA y Pb/PMA

El estudio de la labilidad de los sistemas Pb/PAA y Pb/PMA se ha llevado a cabo mediante DCP (a diferentes tiempos de gota, t_d), DPP, NPP y RPP (a diferentes tiempos de impulso, t_p) y CV (a diferentes velocidades de barrido, v). La aplicación de DCP produce ondas de aspecto normal en ambos sistemas, con potenciales de semionda ($E_{1/2}$) independientes del tiempo de gota (t_d) y con intensidades límite de difusión (I_{lim}) que aumentan al disminuir t_d (dentro del intervalo 0.5 - 4 s) y, siguiendo la dependencia lineal de I_{lim} vs. $t_d^{-1/2}$. Así, por ejemplo, para una solución $2 \cdot 10^{-5}$ M Pb(II) / $5 \cdot 10^{-4}$ M PMA ($\alpha_n=0.3$), $I_{lim}(A) = - 4.61 \cdot 10^{-9} + 2.10 \cdot 10^{-8} t_d(s)^{-1/2}$ ($r^2=0.990$), mientras que la ecuación obtenida para una solución de la misma concentración de Pb(II), en ausencia de

PMA, es: $I_{lim} (A) = -2.00 \cdot 10^{-8} + 6.28 \cdot 10^{-8} t_d(s)^{-1/2}$ ($r^2=0.993$). Para este caso particular, los valores de $E_{1/2}$ se desplazan en torno a 46 mV en la dirección catódica como consecuencia de la presencia de PMA.

En RPP se obtienen también señales de aspecto normal en todos los casos. Para la misma solución anterior, el desplazamiento de los valores de $E_{1/2}$ está en torno a -52 mV. También se obtienen dependencias lineales del tipo Cottrell: $I_{lim} (A) = -6.63 \cdot 10^{-9} + 1.46 \cdot 10^{-7} t_p(s)^{-1/2}$ ($r^2=0.992$) para una solución $4 \cdot 10^{-6} M Pb(II) / 10^{-6} M PMA$ ($\alpha_n=0.3$), mientras que para el blanco de Pb(II) correspondiente $I_{lim} (A) = -8.99 \cdot 10^{-9} + 4.68 \cdot 10^{-7} t_p(s)^{-1/2}$ ($r^2=0.998$).

La forma normal de los voltamperogramas cíclicos de Pb(II) no se ve afectada por la presencia de PAA o PMA, al menos para $v \leq 100$ mV/s. Además, en todos los casos se cumplen los criterios usuales de reversibilidad y control por difusión (2): a) $E_p^{an} - E_p^{cat} = 32$ mV, independientemente de v ; b) dependencia lineal de I_p^{cat} con respecto a $v^{1/2}$: $I_p^{cat}(A) = -3.15 \cdot 10^{-10} + 7.1 \cdot 10^{-10} v(mV/s)^{1/2}$ ($r^2=0.993$) y $I_p^{cat}(A) = -2.52 \cdot 10^{-9} + 1.63 \cdot 10^{-9} v(mV/s)^{1/2}$ ($r^2=0.997$), respectivamente, para las soluciones mencionadas en el caso de la RPP.

Los polarogramas obtenidos mediante NPP para los sistemas Pb/PAA y Pb/PMA presentan, en cambio, distorsiones considerables, con la aparición de máximos. Tal comportamiento, que está de acuerdo con resultados previos (11), indica la presencia de fenómenos importantes de adsorción inducida del ión metálico sobre el electrodo, tal y como sucedía para los sistemas de Cd(II). Esto no es extraño si se tiene en cuenta que la adsorción de los complejos de PMA (o PAA) sucede especialmente en la región de potencial próxima al potencial de carga cero, relativamente próximo, a su vez, a los potenciales iniciales (E_i) utilizados en el estudio de soluciones de Pb(II) mediante NPP. Cuando los valores de E_i son relativamente positivos, se observa una señal capacitiva adicional en la zona de potenciales próxima a -0.2 V, pero esto también sucede al aplicar la NPP sobre soluciones de PMA que no contienen Pb(II).

Los picos obtenidos al aplicar DPP sobre ambos sistemas presentan un aspecto perfectamente normal, con amplitudes a media altura ($w_{1/2}$) en torno a

61 mV, en buena concordancia con el valor teórico de 58 mV (13). Los valores del potencial de pico (E_p) son independientes de t_p , y son desplazados en torno a -50 mV como consecuencia de la adición de PMA o PAA 10^{-4} M ($\alpha_n=0.3$). También se obtienen dependencias lineales de acuerdo con la ecuación de Cottrell. Así, por ejemplo, para la misma solución de Pb/PMA descrita anteriormente: I_p (A) = - 3.37 10^{-8} + 7.68 10^{-7} t_p (s) $^{-1/2}$ ($r^2=0.993$), dentro del intervalo de t_p 50 - 200 ms.

Con objeto de comparar el comportamiento del sistema Pb/PMA a diferentes relaciones ligando/metál, se llevó a cabo un estudio similar al descrito para dos soluciones conteniendo 4 10^{-6} M Pb(II) / 10^{-4} M PMA ($\alpha_n=0.3$) y 4 10^{-6} M Pb(II) / 10^{-3} M PMA ($\alpha_n=0.3$), estudio que proporcionó resultados muy similares a los mencionados anteriormente.

Puede concluirse, por tanto, que el proceso de reducción del Pb(II) en presencia de PAA o PMA es electroquímicamente reversible, y que los complejos Pb(II)/PAA y Pb(II)/PMA son lábiles dentro de las escalas de tiempo y las relaciones ligando/metál estudiadas. Estos resultados están de acuerdo con datos polarográficos previos (11), obtenidos a una relación ligando/metál igual a 5 y para una concentración de KNO_3 0.05 M, y parecen indicar que las notables anomalías halladas en algunos estudios previos (4, 13) no pueden ser atribuidas a pérdidas de labilidad de los complejos de Pb(II).

Con objeto de estudiar el grado de concordancia con el modelo teórico, se ha estudiado de una manera más detallada el comportamiento de los sistemas de Pb(II) a través de valoraciones voltamperométricas realizadas mediante diversas técnicas. El estudio se ha realizado a una concentración 0.1 M de KNO_3 y a un valor de $\alpha_n = 0.3$ para ambos sistemas Pb/PAA y Pb/PMA, utilizando las técnicas DPP, RPP y DPASV.

Las Figuras 2.18 y 2.19 muestran las representaciones ϕ vs. c_L^* obtenidas mediante las diferentes técnicas, para los sistemas Pb/PAA y Pb/PMA,

respectivamente. El ajuste de dichas curvas al modelo teórico es satisfactorio y permite obtener los valores de $\log K$ que aparecen en la Tabla 2.7.

Las representaciones F_0 vs. c_L , en cambio, son poco reproducibles y se apartan considerablemente de la forma prevista por el modelo teórico (una línea recta), tal y como muestra la Figura 2.20.

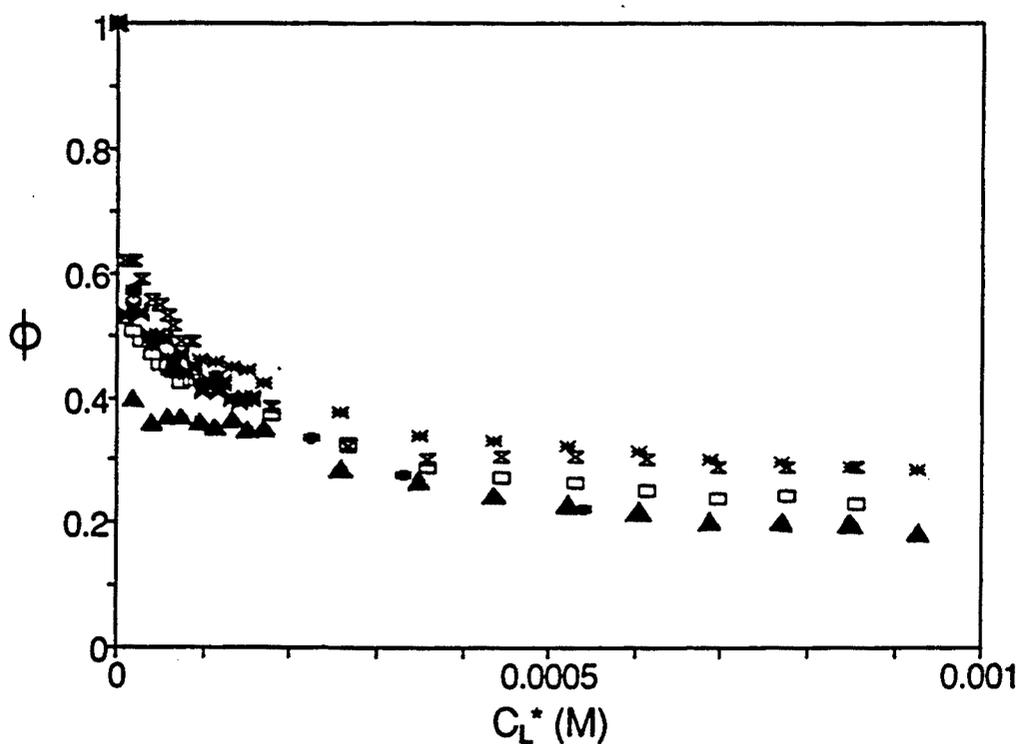


FIGURA 2.18: Curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas mediante RPP, DPP y DPASV para el sistema Pb/PAA a una concentración de KNO_3 0.1 M y un grado de neutralización $\alpha_n=0.3$ a distintas concentraciones totales de Pb(II).

(DPASV, $2 \cdot 10^{-5}$ M (\blacktriangle); DPASV, $4 \cdot 10^{-6}$ M (\square); DPASV, 10^{-6} M (x); DPP, $2 \cdot 10^{-5}$ M (*); DPP, $4 \cdot 10^{-6}$ M (\times); RPP, $2 \cdot 10^{-5}$ M (+)).

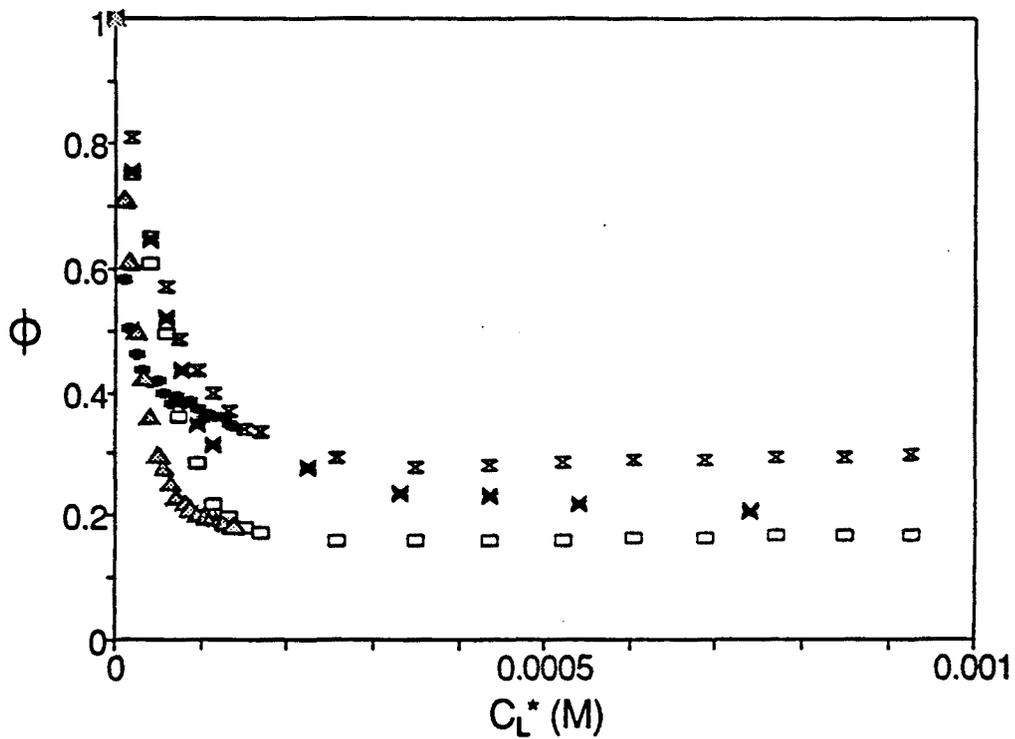


FIGURA 2.19: Curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas mediante RPP, DPP y DPASV para el sistema Pb/PMA a una concentración de KNO_3 0.1 M y un grado de neutralización $\alpha_n=0.3$ a distintas concentraciones totales de Pb(II).

(DPASV, $2 \cdot 10^{-5}$ M (\square); DPASV, 10^{-5} M (\blacktriangle); DPASV, 10^{-6} M (+); DPP, $2 \cdot 10^{-5}$ M (X); RPP, $2 \cdot 10^{-5}$ M (x)).

TABLA 2.7: *Constantes de formación de los complejos Pb/PAA y Pb/PMA obtenidas mediante diferentes técnicas a $\alpha_n=0.3$, KNO_3 0.1 M y a diferentes concentraciones totales de Pb(II).*

Sistema	Técnica	[Pb ²⁺] (M)	log K
Pb/PMA $\alpha_n = 0.3$ pH = 5.4	DPASV	$1.9 \cdot 10^{-5}$	4.7 (± 0.1)
	DPASV	$1 \cdot 10^{-5}$	4.89 (± 0.07)
	DPP	$1.9 \cdot 10^{-5}$	4.7 (± 0.1)
	RPP	$1.9 \cdot 10^{-5}$	4.7 (± 0.1)
Pb/PAA $\alpha_n = 0.3$ pH = 4.5	DPASV	$2 \cdot 10^{-5}$	4.7 (± 0.1)
	DPASV	$1 \cdot 10^{-6}$	4.9 (± 0.1)
	DPASV	$3.8 \cdot 10^{-6}$	5.1 (± 0.2)
	DPP	$3.8 \cdot 10^{-6}$	4.9 (± 0.1)
	DPP	$2 \cdot 10^{-5}$	5.0 (± 0.1)
	RPP	$1.9 \cdot 10^{-5}$	5.0 (± 0.2)

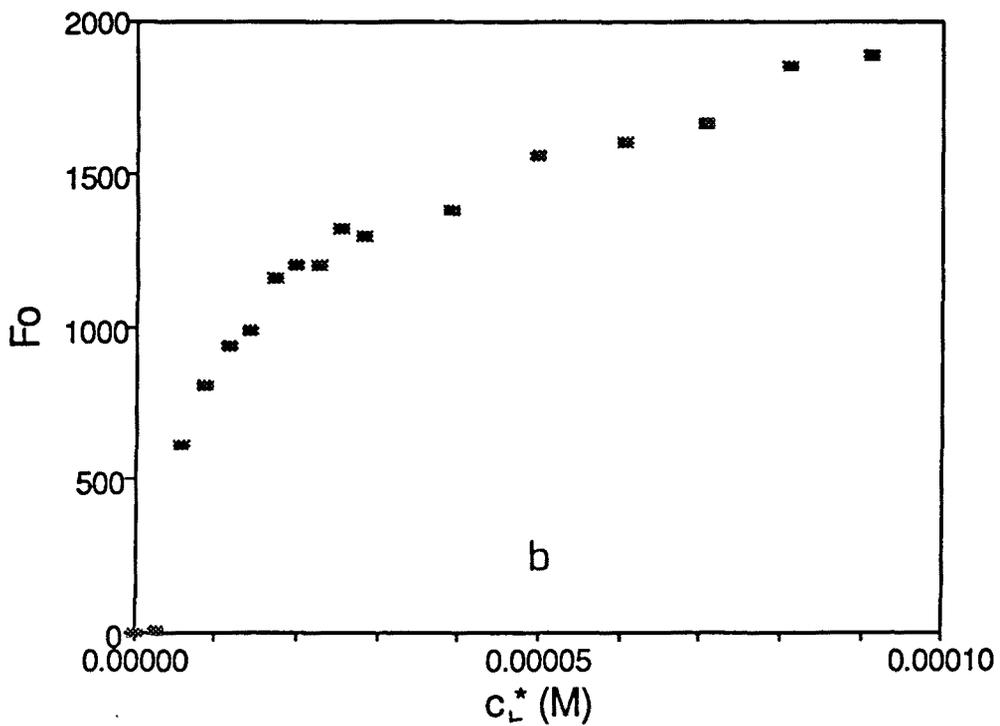
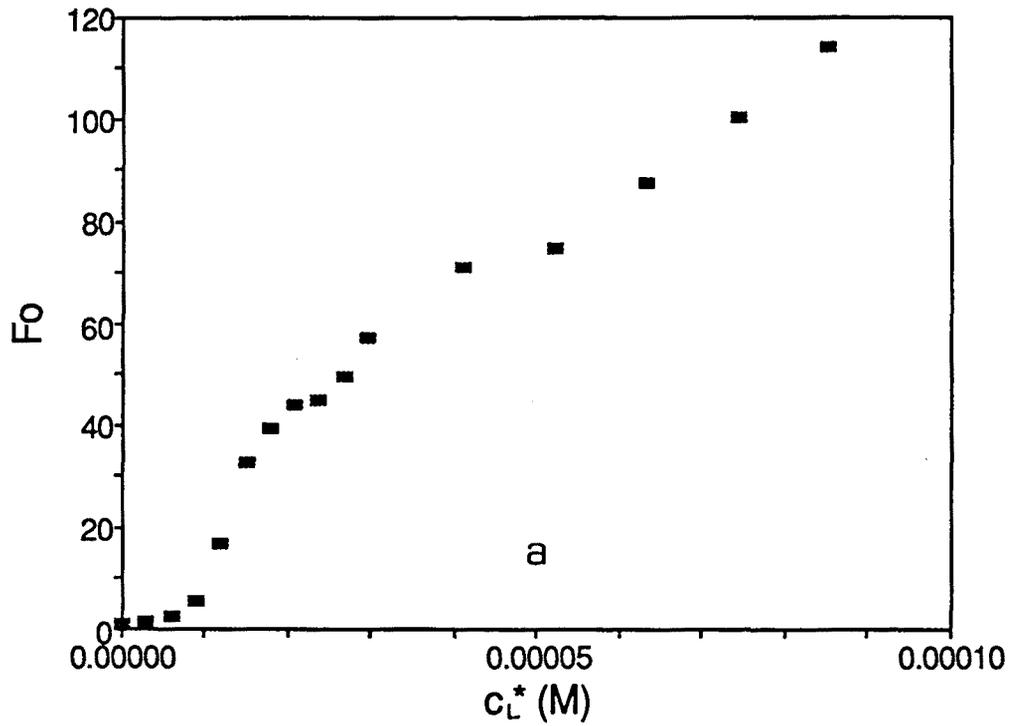


FIGURA 2.20: Curvas F_0 vs. c_L^* obtenidas mediante DPASV para los sistemas Pb/PAA (a) y Pb/PMA (b) en las condiciones: $[Pb(II)] = 10^{-6} M$, $[KNO_3] = 0.1 M$ y $\alpha_n = 0.3$.

Como se puede observar, los resultados obtenidos para el sistema Pb/PAA mediante DPP, RPP y DPASV a diferentes concentraciones de Pb(II) coinciden bastante bien entre sí. En el caso del sistema Pb/PMA, los resultados obtenidos por DPP, RPP y DPASV a concentraciones de Pb(II) relativamente altas son también coincidentes. Sin embargo, a concentraciones menores (del orden de 10^{-6} M), el ajuste de las curvas ϕ vs. c_L^* produce valores de log K mayores ($\log K = 5.4 (\pm 0.1)$ para $[\text{Pb(II)}] = 10^{-6}$ M). Como se verá más adelante (Capítulo 5), estos hechos pueden ser explicados por la adsorción del Pb(II) en las paredes de la celda (15, 16). Si se tiene en cuenta que los valores del pH de los sistemas Pb/PAA y Pb/PMA en estas condiciones son del orden de 4.5 y 5.4, respectivamente, y que las pérdidas de Pb(II) por adsorción en la celda empiezan a ser importante a concentraciones de Pb(II) inferiores a 10^{-5} M y a valores de pH superiores a 4.5, no resulta extraño que los únicos datos discordantes se obtengan en el único caso en que los fenómenos de adsorción comentados son apreciables.

Un estudio exhaustivo realizado mediante DPASV para el sistema Pb/PMA a diferentes tiempos de preelectrólisis (t_{pe}) y diferentes concentraciones de ligando (c_L^*) muestra que los picos se deforman progresivamente a medida que t_{pe} aumenta y/o c_L^* disminuye (Figura 2.21). Asimismo, se obtienen relaciones lineales I_p vs. t_{pe} , cuya pendiente disminuye a medida que aumenta c_L^* (Figura 2.22 y Tabla 2.8). Finalmente, las curvas ϕ vs. c_L^* presentan un descenso cada vez más brusco a medida que t_{pe} aumenta (Figura 2.23).

Se observa también un ensanchamiento de los picos a medida que la concentración total de Pb(II) (c_T^*) aumenta. Este aumento de c_T^* provoca también descensos cada vez más pronunciados en las curvas ϕ vs. c_L^* (Figura 2.24).

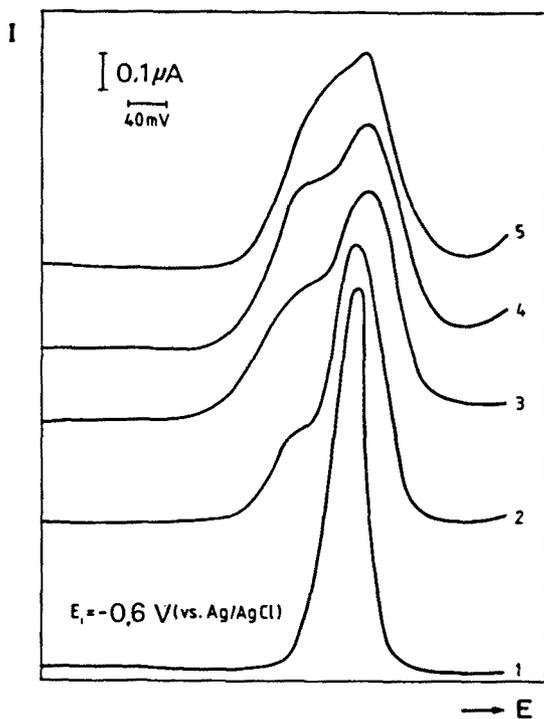


FIGURA 2.21: Aspecto típico de los picos obtenidos mediante DPASV para el sistema Pb/PMA en presencia de un exceso moderado de ligando.

(Pb(II) 10^{-5} M, KNO_3 0.1 M, $\alpha_n = 0.3$, $t_{pe} = 20$ s, c_L^* (M): 0 (1), 10^{-5} (2), $2 \cdot 10^{-5}$ (3), $3 \cdot 10^{-5}$ (4), $4 \cdot 10^{-5}$ (5)).

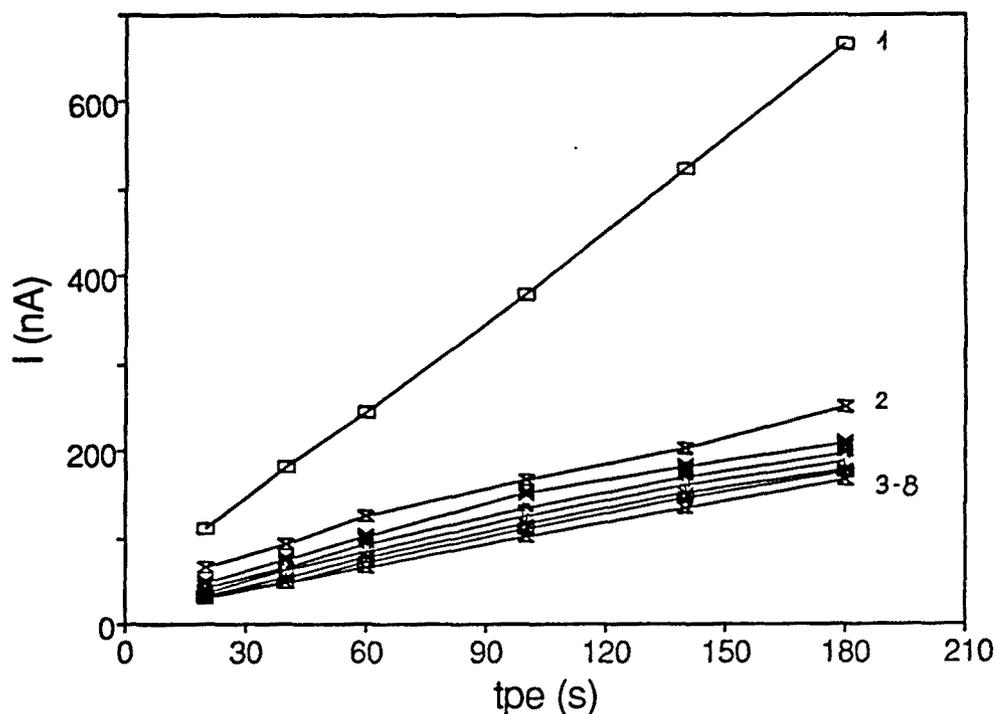


FIGURA 2.22: Intensidades de pico obtenidas mediante DPASV (I) en función del tiempo de preelectrólisis (t_{pe}) para el sistema Pb/PMA ($\alpha_n=0.3$, 10^{-6} M Pb(II), 0.1 M KNO_3) a diferentes concentraciones de grupos carboxilato (c_L^*). (c_L^* (μM): 0 (1), 12 (2), 30 (3), 60 (4), 89 (5), 150 (6), 290 (7) y 570 (8)).

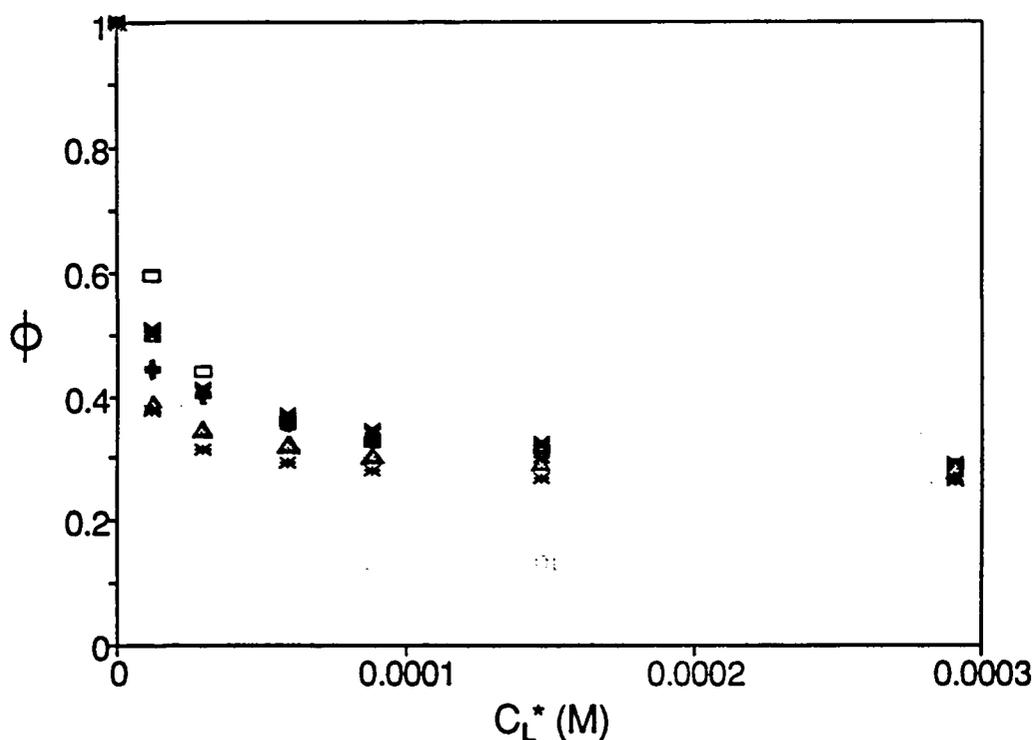


FIGURA 2.23: Curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas mediante DPASV para el sistema Pb/PMA ($\alpha_n=0.3$, 10^{-6} M Pb, 0.1 M KNO_3) a diferentes tiempos de preelectrólisis (t_{pe}). (t_{pe} : 20 (\square); 40 (\blacksquare); 60 ($+$); 100 (\blacktriangle); 140 (\triangle) y 180 s ($*$)).

TABLA 2.8: Rectas obtenidas para las dependencias I_p vs. t_{pe} en el sistema Pb/PMA ($\alpha_n=0.3$, 10^{-6} M Pb(II), 0.1 M KNO_3) a diferentes concentraciones de ligando (c_L^*).

c_L^* (M)	Pendiente (nA/s)	Ordenada (nA)	r^2
0	3.45 (± 0.08)	40 (± 10)	0.9997
$1.2 \cdot 10^{-5}$	1.1 (± 0.1)	50 (± 20)	0.9935
$3.0 \cdot 10^{-5}$	1.0 (± 0.2)	40 (± 30)	0.9772
$6.0 \cdot 10^{-5}$	1.0 (± 0.1)	30 (± 20)	0.9877
$8.9 \cdot 10^{-5}$	0.9 (± 0.1)	20 (± 20)	0.9903
$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.9 (± 0.1)	20 (± 10)	0.9933
$2.9 \cdot 10^{-4}$	0.91 (± 0.07)	10 (± 10)	0.9965
$5.7 \cdot 10^{-4}$	0.86 (± 0.05)	13 (± 6)	0.9984

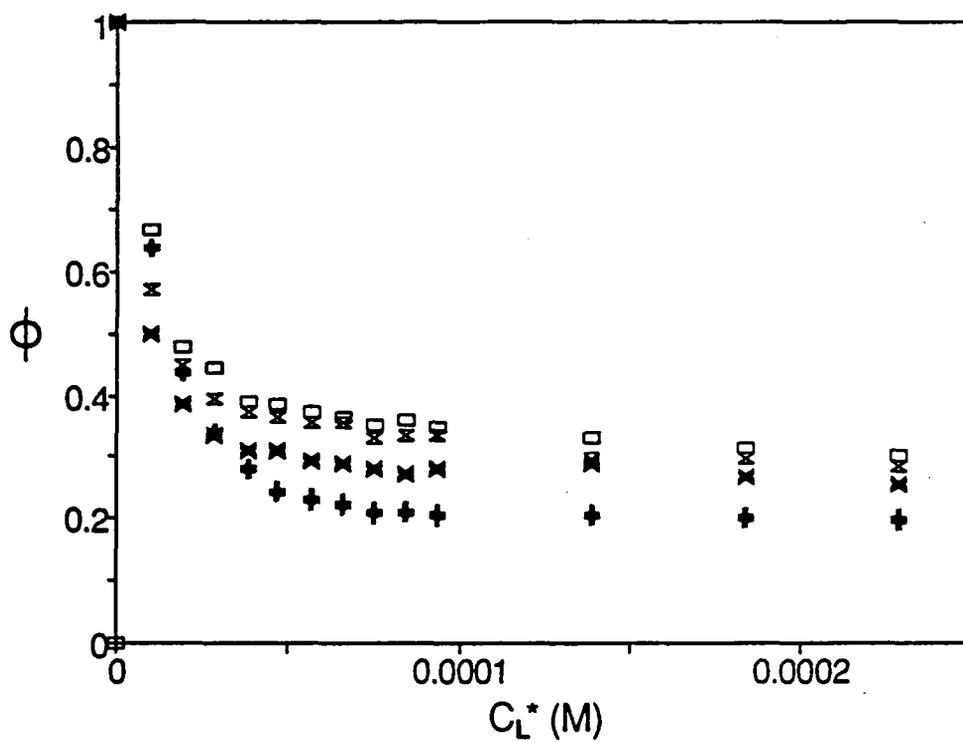


FIGURA 2.24: Curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas mediante DPASV para el sistema Pb/PMA ($\alpha_n=0.3$, 0.1 M KNO_3) a diferentes concentraciones totales de Pb(II) (c_T^*). ($t_{pe} = 20$ s).
 (c_T^* : 10^{-6} (\square); $2 \cdot 10^{-6}$ (\boxtimes); $5 \cdot 10^{-6}$ (\times) y 10^{-5} M (+)).

En el caso del sistema Pb/PAA estos efectos asociados al aumento de t_{pe} y/o c_T^* también se observan, si bien en este caso son mucho menos pronunciados (Figuras 2.25 y 2.26, respectivamente).

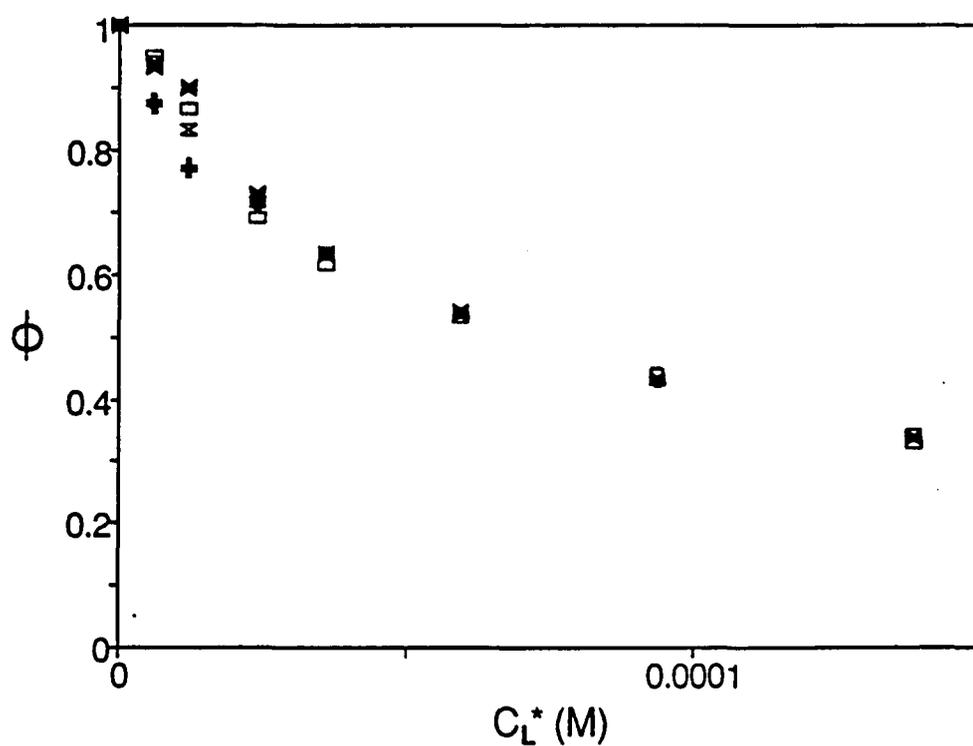


FIGURA 2.25: Curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas mediante DPASV para el sistema Pb/PAA ($\alpha_n=0.3$, 10^{-6} M Pb, 0.1 M KNO_3) a diferentes tiempos de preelectrólisis (t_{pe}). (t_{pe} : 20 (\square); 40 (\blacksquare); 60 (x) y 90 s (+)).

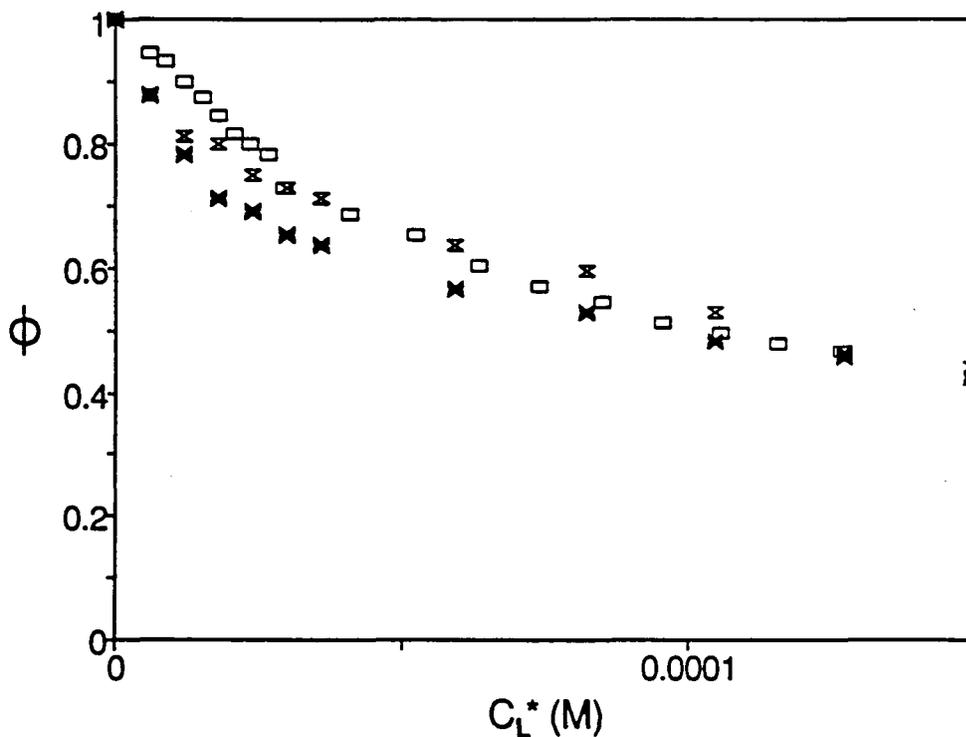


FIGURA 2.26: Curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas mediante DPASV para el sistema Pb/PAA ($\alpha_n=0.3$, 0.1 M KNO_3) a diferentes concentraciones totales de Pb(II) (c_T^*). ($t_{pe} = 60$ s). (c_T^* : 10^{-6} (\square); $2 \cdot 10^{-6}$ (\blacksquare) y $5 \cdot 10^{-6}$ M (\times)).

Estos resultados pueden explicarse a partir de los resultados de investigaciones previas sobre el sistema Pb(II) / trietilentetraamina (TETA) realizadas por Almeida Mota et al. (17). Siguiendo el razonamiento de estos autores, podemos suponer que el grado de complejación del Pb(II) viene determinado por los siguientes hechos:

- a) En la preelectrólisis de una solución que contiene el complejo de Pb(II) la reducción del Pb(II) origina un incremento local de la concentración de

ligando en las proximidades de la superficie del electrodo. Esto conduce a una situación en la cual $\alpha_s^\circ > \alpha$, donde α_s° y α son los grados de complejación del Pb(II) en la superficie del electrodo y en el seno de la solución, respectivamente.

- b) Durante la etapa de redisolución, la concentración total de ión metálico en la superficie del electrodo (c_T°) es mayor que en el seno de la solución, y esta diferencia aumenta a medida que aumenta el tiempo de preelectrólisis (t_{pe}), aumenta la concentración total de metal en la solución (c_T^*) o disminuye la concentración de ligando (c_L^*). En presencia de un gran exceso de ligando (con respecto a c_T^*), y para t_{pe} pequeños, la concentración del ligando en la superficie del electrodo (c_L°) será todavía mayor que la concentración de Pb(II) en la superficie (c_T°) y, por lo tanto, $\alpha_s^\circ = \alpha$. En cambio, para valores relativamente grandes de t_{pe} , c_L° puede llegar a hacerse menor que c_T° , con lo cual $\alpha_s^\circ \ll \alpha$. En ausencia de un exceso considerable de ligando (relaciones c_L^*/c_T^* pequeñas), estos efectos son aún más pronunciados.

Por lo tanto, teniendo en cuenta que durante la primera parte de la etapa de redisolución, a los valores de potencial para los cuales se observa la parte creciente del pico DPASV, la concentración de Pb(II) en las proximidades de la superficie (c_T°) aumenta, pero permanece constante a partir de entonces, se deduce que: a) para valores de t_{pe} o c_T^* suficientemente pequeños, $c_L^\circ/c_T^\circ = c_L^*/c_T^*$ para todos los potenciales en esta zona, con lo que se obtiene un pico de apariencia normal; b) para valores intermedios de t_{pe} o c_T^* , a pesar de que $c_L^\circ > c_T^\circ$ para todos los potenciales, c_L°/c_T° es mucho mayor en la zona próxima al potencial de pico E_p que en la próxima al pie de dicho pico, por lo cual α_s° disminuye progresivamente a lo largo del pico, con el consiguiente ensanchamiento del mismo; y c) finalmente, para valores mayores de t_{pe} o c_T^* y

a un cierto potencial del barrido de redisolución, denominado E_{sat} (17) y cuyo valor es inferior a E_p , la capacidad complejante del ligando L en la superficie del electrodo se satura ($c_L^\circ = c_T^\circ$) con lo cual a partir de dicho potencial $\alpha_n^\circ = 1$. Como consecuencia de ello, a partir de este potencial la oxidación del Pb° presente en el electrodo disminuye considerablemente hasta que el potencial alcanza el valor correspondiente a la oxidación del Pb° en medios no complejantes, con lo cual se obtiene una protuberancia o un doble pico en la señal de DPASV obtenida (Figura 5 de la Referencia 17).

Finalmente, con objeto de investigar la influencia del grado de neutralización sobre los sistemas Pb/PAA y Pb/PMA, se ha realizado el estudio de éstos en soluciones 10^{-6} M en Pb(II) y 0.1 M en KNO_3 , para diferentes valores de α_n superiores a 0.3. Las curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas en estos experimentos (calculando ϕ utilizando un blanco a pH ácido) se muestran en las Figuras 2.27 y 2.28 para los sistemas Pb/PAA y Pb/PMA, respectivamente. El análisis de dichas curvas muestra, por una parte, un descenso excesivamente pronunciado de las mismas, que conduce rápidamente a un valor límite de ϕ constante. A medida que aumenta α_n , este valor límite de ϕ es cada vez menor. Desde un punto de vista cualitativo, esto puede explicarse si se tiene en cuenta que a medida que aumenta el grado de neutralización del poliacido aumenta el pH del sistema y, por lo tanto, también aumentan las pérdidas de Pb(II) por adsorción en las paredes de la celda. A valores suficientemente pequeños de α_n (del orden de 0.3), el efecto de estas pérdidas es pequeño o incluso despreciable. Por el contrario, a valores crecientes de α_n la adsorción del Pb(II) provoca una disminución adicional de ϕ que hace disminuir su valor límite tanto más cuanto más importante es dicha adsorción. Todo ello impide un cálculo fiable de las constantes de complejación a valores de α_n relativamente elevados. En el Capítulo 5 se abordará de nuevo este problema utilizando una nueva metodología, desarrollada en esta Tesis Doctoral, para corregir los efectos de la adsorción de Pb(II) sobre la celda.

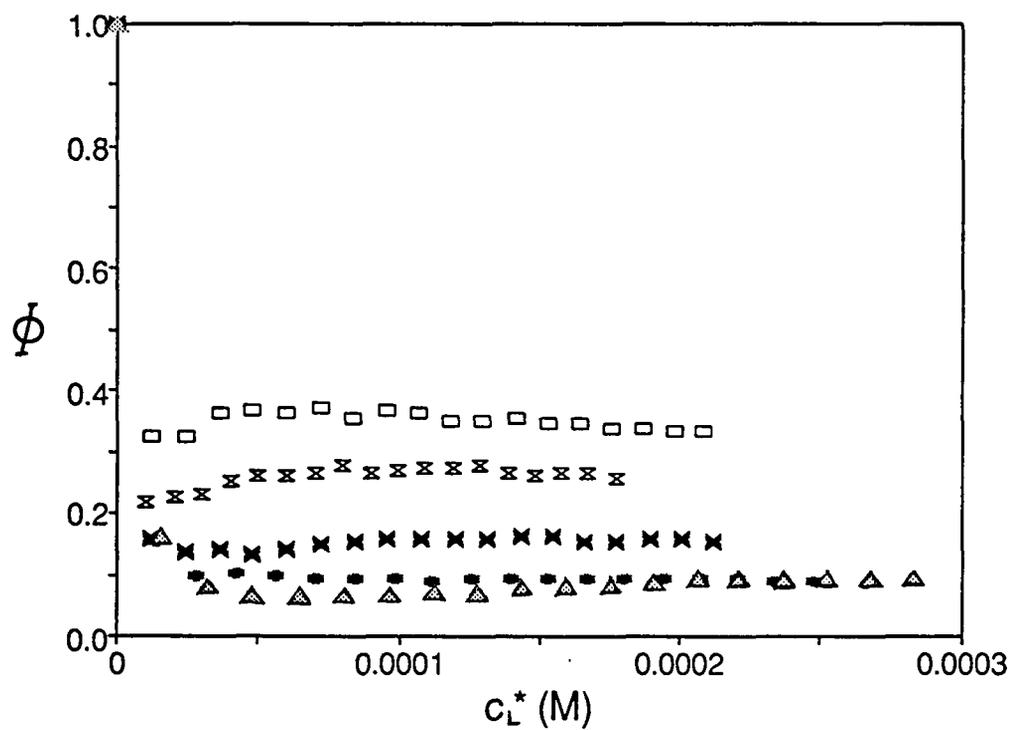


FIGURA 2.27: Curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas mediante DPASV para el sistema Pb/PAA (10^{-6} M Pb(II), 0.1 M KNO_3) a diferentes grados de neutralización (α_n). (α_n : 0.4 (\square); 0.5 (\boxtimes); 0.6 (x); 0.7 (#); 0.8 (\blacktriangle)).

