

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.



## **Capítulo 5:**

**APLICACION DEL METODO EXPERIMENTAL  
OPTIMIZADO AL ESTUDIO DE LOS SISTEMAS DE  
Pb(II) Y Cu(II) CON LOS ACIDOS  
POLIACRILICO Y POLIMETACRILICO.**



## 5.1 INTRODUCCION

En el Capítulo 2 se ha visto que los sistemas de Pb(II) y Cu(II) presentan en ocasiones un comportamiento anómalo, no previsto por el modelo teórico. En este mismo capítulo se apuntaban algunas de las posibles causas de estas anomalías, entre las cuales ocupaba un lugar destacado la adsorción del ión metálico en las paredes de la celda.

El desarrollo de una metodología experimental y de un tratamiento de datos, descritos ambos en los Capítulos 3 y 4, ha permitido clarificar la mayoría de problemas hallados en el estudio de los sistemas de Zn(II) y Cd(II) con PAA y PMA, especialmente los relacionados con las pérdidas del ión metálico por adsorción en las paredes de la celda. En el presente Capítulo se describe la aplicación de la misma metodología a los sistemas de Pb(II) y Cu(II) con PAA y PMA, con objeto de clarificar, dentro de lo posible, las anomalías antes comentadas.

En el caso del Pb(II), el estudio se centra principalmente en el sistema Pb/PMA, por presentar éste problemas más acusados que el sistema Pb/PAA (véase Capítulo 2). En el caso del Cu(II), se estudia únicamente el sistema Cu/PMA puesto que, según se vió en el Capítulo 2, las anomalías del sistema Cu/PAA se relacionaban más con la forma de las señales voltamperométricas que con la forma de las curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  o  $F_0$  vs.  $c_L^*$  y, lógicamente, una mejora en el modo de realizar las valoraciones difícilmente puede solucionar dichas anomalías.

## **5.2 EXPERIMENTAL**

### **5.2.1 Reactivos**

Los reactivos empleados en este Capítulo se describen en las Secciones Experimentales de los Capítulos 2 y 3.

### **5.2.2 Instrumental**

Las medidas voltamperométricas, conductométricas y de pH se han llevado a cabo utilizando el mismo instrumental que se describe en la Sección Experimental del Capítulo 2 (Apartado 2.2.2). Las condiciones instrumentales empleadas han sido, asimismo, iguales a las allí descritas.

### **5.2.3 Procedimientos**

Los procedimientos experimentales para la preparación de las soluciones, para el acondicionamiento de las celdas y para llevar a cabo los distintos tipos de mediciones y valoraciones voltamperométricas se hallan descritos en la Sección Experimental del Capítulo 3 (Apartado 3.3.3). La única diferencia con respecto a las condiciones experimentales allí descritas reside en el valor del pH para el cual se admite que la adsorción del ión metálico en las paredes de la celda es despreciable. En el caso del Pb(II) y del Cu(II), la mayor facilidad de estos iones para ser adsorbidos obliga a tomar el valor  $\text{pH} < 4$  como referencia de acidez para la cual los fenómenos de adsorción son despreciables.

#### 5.2.4 Tratamiento de datos

Las curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  experimentales se han ajustado a la Ecuación 4.10 mediante el programa ENZFITTER, optimizando simultáneamente  $\epsilon$  y  $K$  para un valor fijo de  $p = 1/2$  para los datos obtenidos mediante polarografía y  $p = 2/3$  para los datos obtenidos mediante DPASV, de acuerdo con el tratamiento de datos propuesto en el Capítulo 4. Tanto el ajuste de las curvas  $F_0$  vs.  $c_L^*$  como el cálculo de los intervalos de confianza para las variables optimizadas se han realizado en la forma descrita en el Capítulo 2. (Para más detalles véanse también los Capítulos 3 y 4)

### 5.3 RESULTADOS Y DISCUSION

#### 5.3.1 Sistemas de Pb(II): Pb/PMA y Pb/PAA

La Figura 5.1 muestra, para una solución de Pb(II)  $10^{-6}$  M en presencia de  $\text{KNO}_3$  0.1 M, las intensidades medidas en función del pH a lo largo de diferentes experimentos. El descenso brusco de la intensidad que tiene lugar a valores del pH superiores a 4.5 no puede explicarse como debido a la hidrólisis del Pb(II) (1), sino que parece más razonable atribuirlo a la adsorción del Pb(II) en las paredes de la celda. De hecho, resultados presentes en la literatura (2, 3) prueban que soluciones de  $1 \mu\text{g/l}$  de Pb(II) ( $5 \cdot 10^{-6}$  M) guardadas en recipientes de vidrio durante 24 h sufren pérdidas significativas por adsorción a  $\text{pH} = 5$  y pérdidas despreciables a  $\text{pH} < 3.5$ .

La realización de experimentos con cambio de medio a partir de soluciones de Pb(II) confirma, en efecto, la presencia de fenómenos de adsorción en las paredes de la celda y, además, verifica la validez de la metodología experimental propuesta en el Capítulo 3 ya que, en ausencia de PMA o PAA, la

suma de las intensidades medidas antes y después del cambio de medio coincide siempre razonablemente con la medida en ausencia de adsorción ( $\text{pH} < 4$ ). Esto es, en ausencia de ligando se cumple  $I_2 + I_{\text{ad}} = I_1$ . (Ver Capítulo 3).

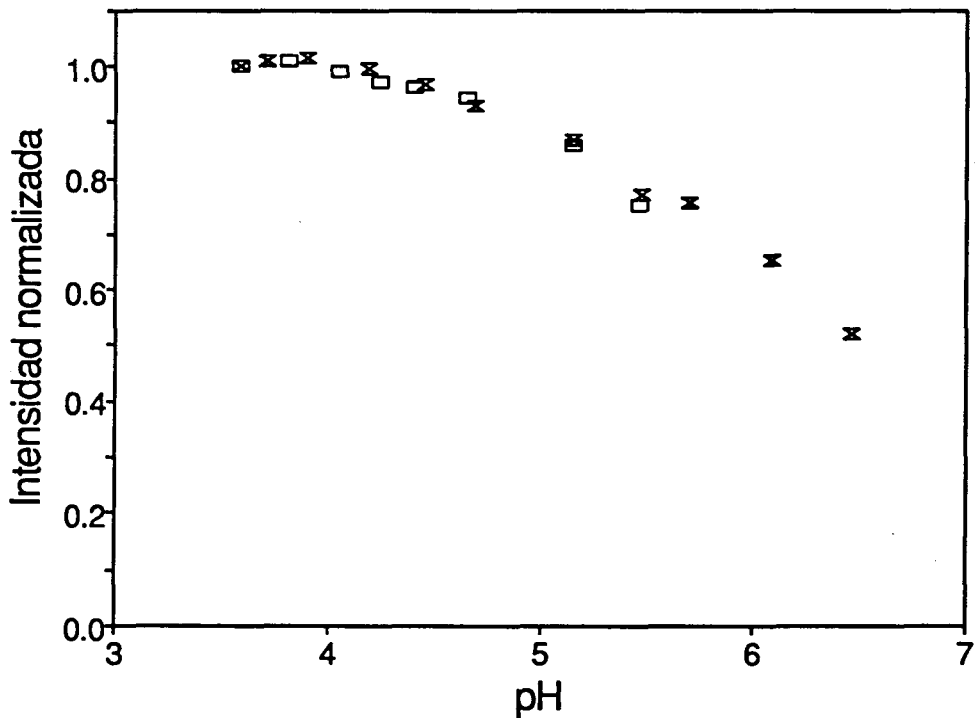


FIGURA 5.1: Intensidad medida en función del pH para experimentos llevados a cabo sobre soluciones  $10^{-6}$  M Pb(II) y 0.1 M  $\text{KNO}_3$ , utilizando celda de vidrio.

En presencia de diferentes concentraciones de PMA, en los experimentos con cambio de medio se obtienen los resultados que se muestran en la Figura 5.2. El análisis de las curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  (Figura 5.2a) muestra que, a valores de  $c_L^*$  pequeños, los valores de  $\phi_{\text{corr}}$  se hallan muy próximos a  $\phi_2$ . Por el contrario, a medida que  $c_L^*$  aumenta,  $\phi_{\text{corr}}$  se aproxima progresivamente a  $\phi_1$ . En cualquier caso, la curva  $\phi_{\text{corr}}$  vs.  $c_L^*$  concuerda mejor con el modelo teórico que las curvas  $\phi_1$  vs.  $c_L^*$  o  $\phi_2$  vs.  $c_L^*$  por separado, ya que presenta una disminución menos brusca a valores crecientes de  $c_L^*$ .

Las representaciones  $F_0$  vs.  $c_L^*$  calculadas a partir de  $\phi_{\text{corr}}$ ,  $\phi_1$  y  $\phi_2$  (Figura 5.2b) son muy similares entre sí y presentan una forma muy alejada de la prevista por el modelo teórico (una línea recta), debido a que el desplazamiento de potencial que se observa a concentraciones bajas del polielectrolito es anormalmente alto. Ello impide el cálculo de constantes de complejación a partir de medidas del potencial.