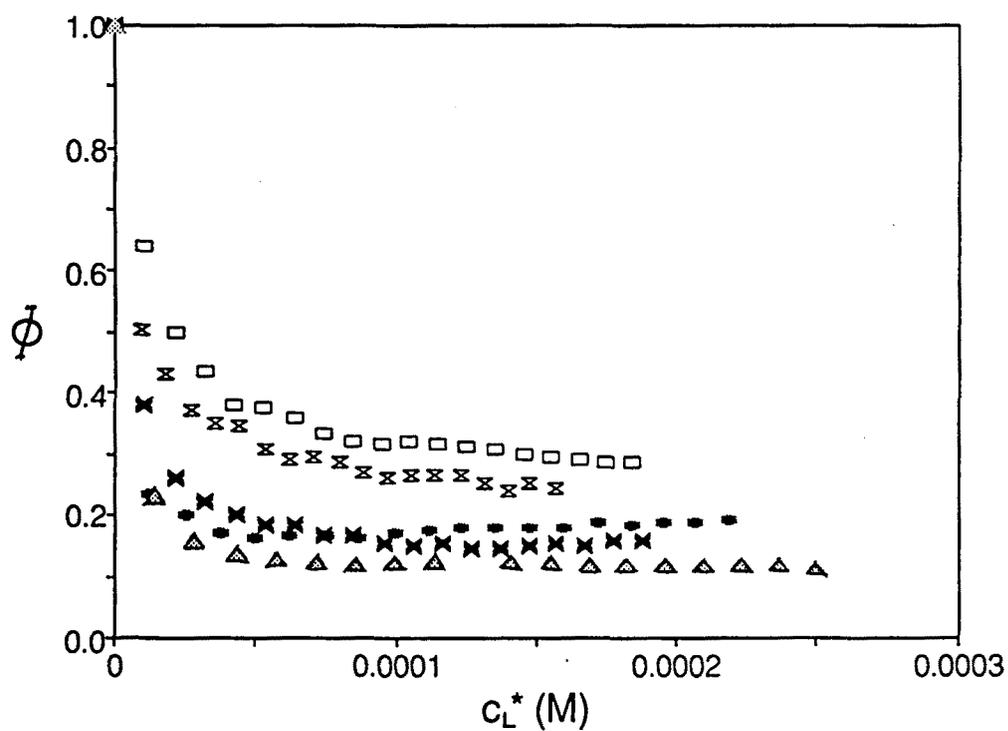


FIGURA 2.28: Curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas mediante DPASV para el sistema Pb/PMA (10^{-6} M Pb(II), 0.1 M KNO_3) a diferentes grados de neutralización (α_n). (α_n : 0.4 (\square); 0.5 (\blacksquare); 0.6 (x); 0.7 (#); 0.8 (\blacktriangle)).

2.3.5 Sistemas de Cu(II): Cu/PAA y Cu/PMA

Estudios polarográficos anteriores sobre la complejación de Cu(II) por diferentes polielectrolitos (6) pusieron de manifiesto un comportamiento bastante complicado de este ión, con aparición de pre-ondas y post-ondas en los polarogramas. La explicación *a priori* de estas anomalías no es fácil. Por una parte, podrían deberse a características particulares de los complejos formados o del propio polielectrolito pero, por otra parte, podrían relacionarse con el comportamiento polarográfico conocido del Cu(II) en algunos medios complejantes que dan lugar a la estabilización de especies de Cu(I) en las cercanías del electrodo (18-20). Con objeto de aclarar en lo posible estos hechos, se han llevado a cabo diferentes valoraciones voltamperométricas de soluciones 10^{-5} M en Cu(II) y 0.1 M en KNO_3 con soluciones de PAA y PMA de un grado de neutralización $\alpha_n = 0.3$. Para tener en cuenta la contribución del polielectrolito a la señal, se han realizado valoraciones en las mismas condiciones sustituyendo en la solución problema el ión metálico por una solución de KNO_3 a una concentración 0.1 M. En ambos casos, las medidas voltamperométricas se han llevado a cabo mediante diferentes técnicas: DCP, NPP, RPP, DPP y DPASV.

Los polarogramas obtenidos mediante DCP para los sistemas Cu/PAA (Figura 2.29) y Cu/PMA (Figura 2.30) presentan un aspecto normal. Sin embargo, a medida que c_L^* aumenta, la línea base se desplaza progresivamente hacia intensidades anódicas mayores (Figuras 2.29a y 2-30a). Los blancos de PAA (Figura 2.29b) y de PMA (Figura 2.30b) parecen indicar que dicho desplazamiento se debe a la oxidación anódica del Hg^0 del electrodo para formar complejos con los ligandos estudiados. De hecho, si se hacen las diferencias entre los polarogramas obtenidos para el sistema Cu/políácido y los obtenidos para el blanco del políácido, resultan polarogramas de forma normal con una línea base muy próxima a cero. Sin embargo, dicho procedimiento no parece demasiado recomendable, especialmente a valores de c_L^* elevados, ya que, al ser comparable

el tamaño de los picos obtenidos en presencia y en ausencia de Cu(II), el error en la diferencia puede ser importante.

La forma de los polarogramas obtenidos mediante NPP para los sistemas Cu/PAA (Figura 2.31) y Cu/PMA (Figura 2.32) es también razonablemente normal a concentraciones de ligando moderadas. Sin embargo, a valores crecientes de c_L^* , las ondas sufren una deformación progresiva, especialmente en el caso del sistema Cu/PAA. Las señales obtenidas para los blancos de PAA (Figura 2.31b) y PMA (Figura 2.32b) muestran que estas deformaciones son debidas fundamentalmente a corrientes del poliácido que, como se discutirá más adelante, son de naturaleza capacitativa. La corrección por substracción del blanco no produce muy buenos resultados, por las mismas razones que en el caso anterior.

Algo similar ocurre con los polarogramas obtenidos mediante RPP (Figuras 2.33 y 2.34), fuertemente distorsionados por las señales del poliácido (Figuras 2.33b y 2.34b). En algún caso, sin embargo, la substracción del blanco conduce a resultados aceptables.

Las medidas llevadas a cabo mediante DPP sobre los sistemas Cu/PAA (Figura 2.35) y Cu/PMA (Figura 2.36) también dan lugar a polarogramas de aspecto normal pero con interferencias procedentes de las señales anódicas (Figuras 2.35b y 2.36b). En el caso del sistema Cu/PMA, estas interferencias son poco importantes. De hecho, el PMA da lugar a una línea base bastante plana, lo cual hace posible llevar a cabo tratamientos cuantitativos con una precisión razonable, incluso sin efectuar la corrección del blanco. En cambio, el PAA da lugar a señales muy pronunciadas que impiden toda consideración cuantitativa, incluso realizando la substracción del blanco.

El comportamiento observado para los sistemas Cu/PMA (Figura 2.37) y Cu/PAA (Figura 2.38) es también muy distinto en los experimentos llevados a cabo mediante DPASV. El sistema Cu/PMA da lugar a señales de aspecto normal que, como en el caso de los polarogramas obtenidos mediante DPP, se ven muy

poco afectadas por las corrientes del PMA y hacen posible el tratamiento cuantitativo sin necesidad de substrair la señal del blanco. Por el contrario, el sistema Cu/PAA da lugar a señales apreciablemente distorsionadas, con la aparición de un pre-pico que se solapa progresivamente con el pico principal al aumentar la concentración de poliácido (Figura 2.38a). La justificación de este hecho no está clara, puesto que la substracción del blanco de PAA (Figura 2.38b) no mejora la forma de la señal. Por otra parte, la forma del pico es independiente del tiempo de duración del impulso, del potencial de preelectrólisis y de la velocidad del barrido de redisolución. En cambio, un aumento del tiempo de preelectrólisis tiende a separar los dos picos, como consecuencia de un progresivo desplazamiento del pre-pico hacia potenciales catódicos (Figura 2.39). Todos estos hechos parecen indicar que el problema está más relacionado con la etapa de preelectrólisis que con la etapa de redisolución. No obstante, la independencia de los resultados con respecto al potencial de preelectrólisis hace difícil pensar en la adsorción electródica como la principal causa de estos problemas. Por otra parte, la estabilización de especies de Cu(I) no parece muy probable, puesto que dicho fenómeno no se produce en presencia de ácidos carboxílicos sencillos (18) y, en los casos en que se observa (por ejemplo, en presencia de NH_3 o Cl^-), se obtienen, normalmente, dos señales de la misma magnitud (18, 20). Otra posible explicación podría residir en una disminución de labilidad del complejo. Sin embargo, las corrientes anódicas del mercurio y las capacitativas del PAA hacen difícil un estudio exhaustivo de labilidad. Más razonable, en cambio, sería atribuir las anomalías observadas a la variación de la relación ligando/metal que tiene lugar durante la etapa de redisolución, tal y como parece suceder en el sistema Pb(II)/TETA (17) y en los sistemas Pb(II)/PAA y Pb(II)/PMA (véase Apartado 2.3.4).

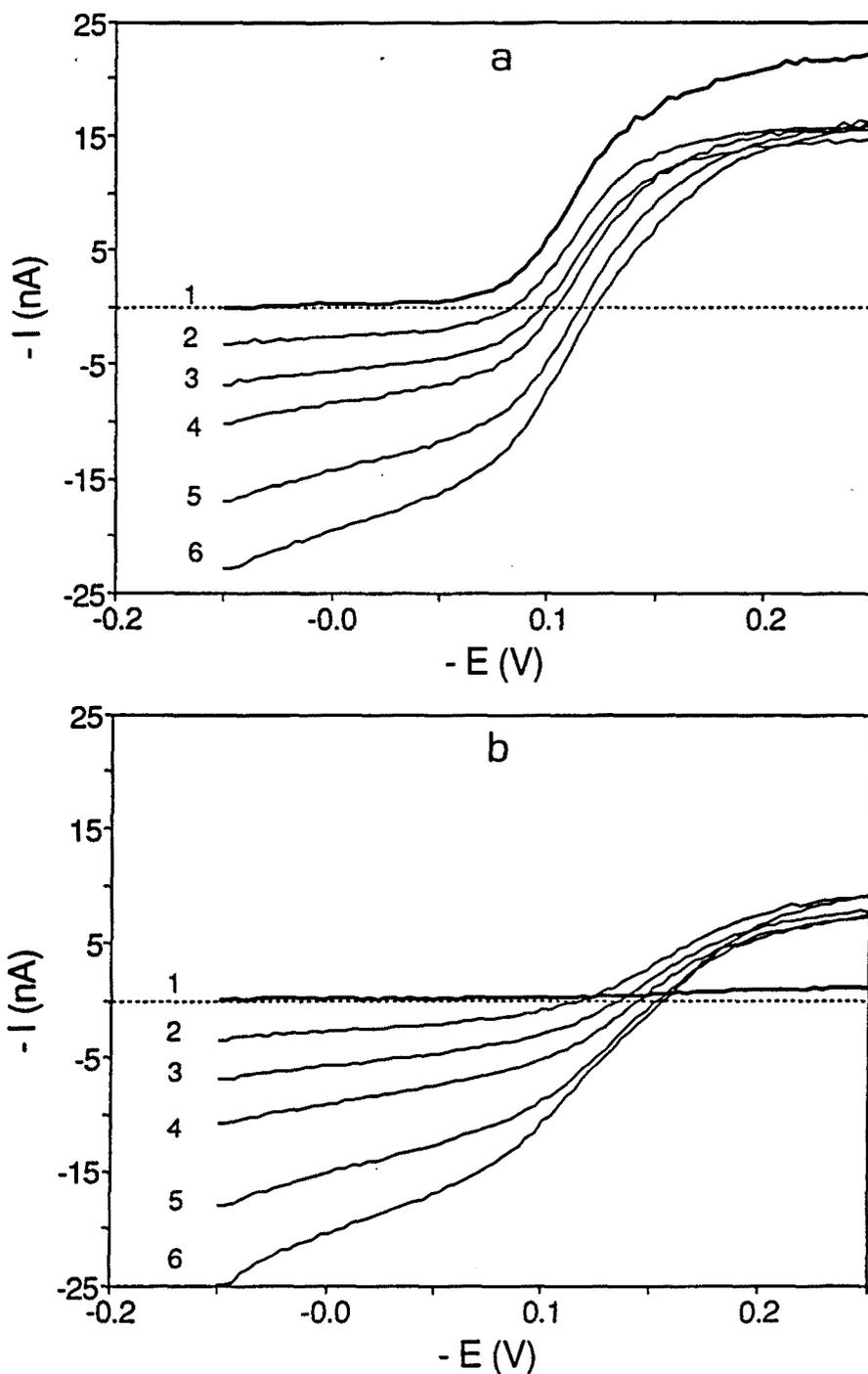


FIGURA 2.29: Señales obtenidas mediante Polarografía de Corriente Continua (DCP) para el sistema Cu(II)/PAA (a) y para el PAA (b) a diferentes concentraciones de grupos carboxilato (c_L^*) en las condiciones: 10^{-5} M Cu(II) (a), 0.1 M KNO_3 y $\alpha_n(\text{PAA}) = 0.3$. Las líneas más gruesas indican las señales obtenidas en ausencia de PAA. (c_L^* (M): 0 (1), $4.0 \cdot 10^{-5}$ (2), $8.0 \cdot 10^{-5}$ (3), $1.2 \cdot 10^{-4}$ (4), $2.0 \cdot 10^{-4}$ (5) y $2.7 \cdot 10^{-6}$ (6)).

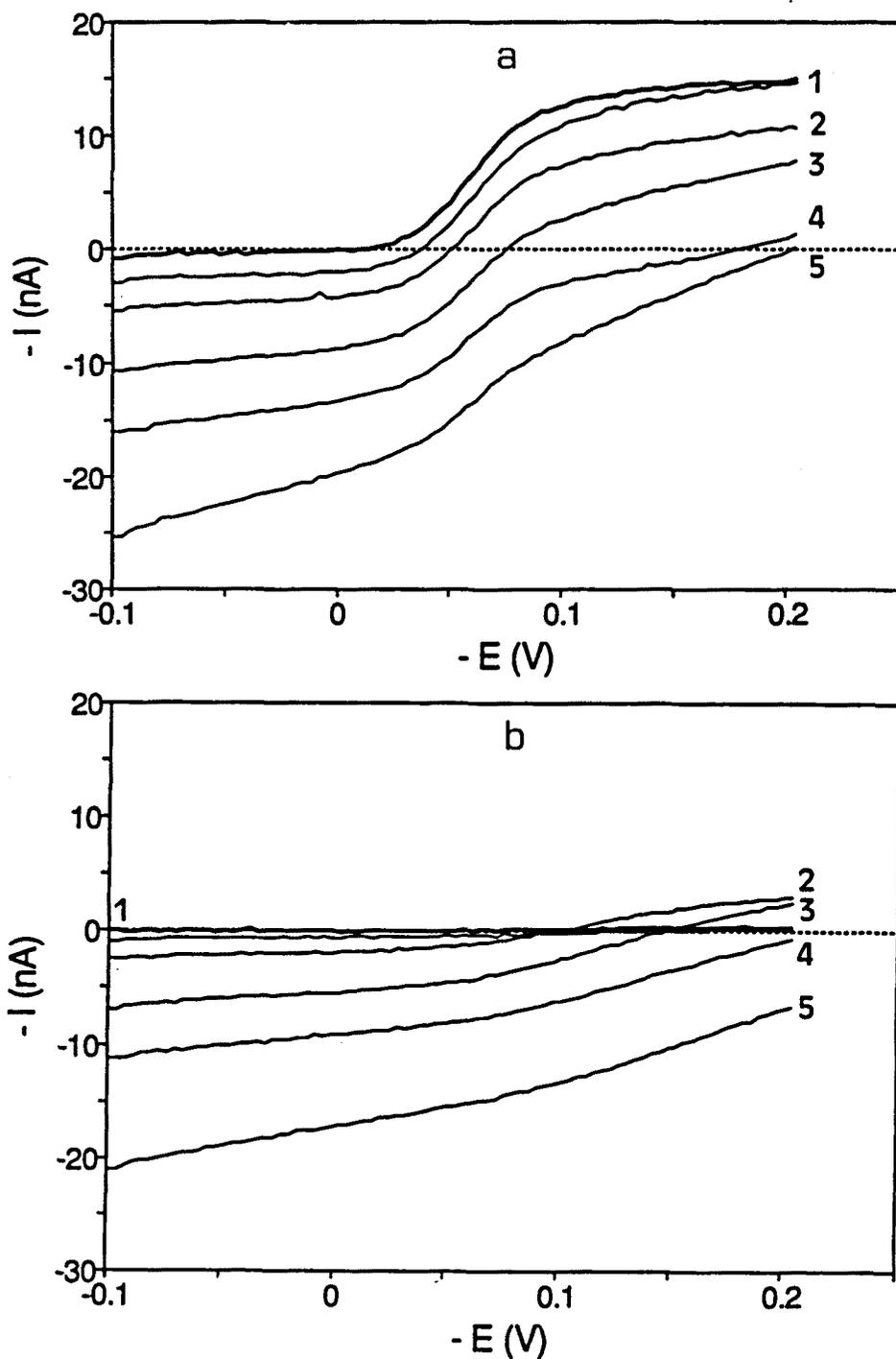


FIGURA 2.30: Señales obtenidas mediante Polarografía de Corriente Continua (DCP) para el sistema Cu(II)/PMA (a) y para el PMA (b) a diferentes concentraciones de grupos carboxilato (c_L^*) en las condiciones: 10^{-5} M Cu(II) (a), 0.1 M KNO_3 y $\alpha_n(\text{PMA}) = 0.3$. Las líneas más gruesas indican las señales obtenidas en ausencia de PMA. (c_L^* (M): $2 \cdot 10^{-5}$ (1), $4 \cdot 10^{-5}$ (2), $8 \cdot 10^{-5}$ (3), $1.2 \cdot 10^{-4}$ (4) y $2.0 \cdot 10^{-4}$ (5)).

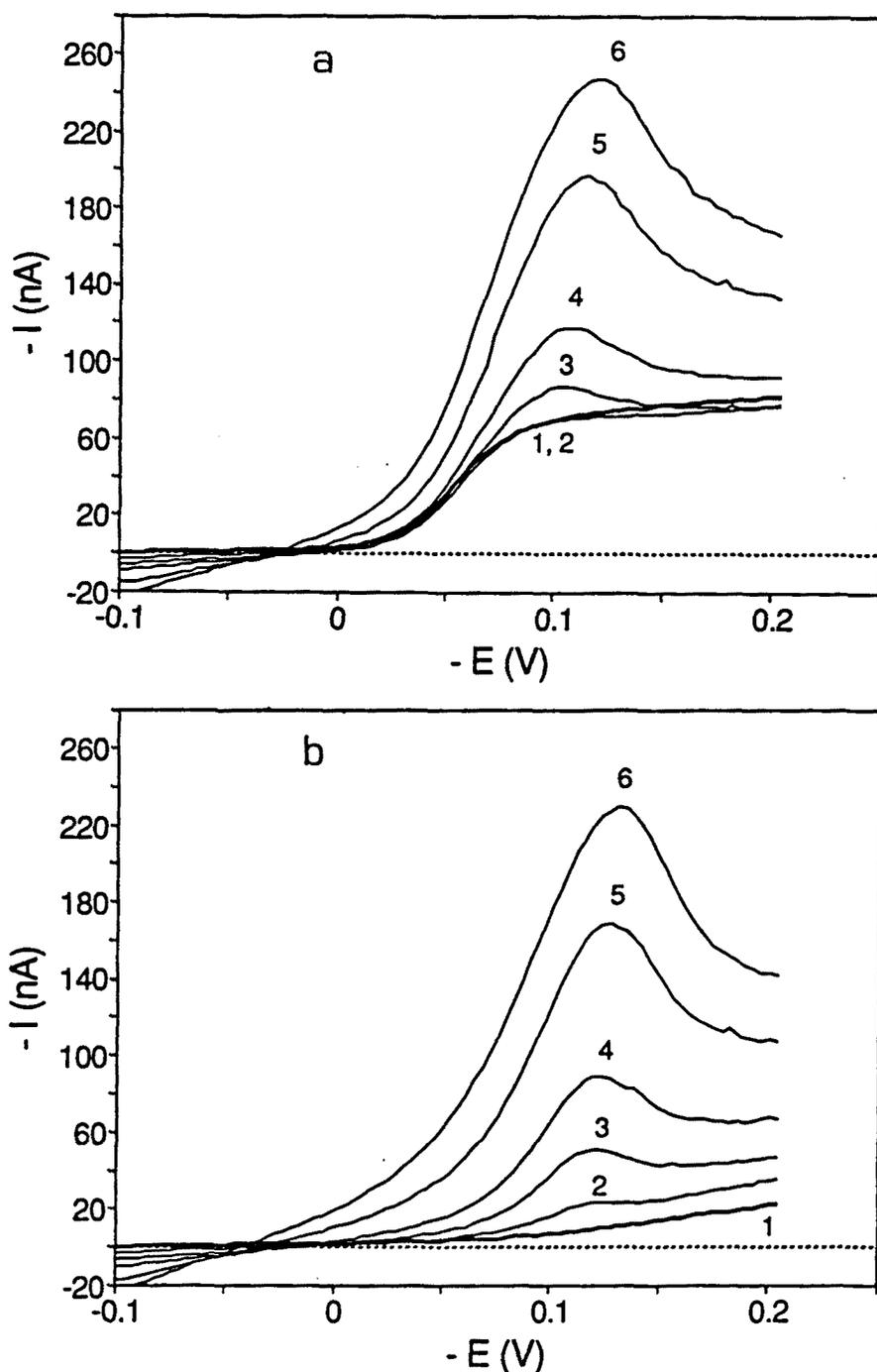


FIGURA 2.31: Señales obtenidas mediante Polarografía de Impulsos Normal (NPP) para el sistema Cu(II)/PAA (a) y para el PAA (b) a diferentes concentraciones de grupos carboxilato (c_L^*) en las condiciones: 10^{-5} M Cu(II) (a), 0.1 M KNO_3 y $\alpha_n(\text{PAA}) = 0.3$. Las líneas más gruesas indican las señales obtenidas en ausencia de PAA. (c_L^* (M): 0 (1), $4.0 \cdot 10^{-5}$ (2), $8.0 \cdot 10^{-5}$ (3), $1.2 \cdot 10^{-4}$ (4), $2.0 \cdot 10^{-4}$ (5) y $2.7 \cdot 10^{-6}$ (6)).

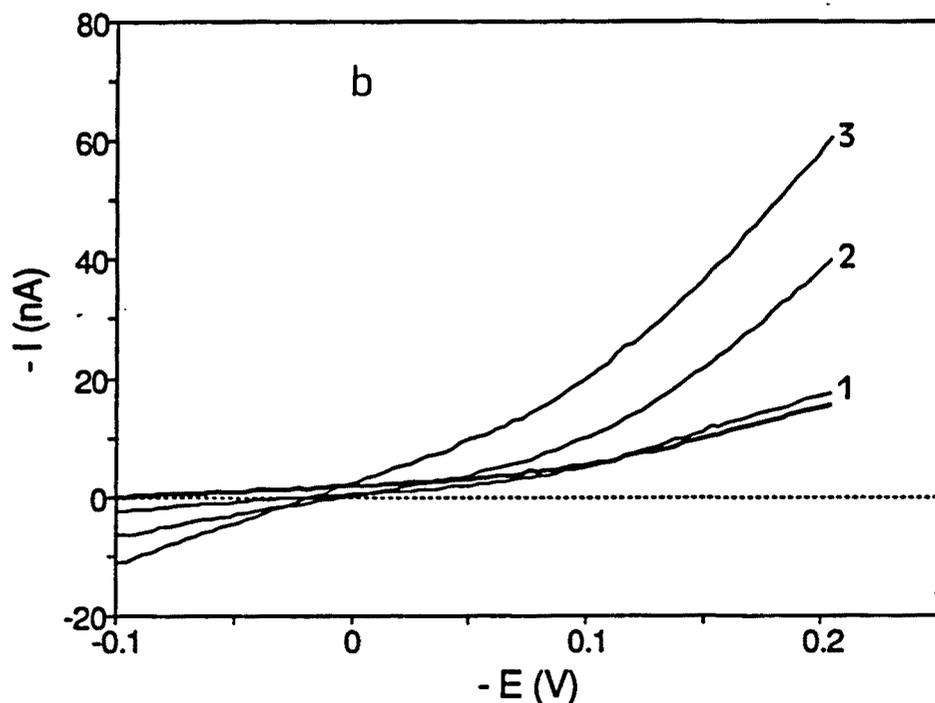
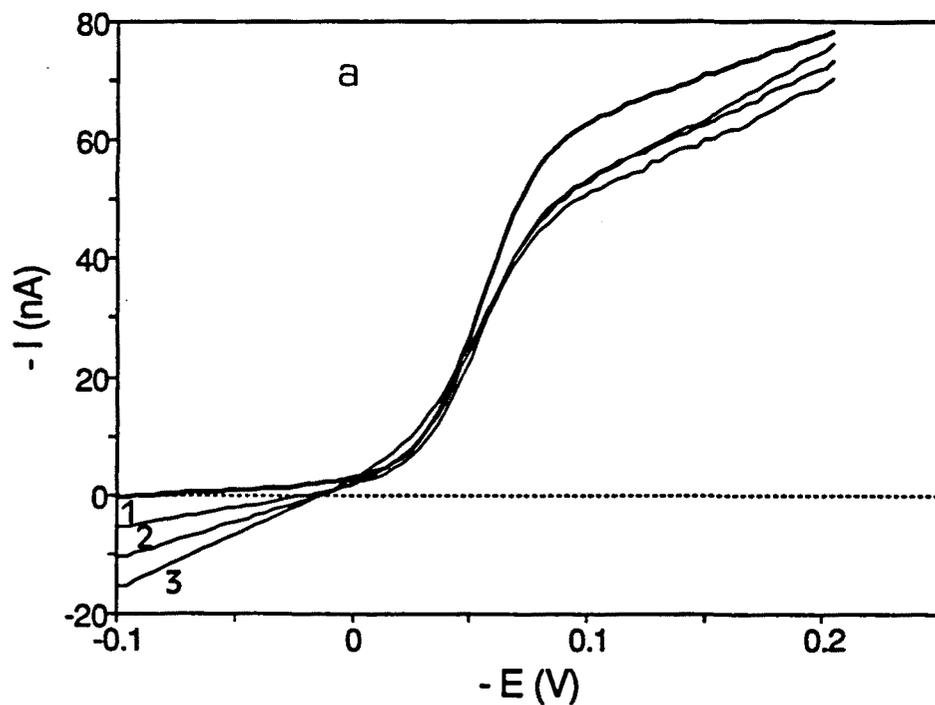


FIGURA 2.32: Señales obtenidas mediante Polarografía de Impulsos Normal (NPP) para el sistema Cu(II)/PMA (a) y para el PMA (b) a diferentes concentraciones de grupos carboxilato (c_L^*) en las condiciones: 10^{-5} M Cu(II) (a), 0.1 M KNO_3 y $\alpha_n(\text{PMA}) = 0.3$. Las líneas más gruesas indican las señales obtenidas en ausencia de PMA. (c_L^* (M): $4 \cdot 10^{-5}$ (1), $8 \cdot 10^{-5}$ (2) y $1.2 \cdot 10^{-4}$ (3)).

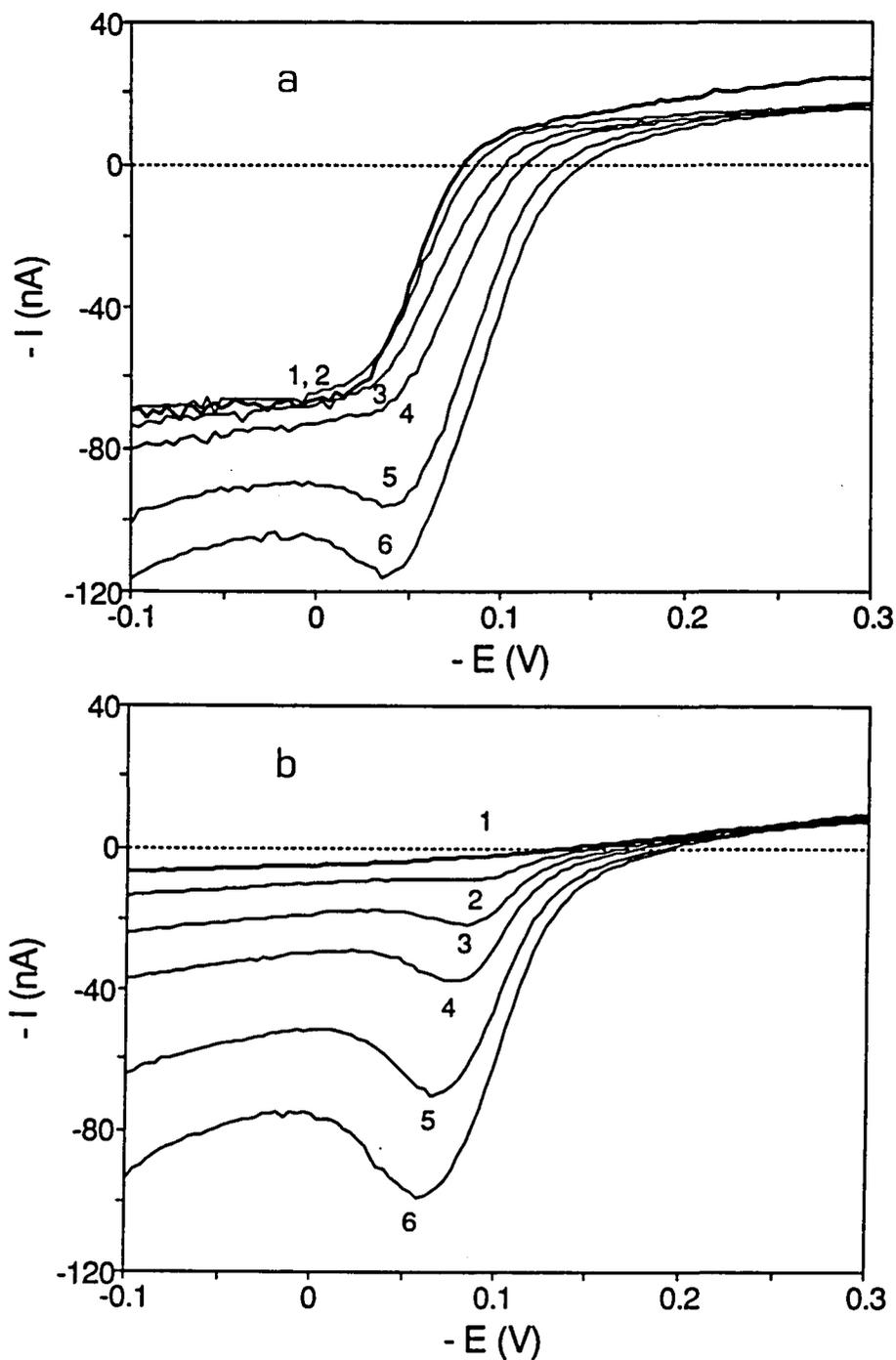


FIGURA 2.33: Señales obtenidas mediante Polarografía de Impulsos Inversa (RPP) para el sistema Cu(II)/PAA (a) y para el PAA (b) a diferentes concentraciones de grupos carboxilato (c_L^*) en las condiciones: 10^{-5} M Cu(II)(a), 0.1 M KNO_3 y $\alpha_n(\text{PAA}) = 0.3$. Las líneas más gruesas indican las señales obtenidas en ausencia de PAA. (c_L^* (M): 0 (1), $4.0 \cdot 10^{-5}$ (2), $8.0 \cdot 10^{-5}$ (3), $1.2 \cdot 10^{-4}$ (4), $2.0 \cdot 10^{-4}$ (5) y $2.7 \cdot 10^{-6}$ (6)).

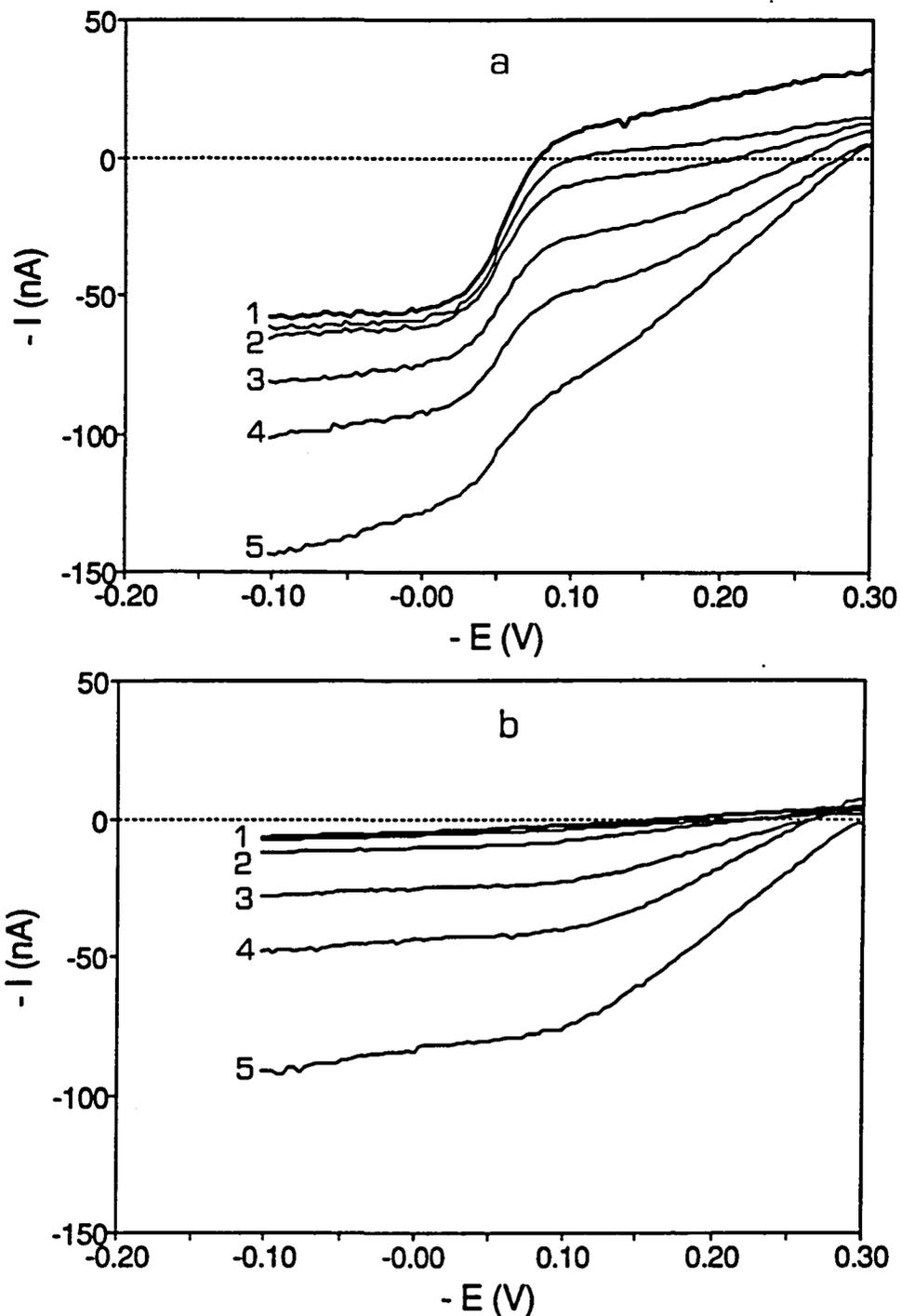


FIGURA 2.34: Señales obtenidas mediante Polarografía de Impulsos Inversa (RPP) para el sistema Cu(II)/PMA (a) y para el PMA (b) a diferentes concentraciones de grupos carboxilato (c_L^*) en las condiciones: 10^{-5} M Cu(II) (a), 0.1 M KNO_3 y $\alpha_n(\text{PMA}) = 0.3$. Las líneas más gruesas indican las señales obtenidas en ausencia de PMA. (c_L^* (M): $2 \cdot 10^{-5}$ (1), $4 \cdot 10^{-5}$ (2), $8 \cdot 10^{-5}$ (3), $1.2 \cdot 10^{-4}$ (4) y $2.0 \cdot 10^{-4}$ (5)).

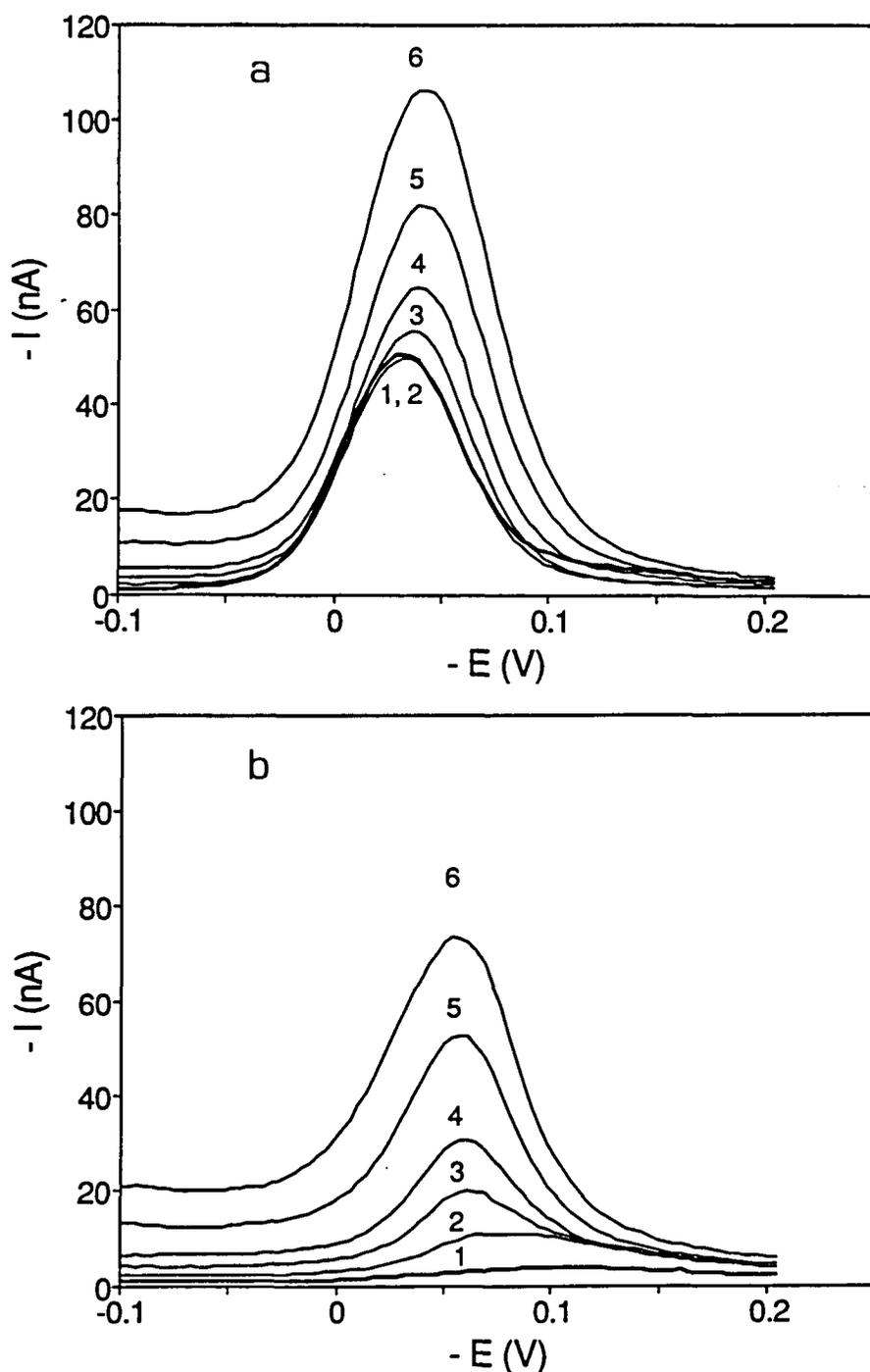


FIGURA 2.35: Señales obtenidas mediante Polarografía de Impulsos Diferencial (DPP) para el sistema Cu(II)/PAA (a) y para el PAA (b) a diferentes concentraciones de grupos carboxilato (c_L^*) en las condiciones: 10^{-5} M Cu(II)(a), 0.1 M KNO_3 y $\alpha_n(\text{PAA}) = 0.3$. Las líneas más gruesas indican las señales obtenidas en ausencia de PAA. (c_L^* (M): 0 (1), $4.0 \cdot 10^{-5}$ (2), $8.0 \cdot 10^{-5}$ (3), $1.2 \cdot 10^{-4}$ (4), $2.0 \cdot 10^{-4}$ (5) y $2.7 \cdot 10^{-4}$ (6)).

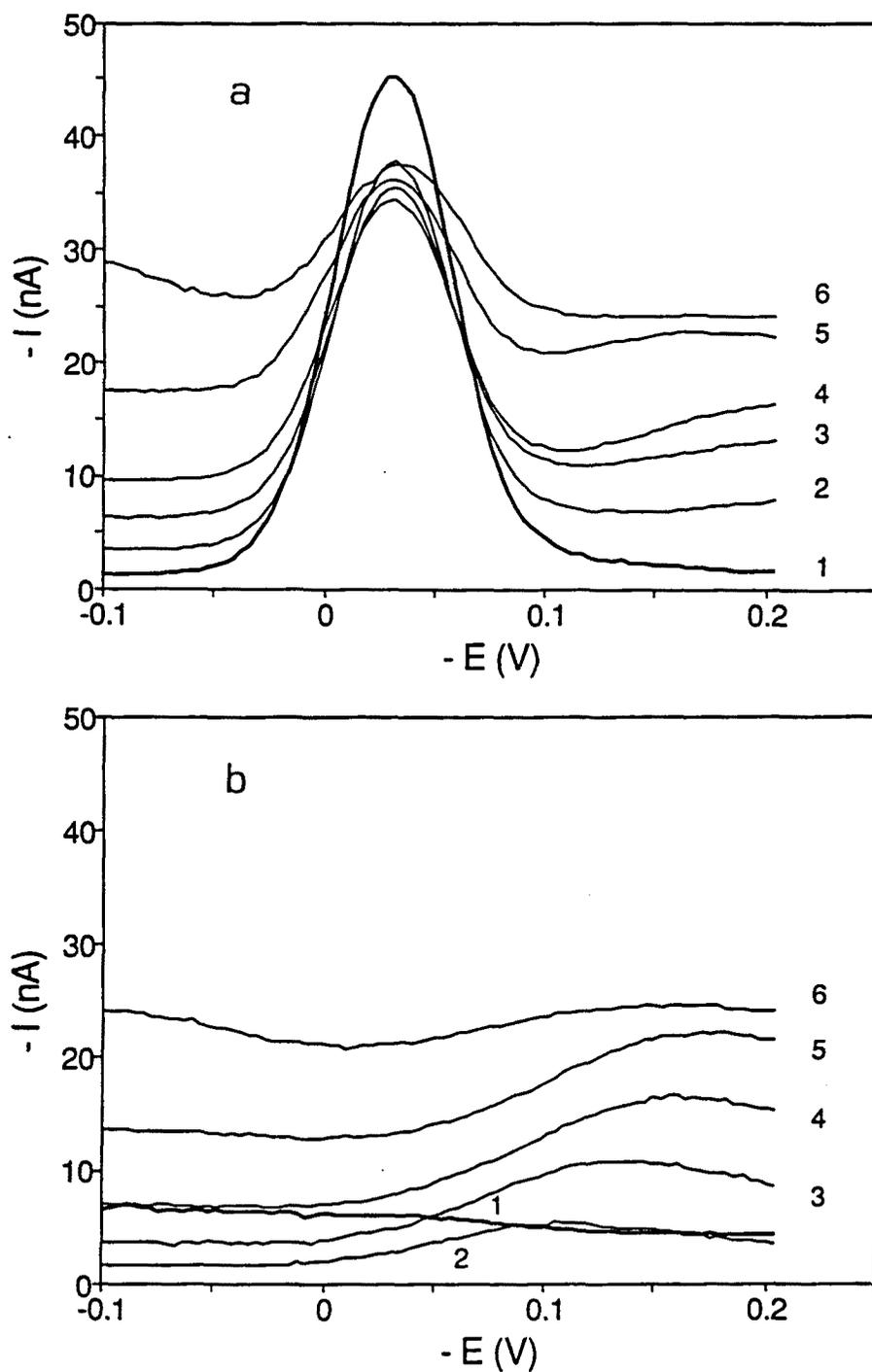


FIGURA 2.36: Señales obtenidas mediante Polarografía de Impulsos Diferencial (DPP) para el sistema Cu(II)/PMA (a) y para el PMA (b) a diferentes concentraciones de grupos carboxilato (c_L^*) en las condiciones: 10^{-5} M Cu(II)(a), 0.1 M KNO_3 y $\alpha_n(\text{PMA}) = 0.3$. Las líneas más gruesas indican las señales obtenidas en ausencia de PMA. (c_L^* (M): 0 (1), $4.0 \cdot 10^{-5}$ (2), $8.0 \cdot 10^{-5}$ (3), $1.2 \cdot 10^{-4}$ (4), $2.0 \cdot 10^{-4}$ (5) y $2.7 \cdot 10^{-4}$ (6)).

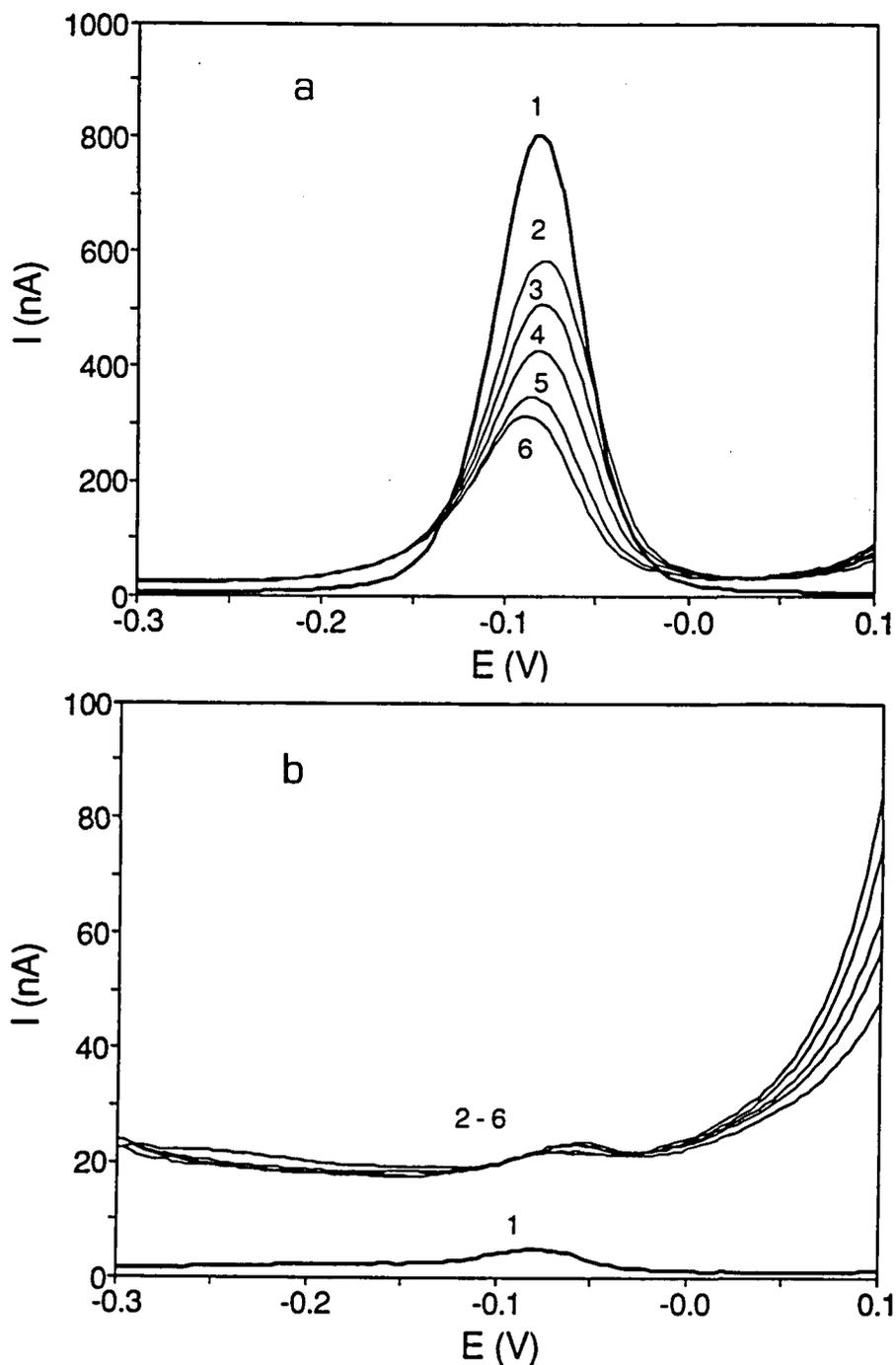


FIGURA 2.37: Señales obtenidas mediante Voltamperometría de Redisolución Anódica en su variante de Impulsos Diferencial (DPASV) para el sistema Cu(II)/PMA (a) y para el PMA (b) a diferentes concentraciones de grupos carboxilato (c_L^*) en las condiciones: 10^{-5} M Cu(II) (a), 0.1 M KNO_3 y $\alpha_n(\text{PMA}) = 0.3$. Las líneas más gruesas indican las señales obtenidas en ausencia de PMA. (c_L^* (M): 0 (1), $4.0 \cdot 10^{-5}$ (2), $8.0 \cdot 10^{-5}$ (3), $1.2 \cdot 10^{-4}$ (4), $2.0 \cdot 10^{-4}$ (5) y $2.7 \cdot 10^{-4}$ (6)).

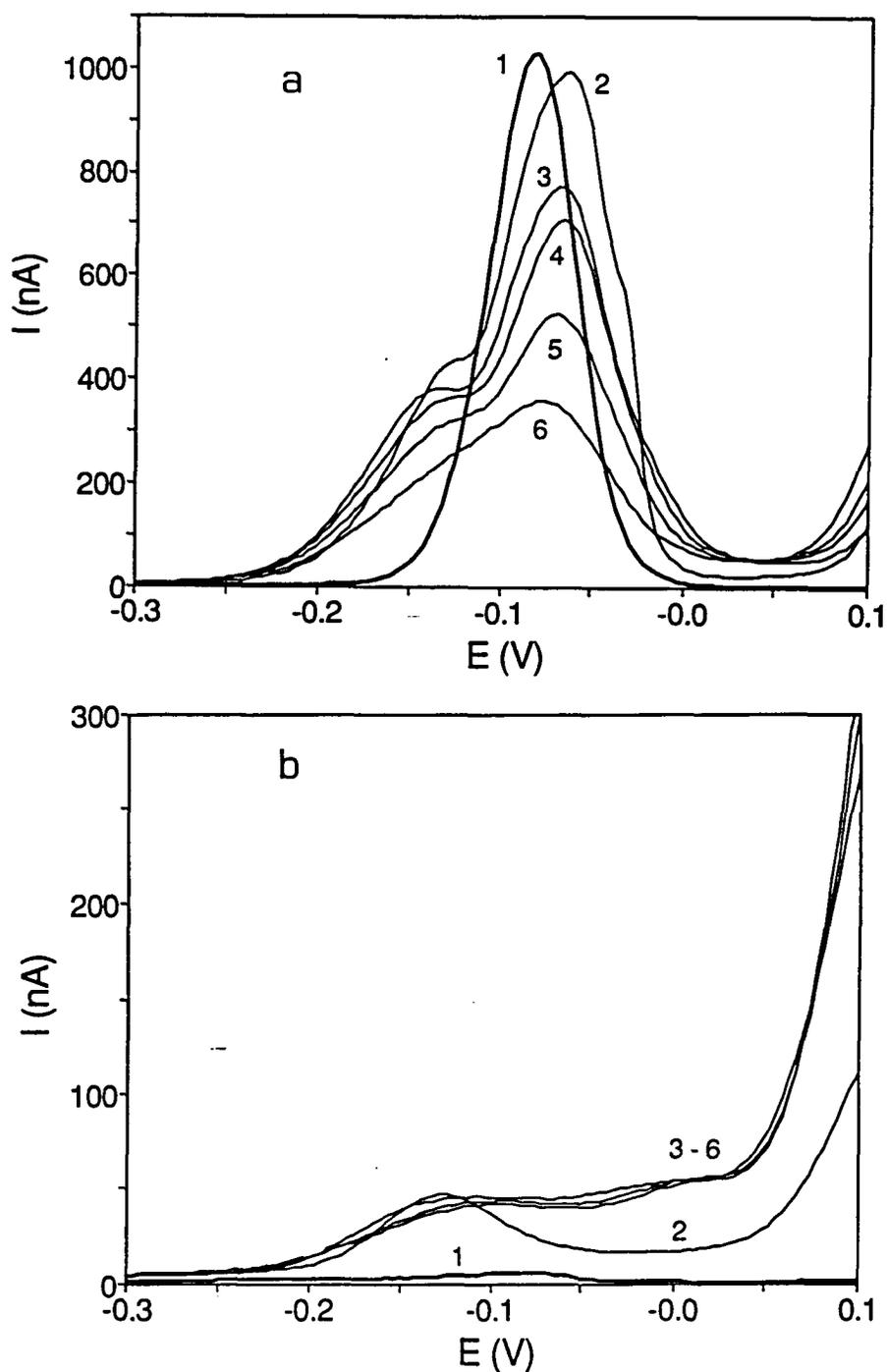


FIGURA 2.38: Señales obtenidas mediante Voltamperometría de Redisolución Anódica en su variante de Impulsos Diferencial (DPASV) para el sistema Cu(II)/PAA (a) y para el PAA (b) a diferentes concentraciones de grupos carboxilato (c_L^*) en las condiciones: 10^{-5} M Cu(II) (a), 0.1 M KNO_3 y $\alpha_n(\text{PAA}) = 0.3$. Las líneas más gruesas indican las señales obtenidas en ausencia de PAA. (c_L^* (M): 0 (1), $2.0 \cdot 10^{-5}$ (2), $4.0 \cdot 10^{-5}$ (3), $2.0 \cdot 10^{-4}$ (4), $3.8 \cdot 10^{-4}$ (5), $9.1 \cdot 10^{-4}$ (6)).

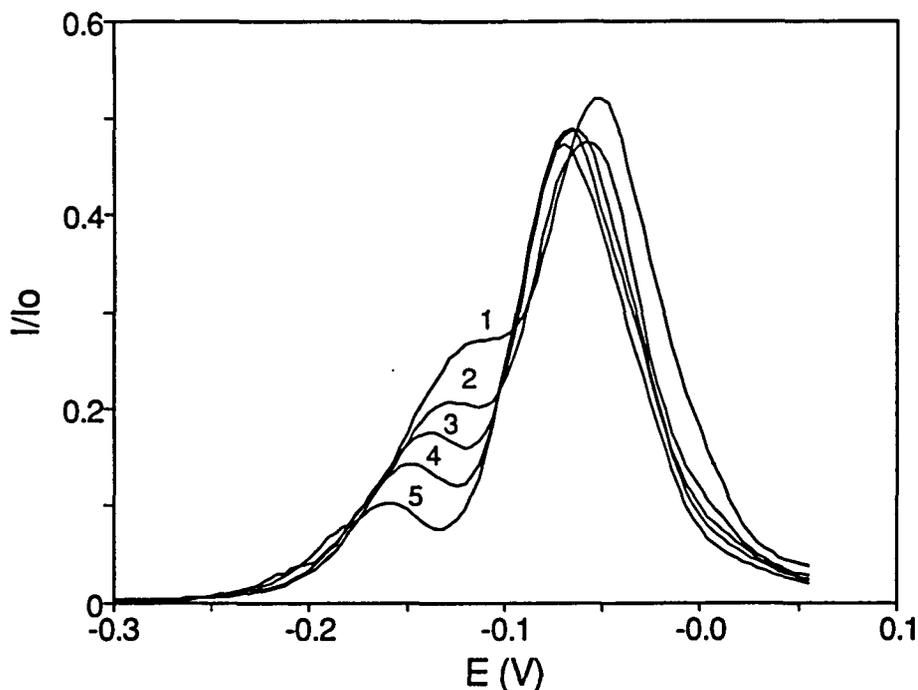


FIGURA 2.39: Señales obtenidas mediante DPASV para el sistema Cu(II)/PAA a diferentes tiempos de preelectrólisis (t_{pe}) en las condiciones: 10^{-5} M Cu(II) , 0.1 M KNO_3 , $c_L^* = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y $\alpha_n(\text{PAA}) = 0.3$. (t_{pe} (s): 30 (1), 60 (2), 90 (3), 120 (4) y 180 (5)).

Ahora bien, con objeto de estudiar en lo posible la labilidad de los sistemas de Cu(II) , se ha llevado a cabo un estudio mediante voltamperometría cíclica de diferentes soluciones conteniendo Cu(II) $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, KNO_3 0.1 M y PAA o PMA ($c_L^* = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\alpha_n = 0.3$), y de los blancos correspondientes.

La voltamperometría cíclica de las soluciones que contienen Cu(II) y PAA (Figura 2.40) produce, además de las señales catódica y anódica del Cu , una señal catódica debida al PAA (Figura 2.40b) que se encuentra en la misma zona de potencial que en el caso de los polarogramas obtenidos por NPP o RPP. A pesar del solapamiento de las señales, que dificulta la aplicación cuantitativa de

algunos criterios electroquímicos, la morfología de la señal debida al PAA y su desplazamiento hacia potenciales más catódicos para velocidades de barrido crecientes parecen confirmar su naturaleza capacitativa. Algo parecido ocurre con la Voltamperometría Cíclica del sistema Cu/PMA (Figura 2.41). En este caso, también aparece una señal catódica debida al poliácido, si bien a potenciales ligeramente más negativos. La morfología de dicha señal y su desplazamiento catódico para velocidades de barrido crecientes sugieren, del mismo modo, una naturaleza capacitativa, aunque tampoco permiten aplicar cuantitativamente los criterios de reversibilidad electroquímica.

Teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos al aplicar DPP y DPASV al sistema Cu/PMA, se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo de dicho sistema mediante ambas técnicas. Las soluciones utilizadas en este estudio contenían las mismas concentraciones de Cu(II), KNO₃ y PMA ($\alpha_n=0.3$) empleadas en las voltamperometrías cíclicas.

Los polarogramas obtenidos mediante DPP para estas soluciones presentan una anchura de pico a media altura ($w_{1/2}$) en torno a 65 mV, prácticamente idéntica a la observada para el Cu(II) en ausencia de PMA. Los voltamperogramas obtenidos mediante DPASV presentan, en cambio, un valor de $w_{1/2}$ ligeramente superior en presencia de PMA (en torno a 70 mV para el sistema Cu/PMA y 60 mV para el Cu(II)). En ambos casos se obtienen representaciones de Cottrell perfectamente lineales para el sistema Cu/PMA en el intervalo de tiempos de impulso (t_p) 40 - 200 ms (Figura 2.42). Las ecuaciones obtenidas son: $I(\text{nA}) = 1 (\pm 1) + 4.2 (\pm 0.4) t_p(\text{s})^{-1/2}$ ($r^2 = 0.991$), y $I(\text{nA}) = -60 (\pm 20) + 80 (\pm 10) t_p(\text{s})^{-1/2}$ ($r^2 = 0.989$) para DPP y DPASV, respectivamente. Tanto en DPP como en DPASV, los valores de $w_{1/2}$ y ϕ son independientes de t_p . En las medidas llevadas a cabo por DPASV, se encuentran relaciones lineales entre la intensidad del pico (I) y el tiempo de preelectrólisis (t_{pe}), al menos en el intervalo 10 - 180 s (Figura 2.43), de acuerdo con la ecuación promedio: $I(\text{nA}) = 170 (\pm 20) + 5.7 (\pm 0.1) t_{pe}(\text{s})$ ($r^2 = 0.9996$). Los valores de $w_{1/2}$ y ϕ son también independientes de t_{pe} .

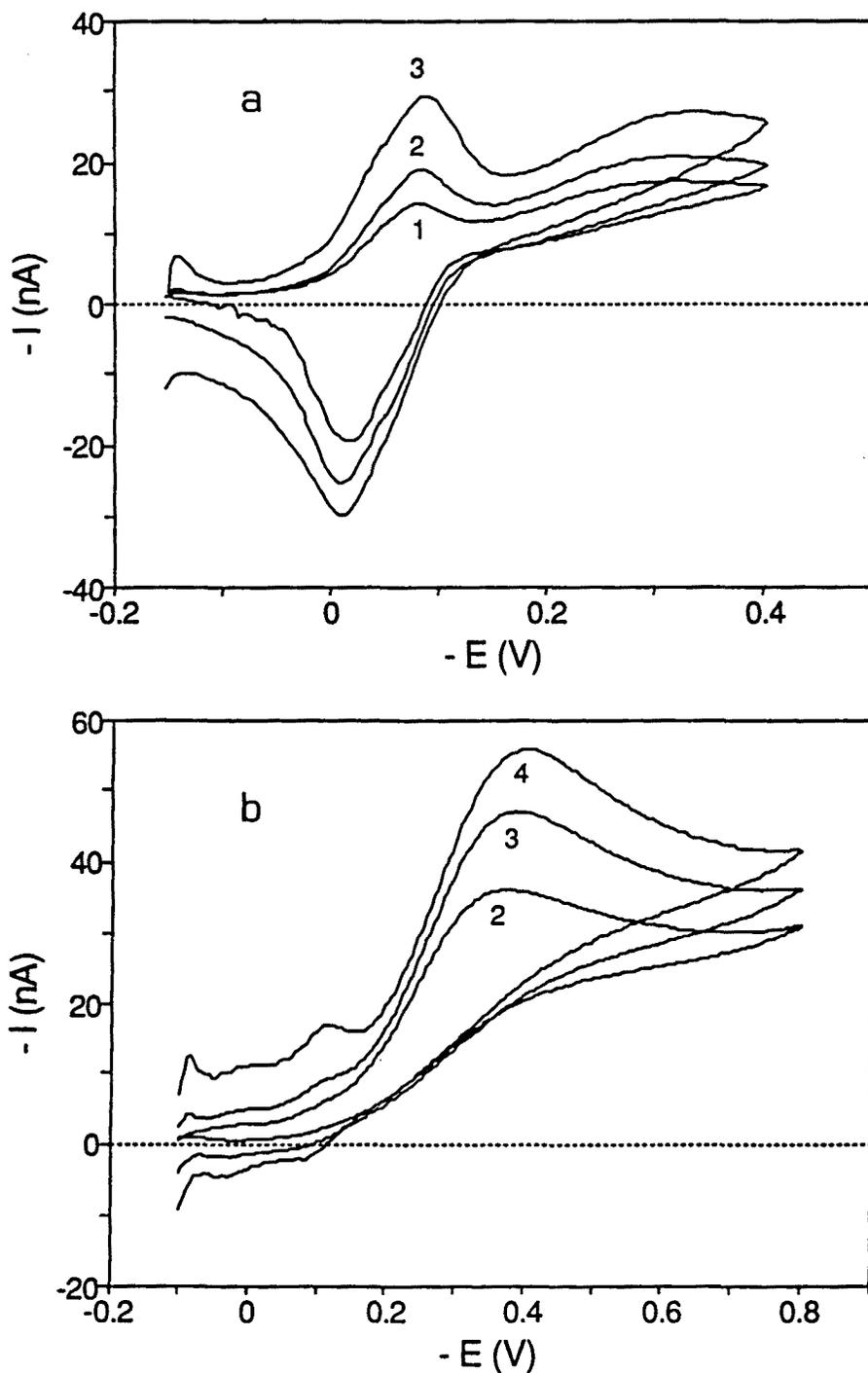


FIGURA 2.40: Señales obtenidas mediante Voltamperometría Cíclica (CV) para el sistema Cu(II)/PAA (a) y para el PAA (b) a diferentes velocidades de barrido (v) en las condiciones: $2 \cdot 10^{-5}$ M Cu(II), 0.1 M KNO₃, $c_L^* = 3.8 \cdot 10^{-4}$ M y $\alpha_n(\text{PAA}) = 0.3$. (v (V/s): 0.01 (1), 0.02 (2), 0.05 (3) y 0.1 (4)).

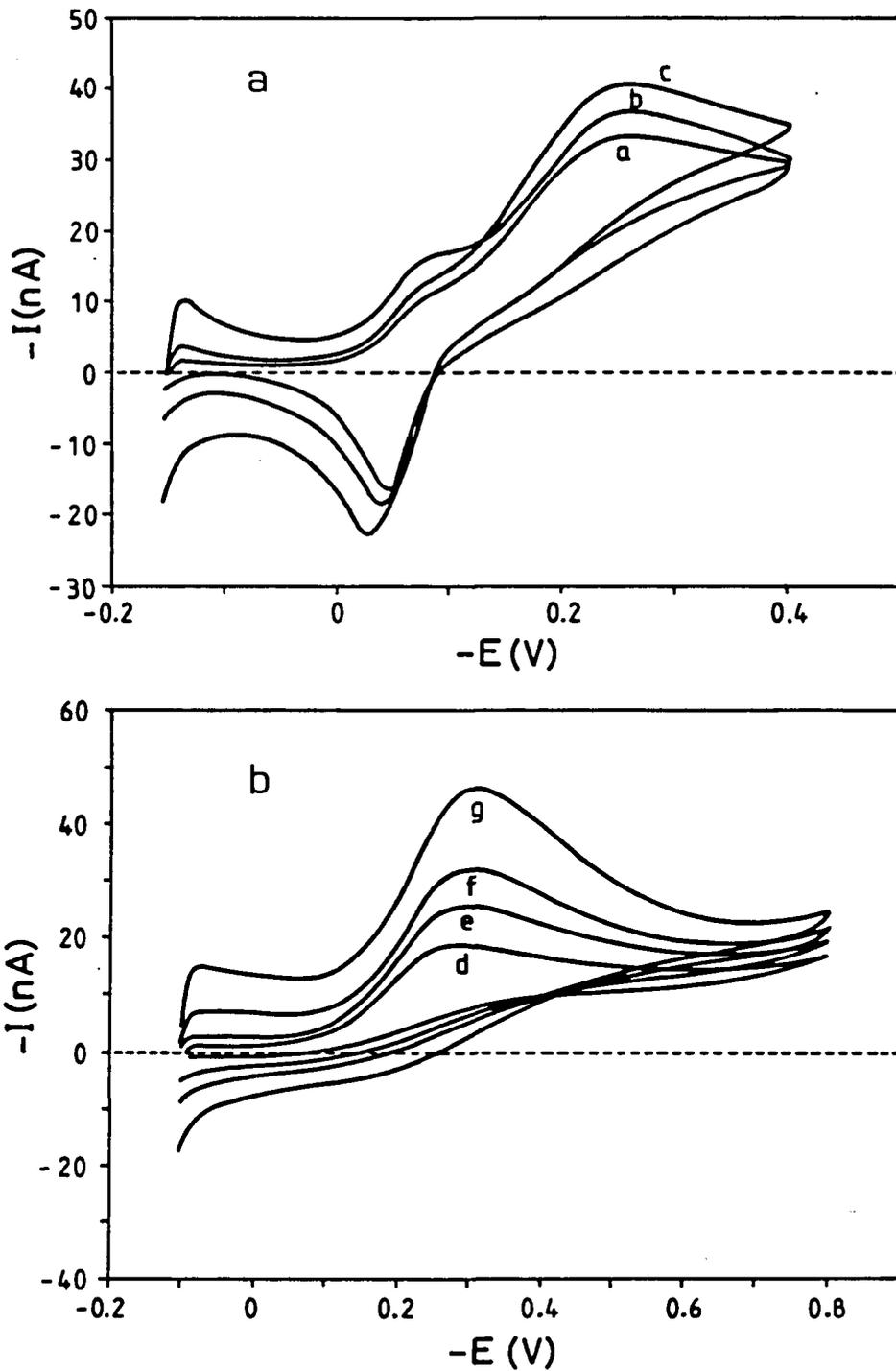


FIGURA 2.41: Señales obtenidas mediante Voltamperometría Cíclica (CV) para el sistema Cu(II)/PMA (a) y para el PMA (b) a diferentes velocidades de barrido (v) en las condiciones: $2 \cdot 10^{-5}$ M Cu(II), 0.1 M KNO₃, $c_L^* = 3.8 \cdot 10^{-4}$ y $\alpha_n(\text{PMA}) = 0.3$. (v (V/s): 0.01 (a), 0.02 (b,d), 0.05 (c,e), 0.1 (f) y 0.2 (g)).

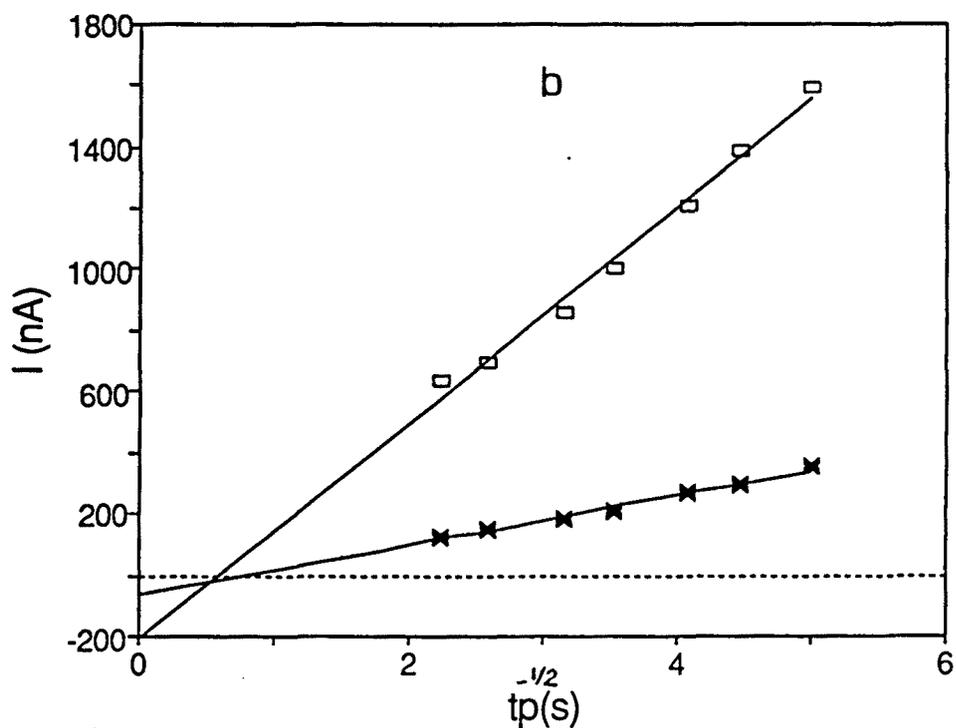
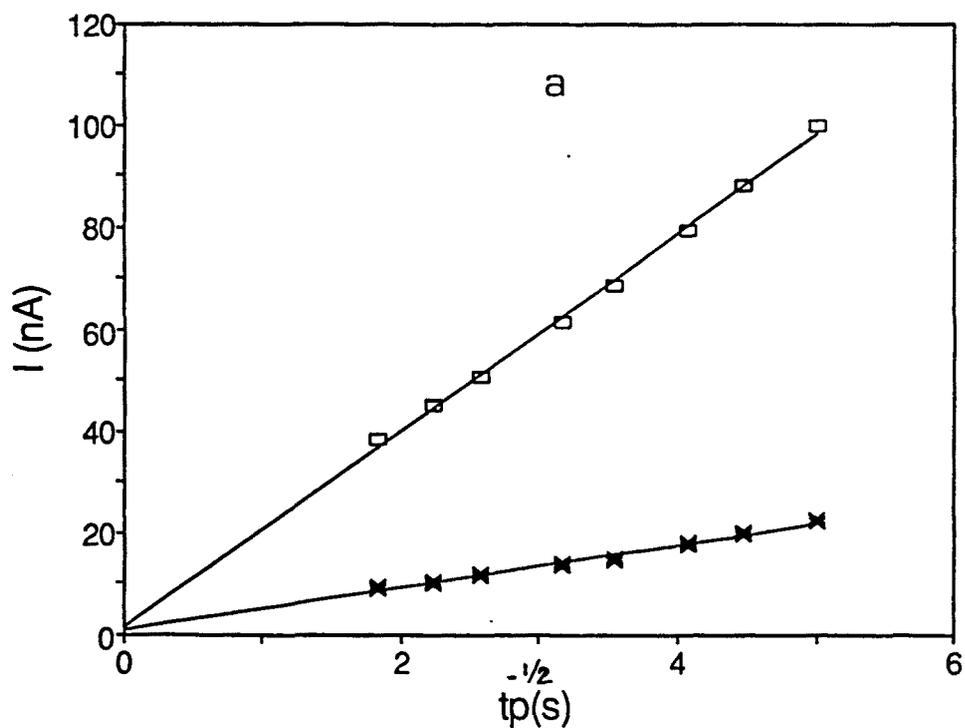


FIGURA 2.42: Representaciones de Cottrell (I vs. $t_p^{-1/2}$) obtenidas mediante DPP (a) y DPASV (b) para el sistema Cu(II)/PMA en las condiciones: $2 \cdot 10^{-5}$ M Cu(II), 0.1 M KNO_3 , $c_L^* = 3.8 \cdot 10^{-4}$ M y $\alpha_n(\text{PMA}) = 0.3$. (□ En ausencia de PMA; x En presencia de PMA).

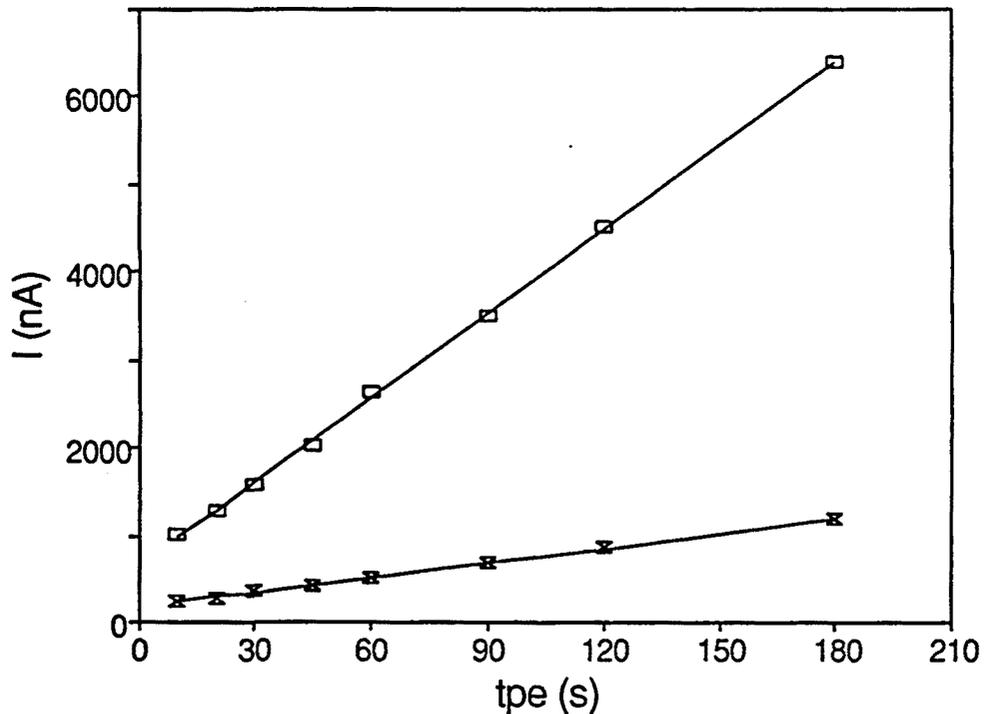


FIGURA 2.43: Representaciones I vs. t_{pe} obtenidas mediante DPASV para el sistema Cu(II)/PMA en las condiciones: $2 \cdot 10^{-5} \text{ M Cu(II)}$, 0.1 M KNO_3 , $c_L^* = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y $\alpha_n(\text{PMA}) = 0.3$. (□ En ausencia de PMA; X En presencia de PMA).

Todos estos hechos parecen indicar la labilidad del sistema Cu/PMA en las escalas de tiempo utilizadas, de acuerdo con los criterios usuales (1). Por otra parte, parece que la adsorción inducida del Cu(II) sobre el electrodo (bastante probable si se consideran los potenciales positivos empleados y la carga negativa del poliácido) no afecta significativamente a las medidas efectuadas mediante DPP o DPASV, ya que no se aprecia un ensanchamiento importante de los picos. En el Capítulo 4 se verá que esto también ocurre con el sistema Cd/PMA , que da lugar a importantes máximos de adsorción en NPP y picos de anchura normal en DPP y DPASV.

Finalmente, se han llevado a cabo diversas valoraciones voltamperométricas de soluciones de $\text{Cu(II)} 10^{-5} \text{ M}$ y $\text{KNO}_3 0.1 \text{ M}$ con soluciones

de PAA y PMA ($\alpha_n = 0.3$) con objeto de estudiar la concordancia del comportamiento de los sistemas (expresado por las curvas ϕ vs. c_L^* y F_o vs. c_L^*) con el modelo teórico.

La Figura 2-44 muestra las representaciones de ϕ vs. c_L^* obtenidas para el sistema Cu/PAA mediante DPP, RPP y DPASV. Las intensidades medidas en DPP y RPP han sido corregidas por substracción del blanco de PAA; en las señales obtenidas por DPASV sólo se ha considerado el pico principal. Como puede apreciarse, a pesar de las anomalías observadas en la forma de las señales, las curvas ϕ vs. c_L^* son bastante coincidentes entre sí y presentan la forma prevista por el modelo teórico, con la excepción de la obtenida en la valoración llevada a cabo mediante DPP, que se ve seriamente afectada por las señales anódicas del PAA mencionadas anteriormente. El ajuste de las curvas da lugar a resultados bastante razonables: $\log K = 4.2 (\pm 0.2)$ a partir de los resultados de RPP y $\log K = 3.7 (\pm 0.1)$ a partir de los resultados de DPASV. De todas formas, no parece recomendable aventurar resultados sobre este sistema teniendo en cuenta, por una parte, el error considerable que se comete en la substracción del blanco y, por otra parte, los problemas aún no resueltos en la DPASV.

La Figura 2-45a resume las curvas experimentales ϕ vs. c_L^* obtenidas en el estudio del sistema Cu/PMA por medio de diferentes técnicas. Las curvas obtenidas mediante DPP y DPASV son bastante coincidentes, si bien presentan valores límite algo distintos, y su forma coincide perfectamente con la prevista por el modelo teórico. De hecho, el ajuste de dichas curvas a la Ecuación 2.4 es totalmente satisfactorio, dando lugar a los valores de $\log K = 4.4 (\pm 0.1)$ para DPP y de $\log K = 4.33 (\pm 0.08)$ para DPASV, muy coincidentes entre sí. Las curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas mediante DCP, NPP y RPP llevando a cabo substracción del blanco parecen ser bastante similares a las que resultan al aplicar DPP o DPASV. Sin embargo, dicha substracción se hace inefectiva a valores de c_L^* moderadamente altos y esto hace que la comparación sólo sea posible en la parte inicial de la curva. La Figura 2.45b muestra las curvas experimentales F_o vs. c_L^*

obtenidas mediante DPP y DPASV. Estas curvas son bastante concordantes entre sí y se aproximan razonablemente a la forma prevista por el modelo teórico (una línea recta). Los resultados obtenidos en el ajuste a la Ecuación 2.5 son $\log K = 4.42 (\pm 0.05)$ para DPP y $\log K = 4.13 (\pm 0.04)$ para DPASV, no muy coincidentes entre sí pero próximos, en líneas generales, a los obtenidos a partir de las curvas ϕ vs. c_L^* .

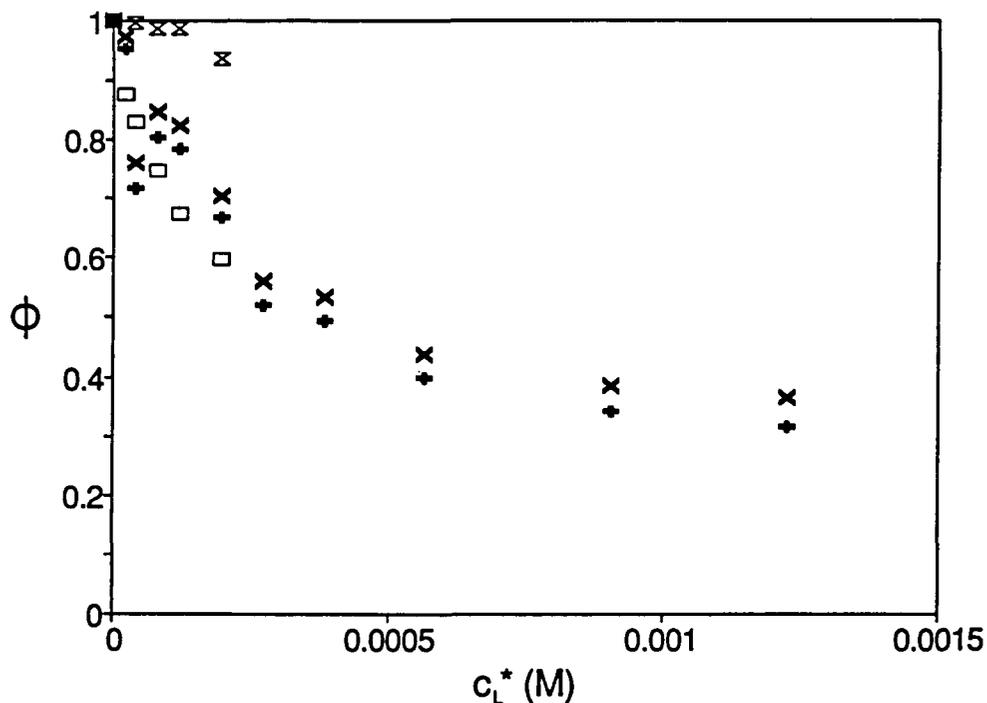


FIGURA 2-44: Curvas experimentales ϕ vs. c_L^* obtenidas para el sistema Cu(II)/PAA a partir de valoraciones voltamperométricas llevadas a cabo mediante diferentes técnicas. Las condiciones experimentales utilizadas han sido $\text{Cu(II)} 10^{-5} \text{ M}$, $\text{KNO}_3 0.1 \text{ M}$ y $\alpha_n = 0.3$. (Resultados obtenidos a partir de RPP_{corr} (\square), DPP_{corr} (X), DPASV (x) y $\text{DPASV}_{\text{corr}}$ ($+$), donde el subíndice "corr" indica resultados corregidos por substracción del blanco de PAA).

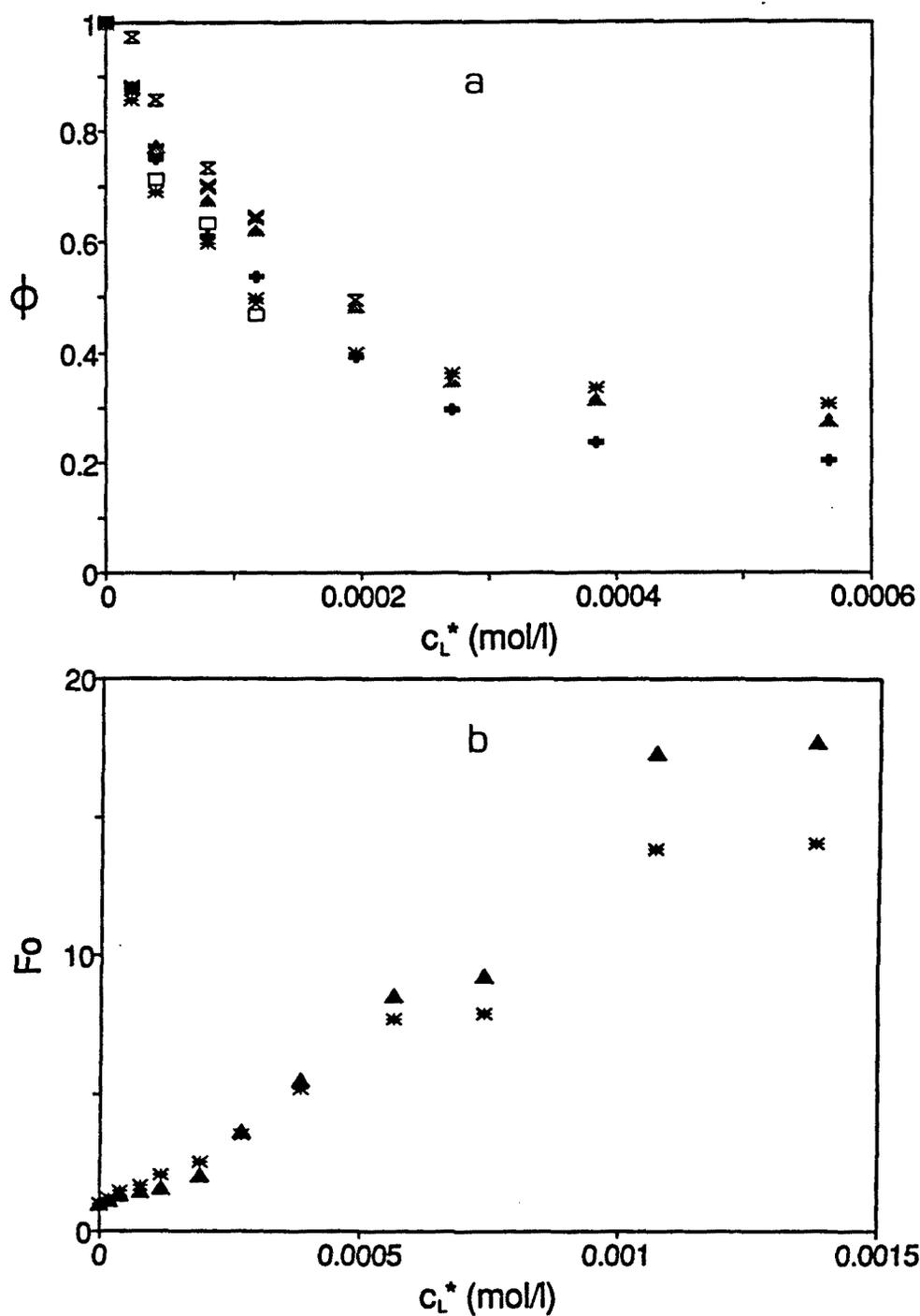


FIGURA 2-45: Curvas experimentales ϕ vs. c_L^* (a) y F_0 vs. c_L^* (b) obtenidas para el sistema Cu(II)/PMA a partir de valoraciones voltamperométricas llevadas a cabo mediante diferentes técnicas. Las condiciones experimentales utilizadas han sido Cu(II) 10^{-5} M, KNO_3 0.1 M y $\alpha_n = 0.3$. (Resultados obtenidos a partir de DCP_{corr} (□), NPP_{corr} (▲), RPP_{corr} (x), DPP (+), DPP_{corr} (▲) y DPASV (*), donde "corr" indica resultados corregidos por substracción del blanco de PMA).