La Figura 5.3 muestra la distribución de las fracciones de metal calculadas mediante las Ecuaciones 3.22, 3.23 y 3.24 a partir de los resultados de estos experimentos. Como puede observarse, la disminución de la fracción adsorbida ( $f_{\text{ad}}$ ) al aumentar  $c_L^*$  sólo es importante a concentraciones altas de PMA, mientras que el descenso de la fracción libre ( $f_{\text{M}}$ ) y el aumento consiguiente de la fracción complejada ( $f_{\text{ML}}$ ) tienen lugar a valores de  $c_L^*$  relativamente pequeños, lo que explica la concordancia observada entre los valores de  $\phi_{\text{corr}}$  y  $\phi_2$  en la parte inicial de la valoración.

El ajuste de las curvas  $\phi_1$  vs.  $c_L$ ,  $\phi_2$  vs.  $c_L^*$  y  $\phi_{\text{corr}}$  vs.  $c_L^*$  proporciona los valores de  $\log K$  5.7 ( $\pm 0.2$ ), 5.3 ( $\pm 0.1$ ) y 5.4 ( $\pm 0.1$ ), respectivamente.

Como ya se ha explicado en el Capítulo 3, los experimentos con cambio de medio son largos y tediosos y proporcionan un número de puntos experimentales bastante limitado. Ahora bien, la relativa coincidencia entre  $\phi_{\text{corr}}$  y  $\phi_2$  a valores moderados de  $c_L^*$  hace suponer que, al igual que ocurría con los sistemas de Zn(II) y Cd(II), la realización de valoraciones sin cambio de medio podría proporcionar, para valores moderados de  $c_L^*$ , resultados aceptables, con el consiguiente ahorro de tiempo. Se han realizado valoraciones sin cambio de medio para el sistema Pb/PMA en las mismas condiciones experimentales anteriormente descritas, y se han comparado los resultados con los obtenidos realizando dicho cambio de medio. En la Figura 5.4 se dan las curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  obtenidas siguiendo ambas metodologías, y se confirma la viabilidad de las valoraciones sin cambio de medio.



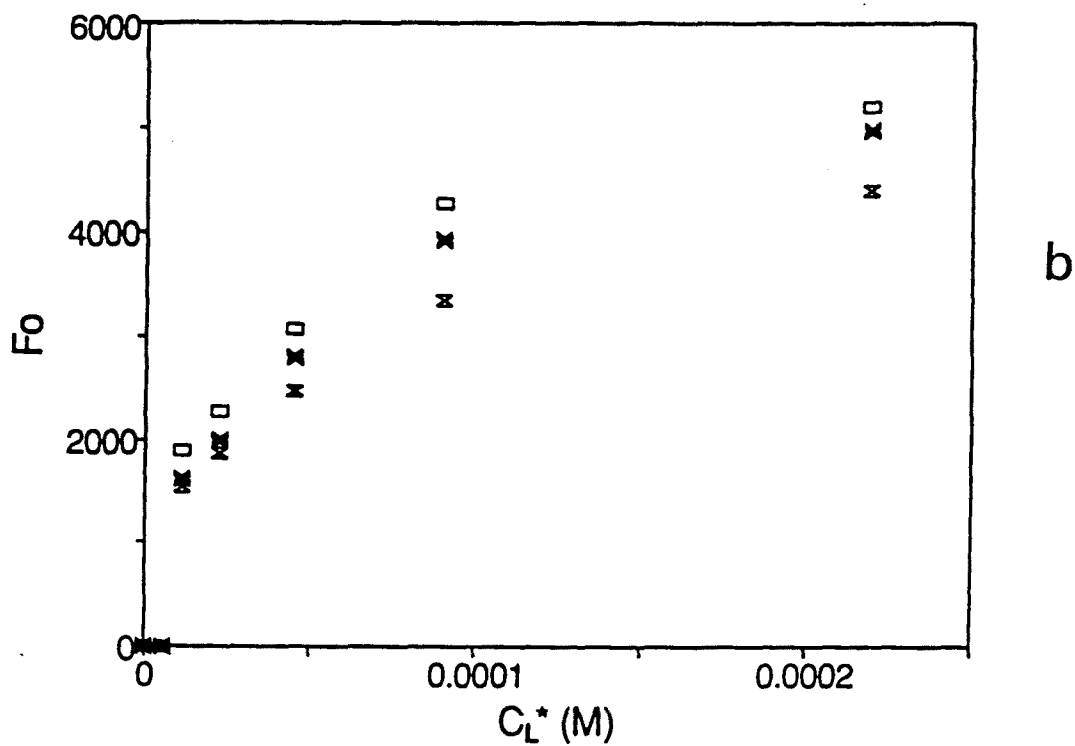
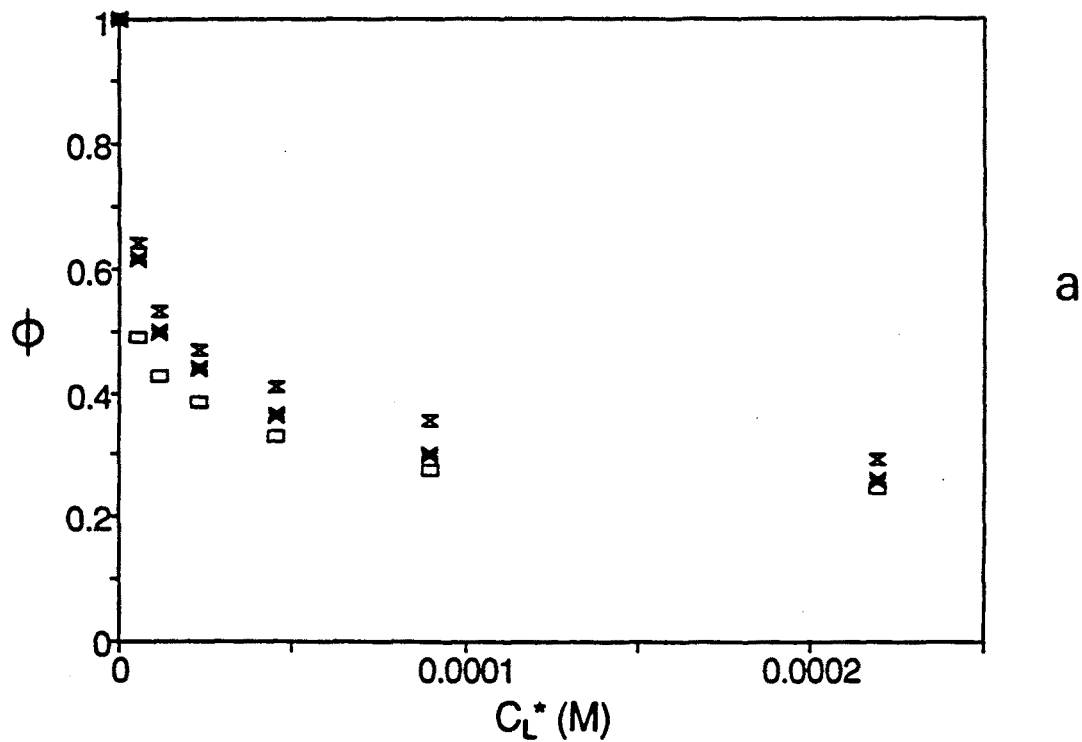


FIGURA 5.2: Curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  (a) y  $F_o$  vs.  $c_L^*$  (b) obtenidas para el sistema Pb/PMA mediante DPASV en experimentos con cambio de medio. (Pb(II)  $10^{-6}$  M,  $KNO_3$  0.1 M,  $\alpha_d(PMA) = 0.3$ ). (  $\square$  Blanco medido a pH 3.60 ( $\phi = \phi_1$ );  $\blacktriangle$  Blanco medido a pH 5.45 ( $\phi = \phi_2$ );  $\times$  Blanco corregido por adsorción ( $\phi = \phi_{corr}$ ) ).

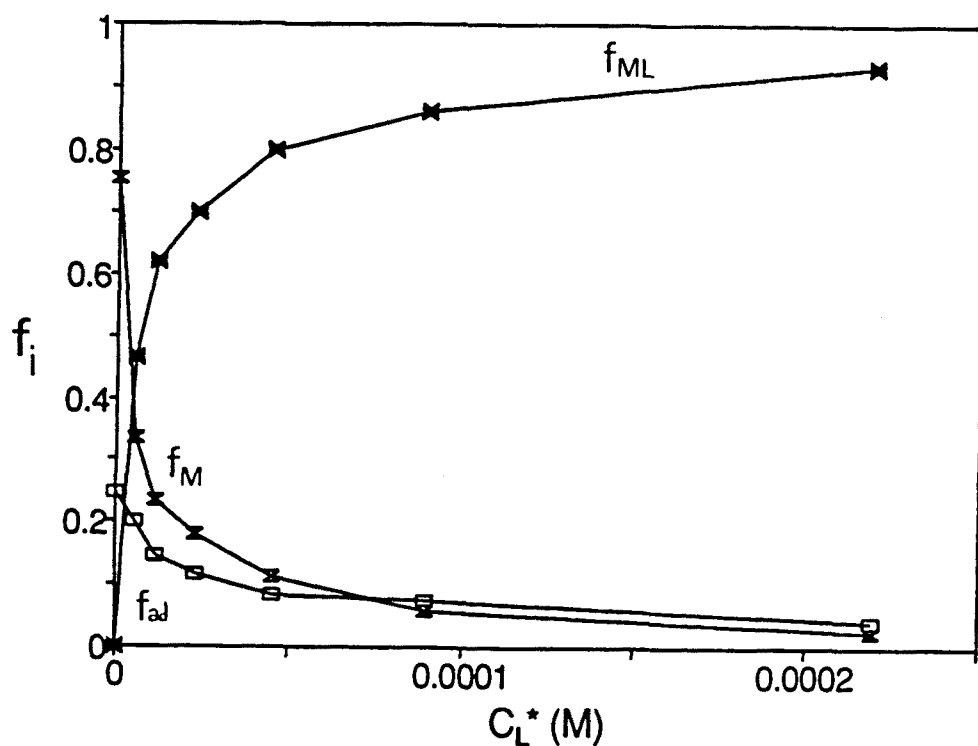


FIGURA 5.3: Fracciones de metal calculadas para el sistema Pb/PMA a partir de los resultados obtenidos en los experimentos con cambio de medio llevados a cabo mediante DPASV. (  $[Pb(II)] = 10^{-6} M$ ,  $[KNO_3] = 0.1 M$ ,  $\alpha_d(PMA) = 0.3$  ). (  $\square$  Fracción adsorbida ( $f_{ad}$ );  $\nabla$  Fracción libre ( $f_M$ );  $\times$  Fracción complejada ( $f_{ML}$ )).

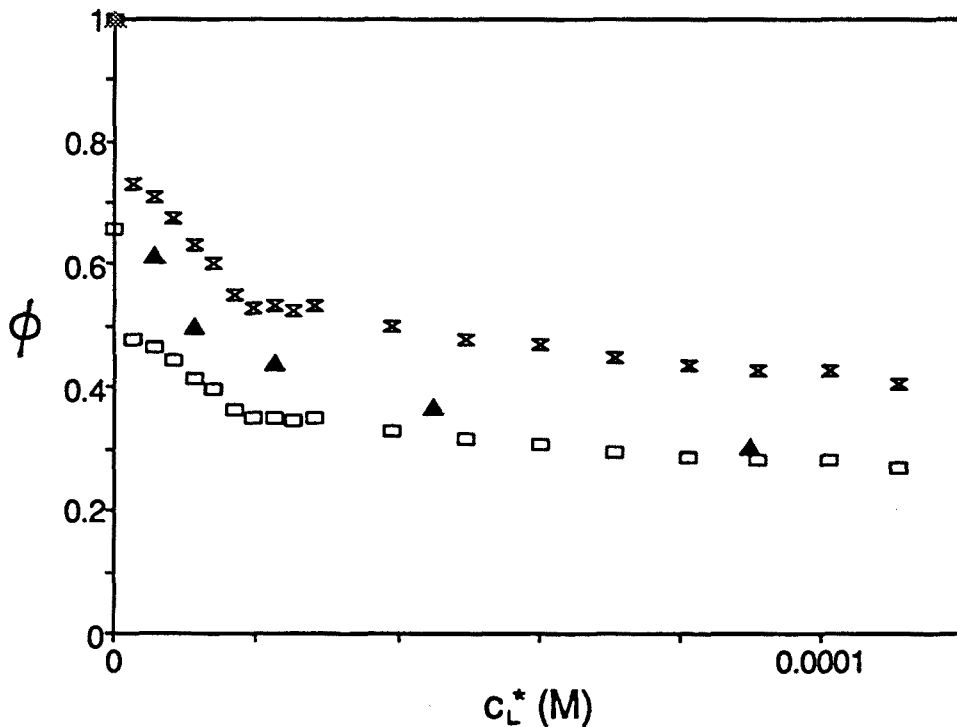


FIGURA 5.4: Comparación entre los resultados obtenidos para el sistema Pb/PMA ( $10^{-6}$  M Pb(II), 0.1 M  $KNO_3$ ,  $\alpha_n = 0.3$ ) a través de las valoraciones llevadas a cabo mediante DPASV con y sin cambio de medio. ( Valoración sin cambio de medio:  $\phi_1$  ( $\square$ ),  $\phi_2$  ( $\times$ ); experimentos con cambio de medio:  $\phi_{corr}$  ( $\blacktriangle$ ) ).

No obstante, la aplicación de los procedimientos experimentales descritos no evita algunas anomalías importantes que se observan en el sistema Pb/PMA a grados de disociación mayores. Así, por ejemplo, en las condiciones Pb(II)  $10^{-6}$  M,  $KNO_3$  0.1 M y  $\alpha_d = 0.6$ , las curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  que se obtienen en las valoraciones voltamperométricas sin cambio de medio presentan formas irregulares, con mínimos pronunciados, que no pueden ser explicadas por el modelo teórico. Estas anomalías son, además, poco reproducibles, como se observa en la Figura 5.5. La Figura 5.6 muestra que dichas anomalías no pueden evitarse ni siquiera utilizando el procedimiento experimental con cambio de medio.

Esto sugiere la existencia de otros fenómenos, además de la adsorción en las paredes de la celda, tales como pérdidas de la labilidad del complejo o cambios conformacionales del ligando y/o del complejo. De hecho, el proceso de complejación en el sistema Pb/PMA parece ser bastante más complicado que en los sistemas de Zn(II) o Cd(II). Por ejemplo, la Figura 5.7 muestra que en las valoraciones de Pb(II) con PMA se producen variaciones del pH y del grado de disociación incluso a valores moderados de  $\alpha_n$  (0.3 en el caso mostrado). El hecho de que estas variaciones sean cada vez más importantes a medida que aumenta la concentración total de metal indica que el Pb(II) es capaz de liberar protones del PMA al complejarse con éste, cosa que no ocurría con los sistemas de Cd(II) o Zn(II).

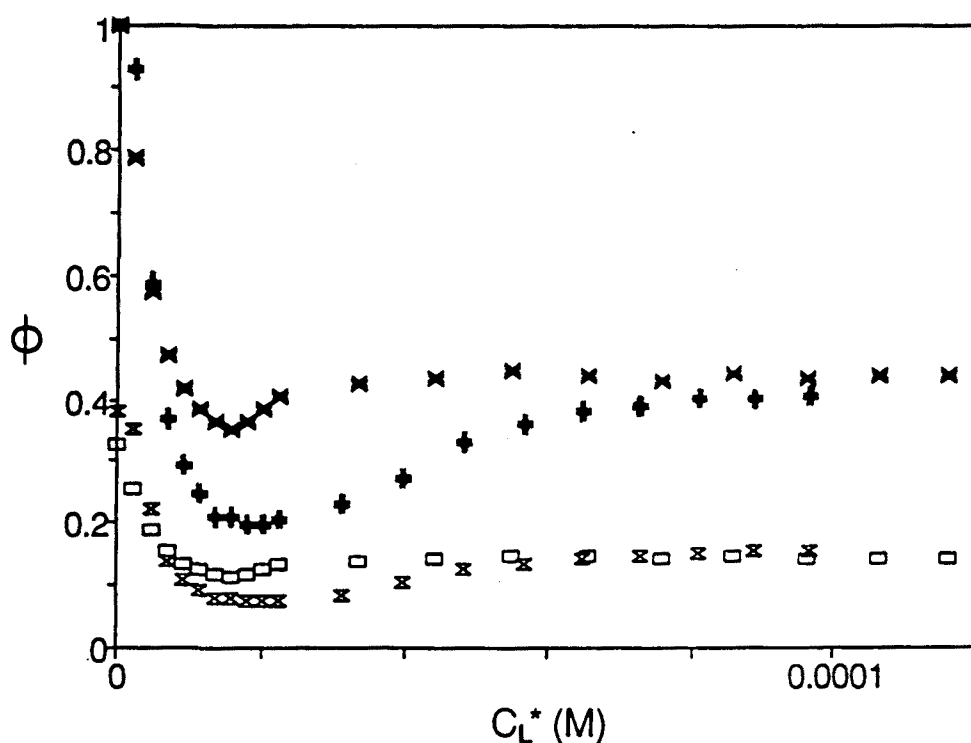


FIGURA 5.5: Curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  obtenidas mediante DPASV para el sistema Pb/PMA ( $10^{-6}$  M Pb(II),  $KNO_3$  0.1 M,  $\alpha_n = 0.6$ ) en dos valoraciones diferentes, llevadas a cabo sin cambio de medio. ( $\square$  Valoración 1,  $\phi_1$ ;  $\times$  Valoración 1,  $\phi_2$ ;  $\times$  Valoración 2,  $\phi_1$ ; + Valoración 2,  $\phi_2$ ).