Este último estudio confirma la labilidad del sistema Cu/PMA y prueba la aplicabilidad del modelo teórico a las medidas llevadas a cabo en este sistema mediante DPP y DPASV. En el caso de las técnicas DCP, RPP y NPP, los resultados también parecen estar de acuerdo con el modelo pero, sin embargo, las interferencias originadas por las señales anódicas y/o capacitativas del PMA hacen poco recomendable su uso para tratamientos cuantitativos.

2.4 REFERENCIAS

1. BOND, A.M., "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", Marcel Dekker, New York, 1980.
2. BROWN, E.R. y SANDIFER, J.R., "Cyclic Voltammetry, AC Polarography and Related Techniques", en "Physical Methods of Chemistry", Vol.II: Electrochemical Methods, Rossiter, B.W. y Hamilton, J.F. Eds., J. Wiley, New York, 1986.
3. DE JONG, H.G.; VAN LEEUWEN, H.P. y HOLUB, K., *J. Electroanal. Chem.*, **234**, 1 (1987); **234**, 17 (1987); **235**, 1 (1987).
4. ESTEBAN, M.; DE JONG, H.G. y VAN LEEUWEN, H.P., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **38**, 75 (1990).
5. ESTEBAN, M.; CASASSAS, E.; DE JONG, H.G. y VAN LEEUWEN, H.P., *Anal. Chim. Acta*, **229**, 93 (1990).
6. MANZINI, G.; CESARO, A.; DELBEN, F.; PAOLETTI, S. Y REISENHOFER, E., *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **12**, 455 (1984).
7. CLEVEN, R.F.M.J., Tesis Doctoral, Agricultural University, Wageningen, 1984.
8. LEATHERBARROW, R.J., "ENZFITTER Manual", Elsevier, Amsterdam, 1987.
9. MILLER, J.C. y MILLER, J.N., "Statistics for Analytical Chemistry", Ellis Horwood, Chichester, 1984.
10. VAN DEN HOOP, M.A.G.T.; LEUS, F.M.R. y VAN LEEUWEN, H.P., *Coll. Czech. Chem. Commun.* **51**, 96 (1991).
11. CLEVEN, R.F.M.J.; DE JONG, H.G. y VAN LEEUWEN, H.P., *J. Electroanal. Chem.*, **202**, 57 (1986).
12. TOMES, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **9**, 12, 81, 150 (1937).
13. PARRY, E.P y OSTERYOUNG, R.A., *Anal. Chem.*, **37**, 1634 (1964).

14. DE JONG, H.G., Tesis Doctoral, Agricultural University, Wageningen, 1987.
15. ZIEF, M. y MITCHELL, J.W., "Contamination Control in Trace Element Analysis", J. Wiley, New York, 1976.
16. PETRIE, L.M. y BAIER, R.W., *Anal. Chim. Acta*, **82**, 255 (1976).
17. ALMEIDA MOTA, A.M.; BUFFLE, J.; KOUNAVES, S.P. y SIMÕES GONÇALVES, M.L., *Anal. Chim. Acta*, **172**, 13 (1985).
18. KOLTHOFF, I.M. y LINGANE, J.J., "Polarography", Cap. 28, Interscience, New York, 1952.
19. NELSON, A., *Anal. Chim. Acta*, **169**, 273; 287 (1985).
20. SIMOES GONÇALVES, M.L.S. y SIGG., L, *Electroanalysis*, **3**, 553 (1991).

Capítulo 3:

**OPTIMIZACION DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:
CONTROL DE LA ACIDEZ Y DE LA ADSORCION DEL
ION METALICO SOBRE LAS PAREDES
DE LA CELDA VOLTAMPEROMETRICA**

3.1 INTRODUCCION

Es bien conocido que la complejación de los metales pesados por los polielectrolitos depende fuertemente de las condiciones de acidez del medio (1), especialmente en el caso de poliácidos relativamente débiles como el PAA y el PMA. Esto es debido a que, mediante la protonación-desprotonación de los grupos ligandos del polielectrolito, la acidez del medio determina la densidad de carga negativa sobre el polión, que, a su vez, determina la componente electrostática de la constante de complejación. Si en el transcurso de un experimento las condiciones de acidez no se mantienen constantes, las condiciones de complejación cambiarán y, como consecuencia, el modelo teórico descrito previamente no será aplicable por haber sido desarrollado para un valor de la constante de complejación K único y constante. Además, incluso en el caso de que los resultados permitiesen ajustar un valor de K , este valor carecería de significado real al no ser más que un promedio ambiguo de los valores sucesivos de las constantes de complejación a lo largo del experimento. De aquí se deduce que el control de la acidez en este tipo de sistemas sea de la mayor importancia. Dicho control, sin embargo, se puede realizar de diversas maneras y a través de diferentes variables experimentales, tales como el pH, el grado de disociación del poliácido o el grado de neutralización de la solución valorante de poliácido. Dado que, en general, mantener constante alguna de estas variables significa que las otras varíen, ninguno de los procedimientos posibles parece, a priori, claramente preferible.

Un segundo aspecto, no menos importante, de la necesidad de un control de la acidez en los sistemas metal pesado / polielectrolito reside en la cuantificación de las pérdidas de ión metálico por adsorción en las paredes de la celda, ya que, como se verá a continuación, la magnitud de estas pérdidas es fuertemente dependiente del pH.

La adsorción de iones metálicos en los recipientes utilizados para la toma, almacenaje y medida de las muestras constituye un serio inconveniente en el análisis medioambiental de trazas y es por ello que ha sido extensamente estudiada, principalmente mediante medidas radioquímicas (2, 3). Para evitar este problema, se acostumbra a trabajar con recipientes de teflón o polietileno, a pH considerablemente ácidos y, en ocasiones, a bajas temperaturas, lo que proporciona buenos resultados en la determinación de las cantidades totales de metal. Sin embargo, en estudios de especiación de muestras naturales o de sistemas metal/ligando modelo, como los que nos ocupan, se trata principalmente de determinar, en las condiciones *naturales* de la muestra o en las condiciones deseadas del sistema modelo, la distribución de los metales presentes entre las diferentes especies químicas en que éstos pueden hallarse. Esto obliga a conservar, en lo posible, las condiciones iniciales de la muestra en estudio (especialmente el pH), ya que un cambio de las mismas podría alterar considerablemente la distribución original. Se deduce, por tanto, que no siempre será posible trabajar en condiciones en que pueda desprejarse la adsorción sobre la celda. De hecho, y para el caso concreto de la voltamperometría, existen estudios previos, realizados mediante ASV por Davison et al. (4), que confirman la presencia de importantes fenómenos de adsorción para los iones Pb(II), Zn(II) y Cd(II) a niveles de concentración del orden de $5 \cdot 10^{-8}$ M y en intervalos de pH para los cuales no cabe esperar hidrólisis de los mismos.

Esto no es extraño si se tiene en cuenta que la superficie de las celdas de vidrio normalmente utilizadas en voltamperometría se encuentra cargada negativamente a valores de pH superiores a 3, debido a la disociación de los grupos de sílice superficiales. Esta carga negativa aumenta considerablemente al aumentar el pH y, por tanto, también aumenta la atracción electrostática hacia los iones cargados positivamente. Debido a la existencia de esta carga negativa, los iones metálicos pesados divalentes (que son normalmente los iones problema) se adsorben preferentemente a los iones monovalentes (que son normalmente los del

electrolito soporte). Esto hace que, a priori, las celdas de vidrio sean inadecuadas para realizar medidas a bajos niveles de concentración del ión metálico y a pH básico o moderadamente ácido. Cabe pensar entonces en la utilización de polímeros orgánicos hidrófobos, tales como el teflón o el polietileno. Sin embargo, estos materiales se encuentran también cargados negativamente a pH poco ácido, debido a la adsorción de iones OH^- provenientes de la solución o a la disociación de grupos funcionales en la superficie del material, con lo cual también son capaces de adsorber cantidades considerables del ión metálico.

Independientemente de la naturaleza del recipiente, la adsorción del ión metálico se ve afectada por la presencia de electrolitos inertes (caso del electrolito soporte) y/o agentes complejantes. Los cationes del electrolito inerte compiten con los metales divalentes en estudio para ser adsorbidos, de lo cual resulta que la adsorción del metal divalente disminuye a medida que la concentración del electrolito inerte aumenta. La adsorción también disminuye, generalmente, al aumentar la concentración de los agentes complejantes, debido a la competición entre los procesos de adsorción y de complejación.

La dependencia de la adsorción con el tiempo es de importancia práctica. Como consecuencia de las pequeñas concentraciones de ión metálico implicadas, el tiempo de equilibración no es suficientemente pequeño comparado con la duración usual de un experimento voltamperométrico. La cinética de adsorción viene determinada por la velocidad de las dos etapas en juego: i) el transporte del ión hacia la superficie adsorbente, y ii) la adsorción interfacial propiamente dicha. De hecho, para iones metálicos divalentes, la etapa ii) parece ser rápida, a pesar de que puede ser seguida por una cierta difusión hacia capas más profundas del adsorbente. A pesar de todo, la caracterización de la cinética de adsorción en los sistemas de interés práctico es bastante complicada (5) y la mayoría de estudios se refieren a las situaciones de equilibrio.

En el presente Capítulo se aborda el problema del control de la acidez en los sistemas metal/polielectrolito en sus dos principales aspectos ya comentados:

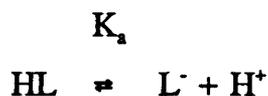
el control de las condiciones de complejación y la cuantificación de las pérdidas de ión metálico por adsorción en las paredes de la celda. Para ello se realiza, en primer lugar, un breve estudio sobre los valores del pH que pueden alcanzar las soluciones de PAA o PMA en diferentes condiciones experimentales. Seguidamente, se efectúa una comparación entre diferentes metodologías posibles para mantener constantes las condiciones de complejación, utilizando como modelo el sistema Zn/PMA. A continuación, se realiza un estudio detallado de la adsorción del ión metálico sobre las paredes de la celda, utilizando como modelo los sistemas Zn/PMA y Cd/PMA. A partir de dicho estudio, se desarrollan procedimientos experimentales para evaluar las pérdidas por adsorción. Finalmente, el análisis de todos los resultados obtenidos permite proponer una metodología experimental general para el estudio de los sistemas ión metálico / polielectrolito.

3.2 DESARROLLO TEORICO

Con objeto de interpretar los resultados experimentales que se expondrán más adelante, ha sido necesario reelaborar algunos aspectos del modelo teórico de van Leeuwen et al., así como de la metodología experimental que de él se deriva (6-8). Esto se traduce, por una parte, en el desarrollo de expresiones que relacionen entre sí las diferentes variables experimentales implicadas en el control de la acidez y, por otra parte, en la definición de una serie de nuevas variables que faciliten la aplicación del modelo teórico a los resultados experimentales obtenidos en presencia de adsorción del metal sobre la celda. Seguidamente se describen las ecuaciones que resultan al considerar estos nuevos aspectos.

3.2.1 Definición del grado de neutralización (α_n) y del grado de disociación (α_d) del poliacido.

El equilibrio ácido base de un grupo ácido HL de un poliacido puede expresarse en la forma:



donde K_a es la constante de disociación del grupo ácido HL.

El *grado de neutralización* (α_n) de una solución de poliacido se define como el cociente entre el número de moles de KOH añadidos al poliacido y el número total de grupos ácidos de éste:

$$\alpha_n = \text{moles KOH}_{\text{añadido}} / \text{moles poliacido} = ([L^-] + [OH^-] - [H^+]) / c_c \quad (3.1)$$

donde c_c indica la concentración total de los grupos ácidos.

Más interesante que el grado de neutralización, que es un atractivo parámetro operacional, es el *grado de disociación* (α_d), definido como el cociente entre la concentración de grupos ácidos desprotonados y la concentración total de grupos ácidos (protonados más desprotonados):

$$\alpha_d = [L^-] / ([L^-] + [HL]) = [L^-] / c_c \quad (3.2)$$

Para concentraciones elevadas de un poliacido relativamente débil como el PMA ($pK_a = 4.9$), α_n y α_d son prácticamente idénticas en el intervalo de valores de α_n normalmente utilizado (0.2-0.8). Por ejemplo, en los cálculos realizados para un valor de pK_a (supuestamente constante) igual a 4.9 y para una concentración total de poliacido $c_c = 10^{-2}$ M, se obtiene $\alpha_d = 0.205$ cuando

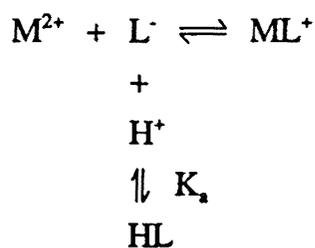
$\alpha_n = 0.200$, y $\alpha_d = 0.800$ cuando $\alpha_n = 0.800$ (Tabla 3.1). De hecho, estos valores serían todavía más coincidentes si se considerase el incremento de pK_a a valores crecientes de α_d (1).

TABLA 3.1: Valores del grado de disociación (α_d) calculados para diferentes concentraciones (c_c) de un ácido débil con un valor constante de $pK_a=4.9$ y grados de neutralización (α_n) 0.2 y 0.8.

α_n	c_c (M)			
	10^{-2}	10^{-4}	10^{-5} (pHo = 7)	10^{-5} (pHo = 5)
0.200	0.205	0.393	0.708	0.493
0.800	0.800	0.826	0.912	0.609

3.2.2 Relación entre α_n y α_d para el caso de complejación con iones metálicos.

El modelo básico de un ión metálico divalente M^{2+} que puede asociarse al ligando L^- del poliacido para formar el complejo ML^+ puede ilustrarse en la forma:



Según se ha visto en capítulos anteriores, el método usual para extraer información de los sistemas M/L consiste en la valoración voltamperométrica de M^{2+} con L^- . Esto implica la adición de pequeñas alícuotas de una solución considerablemente concentrada de poliacido (preparada a un cierto valor de α_n) sobre una solución de ión metálico. El valor de α_d resultante puede ser entonces muy diferente del valor de α_n de la solución de poliacido.

Esto es debido, por una parte, a que la dilución del poliacido puede producir un aumento del grado de disociación (cálculos similares al anterior para $\alpha_n = 0.200$ y 0.800 producen $\alpha_d = 0.393$ y 0.826 , respectivamente, para $c_c = 10^{-4}$ M, y $\alpha_d = 0.708$ y 0.912 para $c_c = 10^{-5}$ M, según se muestra en la Tabla 3.1). Por otra parte, incluso excesos moderados de los iones H^+ o OH^- en la solución del ión metálico pueden producir cambios importantes en α_d a las pequeñas concentraciones de poliacido implicadas. Así, por ejemplo, el valor antes mencionado de $\alpha_d = 0.912$ para $\alpha_n = 0.800$ ($c_c = 10^{-5}$ M) y pH inicial 7, cambia a $\alpha_d = 0.609$ si se considera un pH inicial de 5. Además, la presencia de iones M^{2+} origina la transformación de grupos L^- en las formas complejadas ML^+ . Como consecuencia, el valor de α_d puede ser también afectado por la complejación, especialmente a relaciones ligando/metal pequeñas. Finalmente, también hay que considerar el efecto del incremento del pK_a del poliacido a valores crecientes de α_d (debido al incremento de la carga negativa sobre la macromolécula), y los cambios posibles de pK_a al variar c_c (1). Esto significa que los valores reales de α_d durante una valoración de complejación no pueden calcularse utilizando un valor constante de pK_a , tal y como se había hecho anteriormente.

De todas formas, y en ausencia de soluciones reguladoras de pH, α_d puede relacionarse con α_n y con el valor del pH medido en la solución por medio de los balances de carga y de materia. Para una solución ácida de un nitrato de M^{2+} ($M(NO_3)_2$) conteniendo además una concentración c_{KNO_3} M de KNO_3 como electrolito soporte y un cierto exceso de HNO_3 , la adición de poliacido durante

la valoración implica la presencia adicional de grupos HL, L⁻ y ML⁺ y una cierta concentración de iones K⁺ provenientes del KOH utilizado para la neutralización parcial del poliacido. La ecuación global para el balance de carga puede escribirse, entonces, en la forma:

$$[H^+] + 2 [M^{2+}] + [K^+]' + [ML^+] = [OH^-] + [L^-] + [NO_3^-]' \quad (3.3)$$

donde [K⁺]' y [NO₃⁻]' son concentraciones reducidas definidas en la forma: [K⁺]' = [K⁺] - c_{KNO₃} y [NO₃⁻]' = [NO₃⁻] - c_{KNO₃}. Las ecuaciones de balance de carga y de materia para M(NO₃)₂ y HNO₃ pueden escribirse como:

$$[NO_3^-]' = [H^+]_o + 2 [M^{2+}]_o = [H^+]_o + 2 ([M^{2+}] + [ML^+]) \quad (3.4)$$

donde [H⁺]_o y [M²⁺]_o son las concentraciones iniciales de las especies H⁺ y M²⁺, respectivamente, en la solución de ión metálico antes de ser valorada. La sustitución de la Ecuación 3.4 en la Ecuación 3.3 conduce a:

$$[H^+] + [K^+]' = [OH^-] + [H^+]_o + [L^-] + [ML^+] \quad (3.5)$$

Como los iones K⁺ en la Ecuación 3.5 provienen del KOH, entonces $\alpha_n = [K^+]' / c_c$, luego, utilizando la definición de α_d en la Ecuación 3.2 (substrayendo [ML⁺] de c_c, con el fin de considerar sólo los grupos no complejados) y el producto iónico del agua (K_w), la Ecuación 3.5 se reduce a:

$$\alpha_d = (\alpha_n c_c + [H^+] - K_w/[H^+] - [H^+]_o - [ML^+]) / (c_c - [ML^+]) \quad (3.6)$$

que establece una relación entre α_d y α_n . Esta ecuación, sin embargo, requiere la determinación precisa de [ML⁺], que acostumbra a ser problemática. En el caso particular de un gran exceso de ligando, [ML⁺] << [L⁻] < c_c, y el término [ML⁺]

puede despreciarse en las Ecuaciones 3.5 y 3.6. De este modo, la Ecuación 3.6 se reduce a la expresión:

$$\alpha_d = \alpha_n + ([H^+] - K_w/[H^+] - [H^+]_o) / c_c \quad (3.7)$$

que resulta mucho más útil. Siguiendo un tratamiento análogo, es posible deducir una relación entre α_d y α_n similar a la ecuación 3.6 para una solución de ión metálico inicialmente básica. En este caso, el término $+ [OH]_o$ ($= K_w/[H^+]_o$) sustituye a $- [H^+]_o$:

$$\alpha_d = (\alpha_n c_c + [H^+] - K_w/[H^+] + K_w/[H^+]_o - [ML^+]) / (c_c - [ML^+]) \quad (3.8)$$

Cuando existe un exceso suficiente del ligando sobre el metal, la Ecuación 3.8 también se simplifica y queda en la forma:

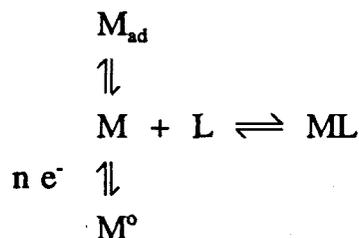
$$\alpha_d = \alpha_n + ([H^+] - K_w/[H^+] + K_w/[H^+]_o) / c_c \quad (3.9)$$

En las condiciones experimentales usadas, los coeficientes de actividad de los iones H^+ y OH^- son constantes y bastante próximos a la unidad ($\gamma(H^+) = 0.914$, $\gamma(OH^-) = 0.899$), lo que permite la determinación de $[H^+]$ y $[H^+]_o$ directamente a partir de las medidas del pH. Esto hace posible el cálculo de α_d en cualquier punto de la valoración por medio de las Ecuaciones 3.7 y 3.9.

3.2.3 Tratamiento de la señal voltamperométrica obtenida en presencia de adsorción del ión metálico sobre las paredes de la celda.

El modelo básico de un ión metálico M que: i) puede adsorberse en las paredes de la celda (M_{ad}), ii) puede ser reducido reversiblemente a la forma

metálica M° en la amalgama de Hg, y iii) puede asociarse con el ligando L para formar el complejo electroinactivo ML, puede resumirse en la forma:



(donde se omiten las cargas iónicas).

Si la adsorción en las paredes de la celda es despreciable, la concentración total de ión metálico en el seno de la solución (c_T^*) se mantiene prácticamente constante y es igual a la suma de las concentraciones de las especies M y ML en el seno de la solución (c_M^* y c_{ML}^* , respectivamente):

$$c_T^* = c_M^* + c_{ML}^* \quad (3.10)$$

En presencia de fenómenos de adsorción no despreciables, una parte del ión metálico inicialmente presente en solución, $(c_T^*)_o$, se adsorbe en las superficies de la celda. En este caso, y designando Δc_{ad} a la disminución en c_T^* :

$$(c_T^*)_o = c_M^* + c_{ML}^* + \Delta c_{ad} = c_T^* + \Delta c_{ad} \quad (3.11)$$

Dividiendo c_M^* , c_{ML}^* y Δc_{ad} por $(c_T^*)_o$, se obtienen las fracciones correspondientes a M libre, al complejo ML y a M adsorbido, designadas como f_M , f_{ML} y f_{ad} , respectivamente.

Como se ha indicado en capítulos anteriores, en el estudio voltamperométrico de este tipo de sistemas resulta útil definir la intensidad normalizada ϕ como el cociente entre las intensidades límite (o de pico) medidas

para una solución de M en presencia y en ausencia de L:

$$\phi = I(\text{presencia de L}) / I(\text{ausencia de L}) = I / I_0 \quad (3.12)$$

En ausencia de adsorción y para el caso de un complejo lábil en presencia de un gran exceso de L, ϕ puede ser relacionada con la constante de complejación K por medio de la ecuación (6, 8):

$$\phi = (\bar{D}/D_M)^p = (1 + \varepsilon K c_L^*)^p / (1 + K c_L^*)^p \quad (3.13)$$

donde:

$$\varepsilon = D_{ML} / D_M \quad (3.14)$$

$$K = c_{ML}^* / (c_M^* c_L^*) \quad (3.15)$$

$$\bar{D} = (c_M^*/c_T^*) D_M + (c_{ML}^*/c_T^*) D_{ML} \quad (3.16)$$

siendo D_i y \bar{D} los coeficiente de difusión de la especie i y del sistema complejo, respectivamente, y p un parámetro ajustable cuyo valor depende de la naturaleza del transporte de materia hacia el electrodo ($p = 1/2$ para difusión lineal semiinfinita y $p = 2/3$ para difusión convectiva laminar).

Como se ha comentado en el Capítulo 2, la Ecuación 3.13 permite determinar los valores de los parámetros p, ε y K a partir de las series de datos ϕ vs. c_L^* obtenidas en las valoraciones voltamperométricas de M con L. En este sentido, conviene recordar que la parte inicial de las curvas ϕ vs. c_L^* así obtenidas (valores relativamente pequeños de c_L^*) es la que proporciona mayor información sobre el valor de K, mientras que la parte final (valores elevados de c_L^*) es más sensible a los valores de ε y p (9).

Utilizando las ecuaciones anteriores, y para valores conocidos de p y ε , también es posible encontrar expresiones para las fracciones de metal libre y complejoado con respecto a la concentración total en solución (c_T^*):

$$c_M^*/c_T^* = (\phi^{1/p} - \epsilon) / (1 - \epsilon) \quad (3.17)$$

$$c_{ML}^*/c_T^* = (1 - \phi^{1/p}) / (1 - \epsilon) \quad (3.18)$$

En el Capítulo 2 se había visto, además, que para el mismo caso de un sistema lábil libre de fenómenos de adsorción y en presencia de un gran exceso de L, K puede relacionarse también con el desplazamiento del potencial de semionda (o de pico) producido por la adición de L (designado como ΔE) por medio de la ecuación (6, 8):

$$F_o = \exp [- (nF/RT) \Delta E_p - \ln \phi] = 1 + Kc_L^* \quad (3.19)$$

donde F_o es la Función de Leden de orden cero.

Cuando las medidas voltamperométricas se llevan a cabo sobre un sistema M/L en presencia de adsorción, la aplicación de las Ecuaciones 3.12 - 3.19 se vuelve más problemática. Sin embargo, este no es el caso de los potenciales de pico o semionda, que no se ven afectados por la adsorción. El análisis de las Ecuaciones 3.13 y 3.19 muestra que ΔE viene determinado por la relación c_M^*/c_T^* en solución (a través de \bar{D} y Kc_L^*), y esta relación se mantiene prácticamente constante si L se encuentra en exceso. En lo que se refiere a la intensidad en presencia de L (I_o), su medida tampoco constituye un problema, puesto que ésta debe realizarse a un valor de pH que viene determinado por el propio sistema. Sin embargo, no está nada claro a qué valor del pH debe medirse la intensidad en ausencia de L (I_o) y esto da lugar a una gran incertidumbre en el cálculo de ϕ , dado que, cuando existe adsorción, I_o es fuertemente dependiente del pH.

Desde un punto de vista práctico, la elección de I_o debería realizarse de modo que se conservara la aplicabilidad de las Ecuaciones 3.13 y 3.19, que son las que permiten obtener información sobre la complejación entre M y L. Como puede verse en el Capítulo 1, estas ecuaciones se han obtenido partiendo del

hecho de que en un sistema M/L la intensidad medida es proporcional al producto de la concentración total de M en solución y el coeficiente de difusión medio del sistema elevado al exponente p:

$$I \propto \bar{D}^p c_T^* \quad (3.20)$$

Admitiendo que el factor de proporcionalidad sólo depende de las condiciones voltamperométricas, la Ecuación 3.20 muestra que las Ecuaciones 3.13 y 3.19 sólo son válidas si los dos valores de la intensidad, I e I_0 , se refieren al mismo valor de c_T^* . Para hacer esto posible, es necesario definir una función ϕ corregida en la forma:

$$\phi_{\text{corr}} = I / (I_1 - I_{\text{ad}}) \quad (3.21)$$

donde I_1 es la intensidad medida en ausencia de L a un pH para el cual la adsorción es despreciable y I_{ad} es la intensidad medida tras cambiar la solución del sistema M/L por un medio no complejante (el electrolito soporte en ausencia de M y L a un valor de pH para el que la adsorción es despreciable) con objeto de producir la desorción cuantitativa del ión metálico previamente adsorbido.

Esta aproximación permite el cálculo de las fracciones de metal a partir de medidas de la intensidad:

$$f_{\text{ad}} = I_{\text{ad}} / I_1 \quad (3.22)$$

$$f_M = (c_M^* / c_T^*) (1 - f_{\text{ad}}) = (\phi_{\text{corr}}^{1/p} - \epsilon) (1 - f_{\text{ad}}) / (1 - \epsilon) \quad (3.23)$$

$$f_{\text{ML}} = (c_{\text{ML}}^* / c_T^*) (1 - f_{\text{ad}}) = (1 - \phi_{\text{corr}}^{1/p}) (1 - f_{\text{ad}}) / (1 - \epsilon) \quad (3.24)$$

En ausencia del ligando L, f_M es igual a $(1 - f_{\text{ad}})$. En este caso, las representaciones f_M vs. pH son útiles para determinar los intervalos de pH en los cuales la adsorción es significativa y también para comparar el comportamiento

de diferentes soluciones de ión metálico en contacto con diferentes materiales. Las representaciones f_M vs. t (aunque también útiles a efectos de comparación) son especialmente interesantes de cara a obtener información sobre la cinética de adsorción, y para estimar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. En presencia del ligando L, las curvas f_M vs. c_L^* , f_{ML} vs. c_L^* y f_{ad} vs. c_L^* representan las dependencias más interesantes, puesto que permiten conocer el modo en que la presencia de L afecta la adsorción de M.

Por conveniencia, finalmente se define:

$$\phi_1 = I / I_1 \quad (3.25)$$

$$\phi_2 = I / I_2 \quad (3.26)$$

donde I , I_1 son las mismas intensidades anteriormente definidas y I_2 se refiere a la intensidad medida en ausencia de L a un valor del pH igual al medido en presencia de L. La corriente normalizada ϕ_1 verifica las Ecuaciones 3.13 y 3.19 cuando la adición de L provoca la desorción de *todo* el metal M inicialmente adsorbido. La corriente normalizada ϕ_2 verifica dichas ecuaciones cuando L no es capaz de desorber ni la más mínima cantidad del metal adsorbido previamente (en comparación con una solución de M). Como consecuencia, $\phi_1 \leq \phi_{corr} \leq \phi_2$, siempre que el ligando no se adsorba y que no induzca la adsorción del metal M.

3.3 EXPERIMENTAL

3.3.1 Reactivos

Además de los productos descritos en el Apartado 2.2.1, en este Capítulo se ha utilizado ácido nítrico y tris(hidroximetil)aminometano (tris), ambos Merck de calidad reactivo analítico.

3.3.2 Instrumental

Además de la instrumentación anteriormente citada (Apartado 2.2.2), se ha empleado un polarógrafo "Quick Step" (desarrollado en el Departamento de Química Física y Coloidal de la Universidad Agrícola de Wageningen) conectado a un stand electródico 663 VA Metrohm, a un sistema de adquisición de datos Hewlett-Packard 3497A, a un programador Hewlett-Packard 85B y a una bureta automática 665 Dosimat Metrohm para la adición automática de las soluciones de PMA.

Con este polarógrafo en DPP y DPASV se han usado impulsos con una amplitud de 50 mV y una duración de 25 ms. Los tiempos de preelectrólisis y de reposo en las medidas efectuadas mediante DPASV fueron, respectivamente, 120 y 30 s, y la velocidad de barrido en la etapa de redisolución ha sido de 4 mV/s.

El resto de condiciones voltamperométricas en cualquiera de los equipos utilizados han sido las mismas que figuran en el Apartado 2.2.2.

Todos los experimentos voltamperométricos se han realizado a 25 °C, utilizando celdas de diferentes materiales: vidrio (originales Metrohm), polifluoroetileno (originales EG&G PAR), teflón, polimetacrilato, nilón y poliestireno.

Las valoraciones conductométricas de las soluciones de PMA se han llevado a cabo a 25°C, utilizando el instrumental descrito en el Apartado 2.2.2 y, en algunos casos, por medio de un conductómetro Wayne Kerr B905 acoplado a un programador Hewlett-Packard 85 y a una bureta automática 665 Dosimat.

Las medidas de pH se han realizado mediante un pehachímetro Orion 720 o Knick Multi-Calimatic conectado al montaje voltamperométrico.

3.3.3 Procedimientos

Preparación de las soluciones

Las soluciones patrón de PMA y de iones metálicos se preparan y se estandarizan en la forma anteriormente descrita (Apartado 2.2.3).

Las soluciones reguladoras de pH son las de tris(hidroximetil)aminometano (tris), que se preparan a diferentes valores de pH añadiendo el volumen necesario de solución de HNO_3 a soluciones de tris y diluyendo con agua hasta una concentración total de tris 0.05 M.

Las soluciones de ión metálico a estudiar voltamperométricamente se preparan, básicamente, en la forma descrita en el Apartado 2.2.3. Sin embargo, en los experimentos en medio no regulado, estas soluciones pueden contener, además del Zn(II) y del KNO_3 , una cierta cantidad de KOH o de HNO_3 , añadida con objeto de ajustar el pH de las mismas a un valor determinado. En los experimentos en medio tamponado, el pH deseado se obtiene mediante la adición de la cantidad necesaria de la correspondiente solución reguladora de tris.

Acondicionamiento de las celdas voltamperométricas

Antes de cada experimento, las celdas han sido tratadas con HNO_3 1:1 durante 24 horas y, a continuación, con una solución de KNO_3 a la misma concentración a usar en el experimento y a un valor del pH próximo a 4. De este modo, se eliminan los iones metálicos previamente adsorbidos, al mismo tiempo que no se activa excesivamente el material de la celda.

Valoraciones voltamperométricas ordinarias

Las valoraciones voltamperométricas de soluciones de ión metálico con PMA se han llevado a cabo de la forma descrita en el Apartado 2.2.3.

Medida de la dependencia de la señal voltamperométrica con el pH
(curvas f_M vs. pH)

Soluciones que contienen el ión metálico y KNO_3 en las concentraciones deseadas y, además, la cantidad necesaria de tris y HNO_3 para fijar el pH inicial de la solución a un valor adecuado, son valoradas con soluciones de KOH. Tanto en el inicio de la valoración como después de cada adición, se realizan las correspondientes medidas voltamperométricas y de pH. En algunas ocasiones, no se utiliza tris y el pH inicial se fija por adición de HNO_3 .

Medida de la dependencia de la señal voltamperométrica con el tiempo
(curvas f_M vs. t)

Primeramente, se realizan diversas medidas voltamperométricas de la solución del ión metálico a un valor del pH para el cual la adsorción en las paredes de la celda es despreciable ($\text{pH} < 5$ para Zn y Cd). Seguidamente, se añade un pequeño volumen de solución de tris concentrada hasta alcanzar la concentración total de tris y el pH deseados y, a partir de entonces, se realizan medidas voltamperométricas a intervalos de 6 minutos.

Valoraciones voltamperométricas en presencia de adsorción en las paredes de la celda.

Soluciones del ión metálico que contienen, además, una determinada concentración de KNO_3 y la cantidad necesaria de HNO_3 para que el pH sea inferior a 5 se colocan en la celda voltamperométrica. Se realizan entonces medidas voltamperométricas que proporcionan el valor de la intensidad I_1 . Seguidamente, se añaden pequeños volúmenes de solución de KOH hasta ajustar el pH de la solución del ión metálico lo más cerca posible al pH de la solución

valorante de PMA y se realizan nuevas medidas voltamperométricas hasta que la señal es suficientemente estable y reproducible (intensidad I_2). A continuación se inicia la adición sucesiva de alícuotas de la solución valorante de PMA y se realizan nuevas medidas voltamperométricas, que proporcionan los valores de la intensidad I correspondientes a cada concentración de ligando.

Experimentos con cambio de medio

Los experimentos con cambio de medio se realizan en tres etapas:

- a) La solución del ión metálico, conteniendo también KNO_3 y HNO_3 y con un valor del $pH < 5$, se coloca en la celda y se realizan medidas voltamperométricas para obtener el valor de la intensidad I_1 . Entonces, el pH de dicha solución se ajusta al valor del pH de la solución valorante de PMA mediante KOH o solución reguladora de tris. Nuevas medidas voltamperométricas proporcionan entonces el valor de la intensidad I_2 .
- b) Se añade el volumen necesario de solución valorante de PMA y se llevan a cabo nuevas medidas voltamperométricas, que dan lugar a la intensidad I .
- c) Se elimina la solución y se lava la celda y los electrodos con agua. Inmediatamente después, se añade el mismo volumen de una solución que únicamente contiene KNO_3 a la misma concentración que en la solución anterior y a un valor del $pH < 5$. Seguidamente, se realizan nuevas medidas que conducen al valor de la intensidad I_{ad} .

Es importante hacer notar que el cambio de medio que tiene lugar en la etapa c debe realizarse de forma que se garantice la recuperación cuantitativa del

ión metálico previamente adsorbido, lo cual puede verificarse comprobando que, en ausencia del ligando se cumple: $I_1 = I_2 + I_{ad}$. Como se verá más adelante, esta condición se verifica en la mayoría de los sistemas estudiados.

En todos los casos, las medidas se repiten hasta alcanzar resultados razonablemente constantes, con objeto de aproximarse a las condiciones de equilibrio.

Los valores de ΔE a utilizar en la Ecuación 3.19 son las diferencias entre los potenciales medidos al final de las etapas b y a.

3.3.4 Tratamiento de datos

Tanto el cálculo de c_L^* como las correcciones efectuadas para tener en cuenta los efectos de dilución se realizan en la forma descrita en el Capítulo 2, si bien es necesario considerar no sólo las adiciones de valorante, sino también los volúmenes de solución de KOH, HNO₃ y/o tris añadidos.

Las Ecuaciones 3.13 y 3.19 se ajustan a las curvas ϕ vs. c_L^* y F_0 vs. c_L^* experimentales mediante el programa ENZFITTER (11). En la mayor parte de los casos, el ajuste de las curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas mediante DPASV se ha realizado optimizando simultáneamente ϵ y K para un valor fijo de p igual a 1/2 o 2/3, obteniéndose los mejores resultados para $p=2/3$. En algunos experimentos realizados con el sistema Zn/PMA también se ha utilizado un valor fijo de $\epsilon = 0.023$, de acuerdo con la literatura (10). Los intervalos de confianza para las variables optimizadas en todos estos ajustes se han obtenido mediante el procedimiento estadístico descrito en el Capítulo 2, utilizando la función t de Student al 95% de probabilidad.

3.4 RESULTADOS Y DISCUSION

3.4.1 Influencia de diferentes variables experimentales sobre el pH de las soluciones de PAA y PMA.

Con objeto de estimar para un amplio margen de condiciones experimentales los valores del pH que se pueden observar durante las valoraciones voltamperométricas de los sistemas estudiados, se han llevado a cabo diferentes valoraciones de PAA y PMA con KOH, seguidas simultáneamente a través de medidas conductométricas y potenciométricas (pH). Como ya se ha comentado, las medidas conductométricas permiten determinar con gran precisión el punto de equivalencia de la valoración y, por tanto, el grado de neutralización (α_n) en cada momento de la misma. De esta forma, es posible relacionar cada valor de pH medido potenciométricamente con el valor de α_n , calculado conductométricamente.

Las Figuras 3.1a y 3.1b muestran, respectivamente, el efecto de la concentración de KNO_3 sobre el pH de soluciones de PAA y PMA 10^{-2} M a distintos grados de neutralización. En ambos casos, a medida que aumenta la concentración de KNO_3 , los valores del pH alcanzados para un mismo valor de $\alpha_n < 1$ son cada vez menores, no observándose diferencias apreciables para $\alpha_n > 1$. Este hecho, bien conocido, puede explicarse en base al apantallamiento de la carga negativa del polianión por los contraiones K^+ , lo cual favorece la disociación del poliacido y disminuye, por tanto, el pK_a aparente del mismo (1).

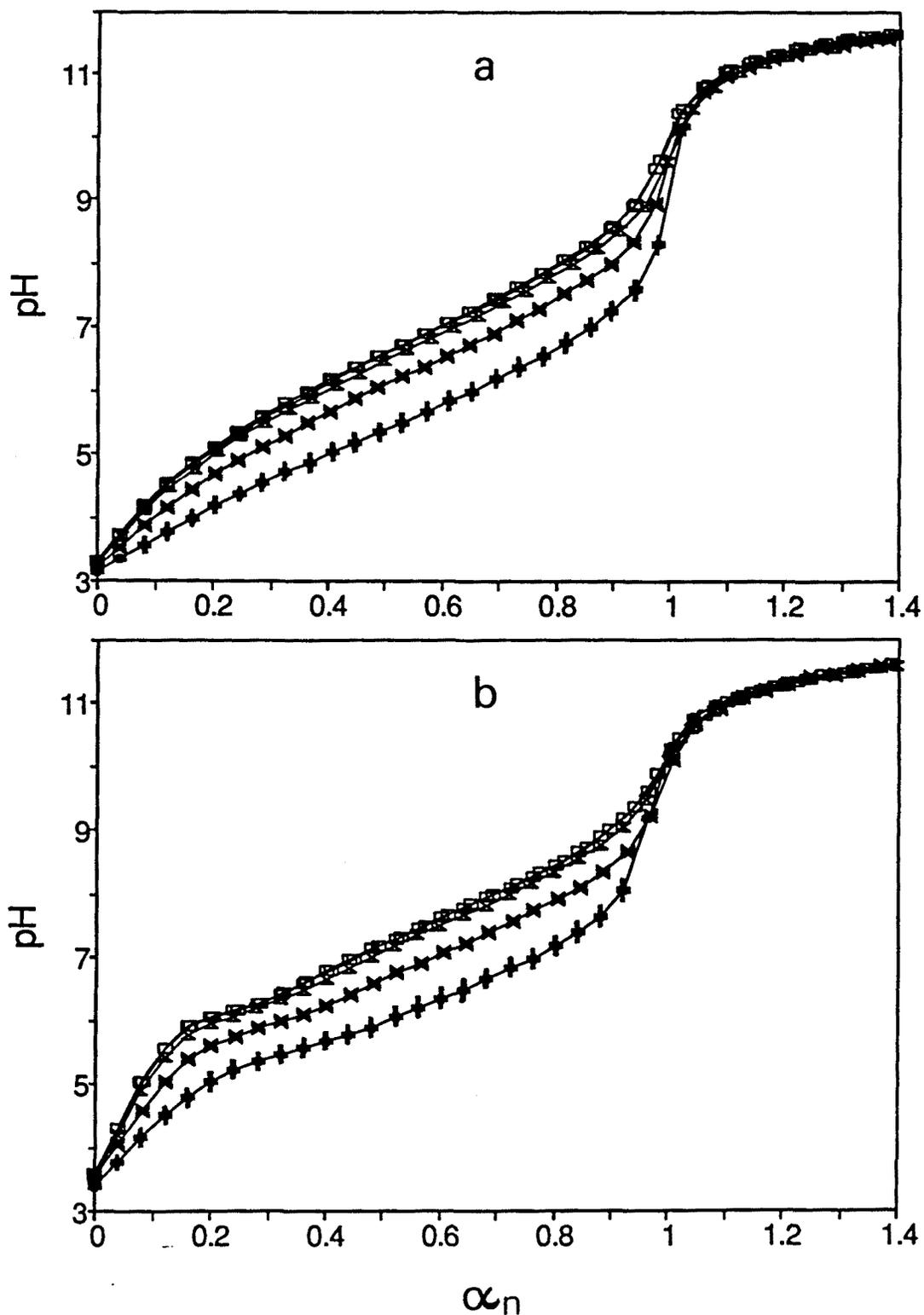


FIGURA 3.1: Curvas experimentales pH vs. α_n obtenidas en la valoración de soluciones de PAA (a) y PMA (b) 10^{-2} M con KOH 0.1 M en presencia de diferentes concentraciones de KNO_3 (c_K). (c_K (M): 0 (\square), 10^{-3} (\times), 10^{-2} (x) y 10^{-1} (+)).

Las Figuras 3.2a y 3.2b muestran el efecto de la concentración total de poliácido sobre el pH de soluciones de PAA y PMA, respectivamente. Como puede apreciarse, dicho efecto se traduce, al igual que en las valoraciones de ácidos monoméricos, en un aplanamiento de las curvas pH vs. α_n a medida que la concentración del ácido disminuye. Hay que destacar, además, la poca variabilidad del pH con la concentración de poliácido a los valores de α_n utilizados en las valoraciones voltamperométricas (0.2 - 0.8).

Finalmente, el cálculo del grado de disociación del poliácido (α_d) mediante la Ecuación 3.7 confirma la hipótesis inicial de que, para soluciones de poliácido relativamente concentradas y en el intervalo de α_n 0.2 - 0.8, se cumple $\alpha_n = \alpha_d$ (Figura 3.3).