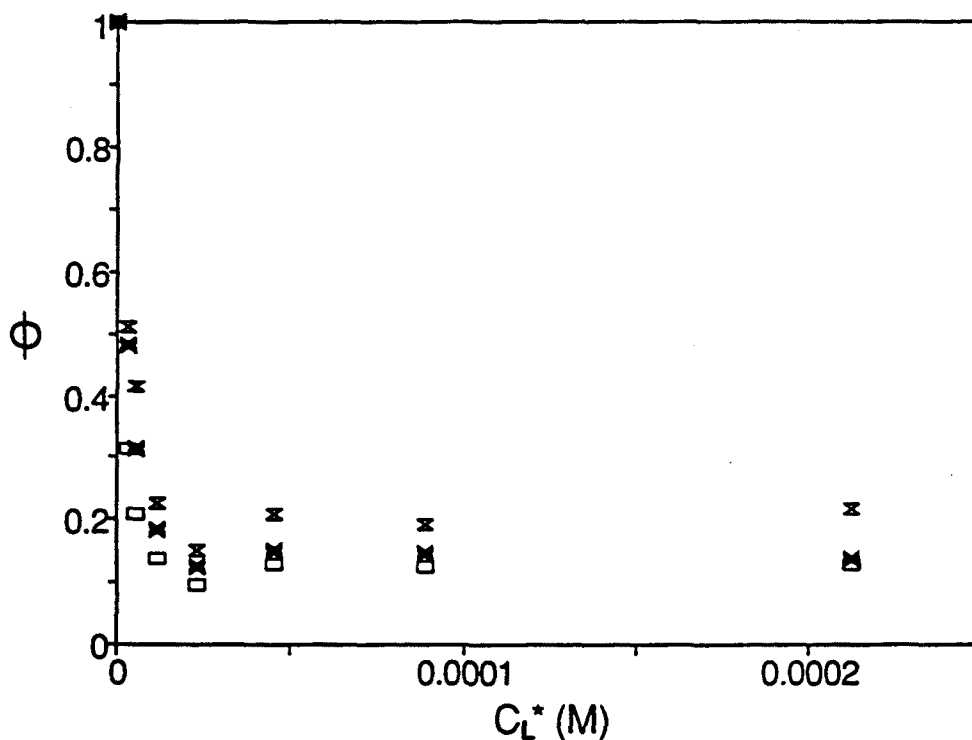
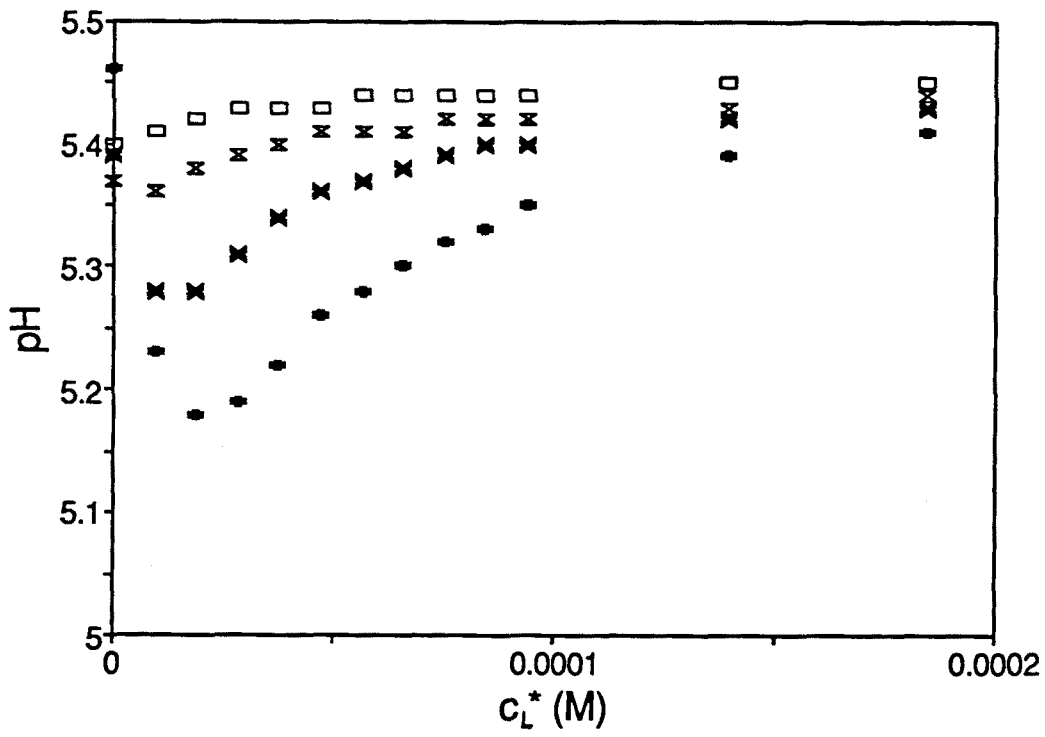


FIGURA 5.6: Curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  obtenidas mediante DPASV para el sistema Pb/PMA ( $10^{-6}$  M Pb(II),  $\text{KNO}_3$  0.1 M,  $\alpha_n = 0.6$ ) en experimentos llevados a cabo con cambio de medio. ( $\square$  Blanco a pH 3.6 ( $\phi_1$ );  $\times$  Blanco a pH 6.4 ( $\phi_2$ );  $\blacksquare$  Blanco corregido por adsorción ( $\phi_{corr}$ )).

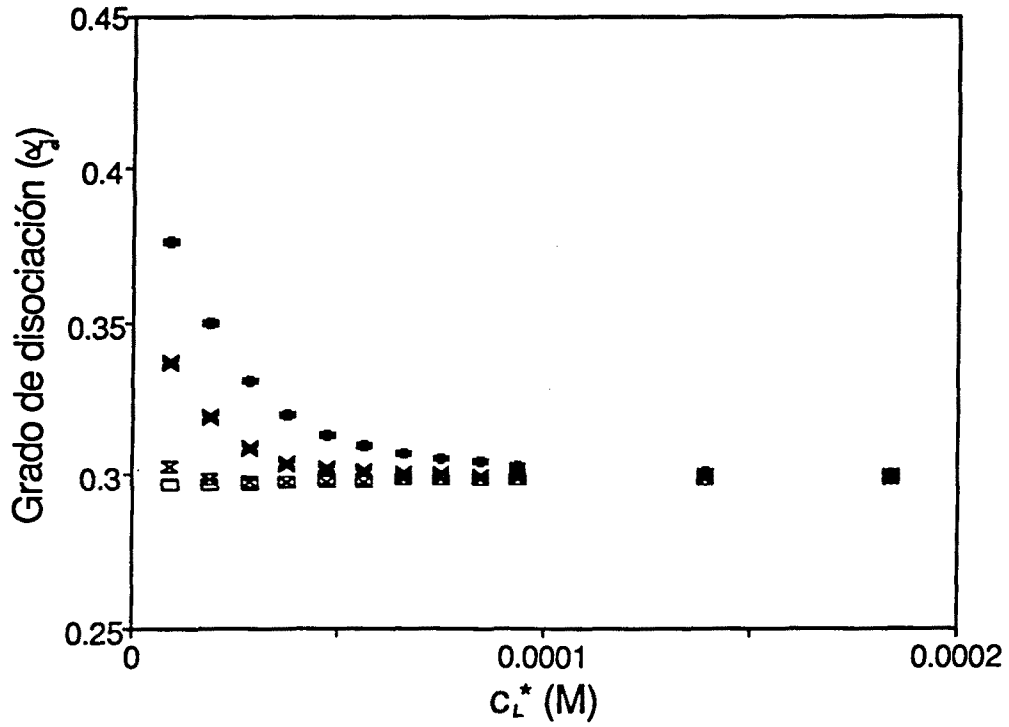
FIGURA 5.7: (Página Siguiente)

Representaciones pH vs.  $c_L^*$  (a) y  $\alpha_d$  vs.  $c_L^*$  (b) obtenidas para el sistema Pb/PMA ( $10^{-6}$  M Pb(II),  $\text{KNO}_3$  0.1 M,  $\alpha_n = 0.3$ ) en valoraciones voltamperométricas sin cambio de medio llevadas a cabo mediante DPASV a distintas concentraciones del ión metálico ( $c_T^*$ ).

( $c_T^*$ :  $10^{-6}$  ( $\square$ ),  $2 \cdot 10^{-6}$  ( $\times$ ),  $5 \cdot 10^{-6}$  ( $\times$ ) y  $10^{-5}$  M (+)).



a



b

El sistema Pb/PAA parece tener un comportamiento menos complicado que el sistema Pb/PMA, incluso a grados de disociación elevados, y esto permite aplicar con éxito los procedimientos experimentales desarrollados en el Capítulo 3. La Figura 5.8 muestra que para un valor de  $\alpha_d = 0.6$  las valoraciones de Pb(II) con PAA sin cambio de medio producen curvas  $\phi_2$  vs.  $c_L^*$  de forma totalmente concordante con el modelo teórico. El ajuste de dichas curvas da lugar a un valor promedio de  $\log K = 5.47 (\pm 0.08)$ .

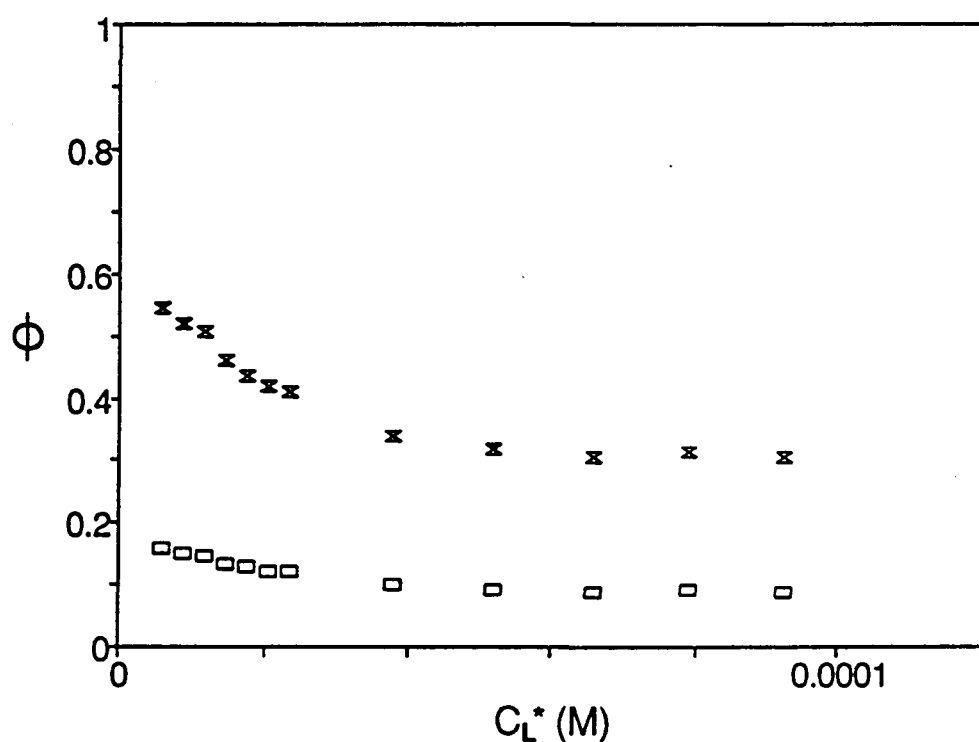


FIGURA 5.8: Curvas  $\phi_1$  vs.  $c_L^*$  (□) y  $\phi_2$  vs.  $c_L^*$  (X) obtenidas para el sistema Pb/PAA ( $10^{-6}$  M Pb(II),  $KNO_3$  0.1 M,  $\alpha_n = 0.6$ ) en valoraciones voltamperométricas sin cambio de medio llevadas a cabo mediante DPASV.

### 5.3.2 Sistemas de Cu(II): Cu/PMA

La Figura 5.9 muestra la variación de la intensidad de la señal voltamperométrica con el pH en soluciones de Cu(II) de diferentes concentraciones y contenidos en KNO<sub>3</sub>. En todos los casos, la intensidad se mantiene razonablemente constante a valores del pH inferiores a 5. A pH > 5 se aprecia un ligero descenso de la intensidad. A pH > 6 el descenso se hace mucho más pronunciado, al tiempo que se aprecia una progresiva deformación de las señales, que se desplazan, además, hacia potenciales más negativos (Figura 5.10). La forma de las curvas I vs. pH parece ser independiente de la técnica y de la concentración total de Cu(II), al menos en el intervalo 10<sup>-6</sup> - 10<sup>-5</sup> M. Sin embargo, el descenso de la intensidad en presencia de KNO<sub>3</sub> 0.01 M es ligeramente más pronunciado que en el caso de utilizar KNO<sub>3</sub> 0.1 M.

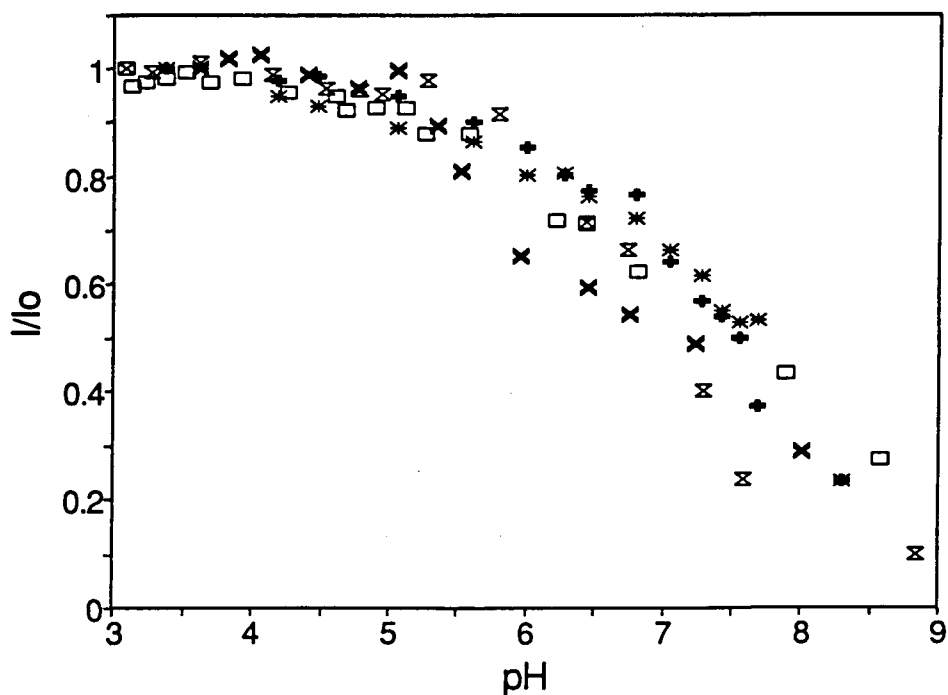


FIGURA 5.9: Intensidades medidas por DPP y DPASV en función del pH para soluciones de distintas concentraciones en Cu(II) y KNO<sub>3</sub>, en celda de vidrio. Las intensidades se han normalizado con respecto a los valores medidos a pH 4. ( □ 10<sup>-6</sup> M Cu(II), 0.1 M KNO<sub>3</sub>, DPASV; X 10<sup>-5</sup> M Cu, 0.1 M KNO<sub>3</sub>, DPASV; × 10<sup>-6</sup> M Cu, 0.01 M KNO<sub>3</sub>, DPASV; + 5 · 10<sup>-6</sup> M Cu, 0.1 M KNO<sub>3</sub>, DPP; \* 5 · 10<sup>-6</sup> M Cu, 0.1 M KNO<sub>3</sub>, DPP ).



Todos estos hechos son consistentes con propiedades conocidas del ión Cu(II), según las cuales, para una solución de Cu(II)  $10^{-5}$  M, la hidrólisis es significativa a  $\text{pH} > 6$  (1) y para una solución de  $1\mu\text{g/l}$  de Cu(II) ( $1.6 \cdot 10^{-7}$  M), las pérdidas por adsorción en la superficie del vidrio empiezan a ser apreciables a  $\text{pH} > 5$  (2). De este modo, la disminución de la intensidad a valores del pH comprendidos entre 5 y 6 puede justificarse como una consecuencia de la adsorción en los materiales de la celda, mientras que la disminución que tiene lugar a  $\text{pH} > 6$  sería un efecto combinado de la adsorción y de la hidrólisis del Cu(II). La deformación de las señales y su desplazamiento hacia potenciales catódicos parecen relacionarse más con la hidrólisis que con los problemas de adsorción.

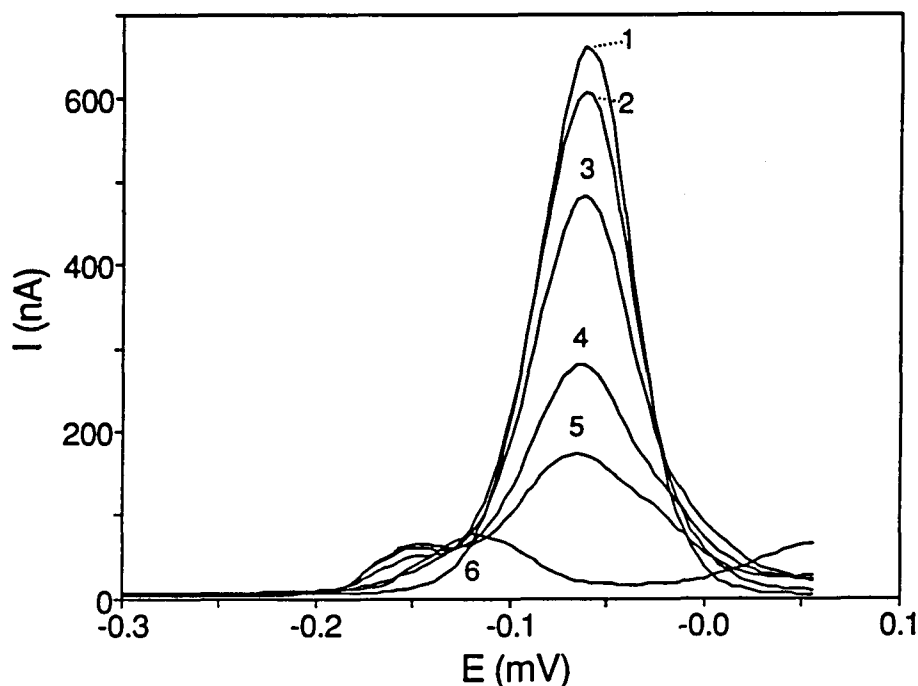


FIGURA 5.10: Señales obtenidas mediante DPASV para una solución  $10^{-5}$  M Cu(II) en presencia de  $\text{KNO}_3$  0.1 M a diferentes valores de pH. (  $\text{pH} = 3.08$  (1), 5.80 (2), 6.45 (3), 7.30 (4), 7.60 (5), 8.85 (6) ).