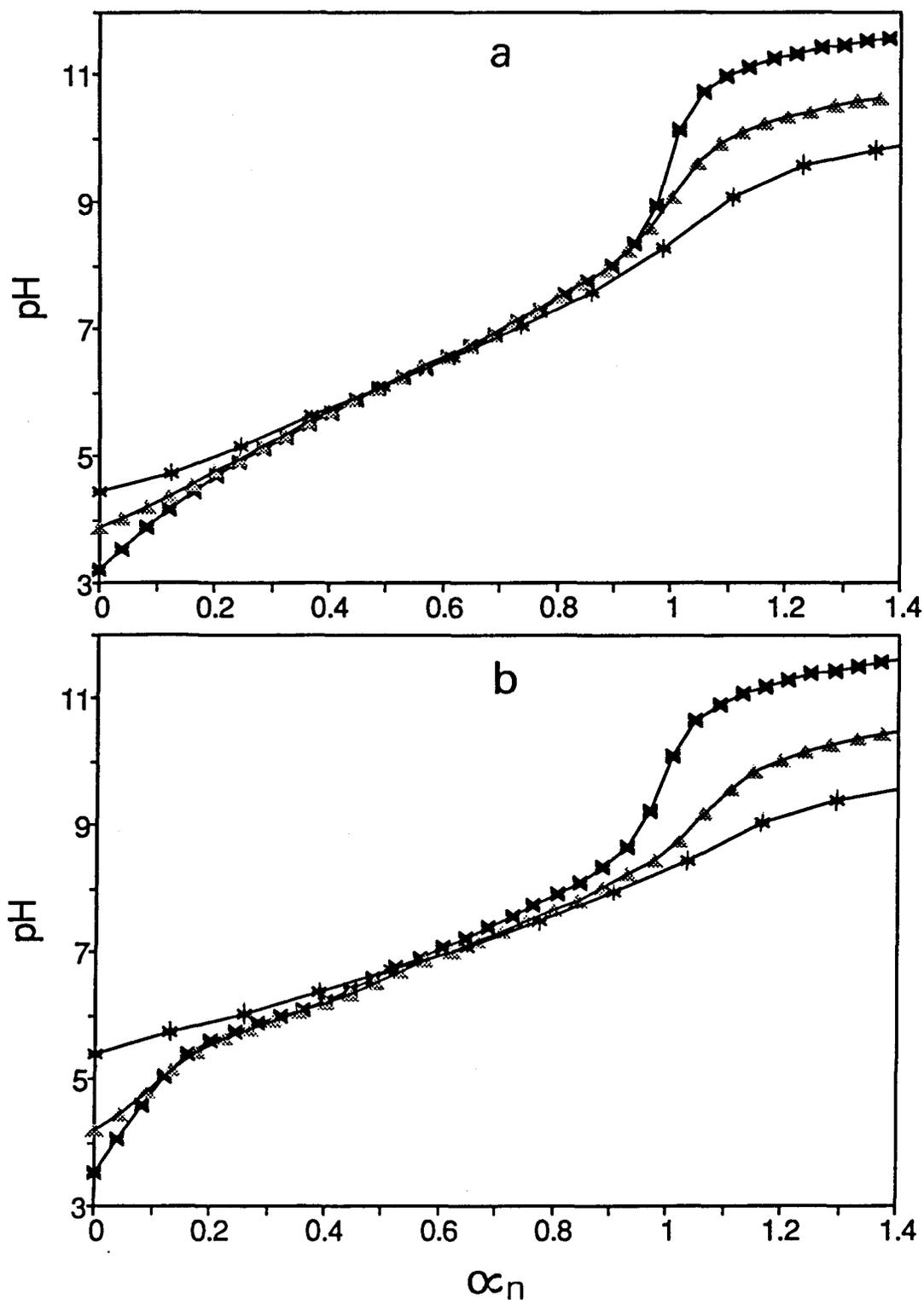


FIGURA 3.2: Curvas experimentales pH vs. α_n obtenidas en la valoración de soluciones de PAA (a) y PMA (b) de diferentes concentraciones con KOH 0.1 M en presencia de KNO_3 0.01 M.

([poliácido] (M): 10^{-2} (x), 10^{-3} (▲) y $2 \cdot 10^{-4}$ (*)).

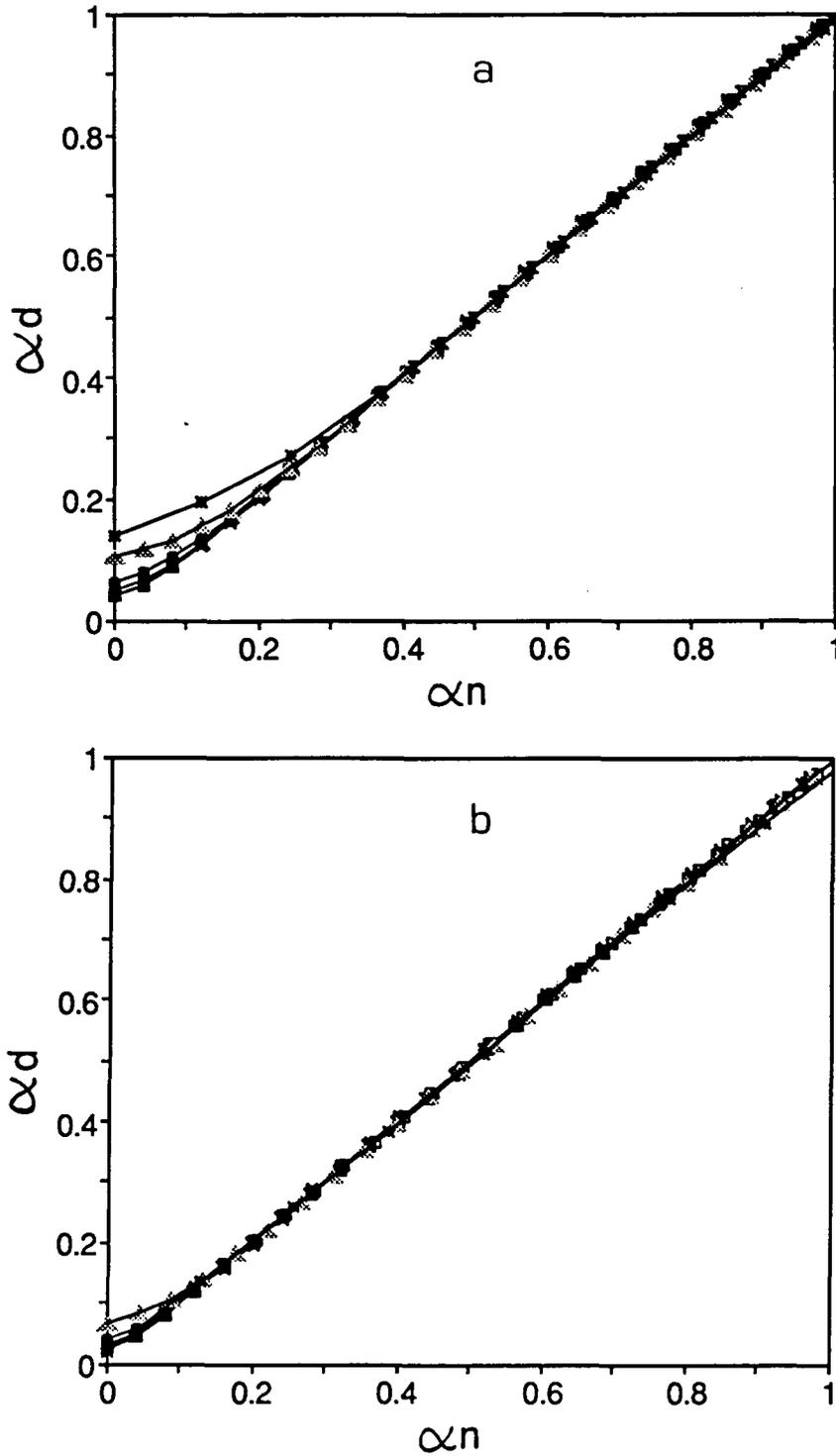


FIGURA 3.3: Relación entre el grado de disociación (α_d), calculado mediante la Ecuación 3.7, y el grado de neutralización (α_n) para las valoraciones de PAA (a) y PMA (b) anteriormente descritas. (Los símbolos utilizados son los mismos que en las Figuras 3.a y 3.b).

3.4.2 Control de la acidez durante las valoraciones voltamperométricas: pH y grado de disociación.

Influencia del pH: valoraciones voltamperométricas en medio regulado

Se han efectuado, mediante DPASV, valoraciones de soluciones de Zn(II) 10^{-6} M con soluciones de PMA de grado de neutralización $\alpha_n = 0.8$. Tanto las soluciones valoradas de Zn(II) como las soluciones valorantes de PMA contenían KNO_3 a una concentración 0.01 M. Las soluciones de Zn contenían, además, solución reguladora de tris de diferentes valores de pH, excepto en los casos en los que la valoración se ha llevado a cabo en medio no regulado.

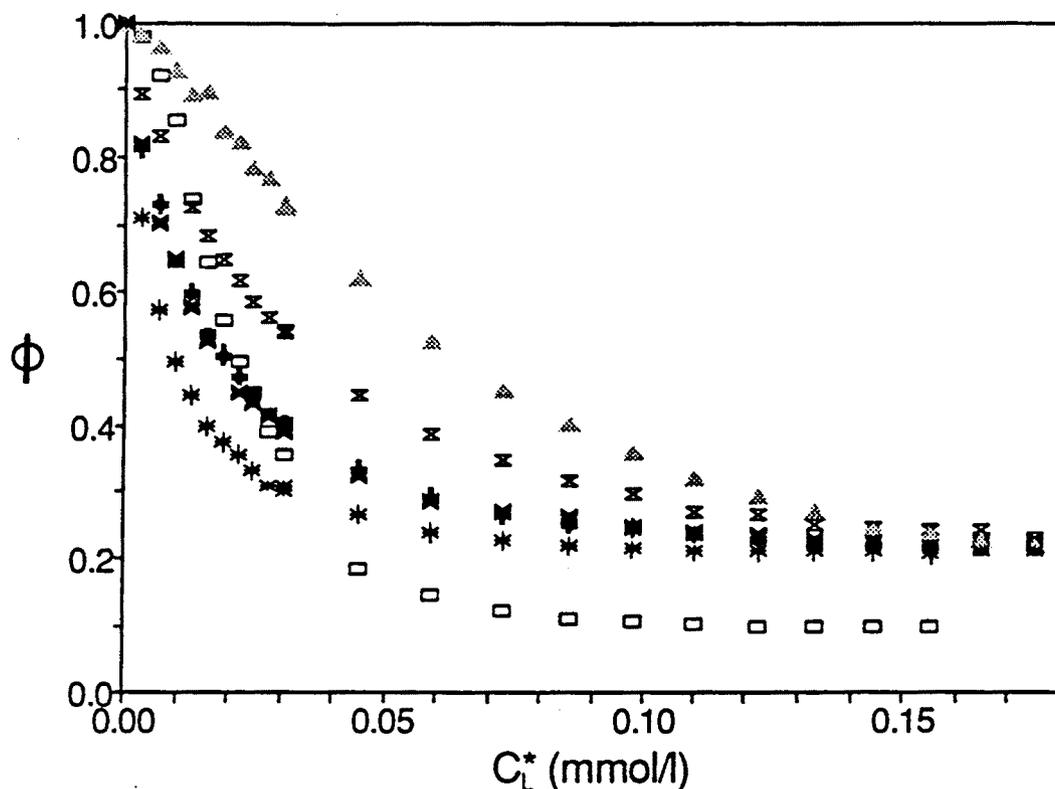


FIGURA 3.4: Curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas en la valoración mediante DPASV de soluciones 10^{-6} M en Zn(II) y 0.01 M en KNO_3 con soluciones no reguladas de PMA de $\alpha_n = 0.8$ en presencia de: (\square ninguna solución reguladora; \blacktriangle solución reguladora de tris 0.001 M, pH = 6; \times solución reguladora de tris 0.001 M, pH 7.0; $*$ solución de tris 0.001 M, pH 7.8; $+$ solución de tris 0.005 M, pH 7.4).

La Figura 3.4 muestra las curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas en estos experimentos, calculando el valor de c_L^* a partir del producto $\alpha_n c_c$. La Figura 3.5 muestra, a su vez, las intensidades medidas en cada punto de la valoración en función del pH medido en ese momento. Hay que hacer notar que las intensidades medidas a pH básico son, en general, menores que las medidas a pH ácido. Esto se debe a la adsorción del Zn(II) sobre las paredes de la celda, problema que se tratará con mayor detalle en la Sección 3.4.3.

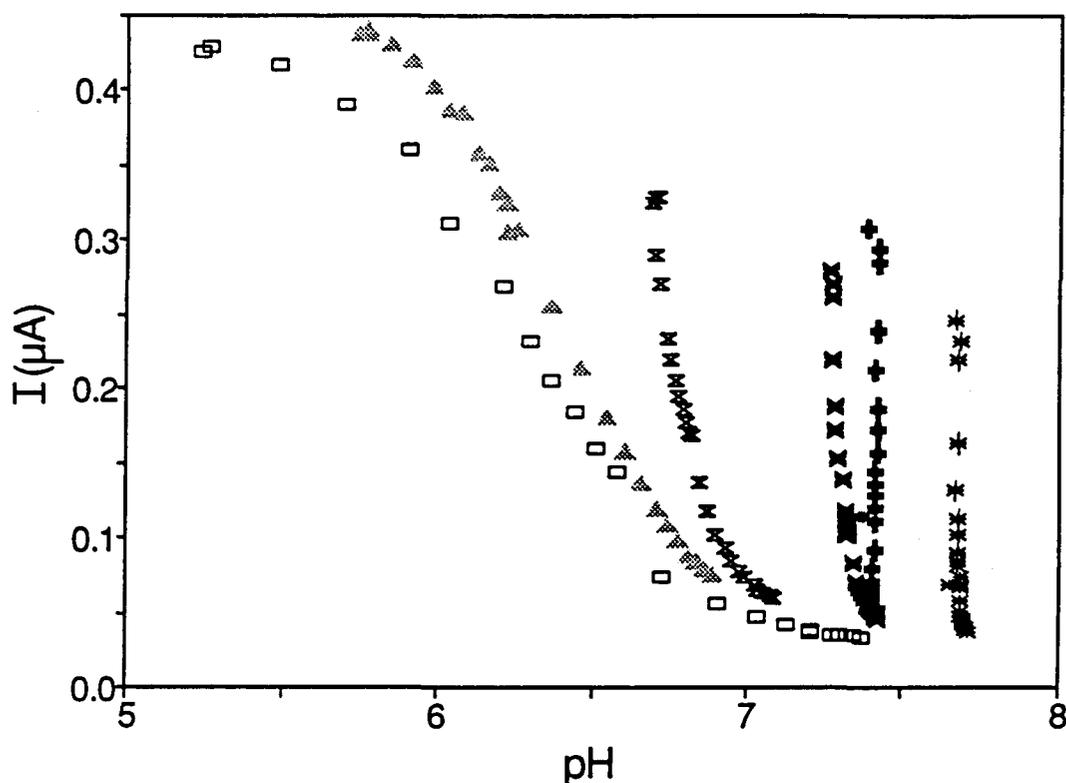


FIGURA 3.5: Curvas I vs. pH obtenidas en la valoración mediante DPASV de soluciones 10^{-6} M en Zn(II) y 0.01 M en KNO_3 con soluciones no reguladas de PMA de un grado de neutralización $\alpha_n = 0.8$ en presencia de: (\square ninguna solución reguladora; \blacktriangle solución reguladora de tris 0.001 M, $pH \approx 6$; \blacktimes solución de tris 0.001 M, pH 7.0; \times solución de tris 0.001 M, pH 7.4; * solución de tris 0.001 M, pH 7.8; + solución de tris 0.005 M, pH 7.4).

Debido a la diferencia apreciable que existe entre el pH de la solución del ión metálico (próximo a 5.3) y el pH de la solución de PMA (próximo a 7.8), la valoración en medio no regulado muestra una variación de pH progresiva y considerable (Figura 3.5). La forma de las curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas en estas condiciones (Figura 3.4) se aleja considerablemente de la forma prevista por el modelo teórico (esto es, una disminución de ϕ con c_L^* continua pero cada vez más lenta hasta alcanzar el valor límite ϵ^p). Esta discordancia se manifiesta especialmente a valores bajos de c_L^* . En esta parte inicial de la curva, a pesar de existir un exceso considerable de PMA con respecto al metal, los valores de ϕ son anormalmente altos. A pesar de los cambios bruscos de pH observados, este comportamiento anómalo no parece deberse únicamente a las variaciones de pH, según se confirma a partir de los experimentos en medios regulados.

En las valoraciones llevadas a cabo en presencia de tris, las variaciones de pH son cada vez menores a medida que aumenta el pH de la solución reguladora (Figura 3.5). Esto no es extraño, ya que, por una parte, el pH de ambas soluciones cada vez es más próximo y, por otra parte, la capacidad reguladora del tris aumenta a medida que el pH se aproxima a su pK_a (8.2). Los cambios en el pH también se hacen menores al aumentar la concentración de tris debido al aumento de la capacidad reguladora. Sin embargo, la disminución de las variaciones de pH no mejora sensiblemente la forma de las curvas ϕ vs. c_L^* . En la valoración en presencia de tris a pH inicial 6, el intervalo de pH es menor que el observado en ausencia de tris, pero la forma de la curva ϕ vs. c_L^* se aparta todavía más de las previsiones teóricas. De todas formas, a medida que el pH de la solución reguladora de tris aumenta, aumenta también la concordancia de las curvas ϕ vs. c_L^* con el modelo teórico.

Todas estas consideraciones cualitativas se confirman al realizar el ajuste de la Ecuación 2.13 a las curvas ϕ vs. c_L^* . En el caso de la valoración realizada en medio no regulado a pH inicial 5.3, la calidad del ajuste es muy precaria y se obtienen valores de $\log K$ afectados por un gran error (Tabla 3.2). Para el

experimento en presencia de tris iniciado a pH 6, el ajuste es incluso peor, ya que se obtiene un valor de ϵ totalmente irreal ($\epsilon = -0.3 (\pm 0.1)$). Sin embargo, la calidad del ajuste mejora a medida que aumenta el valor inicial del pH en los experimentos llevados a cabo en presencia de tris, de manera que a pH 7.0, 7.4 y 7.8 se obtienen resultados bastante razonables para log K (Tabla 3.2). Estos valores de log K aumentan a medida que aumenta el pH inicial y parecen ser independientes de la concentración total de tris.

A partir de todos estos resultados, puede concluirse que el pH o, mejor dicho, las condiciones de acidez de los experimentos de complejación juegan un papel fundamental. De aquí se deduce la necesidad del desarrollo de procedimientos experimentales de referencia que incluyan una regulación estricta del pH y/o el grado de disociación α_n . La baja calidad de los ajustes antes mencionados muestra que disminuir las variaciones de pH durante los experimentos usando soluciones reguladoras no es suficiente para garantizar que las condiciones de complejación y, por tanto el valor de log K, permanezcan constantes a lo largo de todo el experimento.

TABLA 3.2: *Constantes de formación calculadas para el sistema Zn/PMA en presencia de soluciones reguladoras de tris, obtenidas a partir de medidas de la intensidad mediante DPASV. (10^{-6} M Zn(II), 0.01 M KNO₃ y $\alpha_n = 0.8$).*

[tris] (M)	pH	log K(ϕ) ($p = 2/3$)
0	5.3*	4.8 (± 0.1)
0.001	6.0*	4.13 (± 0.07)
0.001	7.0	4.70 (± 0.02)
0.001	7.4	5.09 (± 0.02)
0.005	7.4	5.04 (± 0.02)
0.001	7.8	5.40 (± 0.02)

*: pH inicial de las valoraciones, que puede cambiar en el transcurso del experimento.

Influencia del grado de disociación (α_d)

El grado de disociación del poliácido (α_d) parece ser, *a priori*, más útil que el pH para describir el proceso de complejación. Desde un punto de vista práctico, el conocimiento de α_d proporciona directamente la concentración real de grupos carboxilato (c_L^*) como el producto $\alpha_d \cdot c_c$. Desde un punto de vista teórico, α_d está directamente relacionado con la densidad de carga negativa sobre el poliácido que, a su vez, determina la componente electrostática de la energía libre de complejación.

Como ya se ha comentado en el Desarrollo Teórico, el cálculo de α_d a partir de valores del pK_a es especialmente complicado, debido principalmente a la dependencia de pK_a con respecto a α_d y c_c . Esto hace que sea preferible el cálculo de α_d mediante las Ecuaciones 3.7 y 3.9 a partir de los valores experimentales del pH. Si se analiza la estructura de estas ecuaciones, puede observarse que están basadas en la medida de las pérdidas y ganancias de iones H^+ o OH^- causadas por la adición de una solución que contiene una concentración bien conocida de grupos carboxílico y carboxilato. Si el medio no contiene ninguna sustancia reguladora, cualquier variación del pH debe provenir de un intercambio de protones entre el poliácido y la solución que contiene el ión metálico, y esto hace posible el cálculo de α_d . Sin embargo, esta aproximación no es posible en presencia de soluciones reguladoras. En tal caso, sería posible deducir ecuaciones análogas a las 3.7 y 3.9, pero éstas no serían útiles, ya que la mayor parte del intercambio protónico procede del componente regulador y, por consiguiente, el cálculo de α_d estaría afectado por un error excesivo. Esta incertidumbre en α_d impide una determinación precisa de c_L^* , que debe ser estimada como el producto $\alpha_d \cdot c_c$, no siempre con buenos resultados. De todo ello se deduce que en presencia de soluciones reguladoras es imposible realizar un control riguroso de las variables α_d y c_L^* .

Esta conclusión llevó a realizar una valoración voltamperométrica en ausencia de tris con objeto de investigar la influencia de α_d sobre la complejación. El principal objetivo de este experimento fue verificar si los resultados se ajustaban mejor al modelo teórico si α_d se mantenía constante durante toda la valoración. Con este motivo, dicha valoración se inició a un pH próximo a 7.0, mediante la adición de pequeñas cantidades de una solución diluida de KOH. De este modo, los segundos términos en las Ecuaciones 3.7 y 3.9 (entre paréntesis) se minimizan y α_d resulta prácticamente igual a α_n .

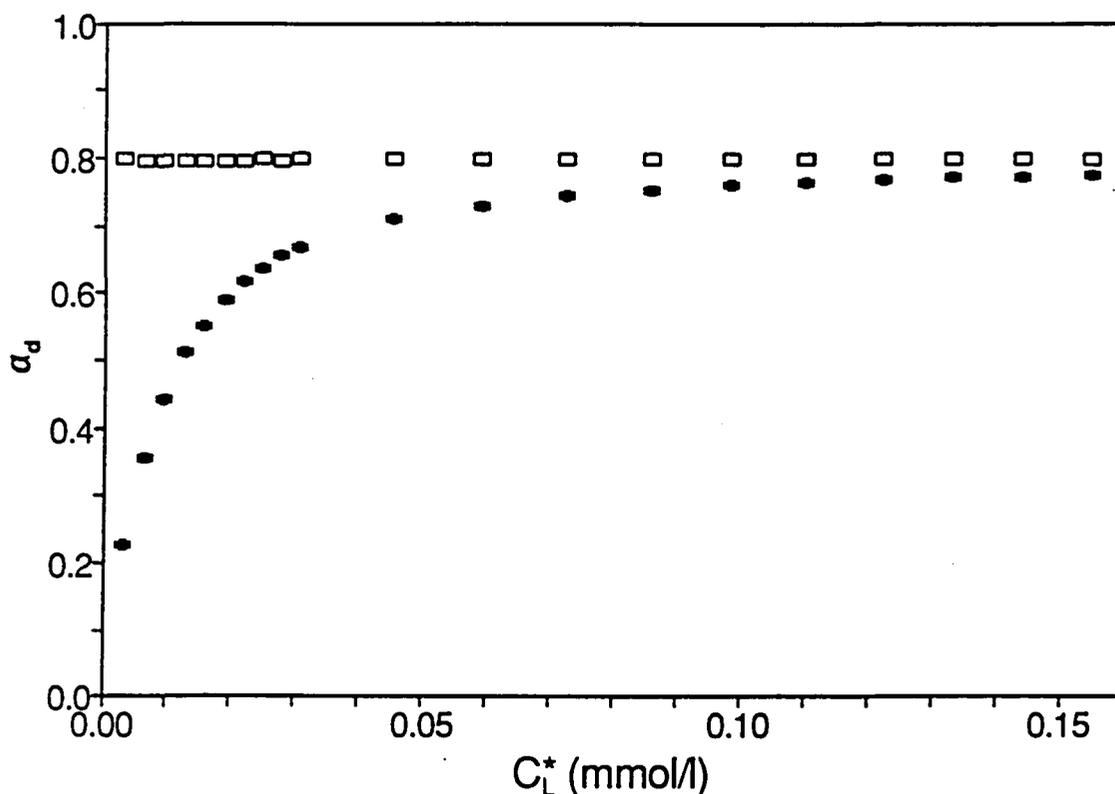


FIGURA 3.6: Grados de disociación (α_d), calculados mediante las Ecuaciones 3.7 y 3.9 a partir de las medidas experimentales de pH, en función de C_L^* , para valoraciones de soluciones 10^{-6} M de Zn(II) y 0.01 M de KNO_3 con PMA de grado de neutralización $\alpha_n = 0.8$, efectuadas mediante DPASV. (pH inicial: 7.0 (□); 5.3 (●)).

Las Figuras 3.6 y 3.7 muestran la curva α_d vs. c_L^* calculada a partir de las medidas experimentales del pH y la correspondiente curva ϕ vs. c_L^* , respectivamente. En ambos casos, estas curvas se comparan con las obtenidas a un pH inicial de 5.3, también en ausencia de tris. La Figura 3.6 confirma que cuando la valoración comienza a pH 7.0, α_d permanece prácticamente constante a lo largo de toda la valoración. Por el contrario, cuando el pH inicial es 5.3, α_d varía considerablemente, especialmente a valores pequeños de c_L^* . La Figura 3.7 muestra que la curva obtenida a pH inicial 7.0 está mucho más de acuerdo con la forma prevista por el modelo teórico que la obtenida a pH inicial 5.3. Además, la aplicación de la Ecuación 3.13 a los datos obtenidos a pH inicial 7.0 proporciona un ajuste muy satisfactorio, con $\log K = 5.31 (\pm 0.03)$.

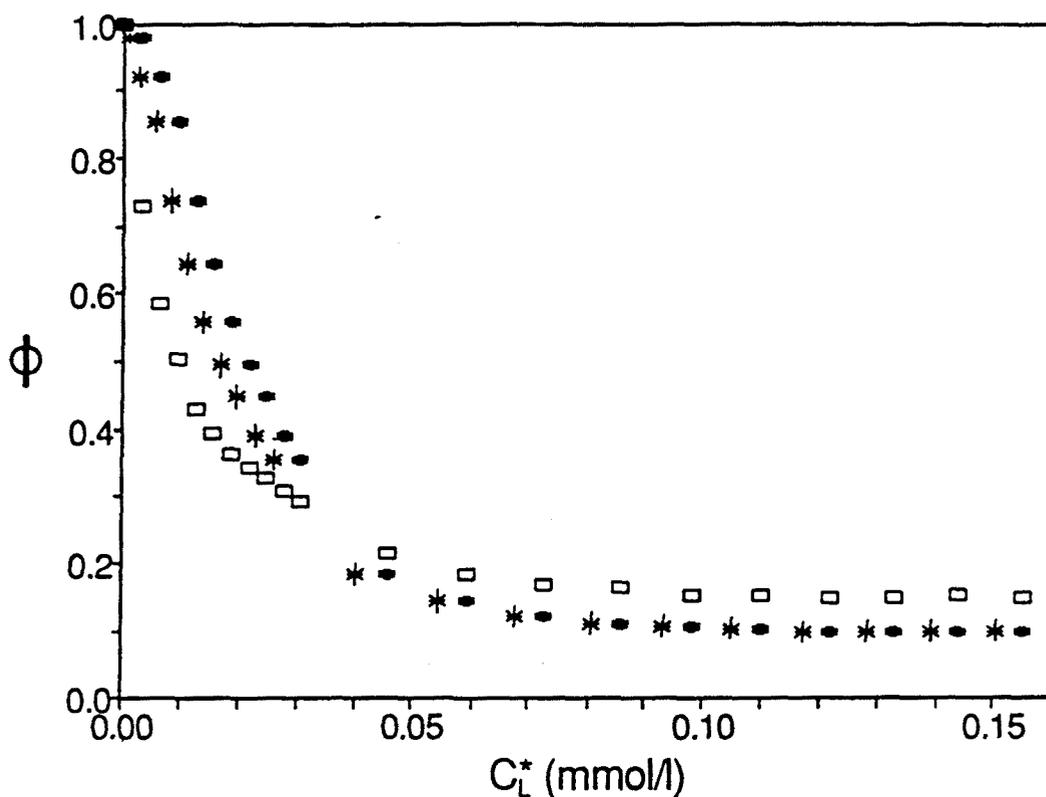


FIGURA 3.7: Curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas para valoraciones de soluciones 10^{-6} M de Zn(II) y 0.01 M de KNO_3 con PMA de grado de neutralización $\alpha_n = 0.8$ efectuadas mediante DPASV. (pH inicial 7.0 (\square); pH inicial 5.3 (\bullet); pH inicial 5.3 con corrección de c_L^* a partir de α_d ($*$)).

Estos resultados parecen indicar que, para conseguir condiciones de complejación prácticamente constantes durante toda la valoración, es mucho más importante mantener α_d constante que evitar únicamente las variaciones de pH utilizando métodos que no garanticen el mantenimiento de α_d . Cuando la constante de complejación K cambia en el transcurso de la valoración, tanto las curvas ϕ vs. c_L^* como las curvas F_o vs. c_L^* se apartan de la forma prevista por el modelo teórico, y los valores de K que puedan ajustarse a partir de estos resultados serán en realidad promedios ambiguos de las diferentes constantes de complejación que se han ido obteniendo a lo largo del experimento. Aceptando la hipótesis de que durante una valoración a grado de disociación constante K se mantiene constante, y teniendo en cuenta que K aumenta al aumentar α_d (1), el comportamiento anómalo observado a pH inicial 5.3 puede explicarse no sólo como resultado de una subestimación de c_L^* , sino también como consecuencia del progresivo aumento de K a medida que α_d aumenta desde 0.2 hasta 0.8 (Figura 3.6). Esto viene confirmado por el hecho de que la corrección de c_L^* en los datos obtenidos a pH inicial 5.3 mediante los valores calculados para α_d , aún mejorando considerablemente la forma de la curva ϕ vs. c_L^* , no es suficiente para alcanzar el aspecto esperado teóricamente, representado, en cambio, satisfactoriamente por la curva obtenida a pH inicial 7.0 (Figura 3.7).

Como ya se ha dicho, parece ser que el mejor método para llevar a cabo las valoraciones voltamperométricas es aquel en que se mantiene α_d constante, lo cual puede conseguirse iniciando la valoración a pH 7.0 (Ecuaciones 3.7 y 3.9). Sin embargo, este objetivo también se consigue minimizando la diferencia $[H^+]-[H^+]_o$ o $[OH^-]-[OH^-]_o$, es decir, si la valoración comienza a un pH tan cercano como sea posible al de la solución valorante de PMA, con objeto de evitar grandes variaciones de pH durante el experimento.

Para decidir cuál de los dos procedimientos es el más recomendable es necesario considerar los problemas derivados de la adsorción del ión metálico

sobre las paredes de la celda que, como se verá más adelante, son tanto mayores cuanto mayor es el pH de la solución. En el caso de valoraciones realizadas con soluciones ácidas del poliácido (valores pequeños de α_a , pH < 6), el método realizado a un pH inicial cercano al de la solución de PMA resulta claramente preferible, ya que todo el experimento se lleva a cabo a un pH ácido para el cual la adsorción es despreciable. En cambio, el método a pH inicial 7 puede producir resultados totalmente anómalos y, por tanto, poco útiles, cuando se aplica en estas mismas condiciones, debido a que, al pH inicial 7.0, una cantidad importante de Zn(II) se adsorbe en las paredes de la celda. Posteriormente, según se va añadiendo la solución ácida de PMA, el pH desciende rápidamente y el Zn(II) inicialmente adsorbido se va desorbiendo progresivamente, pasando a la solución. La Figura 3.8 muestra las representaciones ϕ vs. c_L^* obtenidas en dos valoraciones de una solución 10^{-6} M en Zn(II) y 0.01 M en KNO₃ con PMA de grado de neutralización $\alpha_n = 0.2$. Una de estas valoraciones fué realizada a un pH inicial próximo a 7 y la otra a un pH inicial de 5.75 (muy próximo al de la solución de PMA). A pesar de que en ambos casos α_a se mantuvo prácticamente constante, con una máxima variación de 0.02 (Figura 3.9), la curva ϕ vs. c_L^* obtenida para un pH inicial de 5.75 se ajusta mucho mejor al modelo teórico que la obtenida a pH inicial 7 (Figura 3.8). En este último caso, la primera parte de la valoración resulta fuertemente afectada por la desorción progresiva del Zn(II) adsorbido inicialmente a medida que el pH desciende hasta valores para los cuales la adsorción es despreciable (Figura 3.10). Debido a esta desorción, el cálculo de ϕ mediante un blanco de Zn(II) medido a pH 7 (I_2) subestima c_T^* , lo que produce valores de ϕ superiores a 1. Por otra parte, si se utiliza un blanco de Zn(II) medido a pH < 5 (I_1), resulta una sobreestimación de c_T^* a valores pequeños de c_L^* que da lugar a un descenso inicial de ϕ excesivamente pronunciado. Para valores mayores de c_L^* , los valores de ϕ así calculados (ϕ_1) se

aproximan progresivamente a la curva ϕ vs. c_L^* obtenida a pH inicial 5.75, a medida que todo el Zn(II) inicialmente adsorbido (a pH 7) va pasando a la solución.

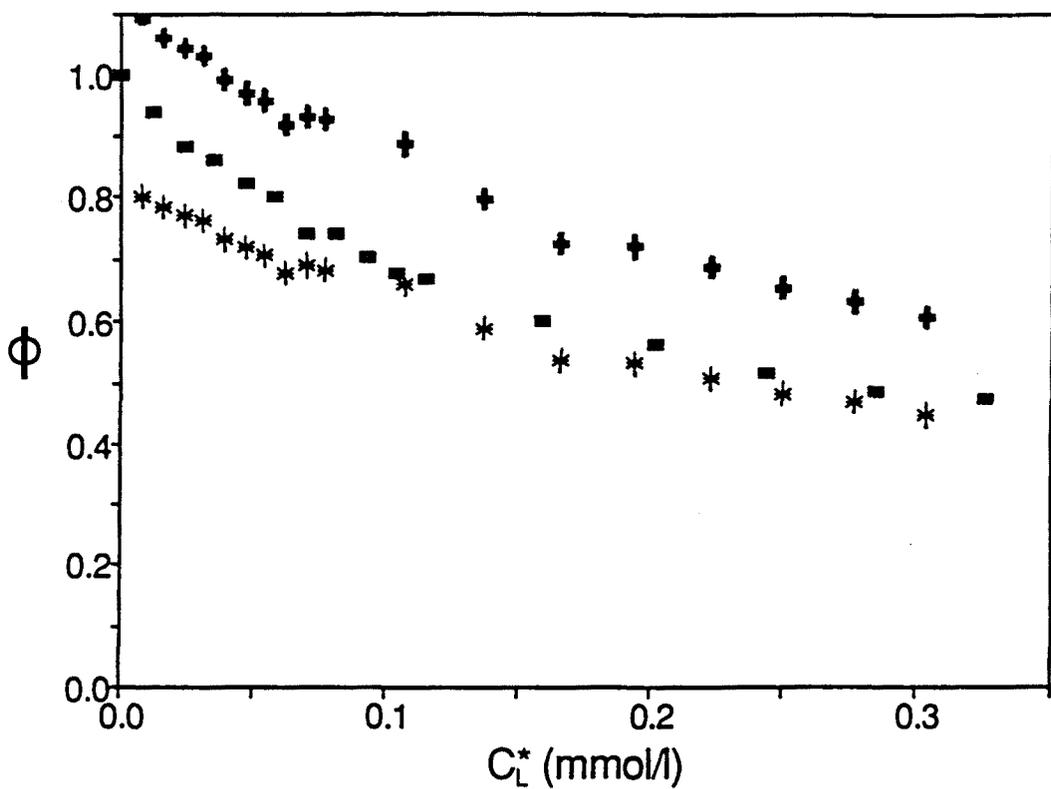


FIGURA 3.8: Curvas ϕ vs. c_L^* experimentales obtenidas mediante DPASV en las valoraciones voltamperométricas de soluciones 10^{-6} M Zn(II) y 0.01 M KNO_3 con soluciones de PMA de $\alpha_n = 0.2$. (pH inicial 7.0, utilizando un blanco a pH ácido (*) o a pH 7 (+); pH inicial 5.75 (■))

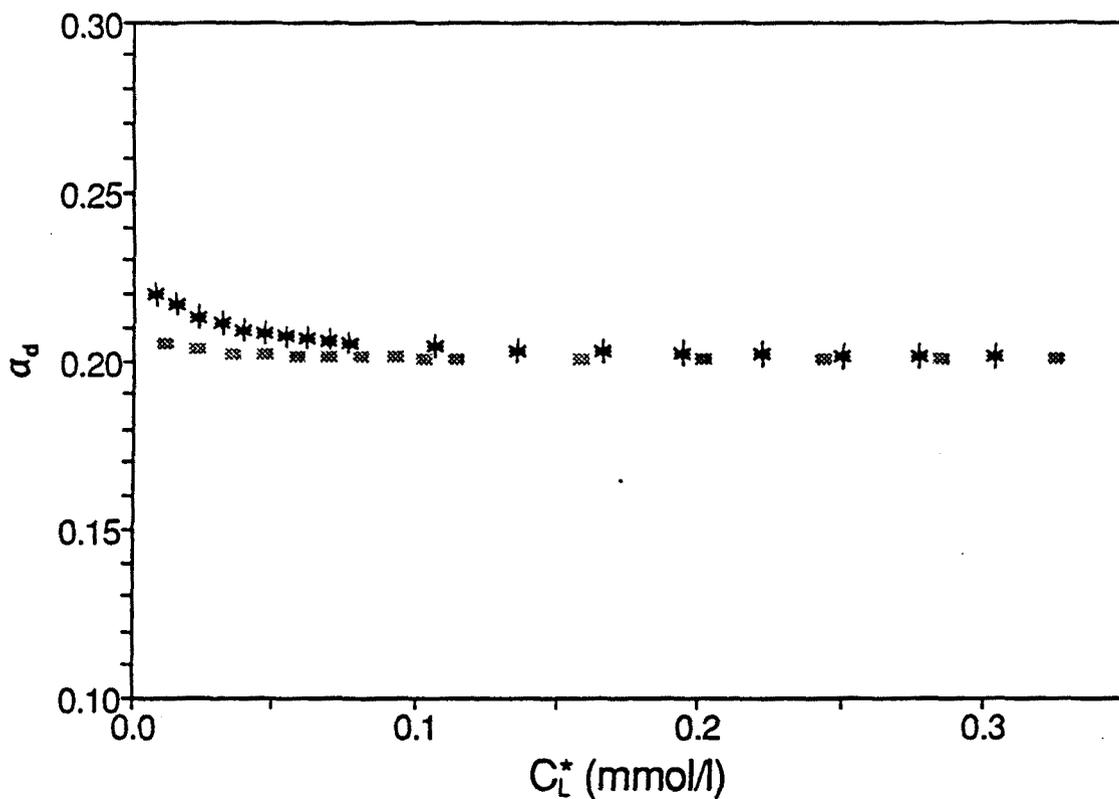


FIGURA 3.9: Valores del grado de disociación, α_d , calculados mediante las ecuaciones 3.7 y 3.9 a partir de medidas del pH, representados en función de C_L^* para las valoraciones voltamperométricas (mediante DPASV) de soluciones 10^{-6} M Zn(II) y 0.01 M KNO_3 con soluciones de PMA de $\alpha_n = 0.2$. (pH inicial 7.0 (*); pH inicial 5.75 (■))

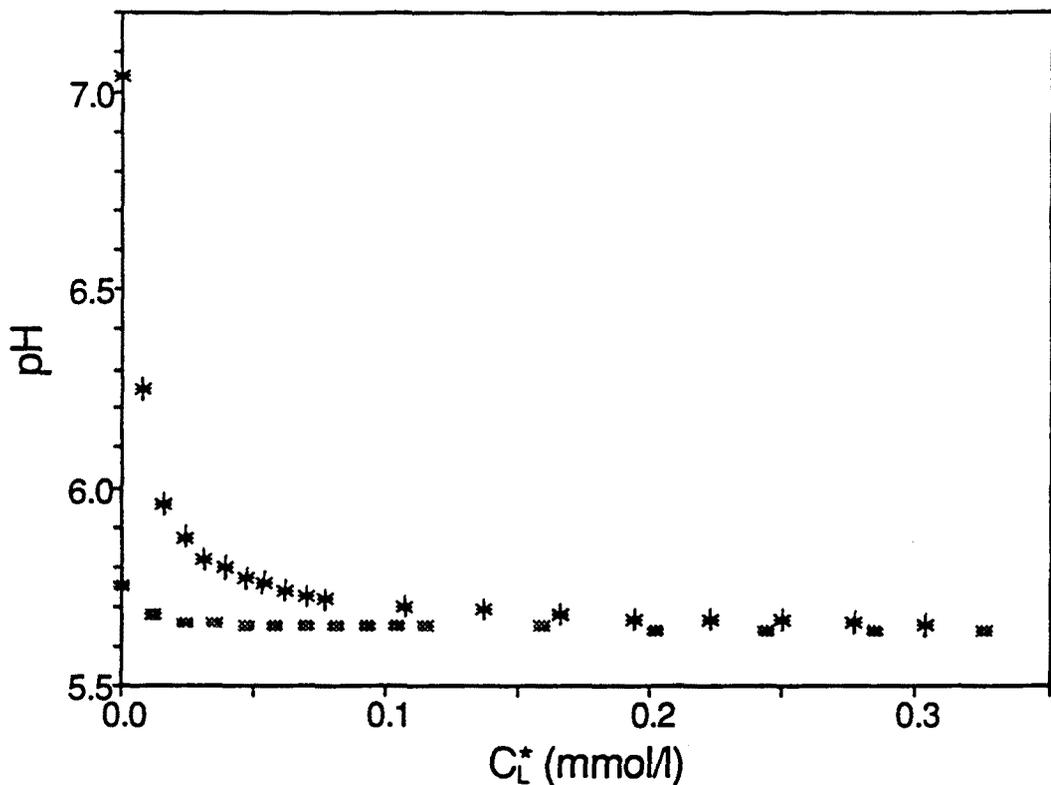


FIGURA 3.10: Curvas pH vs. c_L^* experimentales obtenidas en las valoraciones voltamperométricas (mediante DPASV) de soluciones 10^{-6} M Zn(II) y 0.01 M KNO_3 con soluciones de PMA de $\alpha_n = 0.2$. (pH inicial 7.0 (*); pH inicial 5.75 (■))

En el caso de valoraciones llevadas a cabo con soluciones de poliácido poco ácidas (valores de α_n altos, $pH > 6$), la adsorción estará presente en ambos procedimientos y afectará considerablemente los resultados. En este sentido, el método a pH inicial próximo al del valorante presenta la ventaja de mantener más constantes las condiciones de adsorción, ya que las variaciones del pH durante el experimento son menores y la adsorción depende fundamentalmente del pH. Sin embargo, esto no significa que los efectos de dicha adsorción puedan despreciarse. Como consecuencia, siempre que existan problemas de adsorción no despreciables se hace necesario un estudio detallado del sistema particular

considerado, con objeto de decidir si alguno de los métodos posibles para mantener α_d constante puede producir resultados aceptables. Como se verá más adelante, en el caso particular de los sistemas Zn/PMA y Cd/PMA en celdas de vidrio, los efectos de la adsorción pueden minimizarse midiendo la intensidad para el blanco de ión metálico al mismo pH que la solución valorante de PMA. En este caso, el procedimiento consistente en iniciar la valoración al pH del valorante sería aplicable incluso a valores de pH relativamente elevados.