Parece razonable, por tanto, trabajar a  $\text{pH} < 6$ , con objeto de evitar la hidrólisis del  $\text{Cu(II)}$ , y aplicar la metodología experimental desarrollada en el Capítulo 3 a valores del  $\text{pH}$  entre 5 y 6. Sin embargo, los experimentos de cambio de medio no dan buenos resultados en el caso del  $\text{Cu(II)}$ , ya que, en ausencia de ligando, la suma  $I_2 + I_{\text{ad}}$  es bastante inferior a la intensidad  $I_1$ . Por ejemplo, en experimentos llevados a cabo a  $\text{pH}$  5.8,  $I_2 + I_{\text{ad}}$  resultó ser sólo un 70 - 80 % del valor de  $I_1$ . Siendo, pues, inaplicables los experimentos con cambio de medio a los sistemas de  $\text{Cu(II)}$ , no se puede decidir sobre el método más conveniente para la normalización de la intensidad ( $\phi_1$  o  $\phi_2$ ) y, por tanto, se hace difícil la obtención de datos fiables a partir de las valoraciones voltamperométricas ordinarias (sin cambio de medio).

De todas formas, hay que tener en cuenta que a  $\text{pH} < 5.5$  las pérdidas por adsorción son inferiores al 10 % (Figura 5.9), con lo cual la elección de  $\phi$  no afecta excesivamente los resultados (especialmente los valores de  $K$ ). En estos casos parece razonable aplicar el procedimiento experimental propuesto en el Capítulo 3, tomando por conveniencia  $\phi = \phi_2$ .

Las Figuras 5.11, 5.12 y 5.13 muestran los resultados obtenidos en valoraciones voltamperométricas de soluciones de  $\text{Cu(II)}$  con soluciones de PMA de diferentes grados de disociación ( $\alpha_d$ ), siguiendo el procedimiento propuesto en el Capítulo 3. Las valoraciones se han realizado mediante DPP y DPASV a una concentración de  $\text{KNO}_3$  0.1 M y para concentraciones de  $\text{Cu(II)}$   $10^{-5}$  M (DPP y DPASV) y  $10^{-6}$  M (sólo para DPASV).

Como puede observarse, para valores de  $\alpha_d \leq 0.4$  las curvas experimentales concuerdan bastante bien con el modelo teórico. En cambio, para  $\alpha_d > 0.4$  presentan anomalías que son especialmente importantes en el caso de DPASV (Figura 5.12), con la aparición de mínimos en las representaciones  $\phi$  vs.  $c_L^*$ . Estas anomalías parecen estar relacionadas con la adsorción en las paredes de la celda, ya que los valores medios del  $\text{pH}$  medidos durante las valoraciones

llevadas a cabo a grados de disociación 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 y 0.6 fueron, respectivamente, 5.0, 5.4, 5.6, 5.9 y 6.3 y, como hemos visto, los problemas de adsorción se presentan a valores del pH superiores a 5.5, aunque, a  $\text{pH} > 6$  la hidrólisis del Cu(II) juega también un papel importante.

La Tabla 5.1 muestra los valores de  $\log K$  obtenidos en el ajuste de las curvas experimentales al modelo teórico, en los casos en que esto ha sido posible. Se observa claramente un aumento de  $\log K$  a valores crecientes de  $\alpha_d$ , aunque el hecho que el pequeño intervalo de grados de disociación accesible sea relativamente pequeño impide obtener conclusiones más concretas sobre la forma matemática de la relación  $\log K$  vs.  $\alpha_d$ . Se aprecia también que los valores de  $\log K$  procedentes de las curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  son ligeramente superiores a los obtenidos a partir de las curvas  $F_0$  vs.  $c_L^*$ . Las constantes de complejación observadas mediante DPP son, asimismo, algo mayores que las obtenidas mediante DPASV. La concentración total de Cu(II) no parece influir decisivamente sobre los resultados, si bien el valor de  $\log K$  obtenido para soluciones de Cu(II)  $10^{-6}$  M es ligeramente inferior al que resulta en el caso de soluciones  $10^{-5}$  M. Los valores de  $\epsilon$  obtenidos en los ajustes son, para DPP, algo inferiores al valor 0.023 de la bibliografía ( $0.006 (\pm 0.004)$ ) y, para DPASV, bastante superiores ( $0.10 (\pm 0.02)$ ).

La explicación de estas diferencias observadas para un mismo valor de  $\alpha_d$  no está clara. Entre las varias causas posibles es de suponer que la más probable es la adsorción inducida del ión metálico sobre el electrodo, que no se ha tenido en cuenta hasta aquí y que podría afectar de distinta forma las medidas efectuadas mediante DPP y DPASV o, incluso, los resultados obtenidos a diferentes concentraciones de Cu(II).

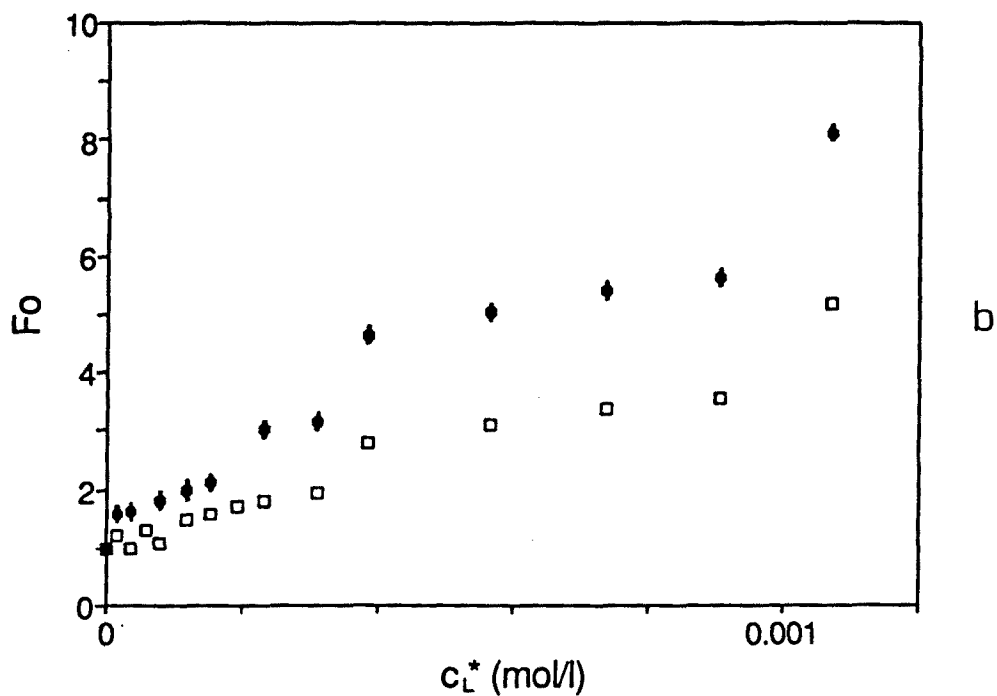
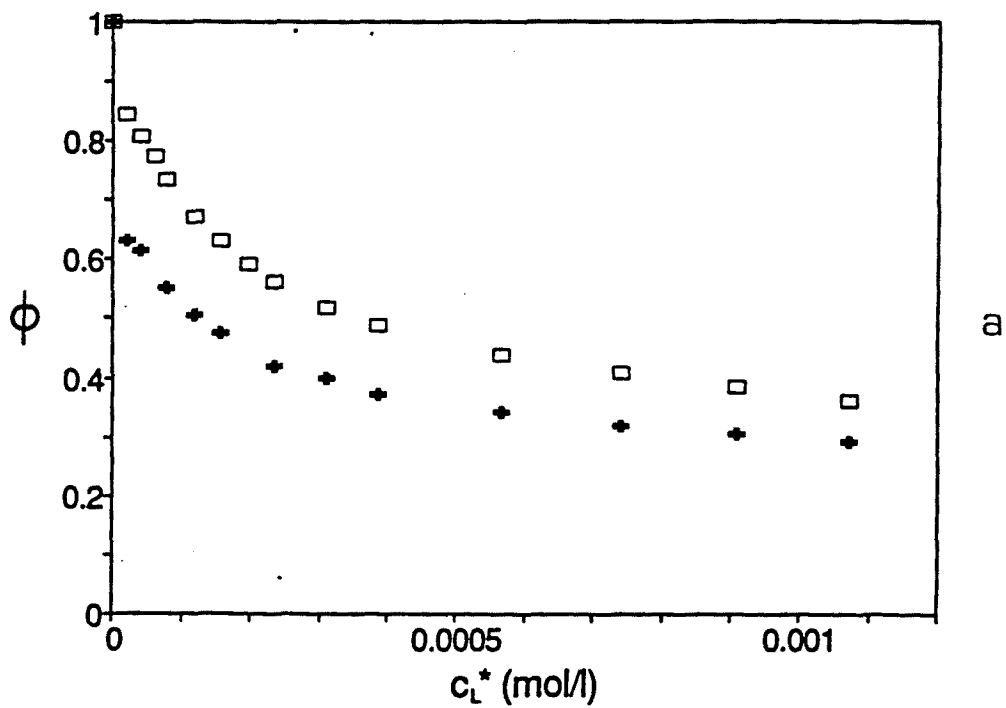


FIGURA 5.11: Curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  (a) y  $F_0$  vs.  $c_L^*$  (b) obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones de  $\text{Cu(II)} 10^{-6} \text{ M}$  con soluciones de PMA de diferentes grados de disociación ( $\alpha_d$ ), a una concentración de  $\text{KNO}_3 0.1 \text{ M}$ . ( $\alpha_d$ : 0.2 ( $\square$ ) y 0.3 (+)).

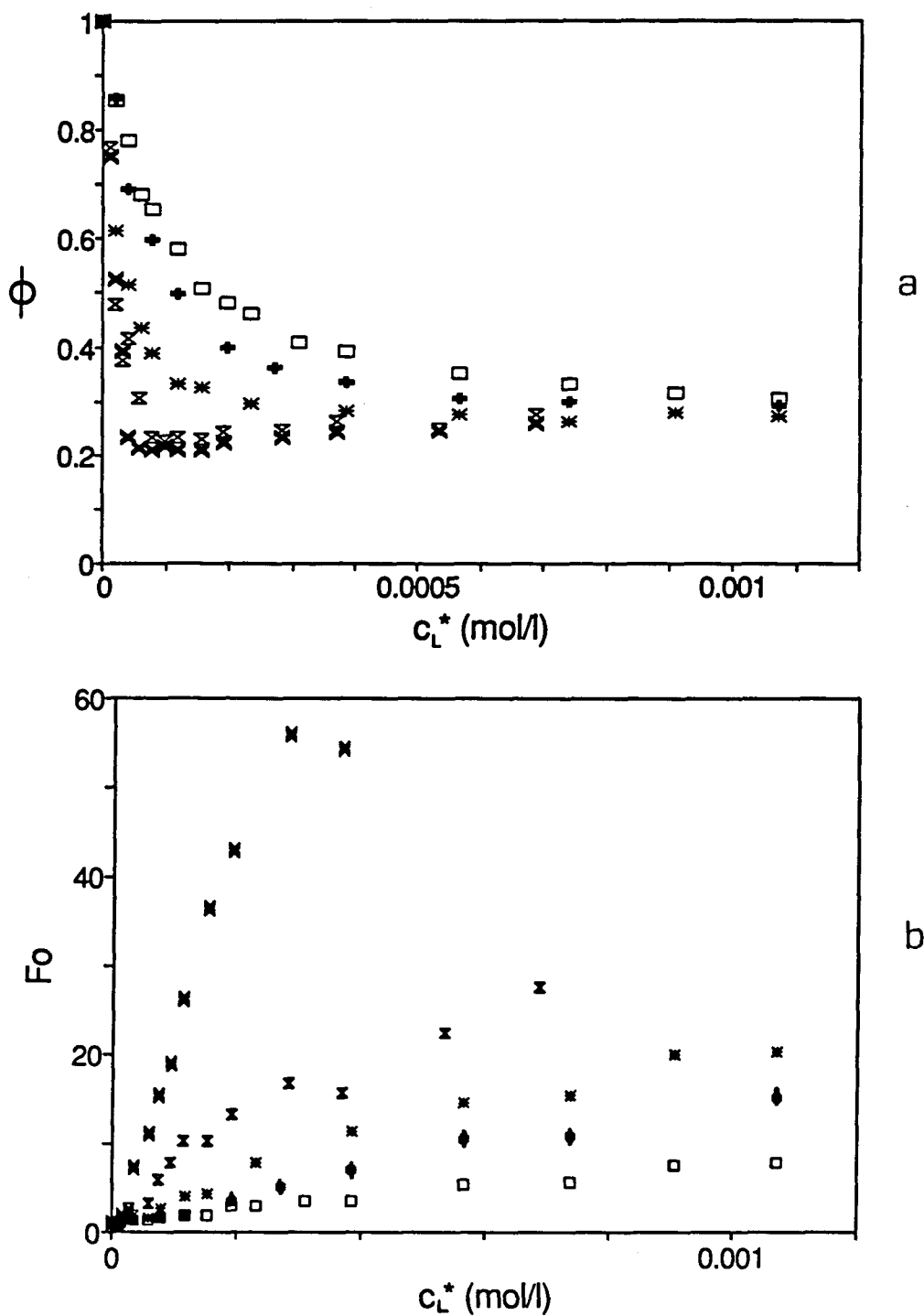


FIGURA 5.12: Curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  (a) y  $F_o$  vs.  $c_L^*$  (b) obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones de Cu(II)  $10^{-5}$  M con soluciones de PMA de diferentes grados de disociación ( $\alpha_d$ ), a una concentración de  $\text{KNO}_3$  0.1 M. ( $\alpha_d$ : 0.2 (□), 0.3 (+), 0.4 (\*), 0.5 (X) y 0.6 (x)).

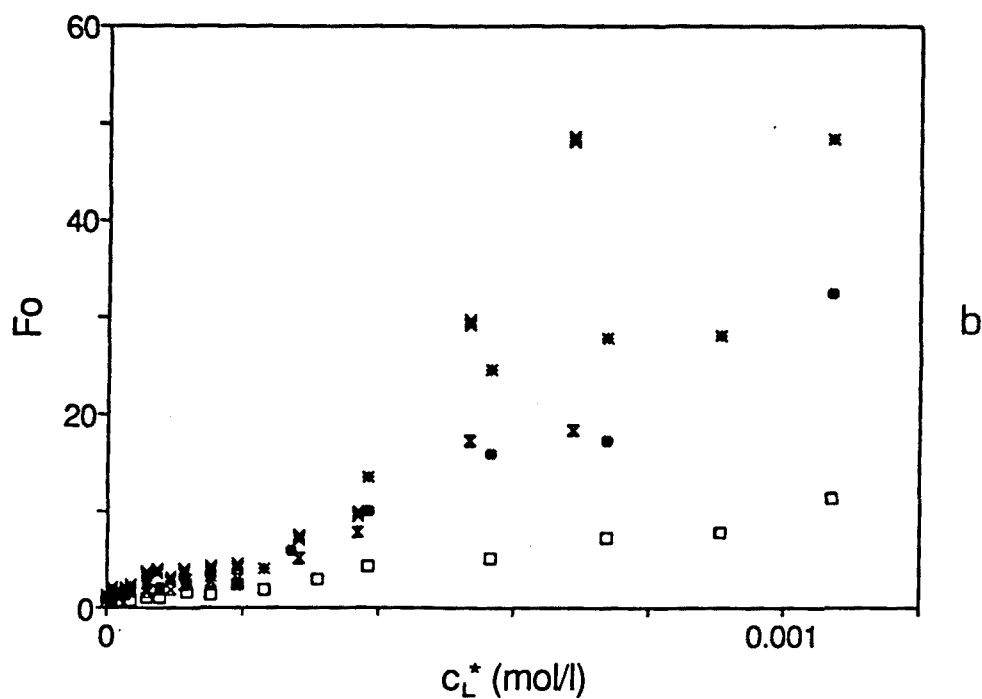
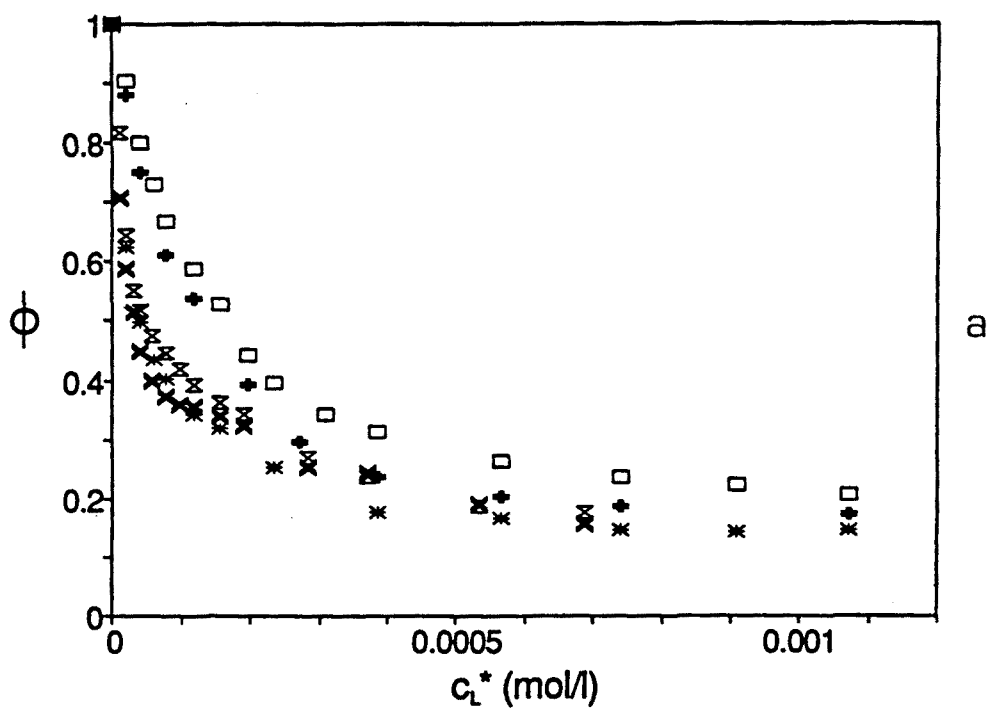