3.4.3 Control de la adsorción sobre los materiales de la celda

Adsorción de los iones Zn(II) y Cd(II) sobre las paredes de la celda en ausencia de agentes complejantes

Las Figuras 3.11a y 3.11b muestran de qué modo dependen del pH las intensidades medidas mediante DPASV para soluciones de Zn(II) y Cd(II) en una celda de vidrio y para una concentración de KNO_3 0.01 M. Los valores de dichas intensidades están normalizados, en cada caso, con respecto al valor medio medido al pH más ácido. Las soluciones de Zn(II) y Cd(II) a una concentración 10^{-5} M producen una intensidad que permanece prácticamente constante a lo largo de todo el intervalo de pH estudiado. Por el contrario, a concentraciones inferiores, las intensidades medidas para ambos iones metálicos descienden considerablemente a medida que el pH aumenta, empezando dicho descenso a $\text{pH} \approx 6$. Este efecto no puede ser atribuido a hidrólisis del ión metálico, según se desprende de los diagramas de distribución de las correspondientes especies de hidrólisis (12). En la Figura 3.11 se representa mediante una línea continua la fracción de metal que no forma parte de hidroxocomplejos. Aún suponiendo que todas las demás especies no contribuyesen a la intensidad medida (lo cual no es

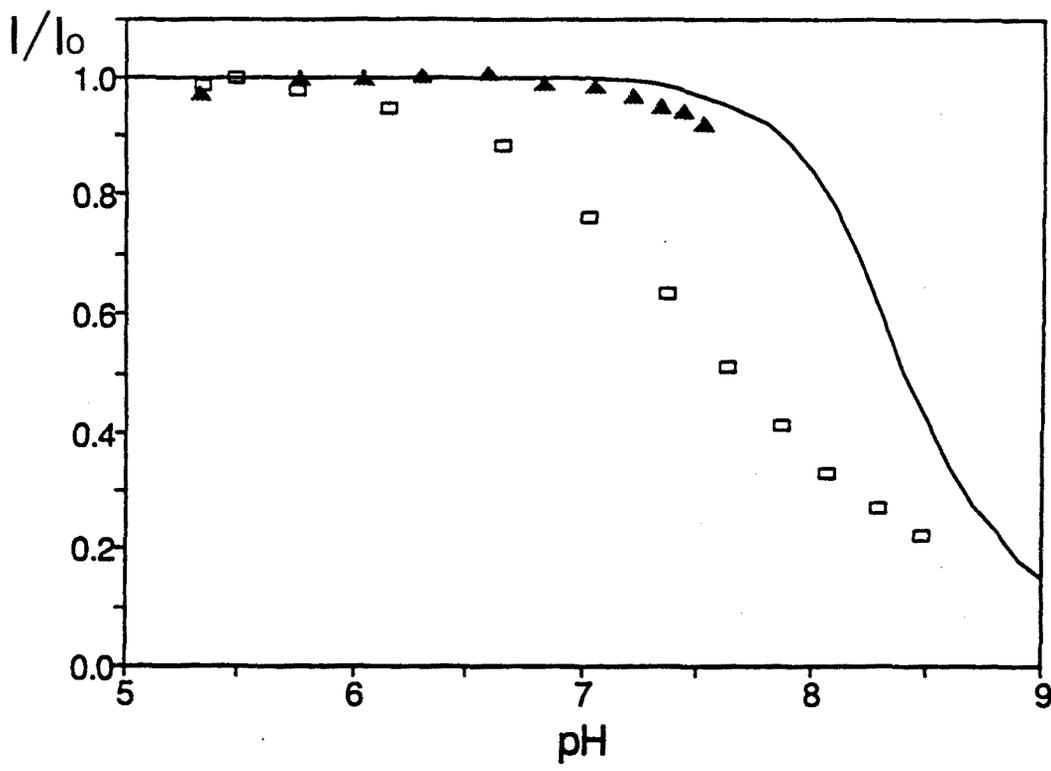
cierto, ya que algunos hidroxocomplejos también contribuyen a la corriente faradéica) se observa que la intensidad prevista es mucho mayor que la que se observa realmente a pH básicos. La presencia de carbonatos procedentes del CO_2 del aire tampoco justifica este descenso de la intensidad, como prueba el hecho de que sustituyendo (total o parcialmente) el KOH utilizado para ajustar el pH por solución de K_2CO_3 , no se observan cambios apreciables en los resultados (Figura 3.12). La utilización de soluciones reguladoras de tris tampoco afecta significativamente los resultados (Figura 3.13). Por lo tanto, parece razonable suponer que el descenso en la intensidad que se produce a pH básico para concentraciones pequeñas de ión metálico es debido únicamente a la adsorción de dicho ión metálico sobre las paredes de la celda, lo que permite aplicar la formulación teórica desarrollada previamente para el caso de adsorción (Ver Desarrollo Teórico). De hecho, esta hipótesis está de acuerdo con los resultados de algunos estudios presentes en la literatura (2, 3) y ha sido comprobada extensamente mediante los experimentos con cambio de medio (Ver Sección Experimental). En ausencia de ligando, la suma de las intensidades medidas antes y después del cambio de medio es siempre muy próxima a la intensidad medida inicialmente a un pH muy ácido ($I_2 + I_{ad} = I_1$). Por lo tanto, las Figuras 3.11 y 3.14 son, en realidad, representaciones de f_M vs. pH.

FIGURA 3.11: (Página Siguiende)

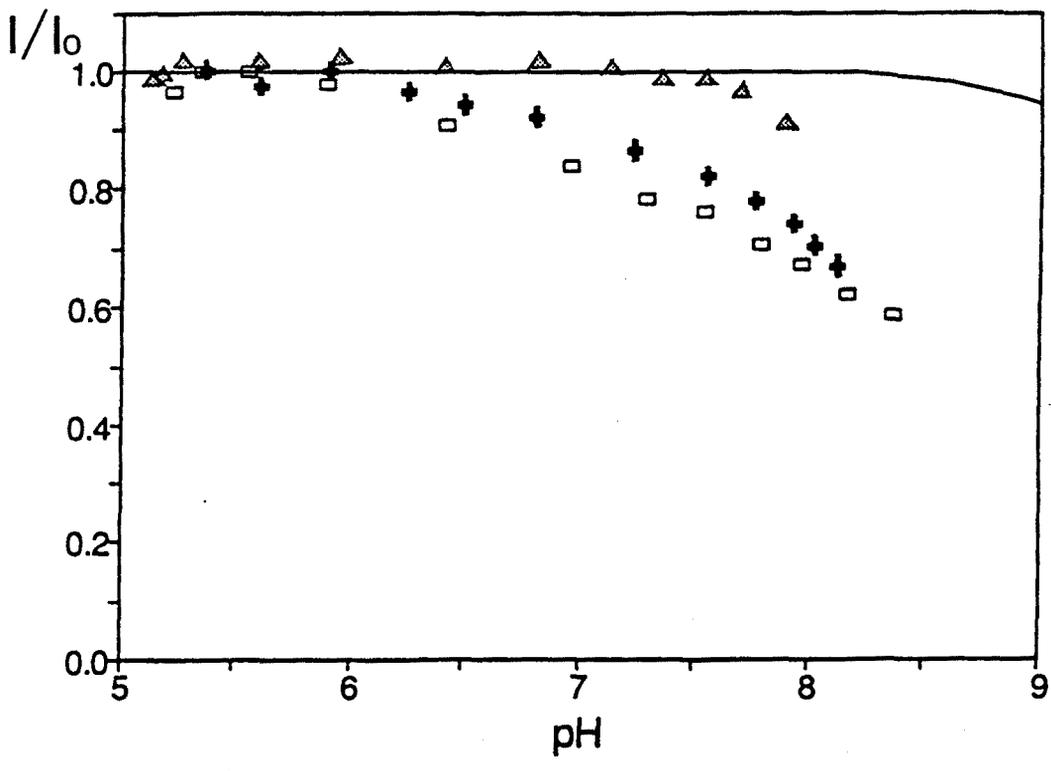
Intensidades (medidas mediante DPASV y normalizadas por el valor medido al pH más ácido) obtenidas para soluciones de Zn(II) y Cd(II) en función del pH en experimentos realizados en una celda de vidrio y a una concentración 0.01 M de KNO_3 . La línea continua representa las correspondientes fracciones de metal libre calculadas teniendo en cuenta la hidrólisis de ambos iones.

a) Soluciones de Zn(II) 10^{-6} M (\square) y 10^{-5} M (\blacktriangle).

b) Soluciones de Cd(II) 10^{-7} M (+), 10^{-6} M (\square) y 10^{-5} M (\blacktriangle).



a



b

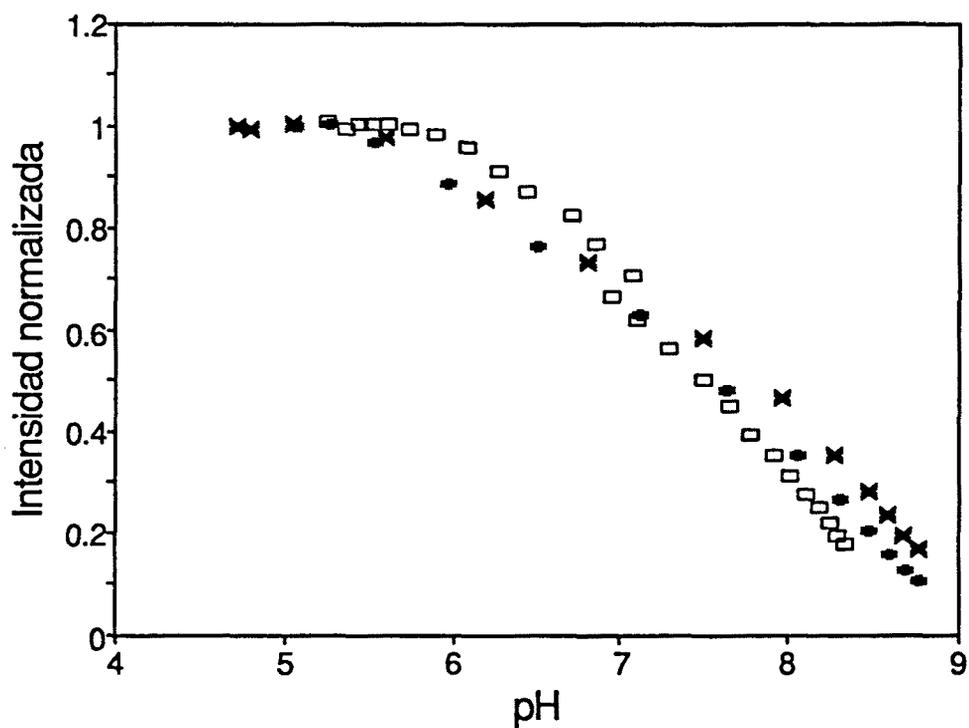


FIGURA 3.12: Intensidades (medidas mediante DPASV y normalizadas por el valor medido al pH más ácido) obtenidas para soluciones de $Zn(II)$ 10^{-6} M en función del pH en experimentos realizados en una celda de vidrio y a una concentración 0.01 M de KNO_3 . (□ Valoración con una solución de KOH libre de carbonatos; ◆ Valoración con una solución KOH : K_2CO_3 5:2; x Valoración con una solución de K_2CO_3).

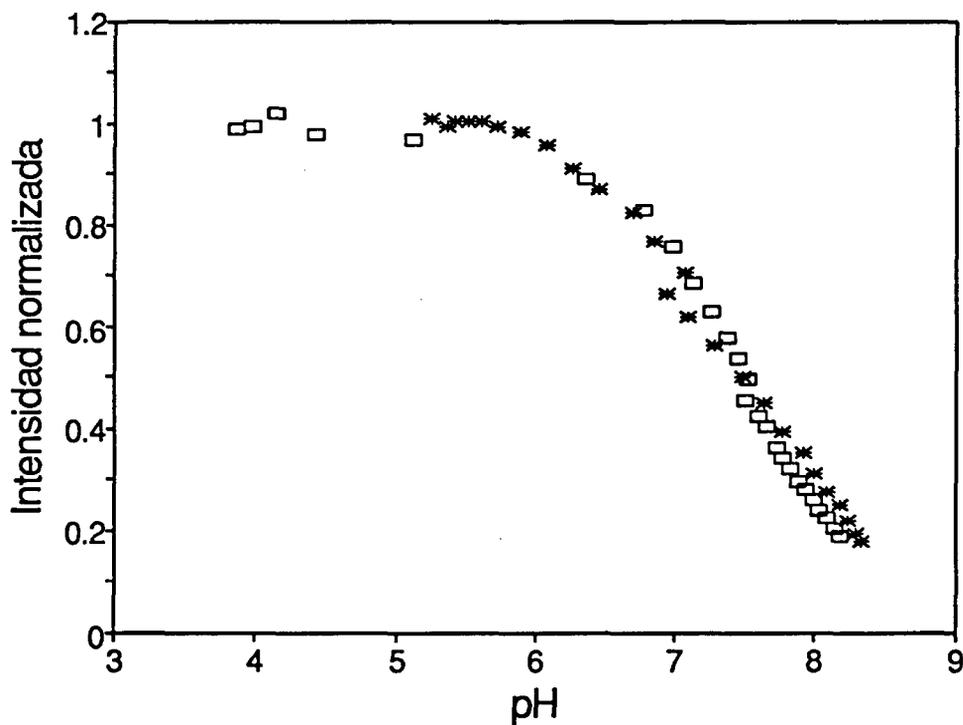


FIGURA 3.13: *Intensidades (medidas mediante DPASV y normalizadas por el valor medido al pH más ácido) obtenidas para soluciones de Zn(II) 10^{-6} M en función del pH en experimentos realizados en una celda de vidrio y a una concentración 0.01 M de KNO_3 . (□ Valoración con KOH en presencia de tris 10^{-3} M; * Valoración con KOH en ausencia de tris).*

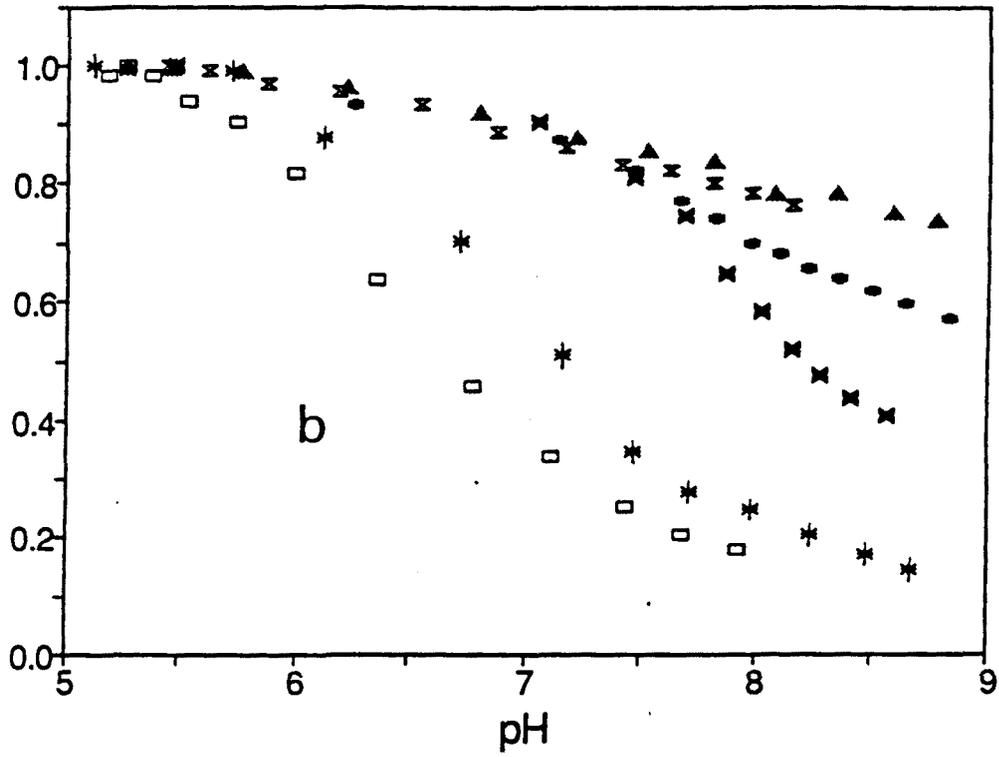
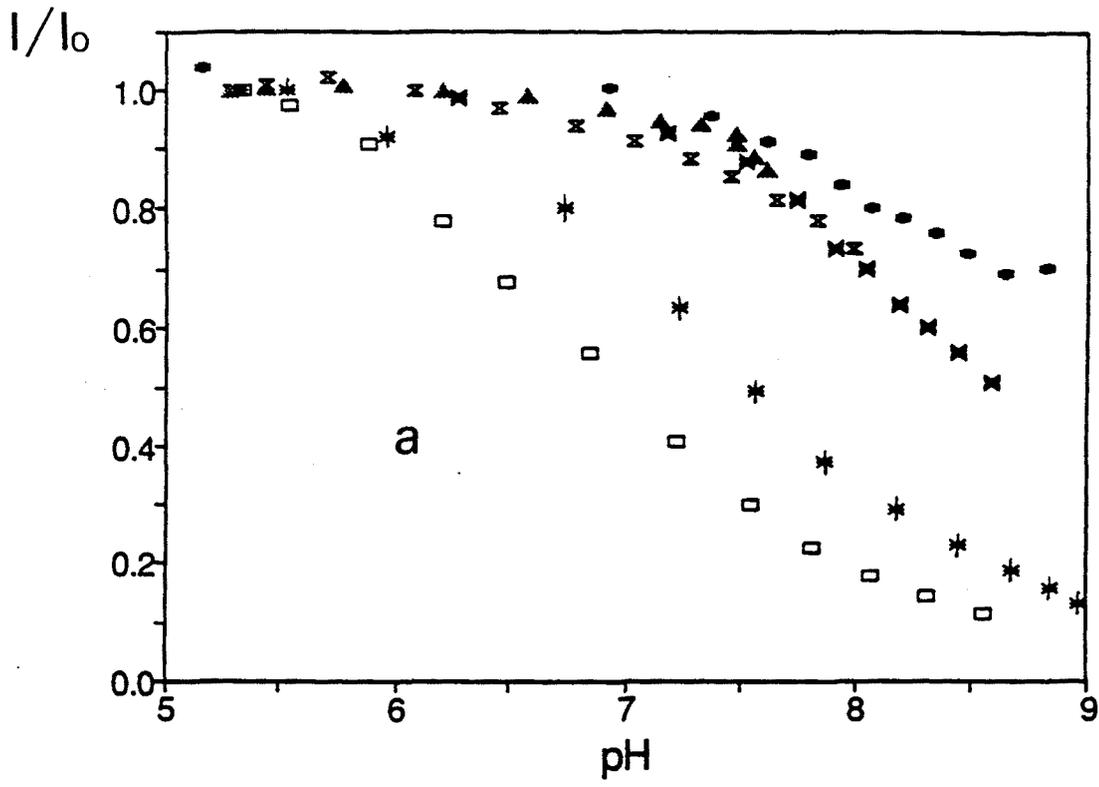
Se han realizado experimentos análogos a los efectuados con celda de vidrio pero utilizando celdas de otros materiales. Los resultados hallados para soluciones de Zn(II) y Cd(II) a diferentes niveles de concentración (Figuras 3.14a y 3.14b) también indican la existencia de importantes fenómenos de adsorción a concentraciones del metal inferiores a 10^{-5} M, confirmados del mismo modo por medio de experimentos con cambio de medio. Sin embargo, el comportamiento

de todos los materiales probados no es el mismo. En las celdas de polimetacrilato la adsorción del ión metálico resultó ser mucho más importante que la observada para el vidrio, debido seguramente a complejación con grupos carboxilato presentes en la superficie. En el caso del nilón se observaron también fenómenos de adsorción muy importantes. Las celdas de polifluoroetileno y de teflón presentaban problemas de adsorción ligeramente mayores que en el caso del vidrio, pero en ningún caso comparables a los encontrados para el polimetacrilato o el nilón. Finalmente, las celdas de poliestireno presentaron un comportamiento bastante más favorable que las de vidrio. De hecho, utilizando este tipo de celdas con soluciones de Zn(II) y Cd(II) a concentraciones inferiores a 10^{-5} M, las pérdidas de ión metálico por adsorción no fueron significativas hasta valores del pH superiores a 7.

En la mayoría de casos (incluyendo el vidrio), la fracción adsorbida parece ser independiente de la concentración de ión metálico en el intervalo 10^{-7} - 10^{-6} M, disminuyendo bruscamente cuando dicha concentración aumenta hasta 10^{-5} M o más. Aparentemente, el cambio desde la adsorción lineal hasta el recubrimiento completo tiene lugar en las proximidades de esta última concentración.

FIGURA 3.14: (Página Siguiente)

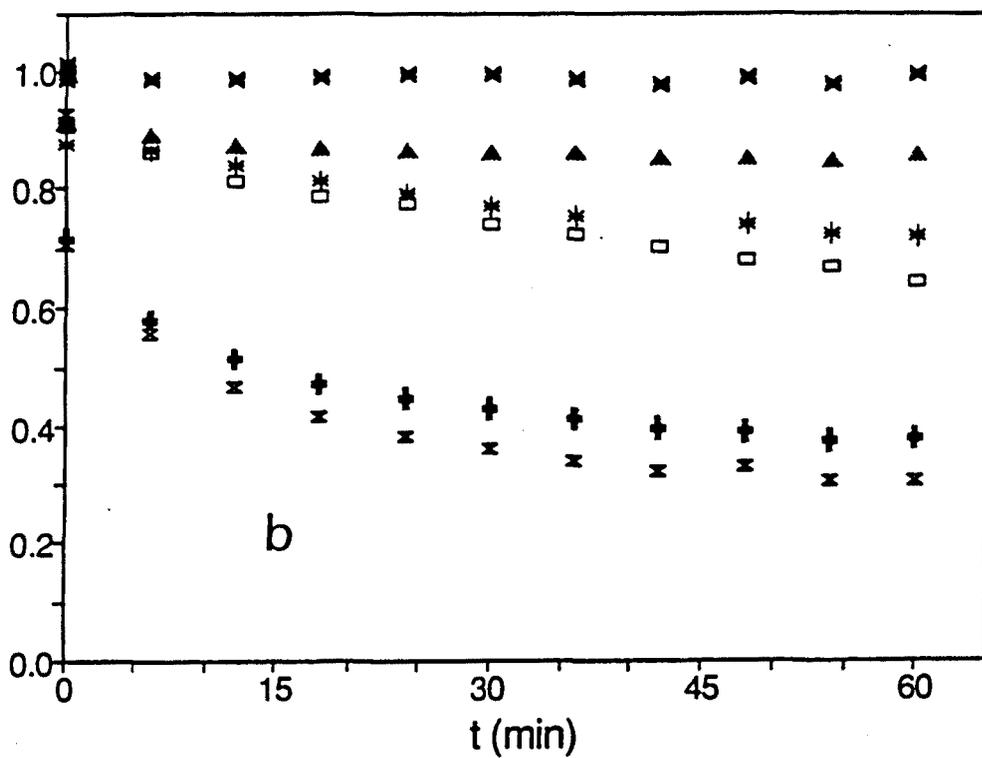
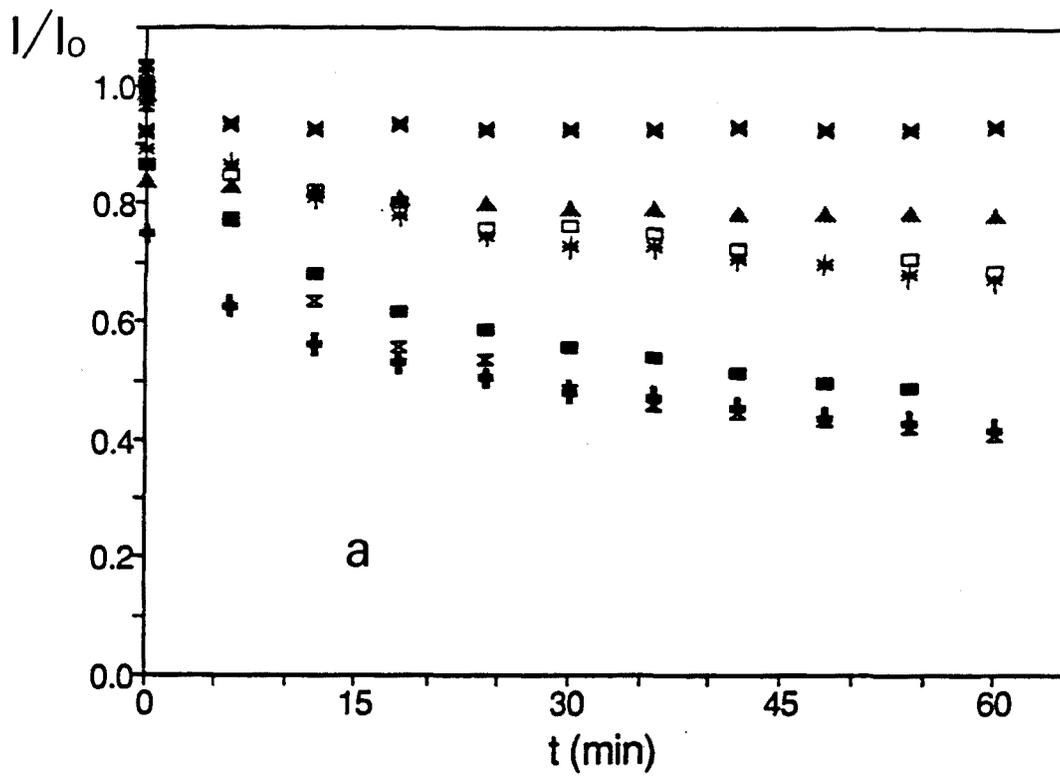
Intensidades (medidas mediante DPASV y normalizadas por el valor medido al pH más ácido) obtenidas para soluciones de Zn(II) (a) y Cd(II) (b) en función del pH en experimentos realizados en celdas de diferentes materiales y a una concentración 0.01 M de KNO_3 . (Celda de polimetacrilato: 10^{-6} (\square) y 10^{-5} M (\times) de ión metálico; celda de polifluoroetileno: 10^{-6} () y 10^{-5} M (\blacktriangle); celda de poliestireno: 10^{-7} (x) y 10^{-6} M (\bullet)).*



Una cinética típica de adsorción se muestra en la Figura 3.15 (curvas f_M vs. t). Para concentraciones de metal relativamente elevadas (cerca de 10^{-5} M), la cinética es muy rápida (el equilibrio se alcanza en menos de 6 minutos). Para concentraciones inferiores, en cambio, pueden transcurrir más de 20 minutos hasta alcanzar condiciones razonablemente próximas al equilibrio. Hay que hacer notar que, en el intervalo de concentraciones más pequeñas para las cuales la adsorción es esencialmente lineal, la constante de tiempo es independiente de la concentración y aproximadamente igual a $K_H \delta / \bar{D}$ para el caso de transporte convectivo hacia la superficie adsorbente, siendo K_H el coeficiente de adsorción lineal y δ el grosor de la capa de difusión en las proximidades de la superficie (5). La influencia de la concentración de KNO_3 se muestra en la Figura 3.16, donde se representan las curvas f_M vs. t obtenidas para una solución 10^{-6} M de $Zn(II)$ en una celda de teflón. Los resultados están de acuerdo con el comportamiento esperado: la adsorción disminuye al aumentar la concentración de KNO_3 , debido al mayor apantallamiento de la carga negativa sobre la superficie de la celda y a la competición entre los iones K^+ y Zn^{2+} .

FIGURA 3.15: (Página Siguiende)

Intensidades (medidas mediante DPASV y normalizadas por el valor medido a $pH < 5$) obtenidas para soluciones de $Zn(II)$ (a) y $Cd(II)$ (b) en función del tiempo (t) en experimentos realizados en celdas de diferentes materiales a $pH 7.4$ y en presencia de KNO_3 0.01 M y tampón de tris 0.001 M. (Celda de vidrio: 10^{-7} (), 10^{-6} (□) y 10^{-5} M (x) de ión metálico; celda de polimetacrilato: 10^{-7} (X), 10^{-6} (+) y 10^{-5} M (▲); celda de nilón: 10^{-6} M $Zn(II)$ (■)).*



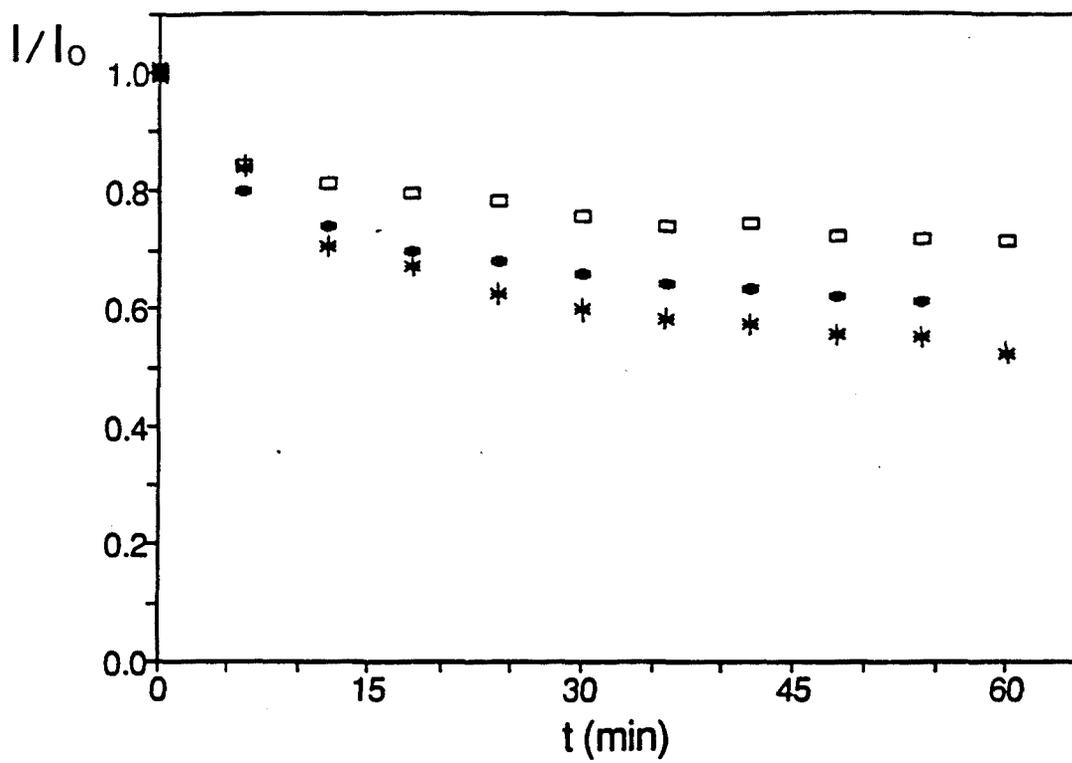


FIGURA 3.16: Intensidades (medidas mediante DPASV y normalizadas por el valor medido a $\text{pH} < 5$) obtenidas para soluciones de $\text{Zn(II)} 10^{-6} \text{ M}$ en función del tiempo (t) en experimentos realizados en celda de teflón a $\text{pH} 7.4$ y en presencia de $\text{KNO}_3 0.01 \text{ M}$ y tampón de tris 0.001 M .

($[\text{KNO}_3]$ (M): 0.1 (□), 0.01 (●) y 0.001 (*)).

A partir de todos los resultados descritos anteriormente, puede concluirse que:

- i) Las pérdidas de Cd(II) y Zn(II) por adsorción en los componentes de la celda pueden despreciarse a niveles de concentración total del ión metálico iguales o superiores a 10^{-5} M y a valores del pH inferiores a 6 ó 7 (dependiendo de la naturaleza del material de la celda).
- ii) Concentraciones relativamente altas del electrolito soporte minimizan las pérdidas por adsorción (pero también pueden modificar el equilibrio de complejación en solución).
- iii) El vidrio (celda original Metrohm) parece ser el más adecuado de los materiales utilizados normalmente en electroanálisis, aunque las prestaciones del polifluoroetileno (celda original EG&G PAR) y el teflón no son muy diferentes de las del vidrio, al menos en cuanto a adsorción del ión metálico se refiere.
- iv) Tanto el polimetacrilato como el nilón parecen ser materiales totalmente desaconsejables en este tipo de experimentos.
- v) Desde el punto de vista de la adsorción del ión metálico, el poliestireno parece ser claramente superior al vidrio, a pesar de no ser utilizado normalmente en experimentos voltamperométricos y no ser accesible comercialmente en forma de celdas. De hecho, no se han encontrado en la bibliografía datos referentes a dicho material, lo que sugiere la necesidad de una investigación exhaustiva con objeto de verificar su aplicabilidad en electroanálisis ambiental. Esta investigación, sin embargo, excede los propósitos de la presente Tesis, ya que debería incluir estudios muy diversos y contrastados, tales como las posibilidades de contaminación de la solución o las posibles interacciones con polímeros y sustancias orgánicas presentes en la misma.

Influencia de la presencia de PMA en la adsorción de los iones Zn(II) y Cd(II).

La Figura 3.17 muestra la dependencia con el tiempo de la intensidad normalizada (relativa a un blanco de Zn(II) medido a pH ácido (I_1)) para un experimento con cambio de medio llevado a cabo con una solución de Zn(II) en presencia de PMA (ver Sección Experimental). Durante la etapa a, el descenso en la intensidad es debido a la adsorción de los iones Zn(II) en los componentes de la celda (principalmente en las paredes de la misma). Después de la adición de PMA (etapa b), la disminución que se produce en la intensidad es debida principalmente al proceso de complejación, pero también puede tener una importante componente debida a la adsorción-desorción de los iones Zn(II) en las paredes de la celda. En la etapa c, se cambia la solución por una solución de KNO_3 a pH ácido y se observa que la intensidad aumenta progresivamente a partir de un valor prácticamente nulo, debido a la desorción de los iones Zn(II) previamente adsorbidos. A partir de la Figura 3.17, puede probarse que la suma de las intensidades normalizadas obtenidas al final de las etapas a y c es menor que la unidad ($I_2 + I_{ad} < I_1$), debido a que durante la etapa b el PMA desorbe una parte de los iones Zn(II) adsorbidos previamente. Como puede observarse en la Figura 3.17, la cinética del proceso de desorción es muy rápida en presencia de PMA. Esto se evidencia a partir de los siguientes hechos: i) la pendiente de la curva durante la etapa b es nula; ii) cuando las adiciones de PMA se realizan antes de alcanzar el equilibrio en la etapa a, es decir, antes de alcanzar el valor límite de la intensidad, los resultados obtenidos son muy similares a los observados siguiendo el procedimiento habitual (esto es, esperando hasta alcanzar el equilibrio en a). Esto puede justificarse si se admite la hipótesis de adsorción-desorción controlada por transporte de materia. En estas condiciones, la velocidad de desorción estaría controlada por el transporte de PMA hacia la superficie adsorbente, con lo cual dicha velocidad sería muy alta como consecuencia de la concentración relativamente elevada de PMA en el seno de la solución.

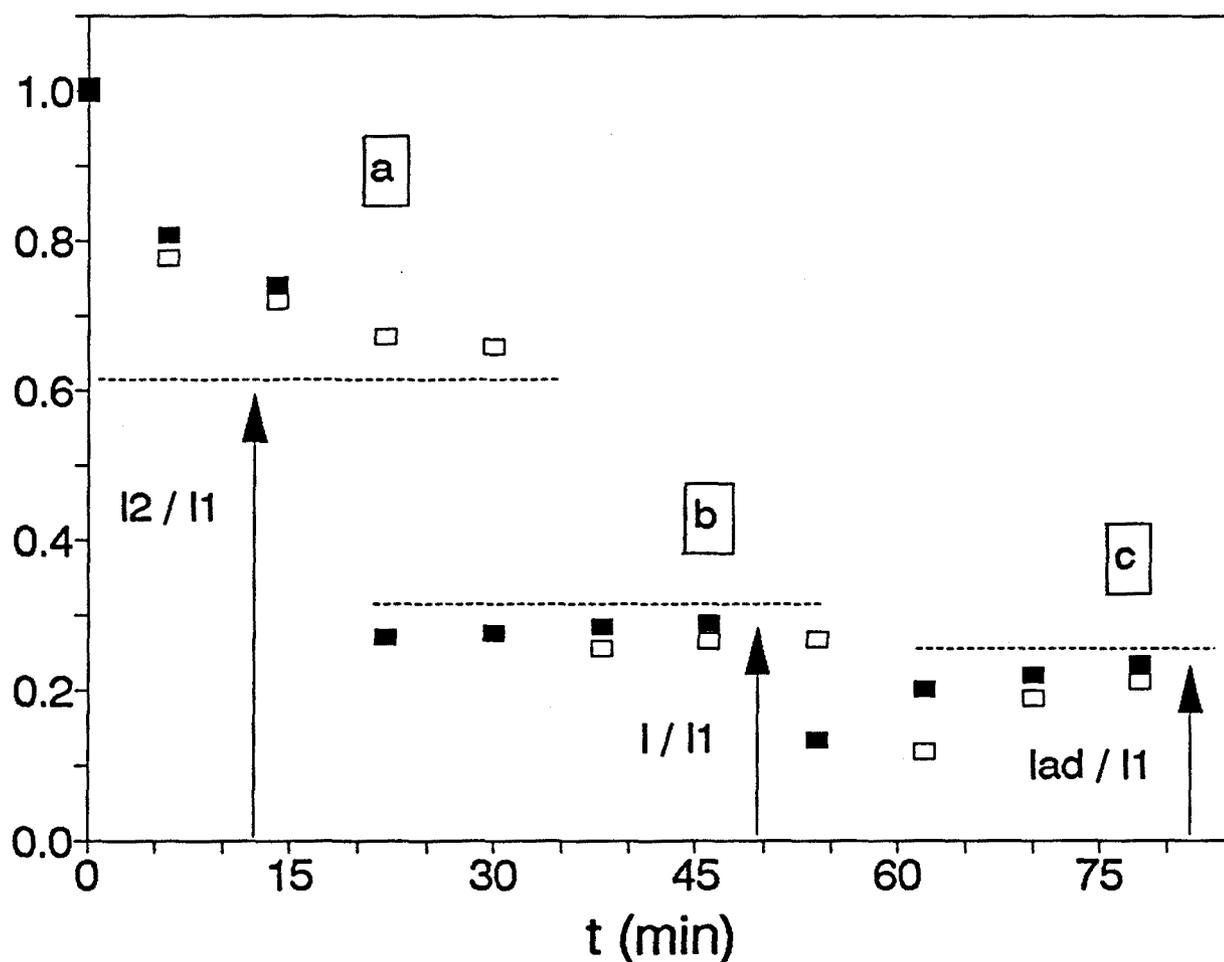


FIGURA 3.17: Intensidades (medidas mediante DPASV y normalizadas por el valor medido a $pH < 5$) obtenidas para soluciones de $Zn(II)$ 10^{-6} M en función del tiempo (t) en experimentos con cambio de medio realizados en celda de teflón a pH 7.4 y en presencia de KNO_3 0.01 M y solución reguladora de tris 0.001 M.

Etapa a) Solución inicial de $Zn(II)$ en presencia de la solución reguladora de tris.

Etapa b) Después de la adición de PMA ($\alpha_n = 0.8$, $[PMA] = 5 \cdot 10^{-5}$ M en el seno de la solución).

Etapa c) Después de cambiar la solución de la celda por una nueva solución que contiene únicamente KNO_3 0.01 M, al mismo $pH < 5$ inicial.

En cada caso se muestra la intensidad normalizada en función de I_1 , I_2 , I y I_{ad} .

Los experimentos con cambio de medio se han aplicado también al estudio del efecto de la concentración de ligando sobre la adsorción-desorción del ión metálico. Para ello, se han investigado los sistemas Zn/PMA y Cd/PMA en las condiciones $\alpha_n = 0.8$ y 0.01 M KNO_3 en una celda de vidrio. Las Figuras 3.18a y 3.18b contienen los valores de ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ_{corr} obtenidos en estos experimentos, representados en función de c_L^* . Los valores de ϕ_{corr} (calculados a partir de la Ecuación 3.21) son muy próximos a ϕ_2 (calculados a partir de un blanco al mismo pH del valorante), y únicamente a altas concentraciones de PMA ϕ_{corr} se aproximan significativamente a los valores de ϕ_1 (calculados mediante un blanco ácido). Las Figuras 3.19a y 3.19b muestran la distribución de las fracciones de los iones Zn(II) y Cd(II), respectivamente, calculadas utilizando las Ecuaciones 3.22, 3.23 y 3.24 (para valores de ϵ próximos a los encontrados normalmente en ausencia de adsorción). En el uso de estas ecuaciones, se obtienen resultados similares para los casos extremos $p = 1/2$ y $p = 2/3$. Tanto para el Zn(II) como para el Cd(II), la disminución de f_{ad} sólo es importante a concentraciones de PMA elevadas. En cambio, la disminución de f_M y el consiguiente aumento de f_{ML} en función de c_L^* son mucho más rápidos, lo que explica la concordancia observada entre ϕ_{corr} y ϕ_2 .

FIGURA 3.18: (Página Siguiende)

Curvas experimentales ϕ vs. c_L^ obtenidas mediante DPASV para los sistemas Zn/PMA (a) y Cd/PMA (b) en celda de vidrio a través de experimentos de cambio de medio en las condiciones 10^{-6} M de ión metálico, $\alpha_n = 0.8$ y 0.01 M de KNO_3 .*

- * Midiendo el blanco a pH 4.4 ($I_o = I_1$; $\phi = \phi_1$).
- Midiendo el blanco a pH 7.4 ($I_o = I_2$; $\phi = \phi_2$).
- ▲ Corrigiendo el blanco por adsorción ($I_o = I_1 - I_{\text{ad}}$; $\phi = \phi_{\text{corr}}$).

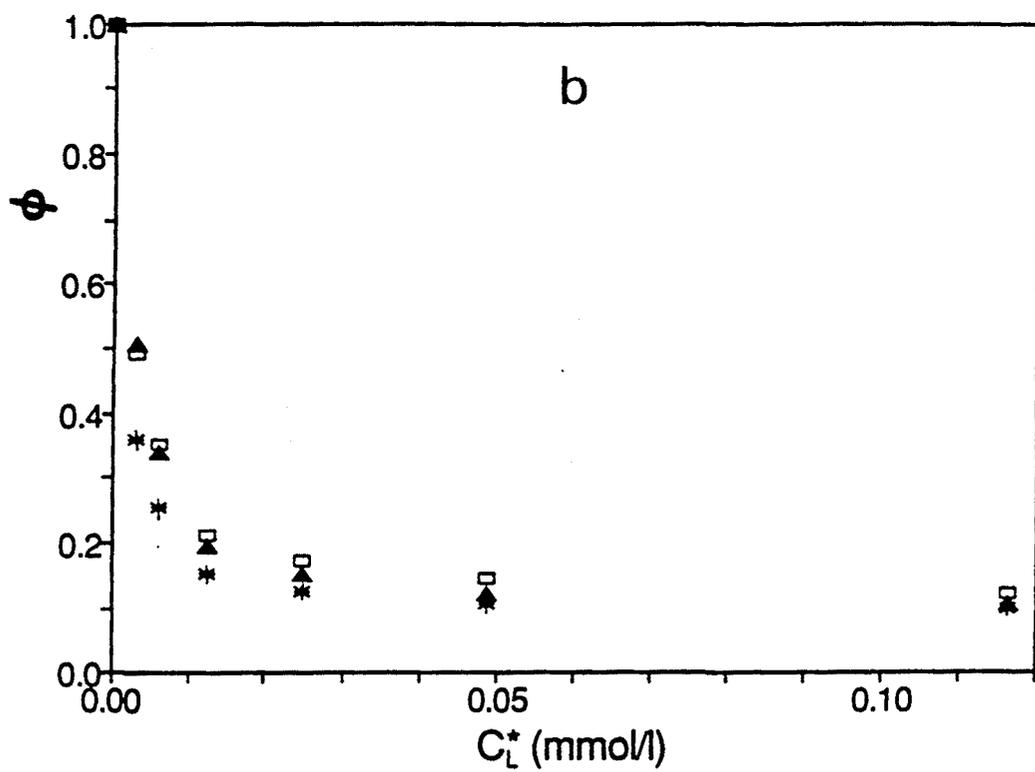
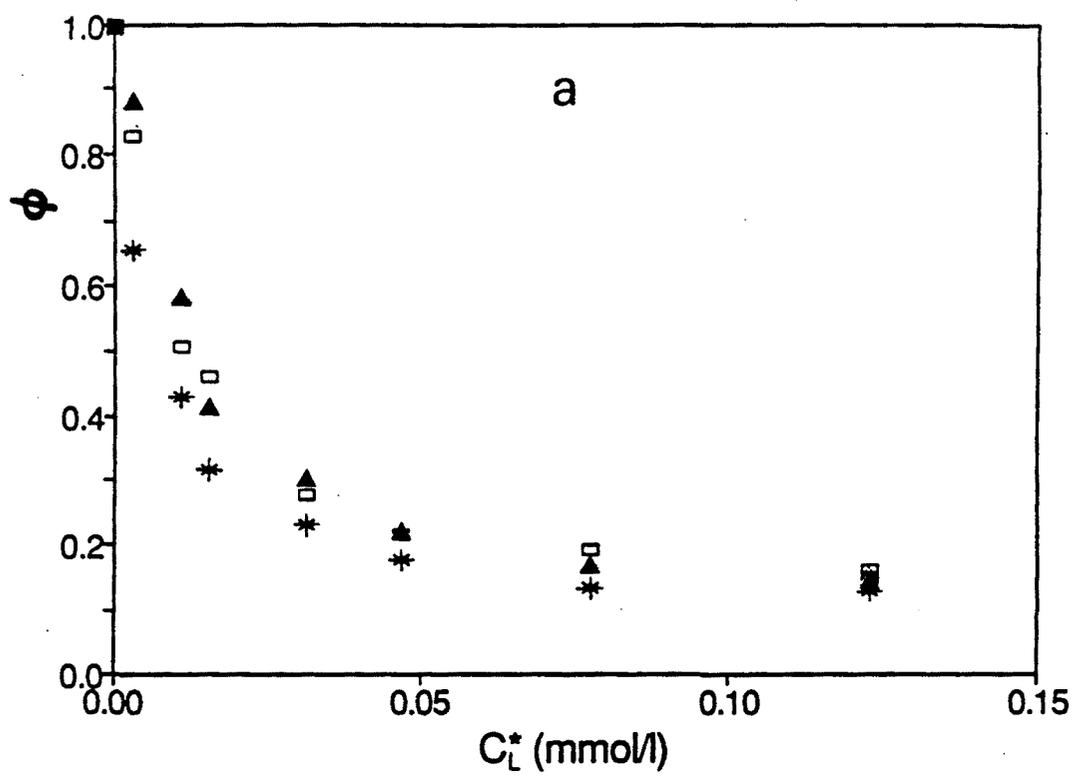


FIGURA 3.19 (Página Siguiende)

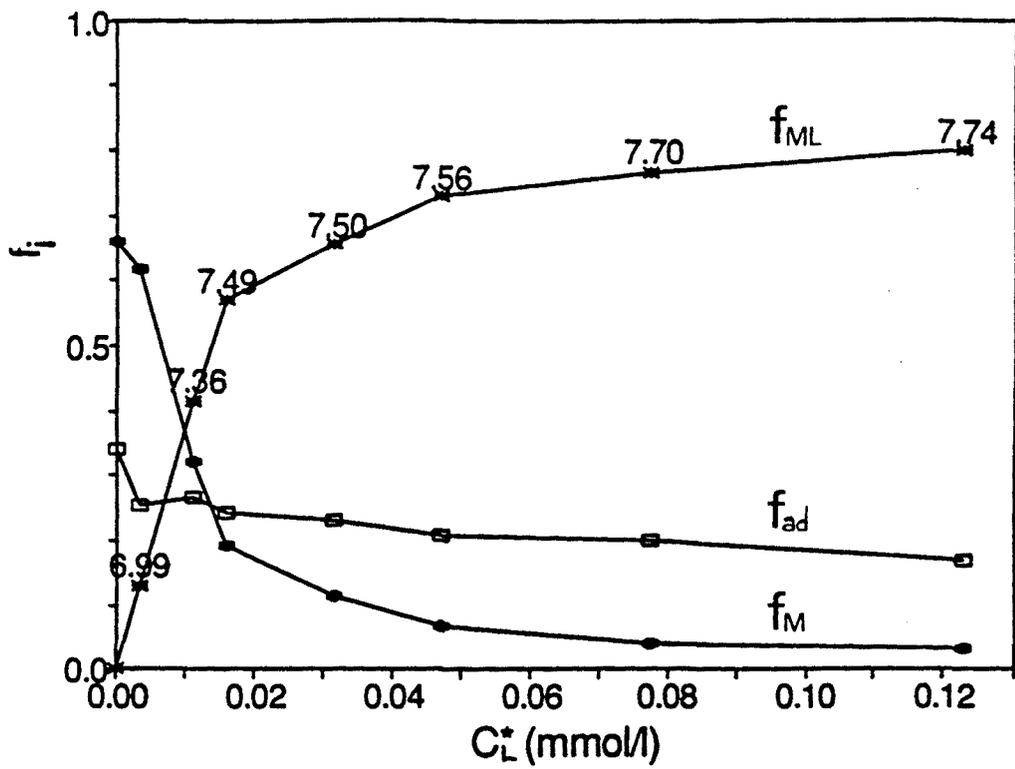
Fracciones de metal calculadas a partir de los resultados de los experimentos de cambio de medio llevados a cabo mediante DPASV y en celda de vidrio para los sistemas Zn/PMA (a) y Cd/PMA (b) en las condiciones 10^{-6} M de ión metálico, $\alpha_n = 0.8$ y 0.01 M de KNO_3 . Los valores del pH medidos en cada experimento (Etapa b) se indican también en los gráficos.

- *Fracción de metal adsorbido (f_{ad} , Ec. 3.22)*
- + *Fracción de metal libre (f_M , Ec. 3.23)*
- * *Fracción de complejo (f_{ML} , Ec. 3.24).*

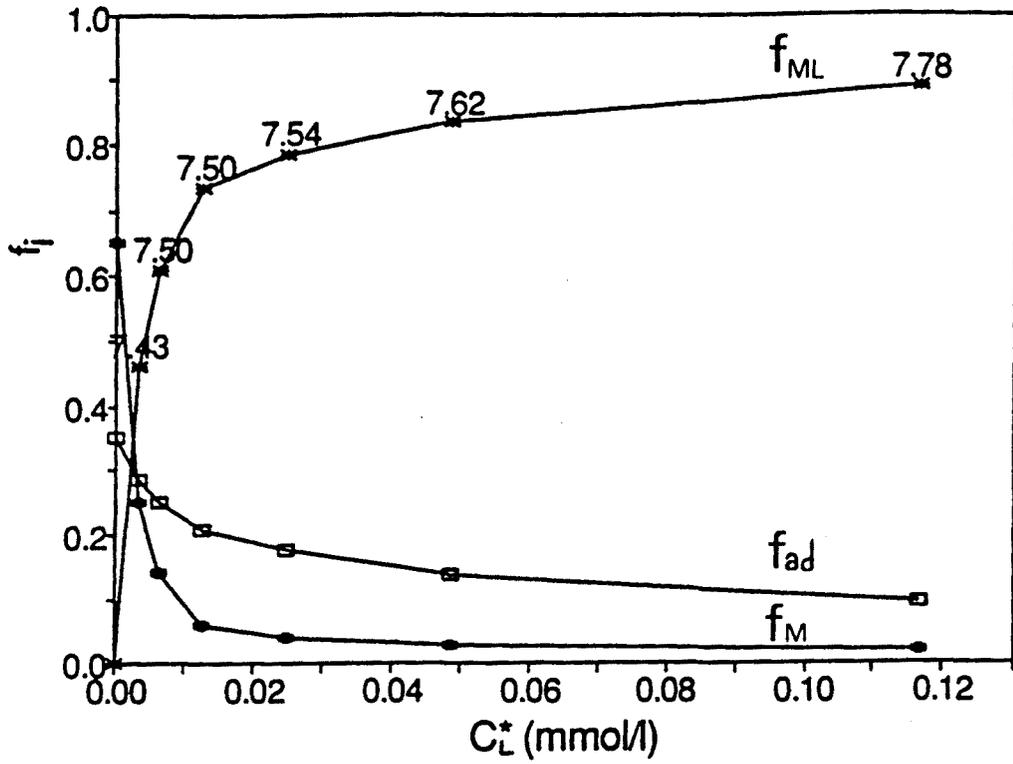
La primera parte de las Tablas 3.3 y 3.4 muestra los resultados obtenidos en el ajuste de las Figuras 3.18a y 3.18b, respectivamente. Estos datos parecen indicar que, en la determinación de K, la elección de p es menos importante que el tipo de normalización utilizado, especialmente en el caso del sistema Cd/PMA (Tabla 3.4).

Todos estos resultados han sido obtenidos, como se ha indicado, mediante un procedimiento relativamente elaborado que incluye un cambio de la solución presente en la celda. Este método, aunque bastante preciso, es considerablemente largo y tedioso, puesto que requiere medir el blanco a dos pH diferentes y realizar, asimismo, medidas antes y después del cambio de medio.

Según se ha comentado en el Desarrollo Teórico, el procedimiento más conveniente para obtener series extensas de valores de ϕ vs. c_L^* y de F_o vs. c_L^* en un tiempo razonable consiste en realizar adiciones sucesivas de soluciones de PMA sobre soluciones del ión metálico. También se ha mencionado que, en ausencia de adsorción en las paredes de la celda, el proceso de normalización (cálculo de ϕ) es único y exento de ambigüedad. Por el contrario, en presencia de adsorción, la aplicabilidad de ϕ_1 o ϕ_2 debe verificarse. Las Figuras 3.20a y



a



b

3.20b muestran algunas curvas ϕ_1 vs. c_L^* y ϕ_2 vs. c_L^* obtenidas para los sistemas Zn/PMA y Cd/PMA, respectivamente. Dichas curvas proceden de valoraciones voltamperométricas directas, sin cambio de medio, calculando ϕ a través de un blanco ácido (curvas ϕ_1 vs. c_L^*) o al mismo pH que la solución valorante de PMA (curvas ϕ_2 vs. c_L^*). Los datos se comparan con las curvas ϕ_{corr} vs. c_L^* obtenidas en los experimentos con cambio de medio previamente descritos.

TABLA 3.3: *Constantes de formación del complejo Zn/PMA calculadas a partir de las curvas ϕ vs. c_L^* que se han obtenido utilizando diferentes procedimientos experimentales y diferentes tipos de normalización de las intensidades. Condiciones experimentales: 10^{-6} M Zn(II), $\alpha_n = 0.8$ y 0.01 M KNO_3 . (En todos los casos se ha utilizado un valor fijo de $\epsilon = 0.023$).*

TIPO DE EXPERIMENTO	log K(ϕ) (p = 1/2)	log K(ϕ) (p = 2/3)	log K(E)
CAMBIO DE MEDIO			
Blanco a pH 4.4 (ϕ_1)	5.8 (± 0.1)	5.47 (± 0.06)	5.5 (± 0.3)
Blanco a pH 7.4 (ϕ_2)	5.5 (± 0.2)	5.22 (± 0.09)	5.4 (± 0.2)
Blanco corregido por adsorción (ϕ_{corr})	5.4 (± 0.3)	5.2 (± 0.1)	5.5 (± 0.2)
VALORACIONES VOLTAMPEROMETRICAS			
Blanco a pH 4.4 (ϕ_1)	5.7 (± 0.2)	5.3 (± 0.1)	5.3 (± 0.5)
Blanco a pH 7.4 (ϕ_2)	5.6 (± 0.2)	5.3 (± 0.1)	5.3 (± 0.5)

TABLA 3.4: *Constantes de formación del complejo Cd/PMA calculadas a partir de las curvas ϕ vs. c_L^* que se han obtenido utilizando diferentes procedimientos experimentales y diferentes tipos de normalización de las intensidades. Condiciones experimentales: 10^{-6} M Cd(II), $\alpha_n = 0.8$ y 0.01 M en KNO_3 . (En todos los casos, ϕ_1 se ha calculado mediante un blanco a pH 4.4 y ϕ_2 se ha calculado utilizando un blanco a pH 7.4).*

VARIABLE UTILIZADA	ϵ (p = 1/2)	ϵ (p = 2/3)	log K(ϕ) (p = 1/2)	log K(ϕ) (p = 2/3)	log K(E)
EXPERIMENTOS CON CAMBIO DE MEDIO					
ϕ_1	0.00 (± 0.01)	0.02 (± 0.01)	6.4 (± 0.1)	6.12 (± 0.07)	6.10 (± 0.03)
ϕ_2	0.00 (± 0.01)	0.02 (± 0.02)	6.1 (± 0.1)	5.8 (± 0.1)	5.96 (± 0.03)
ϕ_{corr}	0.00 (± 0.01)	0.01 (± 0.02)	6.1 (± 0.2)	5.8 (± 0.1)	6.04 (± 0.04)
VALORACIONES VOLTAMPEROMETRICAS					
ϕ_1	0.000(± 0.003)	0.01 (± 0.01)	6.44 (± 0.06)	6.17 (± 0.04)	6.16 (± 0.03)
ϕ_2	0.00 (± 0.01)	0.02 (± 0.02)	6.07 (± 0.09)	5.85 (± 0.07)	6.00 (± 0.03)

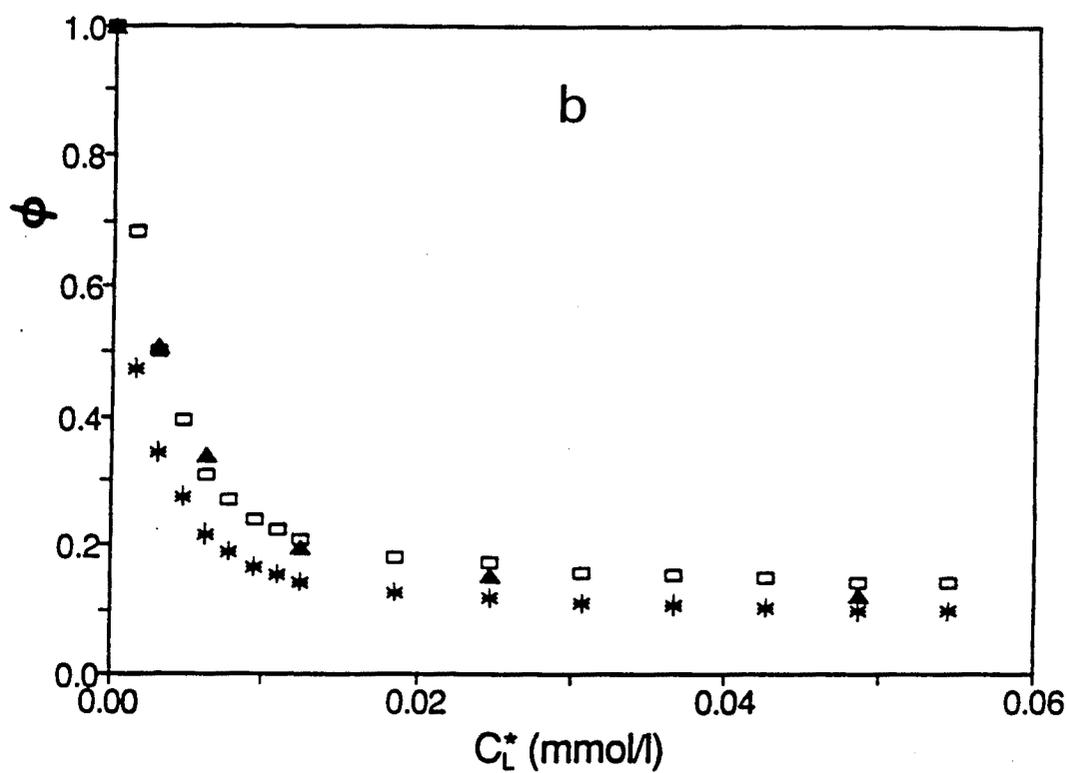
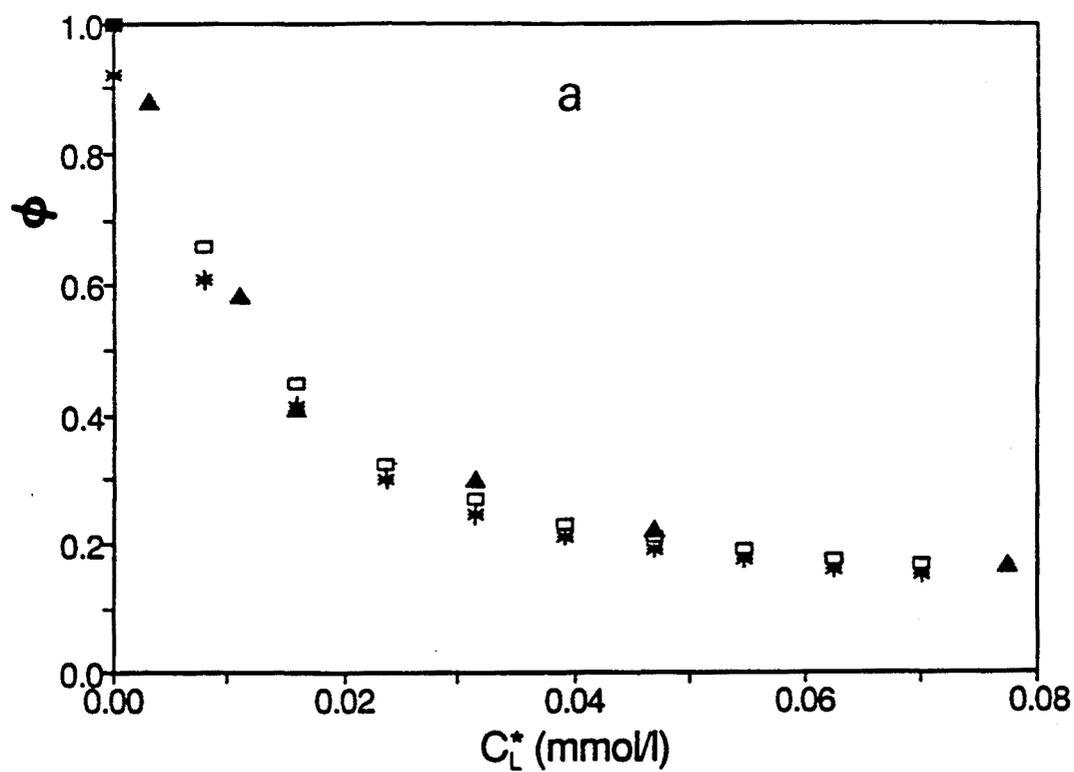
Los valores de log K calculados a partir de las curvas ϕ_2 vs. c_L^* y $F_o(\phi_2)$ vs. c_L^* procedentes de las valoraciones voltamperométricas directas coinciden muy bien con los calculados a través del procedimiento que incluye cambio de medio (Tablas 3.3 y 3.4). Esto sugiere que el procedimiento más conveniente para estudiar este tipo de sistemas consiste en realizar las valoraciones voltamperométricas habituales midiendo la intensidad del blanco

(esto es, del metal en ausencia de ligando) al pH de la solución valorante. En el caso de otros sistemas diferentes a los aquí estudiados, sería necesario realizar un estudio extenso mediante experimentos con cambio de medio antes de decidir la aplicación del procedimiento simplificado propuesto (valoraciones sin cambio de medio).

FIGURA 3.20: (Página Siguiende)

Curvas experimentales ϕ vs. c_L^ obtenidas mediante DPASV para los sistemas Zn/PMA (a) y Cd/PMA (b) en celda de vidrio a través de valoraciones voltamperométricas sin cambio de medio en las condiciones 10^{-6} M de ión metálico, $\alpha_n = 0.8$ y 0.01 M de KNO_3 . Los resultados se comparan con las curvas ϕ_{corr} vs. c_L^* obtenidas para los mismos sistemas a través de los experimentos con cambio de medio.*

(* ϕ_1 valoración; \square ϕ_2 valoración; \blacktriangle ϕ_{corr} en experimentos con cambio de medio).



3.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PROPUESTO

Los resultados experimentales descritos en el apartado 3.4, y las conclusiones que de ellos se infieren, podrían resumirse en los siguientes puntos:

- i) En la mayoría de casos, α_d parece ser un parámetro más adecuado que el pH para el control de las condiciones de acidez durante los experimentos de complejación por ligandos polímeros. Como consecuencia, las valoraciones voltamperométricas de una solución del ión metálico deberían realizarse en condiciones para las cuales α_d se mantuviese constante.
- ii) α_d no puede controlarse en presencia de soluciones reguladoras ajenas al sistema en estudio, luego dichas valoraciones deberían realizarse en ausencia de éstas.
- iii) α_d puede mantenerse razonablemente constante, y bien definido, comenzando la valoración a pH 7 o, también, a un pH lo más próximo posible al pH de la valoración, que es prácticamente igual al pH del valorante.
- iv) En valoraciones llevadas a cabo a pH relativamente ácido el segundo método es preferible debido a que no se ve afectado por la adsorción del ión metálico en los componentes de la celda.
- v) En valoraciones efectuadas en condiciones débilmente ácidas o básicas, ambos procedimientos se ven afectados por la adsorción del ión metálico sobre la celda. En tal caso se hace necesario un estudio detallado de dicha adsorción antes de decidir la aplicación de cualquiera de los dos métodos.

- vi) En presencia de los fenómenos de adsorción mencionados, la elección del material de la celda juega un papel muy importante. Para los sistemas estudiados, el vidrio parece ser el mejor de los materiales normalmente utilizados, especialmente teniendo en cuenta su poca interacción con sustancias orgánicas y polímeras.
- vii) En presencia de adsorción, los datos pueden corregirse a través de un procedimiento consistente en la realización de experimentos puntuales con cambio de medio, considerablemente largos y tediosos.
- viii) En algunas ocasiones, como ocurre con los sistemas Zn(II) y Cd(II), la realización de valoraciones voltamperométricas directas sin cambio de medio proporciona resultados de calidad comparable a los obtenidos mediante los experimentos puntuales. En estos casos, la normalización de dichos resultados por medio de un blanco medido a pH próximo al de la solución valorante es la más recomendable para obtener valores de log K fiables.

Todos estos hechos permiten proponer un procedimiento general para llevar a cabo las valoraciones voltamperométricas, válido para sistemas metal/polielectrolito en ausencia de adsorción (normalmente a $\text{pH} < 6$) o incluso en presencia de la misma para sistemas con comportamiento similar al del Zn/PMA o al del Cd/PMA. El procedimiento consiste, básicamente, en las siguientes etapas:

- 1) La celda de vidrio (previamente tratada con HNO_3 1:1) y los electrodos se mantienen, durante varias horas, en contacto con una solución que contiene KNO_3 a la misma concentración que se utilizará en la valoración y a un pH en el intervalo 4.5 - 5.0. De esta forma, los posibles iones

metálicos adsorbidos son eliminados y no se produce una excesiva activación de la superficie del vidrio.

- 2) La solución del ión metálico, preparada mediante adición de HNO_3 al mismo valor de pH en el intervalo 4.5 - 5.0, y con una determinada concentración de KNO_3 , se coloca en la celda y, tras hacer pasar corriente de N_2 en la forma usual, se realizan diversas medidas voltamperométricas para establecer el potencial y la intensidad del blanco (E_1 , I_1) y su reproducibilidad.
- 3) Mediante adición de KOH o HNO_3 , se ajusta el pH de la solución lo más cerca posible al pH de la solución valorante. Entonces, se realizan nuevas medidas voltamperométricas hasta que la señal se vuelve reproducible (E_2 , I_2). En este punto, el potencial debería coincidir con el obtenido en la etapa 2 ($E_2 = E_1$) ya que, en caso contrario, podrían tener lugar fenómenos no deseables, tales como la hidrólisis del ión metálico. Si las intensidades obtenidas en 2) y 3) son iguales ($I_1 = I_2$), la adsorción en los materiales de la celda es despreciable y el experimento puede continuar. Si, por el contrario, $I_1 > I_2$, pueden existir fenómenos de adsorción importantes. En este caso, los resultados de la valoración sólo serán útiles si existen pruebas (a partir de estudios previos) de que el tratamiento de datos descrito en 6) o cualquier otro tratamiento alternativo es capaz de minimizar los efectos de la adsorción sobre los resultados finales del experimento.
- 4) La valoración voltamperométrica se lleva a cabo en la forma habitual (ver Sección Experimental).

- 5) Se aplican las Ecuaciones 3.7 y 3.9 a los valores del pH medidos en el transcurso de la valoración, con objeto de calcular el grado de disociación (α_d) en cada punto de la misma. Si α_d permanece razonablemente constante, los resultados son válidos. En caso contrario, la valoración debe repetirse a un valor del pH inicial más conveniente.

- 6) Las funciones ϕ y F_o se calculan utilizando como características del blanco del ión metálico (E_o , I_o) la intensidad y el potencial medidos en la etapa 3. Esto permite la obtención de $\log K$ y ϵ en la forma usual (ver Teoría).

3.6 REFERENCIAS

1. MANDEL, M., "Polyelectrolytes", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, John Wiley, 1988.
2. ZIEF, M. y MITCHELL, J.W., "Contamination Control in Trace Element Analysis", J.Wiley, New York, 1976.
3. BENES, P. y MAJER, V., "Trace Chemistry of Aqueous Solutions: General Chemistry and Radiochemistry", Czechoslovak Academy of Sciences, Praga, 1980.
4. DAVISON, W.; DE MORA, S.J., HARRISON, R.M. y WILSON, S., *Sci. Tot. Environ.*, **60**, 35 (1987).
5. VAN LEEUWEN, H.P., "Dynamic Aspects of Metal Speciation in Aquatic Colloidal Systems", en "Environmental Particles", Buffle, J y van Leeuwen, H.P. Eds., IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series, Vol. 1, Chelsea, MI, Lewis Publishers, 1992.
6. DE JONG, H.G.; VAN LEEUWEN, H.P. y HOLUB, K., *J. Electroanal. Chem.*, **234**, 1 (1987); **234**, 17 (1987); **235**, 1 (1987).
7. ESTEBAN, M.; CASASSAS, E.; DE JONG, H.G. y VAN LEEUWEN, H.P., *Anal. Chim. Acta*, **229**, 93 (1990).
8. ESTEBAN, M.; DE JONG, H.G. y VAN LEEUWEN, H.P., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **38**, 75 (1990).
9. VAN DEN HOOP, M.A.G.T.; LEUS, F.M.R. y VAN LEEUWEN, H.P., *Coll. Czech. Chem. Commun.* **51**, 96 (1991).
10. CLEVEN, R.F.M.J., Tesis Doctoral, Agricultural University, Wageningen, 1984.
11. LEATHERBARROW, R.J., "ENZFITTER Manual", Elsevier, Amsterdam, 1987.
12. BAES Jr., C.F. y MESMER, R.A., "The Hydrolysis of Cations", Wiley-Interscience, New York, 1976.

Capítulo 4:

**OPTIMIZACION DEL AJUSTE DE LAS CURVAS
DE VALORACION VOLTAMPEROMETRICA:
DETERMINACION DEL PARAMETRO HIDRODINAMICO
 ρ EN EXPERIMENTOS REALIZADOS MEDIANTE
VOLTAMPEROMETRIA DE REDISOLUCION ANODICA.**

4.1 INTRODUCCION

En el Capítulo 2 se ha comprobado, en líneas generales, la aplicabilidad del modelo de van Leeuwen et al. (1) a un gran número de sistemas ión metálico / policarboxilato. La optimización de los procedimientos experimentales descrita en el Capítulo 3 extiende la aplicabilidad del modelo a sistemas en condiciones más extremas de acidez o de concentración de las especies implicadas. Además, dicha optimización permite mejorar en muchos casos la calidad de los resultados.

Sin embargo, esta calidad se encuentra limitada por algunos aspectos del tratamiento de datos, el más importante de los cuales es, sin duda, el ajuste de las curvas ϕ vs. c_L^* al modelo teórico. En el caso de los experimentos llevados a cabo mediante técnicas polarográficas, dicho ajuste no presenta dificultades excesivas. En cambio, el ajuste de las curvas obtenidas mediante voltamperometría de redisolución anódica (ASV) es bastante más problemático. En este caso, el modelo teórico no es rigurosamente aplicable y es necesario postular una función matemática $\phi(c_L^*)$ aproximada en la que aparecen tres parámetros ajustables: p , ϵ y K (ver Sección 4.2). En la mayoría de ocasiones, y debido a la naturaleza de esta función, la optimización simultánea de los tres parámetros no proporciona resultados aceptables. En la práctica, se encuentra que las desviaciones de p y ϵ con respecto a los valores "razonables" se compensan entre sí para dar lugar a resultados aberrantes. Por lo tanto, resulta preferible asignar valores fijos a alguna de estas variables.

Como ya se ha comentado en capítulos anteriores, el análisis de la función teórica $\phi(c_L^*)$ indica que ésta depende principalmente de la constante de complejación K a valores relativamente altos de ϕ (esto es, a valores moderados del producto $K c_L^*$) y que sólo a valores de ϕ cercanos al valor asintótico ϵ^p

(valores de K c_L^* grandes) viene determinada fundamentalmente por los parámetros p y ϵ . Esto hace que, para valores de c_L^* y K que no sean excesivamente grandes, el ajuste de las curvas experimentales para p y ϵ fijos proporcione valores de K bastante precisos, independientemente de los valores escogidos para p y ϵ . Si se tiene en cuenta que la constante de complejación K es el parámetro de mayor interés analítico, este procedimiento de ajuste es, en muchas ocasiones suficiente. Sin embargo, en los sistemas que presentan una complejación fuerte (valores grandes de K), la necesidad de tener un exceso de ligando sobre el ión metálico no siempre hace posible trabajar en la parte inicial de la curva, con lo cual los resultados del ajuste (esto es, los valores de K) pueden depender en gran medida de la elección de p y ϵ . Todo ello sugiere la necesidad de algún procedimiento para determinar experimentalmente alguno de estos dos parámetros.

La determinación experimental de ϵ no es fácil, ya que implica determinar el coeficiente de difusión del complejo metal/policarboxilato. Aún admitiendo que dicho coeficiente de difusión sea prácticamente igual al del policarboxilato libre, la medida no resulta fácil. Por otra parte, el valor del coeficiente de difusión del policarboxilato puede depender, en principio, de parámetros experimentales tales como la conformación y el grado de disociación del poliácido o la concentración de electrolito soporte. Como consecuencia, el valor de ϵ puede variar de un sistema experimental a otro y esto hace tan poco recomendable su determinación experimental como su estimación a partir de la bibliografía.

Más recomendable parece, por el contrario, la determinación experimental del parámetro p que, en principio, sólo depende de las condiciones hidrodinámicas del experimento. Si se tiene en cuenta que las condiciones hidrodinámicas vienen determinadas principalmente por el diseño de la celda y por las condiciones de agitación, se deduce que el valor de p obtenido para un diseño experimental concreto sería aplicable a cualquier sistema metal/polielectrolito en las mismas condiciones. Una vez conocido el valor de p ,

el ajuste simultáneo de los parámetros K y ϵ permitiría no sólo mejorar la calidad de las constantes de complejación determinadas, sino también obtener información sobre los coeficientes de difusión del complejo a partir de los valores de ϵ .

El principal objeto de este Capítulo es desarrollar y poner a prueba un procedimiento semiempírico relativamente simple para la determinación experimental del parámetro p en unas condiciones hidrodinámicas determinadas. Con este objeto se han utilizado diferentes sistemas ión metálico / policarboxilato de comportamiento bien conocido. De esta forma puede verificarse la utilidad del método en presencia y en ausencia de diferentes fenómenos secundarios, tales como la adsorción inducida del ión metálico sobre el electrodo o las pérdidas de metal por adsorción en las paredes de la celda. Además, la utilización de diferentes técnicas voltamperométricas permite exaltar o minimizar algunos de estos fenómenos. Finalmente, el método se aplica a la determinación del parámetro p en las medidas realizadas mediante DPASV. Los resultados así obtenidos se comparan con los que resultan al aplicar el procedimiento usual, que consiste en realizar el ajuste de la función ϕ vs. c_L^* utilizando los valores $p = 1/2$ y $p = 2/3$, escogiendo *a posteriori* los resultados correspondientes al ajuste de mayor calidad.

4.2 DESARROLLO TEORICO

4.2.1 Consideraciones generales sobre el modelo teórico

Ya se ha comentado en capítulos anteriores que el modelo teórico de van Leeuwen et al. (1), aplicado al caso de un ión metálico M en presencia de un exceso de ligando macromolecular L capaz de formar el complejo electroinactivo

y lábil ML, predice una corriente límite de difusión para la reducción de M en la forma:

$$I = - \frac{nFA\bar{D}^{1/2}c_T^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (4.1)$$

Esta expresión es formalmente idéntica a la ecuación de Cottrell para la reducción de M en ausencia de agentes complejantes. En la Ecuación 4.1, sin embargo, en lugar del coeficiente de difusión del ión metálico (D_M), aparece el coeficiente de difusión medio del sistema (\bar{D}) definido en la forma:

$$\bar{D} = \frac{c_M^*}{c_T^*}D_M + \frac{c_{ML}^*}{c_T^*}D_{ML} \quad (4.2)$$

donde c_i^* y D_i son, respectivamente, la concentración en el seno de la disolución y el coeficiente de difusión de la especie i y c_T^* es la concentración total de metal en el seno de la solución ($c_T^* = c_M^* + c_{ML}^*$).

Finalmente, la definición de la función ϕ en la forma:

$$\phi = \frac{I \text{ (presencia de L)}}{I \text{ (ausencia de L)}} \quad (4.3)$$

permite expresar los valores de ϕ en función de la constante de formación K del complejo ($K = c_{ML}^* / c_M^* c_L^*$) y de la relación entre los coeficientes de difusión del complejo y del metal libre ($\epsilon = D_{ML}/D_M$):

$$\phi = \left(\frac{\bar{D}}{D_M} \right)^{1/2} = \left(\frac{1 + \epsilon K c_L^*}{1 + K c_L^*} \right)^{1/2} \quad (4.4)$$

Conviene recordar que las ecuaciones anteriores han sido deducidas para el caso de un electrodo plano y una intensidad de corriente controlada por difusión, es decir, para unas condiciones generales que no corresponden a ninguna técnica voltamperométrica concreta. No obstante, el análisis de las ecuaciones teóricas válidas para las diferentes técnicas (2) sugiere que la Ecuación 4.4 es aplicable a las polarografías de corriente continua (DCP), de impulsos normal (NPP), de impulsos inversa (RPP) y de impulsos diferencial (DPP). Esto es así porque en las ecuaciones que describen estas técnicas la intensidad es proporcional al coeficiente de difusión elevado a la potencia 1/2 ($D_M^{1/2}$ para el caso del ión metálico libre), tal y como sucede en la ecuación de Cottrell y en la Ecuación 4.1. Teniendo en cuenta que el resto de términos implicados en estas ecuaciones no son afectados por la presencia de L, éstos deberían cancelarse entre sí al calcular la función ϕ y la Ecuación 4.4 debería ser válida.

La forma esférica del electrodo de gotas de mercurio (SMDE) tampoco es un obstáculo para la aplicabilidad de la Ecuación 4.4 a las medidas polarográficas, a pesar de que las ecuaciones anteriormente indicadas han sido deducidas considerando la hipótesis de electrodo plano. Esto puede demostrarse considerando la expresión de la intensidad límite de difusión que se obtiene para la reducción del ión metálico M sobre un electrodo esférico (2):

$$I = - \frac{nFAD_M^{1/2} c_M^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left(1 + \frac{(\pi t D_M)^{1/2}}{r_o} \right) \quad (4.5)$$

donde r_o es el radio de la gota. En nuestro caso particular, la corriente normalizada ϕ viene dada por la expresión:

$$\phi = \frac{I \text{ (presencia de L)}}{I \text{ (ausencia de L)}} = \left(\frac{D}{D_M} \right)^{1/2} \cdot \frac{r_o + (\pi t D)^{1/2}}{r_o + (\pi t D_M)^{1/2}} \quad (4.6)$$

Si se define una corriente normalizada corregida (ϕ_c) en la forma:

$$\phi_c = \left(\frac{D}{D_M} \right)^{1/2} \quad (4.7)$$

entonces ϕ_c verifica la Ecuación 4.4 y, al mismo tiempo, puede ser relacionada con ϕ combinando las Ecuaciones 4.6 y 4.7:

$$\phi = \phi_c \left(\frac{a + \phi_c}{a + 1} \right) \quad (4.8)$$

donde a es:

$$a = \frac{r_o}{(\pi t D_M)^{1/2}} \quad (4.9)$$

En las condiciones experimentales utilizadas ($r_o = 0.02$ cm, $t_p = 0.05$ s y $D_M = 10^{-5}$ cm²/s), la corrección debida a la esfericidad del electrodo es despreciable. La Ecuación 4.8 permite calcular que para valores de ϕ superiores a 0.1 la diferencia entre ϕ y ϕ_c es siempre inferior al 5% (por ejemplo: 4.7% para $\phi = 0.2$; 2.9% para $\phi = 0.5$ y 1.1% para $\phi = 0.9$). Por lo tanto, la aplicación de la Ecuación 4.4 a las medidas polarográficas es perfectamente válida.

De hecho, la aplicabilidad de la Ecuación 4.4 a las técnicas polarográficas ha sido comprobada experimentalmente para un gran número de sistemas (3, 4), como ya se ha comentado en capítulos anteriores.

En el caso de la voltamperometría de redisolución anódica (ASV) sobre un electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE), la complejidad de las condiciones hidrodinámicas durante la etapa de preelectrólisis ha impedido, hasta el momento, la resolución teórica rigurosa del modelo. Por otra parte, la Ecuación 4.4 no tiene por qué ser válida en este caso, ya que ha sido deducida considerando difusión lineal semiinfinita y en la etapa de preelectrólisis el transporte de materia tiene lugar no sólo por difusión, sino también por convección.

Es por esto que, en primera aproximación, se aplicó el modelo teórico a la voltamperometría de redisolución anódica postulando la validez de una forma modificada de la Ecuación 4.4 (5). En dicha ecuación, el exponente 1/2 se sustituye por el parámetro ajustable p :

$$\phi = \frac{I_{pico}(presencia\ de\ L)}{I_{pico}(ausencia\ de\ L)} = \left(\frac{D}{D_M} \right)^p = \left(\frac{1 + \epsilon K c_L^*}{1 + K c_L^*} \right)^p \quad (4.10)$$

En principio, este parámetro empírico p sólo depende de las condiciones hidrodinámicas durante la etapa de preelectrólisis (determinadas principalmente por la geometría de la celda y las condiciones de agitación) y debería estar comprendido entre los valores extremos 1/2 y 2/3. El valor límite $p = 1/2$ correspondería al caso ya comentado de difusión lineal semiinfinita. El valor $p = 2/3$ se alcanzaría bajo condiciones de difusión convectiva laminar, por analogía formal con la ecuación de Levich (2, 6) para el electrodo de disco rotatorio (RDE), donde la intensidad es proporcional al coeficiente de difusión elevado al exponente 2/3.

4.2.2 Procedimiento propuesto para la determinación del parámetro p.

En la Introducción al presente Capítulo se resumen de forma general las principales ventajas que conllevaría la determinación del parámetro p en los experimentos llevados a cabo mediante DPASV.

Dicha determinación sería, en principio, posible realizando medidas mediante ASV y diferentes técnicas polarográficas sobre una misma solución del sistema M/L. Si se tiene en cuenta que los valores de ϵ , K y c_L^* son característicos de la solución y, por tanto, no dependen de la técnica voltamperométrica utilizada, entonces es posible combinar las Ecuaciones 4.4 y 4.10 para obtener la expresión:

$$\ln \phi_{pol} = \frac{1}{2p} \ln \phi_{ASV} \quad (4.11)$$

donde ϕ_{pol} y ϕ_{ASV} indican las intensidades normalizadas medidas por polarografía (DCP, NPP, RPP o DPP) y por ASV, respectivamente, sobre una misma solución. De este modo, la Ecuación 4.11 permite calcular p a partir de la pendiente de las representaciones de $\ln \phi_{pol}$ vs. $\ln \phi_{ASV}$ obtenidas para el sistema en estudio.

4.3 EXPERIMENTAL

4.3.1 Reactivos

Los reactivos empleados en este Capítulo ya han sido descritos en las Secciones Experimentales de los Capítulos 2 y 3.

4.3.2 Instrumental

Las medidas voltamperométricas se han realizado mediante el montaje experimental, previamente descrito (Apartado 2.2.2), constituido por un potenciostato Autolab (Eco Chemie), un stand electródico 663 VA Metrohm, un ordenador personal, una bureta automática 665 Dosimat Metrohm y un pH-metro Orion 720 .

En todos los casos, los electrodos de referencia y auxiliar utilizados fueron $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}$ y de carbono vitrificado, respectivamente. Como electrodo de trabajo se ha utilizado el electrodo estático de gotas de mercurio (SMDE) en las medidas polarográficas y el electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE) en las medidas voltamperométricas de redisolución anódica (DPASV). En ambos casos se han usado gotas de aproximadamente 0.02 cm de radio. En las medidas polarográficas se han utilizado tiempos de gota de 1 s, tiempos de duración del impulso de 50 ms, velocidades de barrido de 4 mV/s y amplitudes del impulso (en DPP) de 50 mV. En las medidas realizadas mediante NPP y DPP, los potenciales iniciales utilizados fueron -800 mV para el Zn(II) y -400 mV para el Cd(II), mientras que en el caso de RPP fueron -1200 mV y -800 mV, respectivamente. En los experimentos llevados a cabo mediante DPASV se utilizaron tiempos de impulso de 50 ms, amplitudes de impulso de 50 mV, y potenciales de preelectrólisis de -1200 mV para el Zn(II) y -800 mV para el Cd(II). El tiempo de preelectrólisis y el tiempo de reposo empleados fueron, respectivamente, 30 y 15 s y la velocidad de barrido fue de 8 mV s^{-1} . Todos los experimentos voltamperométricos se han realizado a 25 °C en celdas de vidrio.

Las medidas conductométricas y de pH se han realizado del mismo modo descrito en el Capítulo 2 (Apartado 2.2.2).

4.3.3 Procedimientos

Preparación de las soluciones

Las soluciones patrón de PMA y de iones metálicos se preparan y se estandarizan en la forma anteriormente descrita (Apartado 2.2.3).

Las soluciones de ión metálico a estudiar voltamperométricamente se preparan a partir de soluciones concentrada del ión metálico, añadiendo KNO_3 hasta alcanzar la concentración deseada y HNO_3 suficiente para obtener un pH en el intervalo 4.5 - 5.

Valoraciones voltamperométricas

Las valoraciones voltamperométricas de soluciones de Zn(II) y Cd(II) con PAA y PMA se han llevado a cabo siguiendo la metodología experimental propuesta en el Capítulo 3. Dicha metodología, en su aplicación a la medida experimental del parámetro p , se traduce en las siguientes etapas:

- 1) La celda de vidrio (previamente tratada con HNO_3 1:1) y los electrodos se mantienen, durante varias horas, en contacto con una solución que contiene KNO_3 a la misma concentración que se utilizará en la valoración y a un pH en el intervalo 4.5 - 5.0.
- 2) La solución del ión metálico, con un valor de pH en el intervalo 4.5 - 5.0, se coloca en la celda y, tras hacer pasar corriente de N_2 en la forma usual, se realizan diversas medidas voltamperométricas (mediante NPP, RPP, DPP y DPASV) para establecer la intensidad del blanco (I_1) y su reproducibilidad.

- 3) Mediante adición de KOH o HNO₃, se ajusta el pH de la solución lo más cerca posible al pH de la solución valorante. Entonces, se realizan nuevas medidas voltamperométricas mediante las mismas técnicas hasta que la señal se vuelve reproducible (I₂).
- 4) Se realizan adiciones sucesivas de la solución valorante de PAA o PMA y se llevan a cabo las correspondientes medidas voltamperométricas, que proporcionan una serie de valores para la intensidad (I) en función de la concentración de poliácido para todas y cada una de las técnicas utilizadas.
- 5) Se aplican las Ecuaciones 3.7 y 3.9 a los valores del pH medidos en el transcurso de la valoración, con objeto de calcular el grado de disociación (α_d) en cada punto de la misma. Si α_d permanece razonablemente constante e igual a α_n , los resultados son válidos. En caso contrario, la valoración debe repetirse a un valor del pH inicial más conveniente.

4.3.4 Tratamiento de datos

La Ecuación 4.10 se ha ajustado a las curvas ϕ vs. c_L^* experimentales mediante el programa ENZFITTER (7), optimizando simultáneamente ϵ y K para un valor fijo de p igual a 1/2 o 2/3. El cálculo de p a partir de la Ecuación 4.11 se ha realizado mediante regresión lineal simple. Los intervalos de confianza para las variables optimizadas se han obtenido mediante el procedimiento estadístico descrito en el Capítulo 2, utilizando la función t de Student al 95% de probabilidad.

4.4 RESULTADOS Y DISCUSION

4.4.1 Sistemas modelo en ausencia de adsorción electródica

Con objeto de aplicar el método para la determinación de p en ausencia de fenómenos de adsorción inducida del ión metálico sobre el electrodo, se han escogido como modelo los sistemas Zn/PMA y Zn/PAA. Como ya se ha comentado en el Capítulo 2, el aspecto perfectamente normal de las señales obtenidas para estos sistemas mediante diferentes técnicas voltamperométricas garantiza la ausencia de adsorción electródica significativa.

En el estudio del sistema Zn/PMA se han llevado a cabo valoraciones de soluciones 10^{-5} M de Zn(II) que contenían, además, una concentración de KNO_3 0.01 M con soluciones de PMA de grados de neutralización $\alpha_n = 0.2$ y $\alpha_n = 0.4$. En estas condiciones, las pérdidas del ión metálico por adsorción en las paredes de la celda son totalmente despreciables.

Las Figuras 4.1a y 4.2a muestran, respectivamente, las curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas para los valores $\alpha_n = 0.2$ y $\alpha_n = 0.4$. En ambos casos se observa una buena concordancia entre los resultados obtenidos mediante NPP y DPP. Las curvas ϕ vs. c_L^* obtenidas mediante DPASV presentan una disminución más acusada de ϕ con respecto a c_L^* , lo que sugiere un valor de $p > 1/2$.

La Tabla 4.1 indica que las técnicas NPP y DPP producen valores de $\log K$ similares. En el caso de DPASV, el valor prefijado de p no es importante en el caso de $\alpha_n = 0.2$. Esto es así debido a la débil complejación que tiene lugar a este valor de α_n , que hace que los valores de ϕ sean relativamente altos y, por lo tanto, poco sensibles al valor de p . Además, hay que mencionar que el intervalo de confianza es relativamente grande para $\log K$, debido al error cometido en el proceso de ajuste. Por el contrario, para el grado de neutralización

$\alpha_n = 0.4$, la complejación es bastante más importante, produciendo un descenso más brusco en las curvas ϕ vs. c_L^* que se traduce en una mayor sensibilidad al valor de p y en intervalos de confianza más estrechos para ϵ y K . Los valores de $\log K$ y ϵ obtenidos mediante DPASV son más concordantes con los resultados polarográficos si se prefiere el valor $p = 2/3$ al valor $p = 1/2$. De todas formas, todas las técnicas proporcionan valores de ϵ en el intervalo 0.1 - 0.3, bastante lejanos al valor 0.023 presente en la bibliografía (8).

Las Figuras 4.1b y 4.2b muestran las representaciones de $\ln \phi_{\text{pol}}$ vs. $\ln \phi_{\text{DPASV}}$ correspondientes a $\alpha_n = 0.2$ y $\alpha_n = 0.4$, respectivamente, para cada técnica polarográfica en comparación con DPASV. La Tabla 4.2 muestra los valores de p calculados a partir de estas representaciones mediante la Ecuación 4.11. Como puede observarse, todos los valores de p se encuentran comprendidos en el intervalo 0.6 - 0.7, lo que confirma claramente que en los experimentos realizados mediante DPASV el parámetro p está mucho más próximo a $2/3$ que a $1/2$.

Con objeto de estudiar la influencia de la velocidad de agitación (U) sobre la señal obtenida mediante DPASV, se han realizado experimentos a diferentes valores de U (dentro del intervalo 130 - 280 rad/s) sobre soluciones conteniendo únicamente Zn(II) y KNO_3 y sobre soluciones que, además, contenían PMA a un grado de neutralización $\alpha_n = 0.4$. En todos los casos se obtuvieron representaciones de I vs. $U^{1/2}$ lineales: $I = 87 (\pm 2) U^{1/2} + 8 (\pm 1)$ ($r^2=0.997$) en ausencia de ligando y $I = 6.7 (\pm 0.7) U^{1/2} - 13 (\pm 4)$ ($r^2=0.987$) en presencia de ligando, donde los valores de I figuran en nA y los de U , en rad/s. Hay que hacer notar, sin embargo, que estos resultados son de una significación limitada debido al pequeño intervalo de valores de U accesible. De todos modos, estos hechos son consistentes, conjuntamente con el valor hallado de $p = 2/3$, con una

aproximación semiempírica a la voltamperometría de redisolución anódica (9) que conduce a la ecuación:

$$I_{\text{lim}} = knr_o^2 D_M^{2/3} c_M^* U^{1/2} + 4\pi r_o n F D_M c_M^* \quad (4.12)$$

donde c_M^* es la concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución, k es una constante y r_o es el radio de la gota. De hecho, los resultados descritos sugieren que el segundo término de la Ecuación 4.12 es despreciable para el sistema Zn/PMA, al menos bajo las condiciones experimentales utilizadas.

El sistema Zn/PAA también ha sido estudiado. Dicho estudio se ha realizado en las condiciones $\alpha_n = 0.4$, Zn(II) 10^{-5} M y KNO_3 0.01 M, para las cuales no se han detectado fenómenos significativos de adsorción electródica ni de adsorción en las paredes de la celda. Las Figuras 4.3a y 4.3b muestran las representaciones ϕ vs. c_L^* y $\ln \phi_{\text{pol}}$ vs. $\ln \phi_{\text{DPASV}}$, respectivamente, obtenidas en estos experimentos. Como puede observarse, todos los resultados polarográficos son altamente coincidentes entre sí. Tal y como sucedía en el sistema Zn/PMA, el descenso de la función ϕ vs. c_L^* es mucho más pronunciado en los experimentos realizados mediante DPASV que en el caso de las medidas polarográficas. En el ajuste de las curvas ϕ vs. c_L^* (Tabla 4.1), los valores de $\log K$ obtenidos para DPASV tomando $p = 2/3$ son mucho más próximos a los resultados polarográficos que en caso de que se tome $p = 1/2$. Además, el valor de ϵ obtenido mediante DPASV tomando $p = 2/3$ también está más próximo a los valores polarográficos de ϵ , que se distribuyen en el intervalo 0.04 - 0.07, no demasiado lejos del valor 0.019 presente en la bibliografía (8).

Los valores de p calculados para DPASV (Tabla 4.2) se hallan en el intervalo 0.66 - 0.80, mientras que la Figura 4.3b muestra que, en realidad, los puntos experimentales se hallan muy próximos a la recta teórica correspondiente a $p = 2/3$.

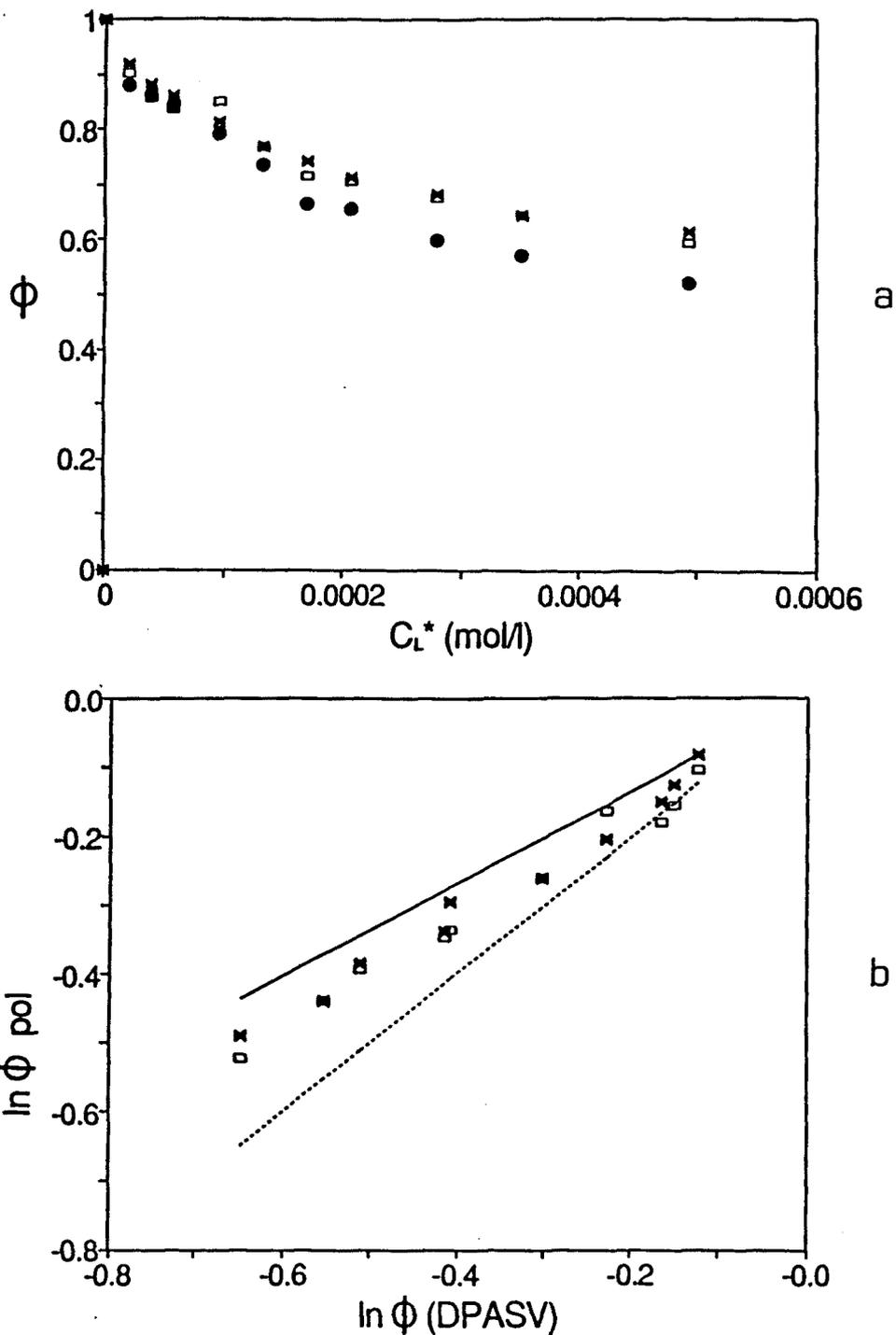


FIGURA 4.1: Representaciones ϕ vs. c_L^* (a) y $\ln \phi_{pol}$ vs. $\ln \phi_{DPASV}$ (b) obtenidas para el sistema Zn/PMA en las condiciones 10^{-5} M Zn(II), 0.01 M KNO_3 y $\alpha_n = 0.2$ mediante NPP (\square), DPP (X) y DPASV (\bullet). En b se representa con una línea continua el resultado teórico para $p = 2/3$ y con una línea discontinua el correspondiente a $p = 1/2$.

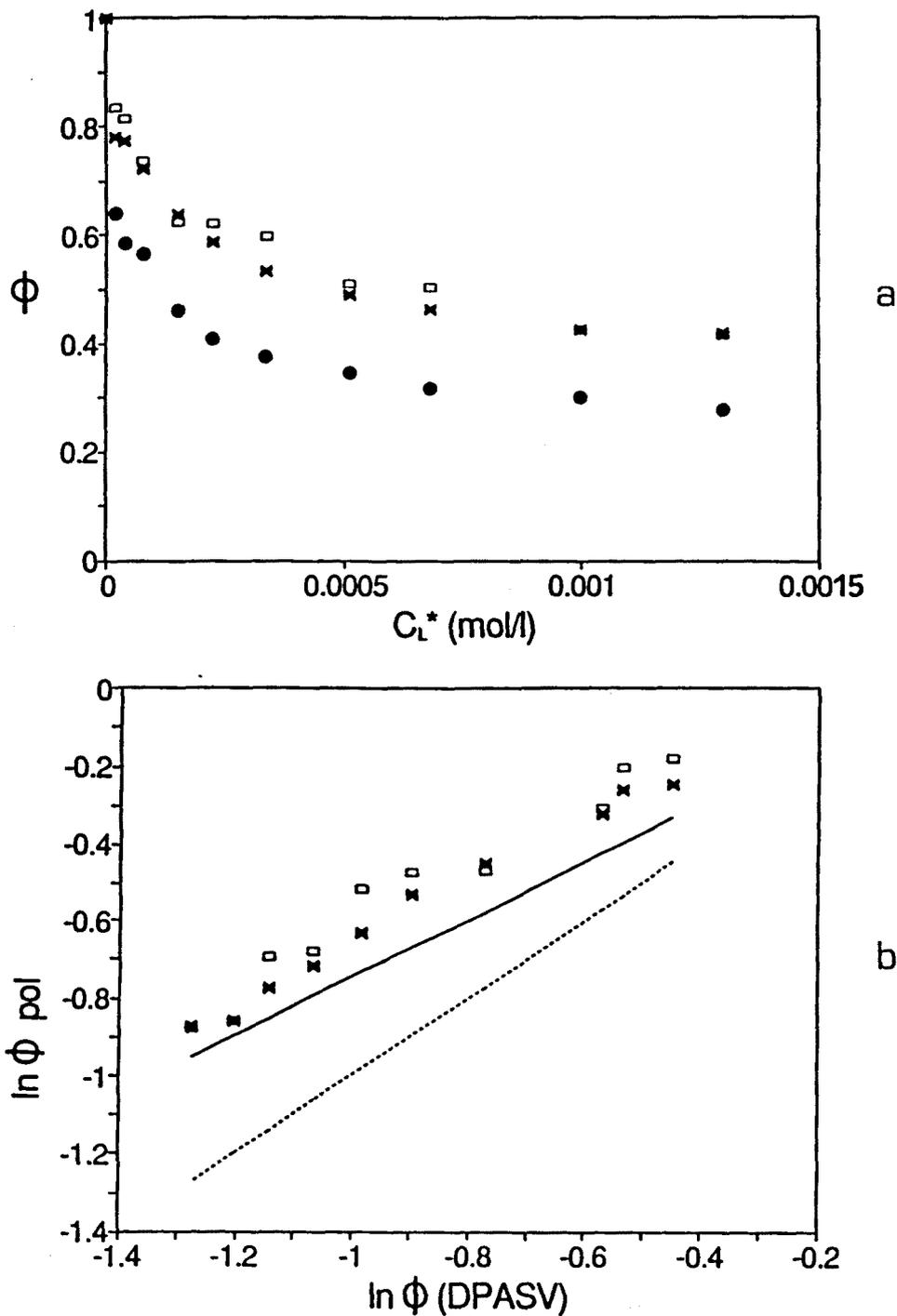


FIGURA 4.2: Representaciones ϕ vs. c_L^* (a) y $\ln \phi_{pol}$ vs. $\ln \phi_{DPASV}$ (b) obtenidas para el sistema Zn/PMA en las condiciones $10^{-5} M$ Zn(II), $0.01 M$ KNO_3 y $\alpha_n = 0.4$ mediante NPP (\square), DPP (X) y DPASV (\bullet). En b se representa con una línea continua el resultado teórico para $p = 2/3$ y con una línea discontinua el correspondiente a $p = 1/2$.

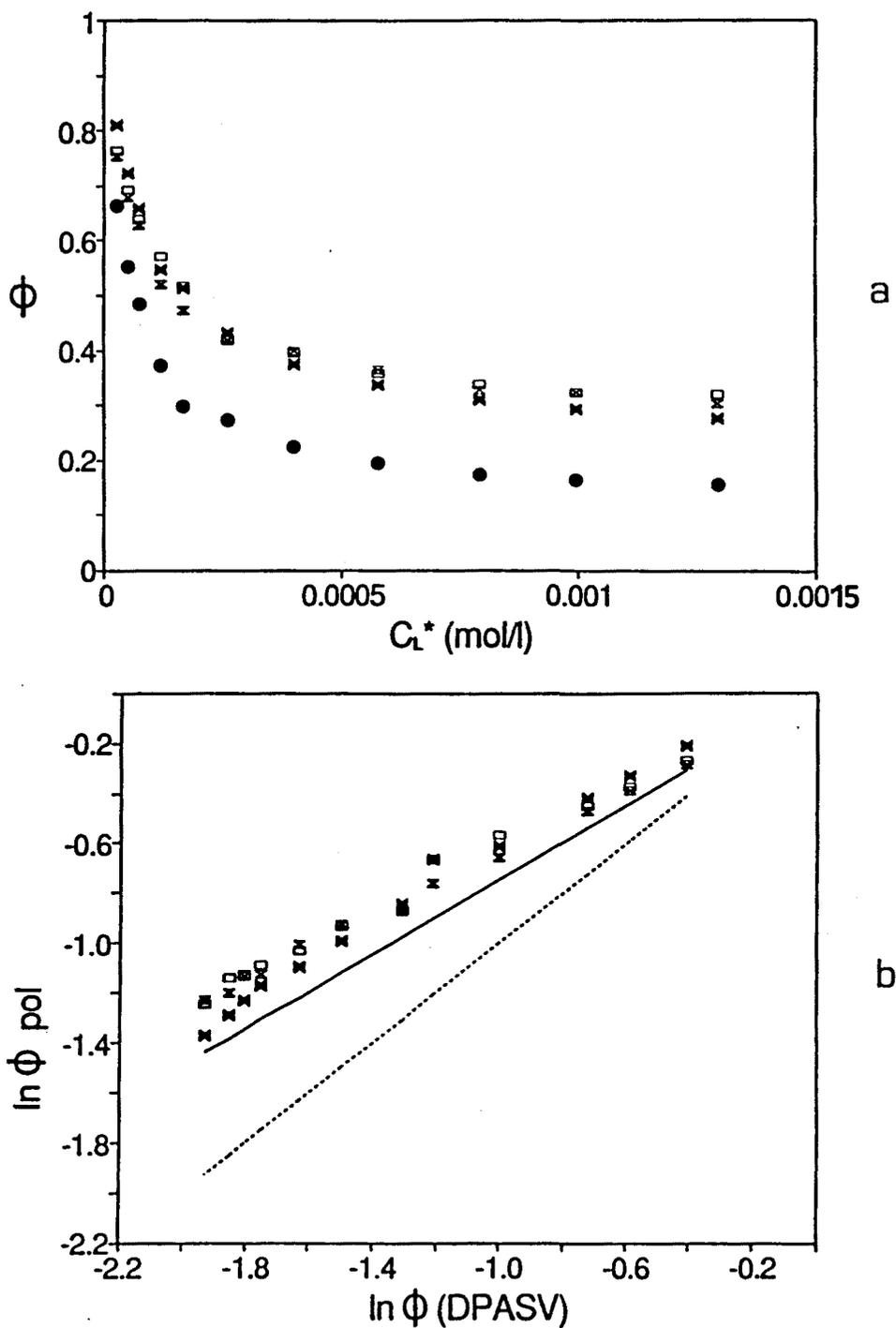


FIGURA 4.3: Representaciones ϕ vs. c_L^* (a) y $\ln \phi_{pol}$ vs. $\ln \phi_{DPASV}$ (b) obtenidas para el sistema Zn/PAA en las condiciones $10^{-5} M Zn(II)$, $0.01 M KNO_3$ y $\alpha_n = 0.4$ mediante NPP (\square), RPP (\times), DPP (\times) y DPASV (\bullet). En b se representa con una línea continua el resultado teórico para $p = 2/3$ y con una línea discontinua el correspondiente a $p = 1/2$.

Con objeto de probar que la aproximación propuesta en ausencia de adsorción electroquímica es aplicable en presencia de adsorción del ión metálico en las paredes de la celda, se ha realizado un estudio mediante DPP y DPASV del sistema Zn/PMA en las condiciones $\alpha_n = 0.6$, Zn(II) $2 \cdot 10^{-6}$ M y KNO₃ 0.01 M.

La Figura 4.4a muestra las curvas ϕ_1 vs. c_L^* obtenidas utilizando un blanco de Zn(II) medido a pH inferior a 5, es decir en ausencia de adsorción (ver Capítulo 3). En la misma gráfica aparecen las curvas ϕ_2 vs. c_L^* que resultan al medir el blanco de Zn(II) al mismo pH de la solución de PMA (pH = 7.0). La Tabla 4.1 muestra que el ajuste de las curvas ϕ_2 vs. c_L^* obtenidas mediante DPASV proporciona resultados más parecidos a los polarográficos cuando se considera el valor $p = 2/3$. Las representaciones $\ln \phi_{pol}$ vs. $\ln \phi_{DPASV}$ (Figura 4.4b) dan lugar a un valor de $p = 0.8 (\pm 0.3)$, independientemente del tipo de blanco utilizado. El alto error obtenido se explica en base a la baja concentración de Zn(II), que da lugar a una relación señal/ruido poco favorable en DPP. Tampoco es sorprendente la coincidencia de los valores de p determinados a partir de diferentes blancos, ya que la magnitud del blanco no afecta el cálculo de p , tal y como se demuestra a continuación.

Si consideramos que tanto el blanco polarográfico como el determinado mediante ASV se encuentran afectados por diferentes errores sistemáticos (por ejemplo, adsorción en las paredes de la celda), las correspondientes intensidades normalizadas pueden escribirse en la forma:

$$\phi'_{pol} = f_{pol} \cdot \phi_{pol} \quad (4.13)$$

$$\phi'_{ASV} = f_{ASV} \cdot \phi_{ASV} \quad (4.14)$$

donde ϕ_{pol} y ϕ_{ASV} designan las intensidades normalizadas medidas, y f_{pol} y f_{ASV} son factores de proporcionalidad que dan lugar a los valores "reales" de ϕ (ϕ'_{pol} y ϕ'_{ASV}) que se medirían en el caso de no existir adsorción. Combinando las Ecuaciones 4.11, 4.13 y 4.14, se obtiene:

$$\ln \phi_{pol} = \frac{1}{2p} \ln \phi_{ASV} + \frac{1}{2p} \ln f_{ASV} - \ln f_{pol} \quad (4.15)$$

El análisis de la Ecuación 4.15 muestra que cuando f_{pol} y f_{ASV} son diferentes de 1 se obtiene una ordenada en el origen distinta de cero en las representaciones $\ln \phi_{pol}$ vs. $\ln \phi_{ASV}$ pero que en ningún caso la pendiente y, por tanto, el valor de p se ven afectados por los errores sistemáticos en la medida del blanco.

4.4.2 Sistema modelo en presencia de adsorción inducida del ión metálico sobre el electrodo: Cd/PMA.

Ya se ha visto que el método propuesto para determinar el valor de p no se ve afectado significativamente por la adsorción del ión metálico en las paredes de la celda. Por el contrario, la adsorción inducida del ión metálico en el electrodo podría, en principio, afectar drásticamente los resultados obtenidos aplicando dicho método. Esto es así porque en NPP y DPP la medida se inicia a potenciales relativamente poco negativos, en los cuales la adsorción del ligando y del complejo (negativamente cargados) puede ser considerable, para continuar con un barrido hacia potenciales cada vez más negativos en los que, debido a la repulsión electrostática, dicha adsorción es cada vez menos favorable. En cambio, en RPP y DPASV, el experimento se inicia a potenciales negativos, para los cuales la adsorción no es muy importante y se continúa con un barrido hacia potenciales positivos, con el consiguiente aumento de la importancia de la adsorción. Además de esta diferencia fundamental habría que considerar también otras peculiaridades de cada una de estas técnicas que pueden exaltar o minimizar los efectos de la adsorción electrodo sobre la señal voltamperométrica. De todo ello se deduce que, en presencia de adsorción inducida del ión metálico sobre el electrodo, las intensidades medidas para un mismo sistema mediante diferentes técnicas pueden verse afectadas de manera muy distinta, con lo cual su comparación según la Ecuación 4.11 puede proporcionar resultados incorrectos.

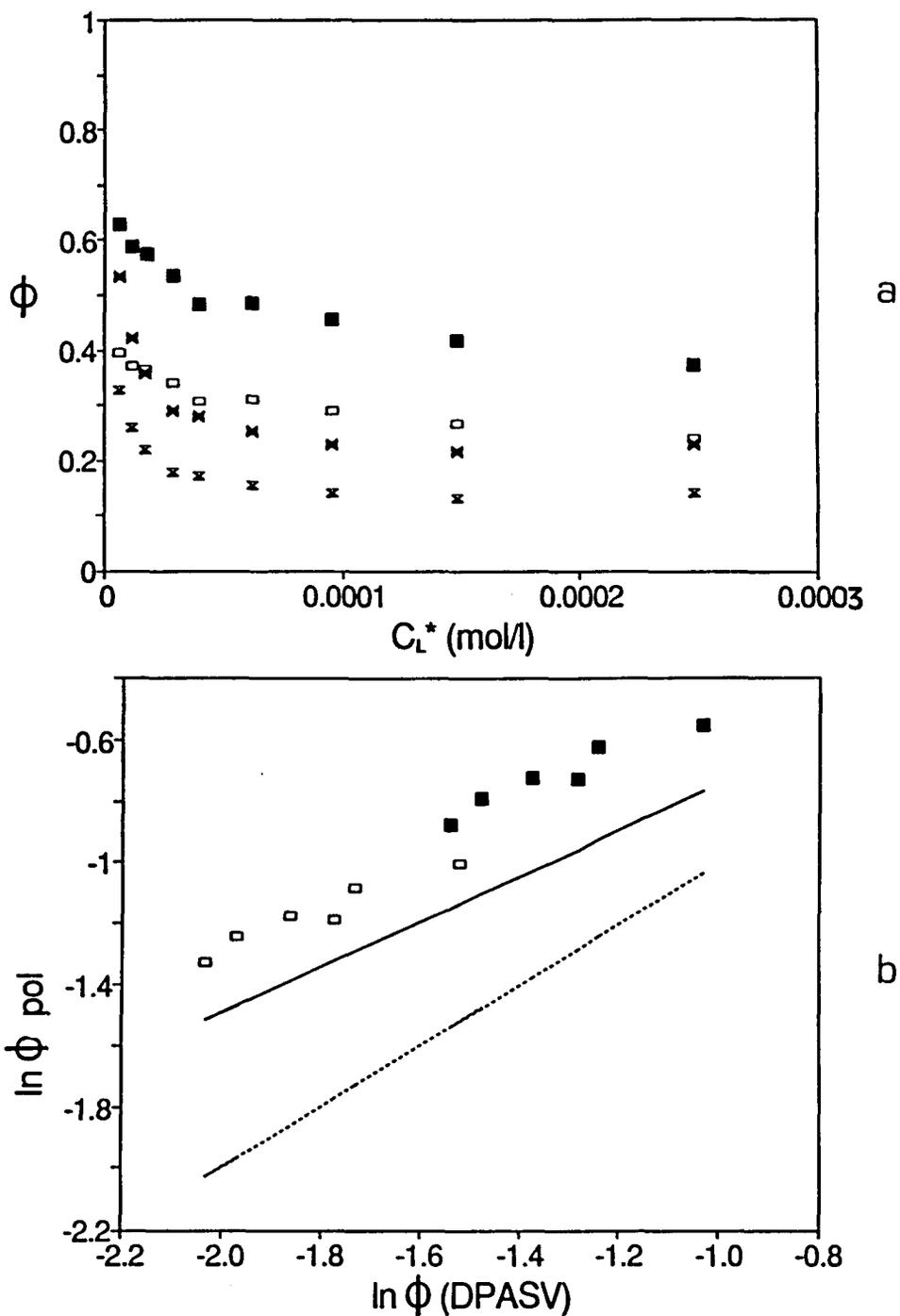


FIGURA 4.4: Representaciones ϕ vs. c_L^* (a) y $\ln \phi_{pol}$ vs. $\ln \phi_{DPASV}$ (b) obtenidas para el sistema Zn/PMA en las condiciones $2 \cdot 10^{-6}$ M Zn(II), 0.01 M KNO_3 y $\alpha_n = 0.6$ mediante DPP y DPASV, utilizando diferentes tipos de normalización (DPP: blanco medido a pH 5.0 (\square) y a pH 7.0 (\blacksquare); DPASV: blanco medido a pH 5.0 (\times) y a pH 7.0 (\times)). En b se representa con una línea continua el resultado teórico para $p = 2/3$ y con una línea discontinua el correspondiente a $p = 1/2$.

Para verificar experimentalmente todas estas consideraciones, se ha llevado a cabo el estudio del sistema Cd/PMA en las condiciones $\alpha_n = 0.6$, Cd(II) $5 \cdot 10^{-6}$ M y KNO_3 0.1 M, para el cual no existen indicios de pérdidas del metal por adsorción en las paredes pero sí algunos indicios de adsorción electródica.

Las señales obtenidas en dicho estudio mediante RPP, DPP y DPASV presentan un aspecto perfectamente normal, lo que sugiere la ausencia de efectos significativos de la adsorción electródica sobre las medidas. Sin embargo, los polarogramas obtenidos utilizando NPP presentan máximos importantes a valores de c_L^* superiores a $4 \cdot 10^{-3}$ M, lo que indica una adsorción electródica considerable en estas condiciones.

La Figura 4.5a muestra que la curva ϕ vs. c_L^* obtenida mediante DPASV presenta un descenso más acusado que en el caso de RPP o DPP, pero que, en cualquier caso, es menos brusco que el observado mediante NPP. Por otra parte, los resultados obtenidos mediante RPP y DPP son muy coincidentes entre sí.

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados del ajuste de de las curvas ϕ vs. c_L^* . El valor medio de $\log K$ obtenido mediante DPASV es ligeramente superior a los valores que resultan a partir de RPP o DPP, pero inferior al valor obtenido mediante NPP (fuertemente afectado por la adsorción electródica). Debe mencionarse, sin embargo, la calidad relativamente baja de estos ajustes, que produce intervalos de confianza relativamente amplios. En todos los casos los valores hallados para ϵ (en torno a 0.2) parecen excesivamente altos si se comparan con el valor 0.023 antes comentado.

La Figura 4.5b muestra las representaciones de $\ln \phi_{\text{pol}}$ vs. $\ln \phi_{\text{DPASV}}$ correspondientes, mientras que la Tabla 4.2 resume los valores de p calculados mediante DPASV a partir de las pendientes de dichas representaciones. Los valores experimentales obtenidos mediante RPP y DPP se encuentran sobre la misma línea teórica correspondiente a $p = 2/3$. Sin embargo, los datos procedentes de NPP están bastante lejos de este comportamiento, especialmente en los casos en los cuales se habían detectado máximos de adsorción importantes.

De hecho, las máximas desviaciones se producen a valores de c_L^* superiores a $4 \cdot 10^{-5}$ M. Como se verá más adelante en el Capítulo 7, estas anomalías son consecuentes con el modelo teórico propuesto para el caso de adsorción inducida en NPP. Dicho modelo predice una disminución adicional en las curvas ϕ vs. c_L^* como consecuencia de dicha adsorción. Por otra parte, los buenos resultados obtenidos mediante RPP y DPP, conjuntamente con la ausencia de síntomas de adsorción inducida en los polarogramas, parecen indicar que ambas técnicas minimizan estos fenómenos, lo cual es bien conocido para el caso de RPP (3) pero no es tan evidente en el caso de DPP.

TABLA 4.1: *Valores de log K obtenidos a partir de las curvas ϕ vs. c_L^* experimentales realizando el ajuste simultáneo de los parámetros ϵ y K para un valor fijo de $p = 1/2$ y/o $2/3$.*

Técnica	p	log K (1)	log K (2)	log K (3)	log K (4)	log K (5)
NPP	1/2	4.0 (± 0.2)	4.2 (± 0.2)	4.41 (± 0.05)		4.9 (± 0.2)
RPP	1/2			4.48 (± 0.04)		4.6 (± 0.2)
DPP	1/2	3.96 (± 0.08)	4.2 (± 0.1)	4.32 (± 0.02)	5.5 (± 0.2)	4.6 (± 0.2)
DPASV	2/3	3.9 (± 0.1)	4.39 (± 0.04)	4.53 (± 0.03)	5.55 (± 0.04)	4.8 (± 0.2)
DPASV	1/2	3.9 (± 0.1)	4.53 (± 0.03)	4.72 (± 0.04)	5.73 (± 0.05)	4.8 (± 0.2)

(1) Sistema Zn/PMA : Zn 10^{-5} M, $\alpha_s = 0.2$, KNO₃ 0.01 M.

(2) Sistema Zn/PMA : Zn 10^{-5} M, $\alpha_s = 0.4$, KNO₃ 0.01 M.

(3) Sistema Zn/PAA : Zn 10^{-5} M, $\alpha_s = 0.4$, KNO₃ 0.01 M.

(4) Sistema Zn/PMA : Zn $2 \cdot 10^{-4}$ M, $\alpha_s = 0.6$, KNO₃ 0.01 M.

(5) Sistema Cd/PMA : Cd $5 \cdot 10^{-4}$ M, $\alpha_s = 0.4$, KNO₃ 0.1 M.

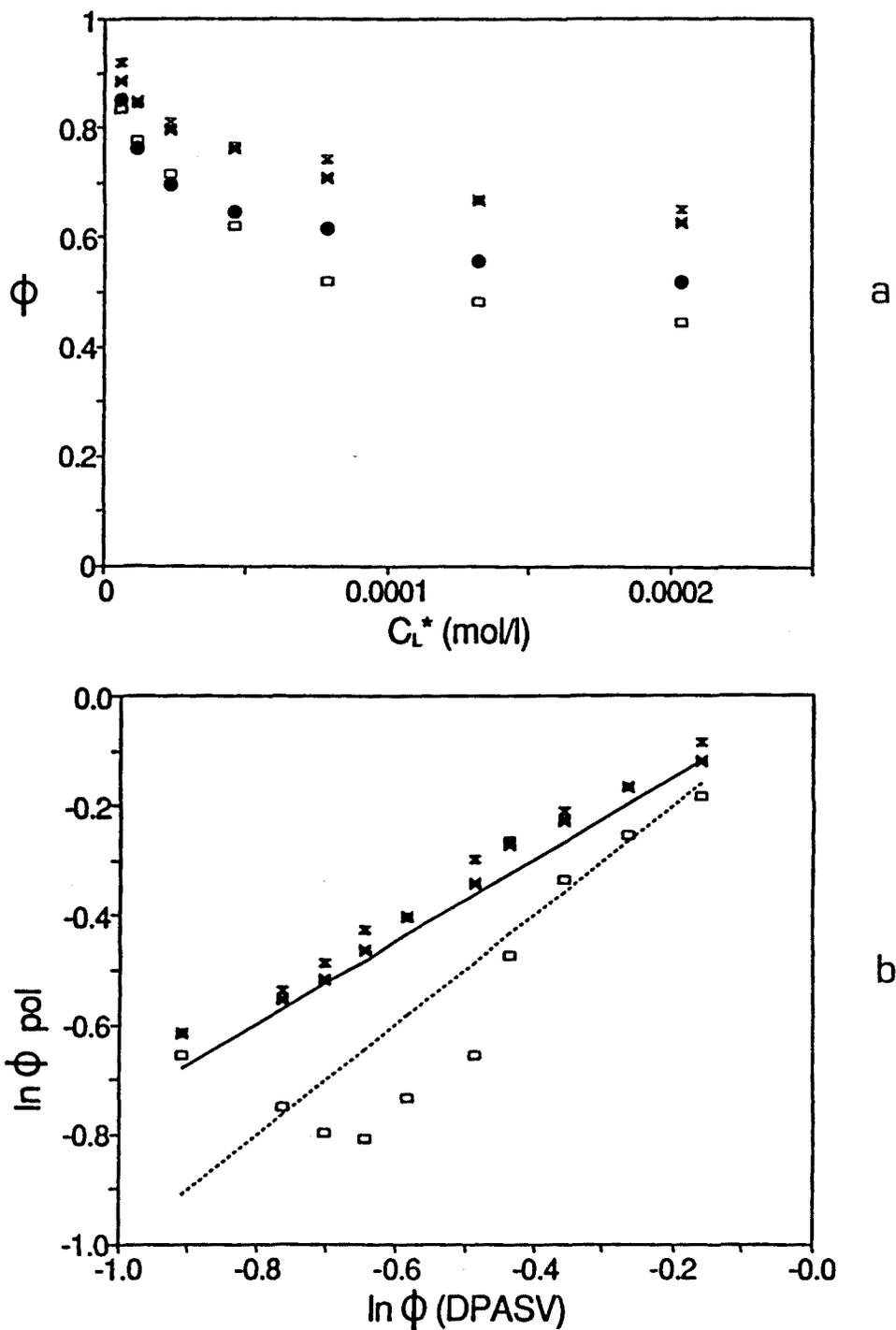


FIGURA 4.5: Representaciones ϕ vs. c_L^* (a) y $\ln \phi_{pol}$ vs. $\ln \phi_{DPASV}$ (b) obtenidas para el sistema Cd/PMA en las condiciones $5 \cdot 10^{-6}$ M Cd(II), 0.1 M KNO_3 y $\alpha_n = 0.6$ mediante NPP (\square), RPP (\times), DPP (\times) y DPASV (\bullet). En b se representa con una línea continua el resultado teórico para $p = 2/3$ y con una línea discontinua el correspondiente a $p = 1/2$.

TABLA 4.2: Valores de p hallados para DPASV a partir de la pendiente de las representaciones $\ln \phi_{pol}$ vs. $\ln \phi_{DPASV}$ obtenidas a través de diferentes técnicas voltamperométricas.

SISTEMA	Valores de p obtenidos para DPASV en comparación con:		
	NPP	RPP	DPP
Zn/PMA (10^{-5} M Zn, $\alpha_s=0.2$, 0.01 M KNO ₃)	0.67 (± 0.07)		0.68 (± 0.08)
Zn/PMA (10^{-5} M Zn, $\alpha_s=0.4$, 0.01 M KNO ₃)	0.6 (± 0.1)		0.62 (± 0.05)
Zn/PAA (10^{-5} M Zn, $\alpha_s=0.4$, 0.01 M KNO ₃)	0.79 (± 0.06)	0.80 (± 0.04)	0.66 (± 0.05)
Zn/PMA ($2 \cdot 10^{-6}$ M Zn, $\alpha_s=0.6$, 0.01 M KNO ₃)			0.8 (± 0.3)
Cd/PMA ($5 \cdot 10^{-6}$ M Cd, $\alpha_s=0.6$, 0.1 M KNO ₃)	0.6 (± 0.3)	0.68 (± 0.05)	0.69 (± 0.06)

4.5 TRATAMIENTO DE DATOS PROPUESTO

Los resultados experimentales descritos permiten formular las siguientes conclusiones:

- i) El método propuesto para la determinación experimental del parámetro p produce, en general, buenos resultados cuando se aplica en ausencia de fenómenos secundarios tales como la adsorción electroquímica o la adsorción en las paredes de la celda.

- ii) Desgraciadamente, la precisión de los valores de p calculados utilizando dicho método no es demasiado buena, aunque puede mejorarse aumentando el número de puntos experimentales y trabajando con sistemas modelo de constantes de complejación elevadas.
- iii) Los fenómenos de adsorción del ión metálico en las paredes de la celda no afectan significativamente los resultados obtenidos en la utilización del método. Por el contrario, la adsorción inducida del ión metálico sobre el electrodo puede reducir considerablemente su aplicabilidad, si bien la elección de técnicas como RPP o DPP (pero especialmente RPP) pueden minimizar estos problemas.
- iv) En el caso de ASV, la aplicación del método propuesto produce valores de p no muy precisos que, en cualquier caso, se encuentran mucho más próximos al valor $p = 2/3$ que al valor $p = 1/2$, lo que sugiere unas condiciones hidrodinámicas no muy diferentes de la difusión convectiva laminar.
- v) Tal y como cabía esperar, en los sistemas metal/poliácido que presentan una complejación moderada, la elección de un valor concreto de p no afecta significativamente los valores de $\log K$ obtenidos. En cambio, en condiciones de complejación más fuerte, la elección de $p = 2/3$ para DPASV hace que los resultados obtenidos mediante esta técnica sean mucho más concordantes con los resultados polarográficos que en el caso de tomar $p = 1/2$.

Estas consideraciones, conjuntamente con las conclusiones obtenidas en el Capítulo 3, permiten proponer un método general para realizar el

tratamiento de datos en las valoraciones voltamperométricas de sistemas ión metálico / polielectrolito. El método general resultante se resume en las siguientes etapas:

- 1) Se lleva a cabo la valoración voltamperométrica de acuerdo con el método experimental propuesto en el Capítulo 3.
- 2) Dependiendo de las características del sistema en estudio, se calculan las funciones normalizadas ϕ y F_o utilizando como intensidad del blanco (I_o) los valores I_1 o I_2 (ver Capítulo 3). En algunos casos puede realizarse una normalización mixta, utilizando la curvas ϕ_2 vs. c_L^* para calcular el valor de $K(\phi)$ y la curvas ϕ_1 vs. c_L^* para calcular el valor de ϵ .
- 3) El ajuste de la curva F_o vs. c_L^* se realiza en la forma habitual (regresión lineal), dando lugar al valor $K(F_o)$.
- 4) La curva ϕ vs. c_L^* se ajusta a la Ecuación 4.10 optimizando simultáneamente los parámetros K y ϵ para un valor fijo de p . Dicho valor es $p = 1/2$ para los experimentos realizados mediante técnicas polarográficas o cualquier otra técnica en la cual el transporte de materia hacia el electrodo esté claramente controlado por difusión. En el caso de experimentos realizados mediante ASV en condiciones hidrodinámicas similares a las utilizadas en los experimentos de este Capítulo, el valor más conveniente es $p = 2/3$. En el resto de los casos es aconsejable aplicar el procedimiento descrito para determinar el valor de p más adecuado a las condiciones hidrodinámicas utilizadas.

4.6 REFERENCIAS

1. DE JONG, H.G.; VAN LEEUWEN, H.P. y HOLUB, K., *J. Electroanal. Chem.*, **234**, 1 (1987); **234**, 17 (1987); **235**, 1 (1987).
2. BARD, A.J.; FAULKNER, L.R., "Electrochemical Methods", John Wiley, New York, 1980.
3. ESTEBAN, M.; CASASSAS, E.; DE JONG, H.G. y VAN LEEUWEN, H.P., *Anal. Chim. Acta*, **229**, 93 (1990).
4. NADAL, A.M.; ARIÑO, C; ESTEBAN, M. y CASASSAS, E., *Electroanalysis*, **3**, 309 (1991).
5. ESTEBAN, M.; DE JONG, H.G. y VAN LEEUWEN, H.P., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **38**, 75 (1990).
6. LEVICH, V.G., "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
7. LEATHERBARROW, R.J., "ENZFITTER Manual", Elsevier, Amsterdam, 1987.
8. CLEVEN, R.F.M.J., Tesis Doctoral, Agricultural University, Wageningen, 1984.
9. WANG, J: "Stripping Analysis", VCH Publishers, Deerfield Beach, Florida, 1985.