FIGURA 5.13: Curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  (a) y  $F_0$  vs.  $c_L^*$  (b) obtenidas en las valoraciones mediante DPP de soluciones de  $\text{Cu(II)} 10^{-5} \text{ M}$  con soluciones de PMA de diferentes grados de disociación ( $\alpha_d$ ), a una concentración de  $\text{KNO}_3 0.1 \text{ M}$ . ( $\alpha_d$ : 0.2 ( $\square$ ), 0.3 (+), 0.4 (\*), 0.5 (X) y 0.6 (x)).

TABLA 5.1: Valores de  $\log K$  obtenidos para el sistema  $\text{Cu(II)/PMA}$ , mediante DPP y DPASV, a partir de medidas de intensidad (I) y de potencial (E) para diferentes grados de disociación del poliácido ( $\alpha_d$ ) y distintas concentraciones totales de  $\text{Cu(II)}$ . ( $\text{KNO}_3$  0.1 M).

$\alpha_d$	10 <sup>-6</sup> M Cu, DPASV		10 <sup>-5</sup> M Cu, DPP		10 <sup>-5</sup> M Cu, DPASV	
	$\log K(\phi)$	$\log K(F_o)$	$\log K(\phi)$	$\log K(F_o)$	$\log K(\phi)$	$\log K(F_o)$
0.2	3.96 ( $\pm 0.06$ )	3.55 ( $\pm 0.03$ )	4.24 ( $\pm 0.06$ )	3.91 ( $\pm 0.04$ )	4.18 ( $\pm 0.02$ )	3.79 ( $\pm 0.04$ )
0.3	4.45 ( $\pm 0.08$ )	3.74 ( $\pm 0.05$ )	4.4 ( $\pm 0.1$ )	4.42 ( $\pm 0.05$ )	4.33 ( $\pm 0.08$ )	4.13 ( $\pm 0.04$ )
0.4	-	-	4.87 ( $\pm 0.04$ )	4.60 ( $\pm 0.07$ )	4.87 ( $\pm 0.05$ )	4.29 ( $\pm 0.04$ )

#### 5.4 REFERENCIAS

1. BAES Jr., C.F. y MESMER, R.A., "The Hydrolysis of Cations", Wiley-Interscience, New York, 1976.
2. ZIEF, M. y MITCHELL, J.W., "Contamination Control in Trace Element Analysis", J.Wiley, New York, 1976.
3. PETRIE, L.M. y BAIER, R.W., *Anal. Chim. Acta*, **82**, 255 (1976).





## **Capítulo 6:**

### **APLICACION DEL METODO EXPERIMENTAL OPTIMIZADO AL ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE ALGUNAS VARIABLES EXPERIMENTALES SOBRE LA COMPLEJACION.**



## 6.1 INTRODUCCION

En los Capítulos precedentes se han descrito los resultados obtenidos en los estudios encaminados a obtener información fiable sobre los procesos de complejación, minimizando las interferencias derivadas de la medida voltamperométrica y del diseño experimental. Sin embargo, no todos los problemas que se presentan en el estudio de estos sistemas son una consecuencia directa de la aplicación de las técnicas voltamperométricas. De hecho, un gran número de complicaciones se derivan de la propia naturaleza polielectrolítica de tales sistemas, y se presentan, por tanto, independientemente de la técnica utilizada. Es por esto que, habiendo desarrollado una metodología fiable para el estudio de los sistemas ión metálico / polielectrolito, el siguiente propósito es aplicar esta metodología a la clarificación de algunos aspectos particulares de dichos sistemas.

En el presente Capítulo se abordarán dos aspectos fundamentales del comportamiento de los polielectrolitos: la variación de las constantes de complejación con el grado de disociación de los ligandos macromoleculares y la influencia del medio iónico en la complejación por las macromoléculas.

En los Capítulos 2 y 5 se muestran un gran número de resultados que indican claramente que la constante de complejación  $K$  aumenta al aumentar el grado de disociación del polielectrolito ( $\alpha_d$ ). Desde el punto de vista cualitativo, esto resulta perfectamente lógico si se considera que un aumento del grado de disociación conlleva un aumento de la densidad de carga negativa sobre la macromolécula que, a su vez, origina un incremento en la componente electrostática de la energía libre de complejación. Sin embargo, desde el punto de vista cuantitativo, no está clara la forma concreta de la dependencia de  $K$  con respecto a  $\alpha_d$ . Desgraciadamente, los resultados mencionados no aportan

suficiente información sobre este problema, ya que, en general, los intervalos de  $\alpha_d$  estudiados son bastante limitados. Para obtener esta información es necesario llevar a cabo estudios sistemáticos que abarquen un amplio abanico de valores de  $\alpha_d$ . Sin embargo, en la mayoría de casos esto no es posible. El intervalo de valores de  $\alpha_d$  accesibles se halla normalmente limitado por factores tales como la hidrólisis del ión metálico, las pérdidas por adsorción en las paredes de la celda o el error que se comete en la medida de constantes de complejación demasiado grandes o demasiado pequeñas. Para evitar estos problemas, se ha llevado a cabo el estudio del sistema Zn/PMA en unas condiciones similares a las utilizadas en la optimización del procedimiento experimental. De este modo, se garantiza un amplio intervalo de grados de disociación ( $\alpha_d$ : 0.2-0.8) dentro del cual el conocimiento previo del comportamiento de dicho sistema permite minimizar la mayor parte de fenómenos secundarios ajenos a la complejación, y obtener una información detallada de la dependencia de K respecto a  $\alpha_d$ .

El efecto de la concentración del electrolito soporte sobre las constantes de complejación es, en ciertos aspectos, paralelo al efecto de  $\alpha_d$ . Desde el punto de vista cualitativo, resulta claro que un aumento de la concentración del catión monovalente presente en el electrolito soporte hace que la competencia con los iones divalentes en la reacción de complejación sea menos favorable a estos últimos. Sin embargo, las consideraciones cuantitativas son mucho menos claras. De todas formas, en este caso, ha sido posible realizar estudios exhaustivos en un gran número de sistemas, puesto que los cambios de la fuerza iónica provocan muchos menos inconvenientes prácticos que los cambios del pH y esto ha hecho más fácil encontrar intervalos adecuados de concentraciones de electrolito soporte. En la segunda parte de este Capítulo se describen los resultados obtenidos en estos estudios y se comparan con diferentes predicciones teóricas y estudios experimentales en la bibliografía.

## 6.2 EXPERIMENTAL

### 6.2.1 Reactivos

Los reactivos empleados en este Capítulo se describen en las Secciones Experimentales de los Capítulos 2 y 3.

### 6.2.2 Instrumental

Las medidas voltamperométricas (DPASV), conductométricas y de pH se han llevado a cabo utilizando el mismo instrumental que se describe en la Sección Experimental del Capítulo 2 (Apartado 2.2.2). Las condiciones instrumentales empleadas han sido, asimismo, iguales a las allí descritas.

### 6.2.3 Procedimientos

#### *Valoraciones voltamperométricas de M con L*

Las valoraciones voltamperométricas mediante DPASV de soluciones de Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Cu(II) con PAA y PMA se han llevado a cabo siguiendo la metodología experimental propuesta en el Capítulo 3.

#### *Valoraciones voltamperométricas del sistema Zn/PMA con KNO<sub>3</sub>*

Se añaden manualmente alícuotas de soluciones de KNO<sub>3</sub> 0.1 M y 1 M sobre 25 ml de una solución que contiene Zn(II) ( $10^{-5}$  M) y PMA de un grado de neutralización  $\alpha_n = 0.8$  ( $c_L^* = 8 \cdot 10^{-5}$  M) y se llevan a cabo medidas voltamperométricas por DPASV tras cada nueva adición. Paralelamente, se llevan a cabo las mismas adiciones de KNO<sub>3</sub> sobre 25 ml de una solución que

únicamente contiene Zn(II) ( $10^{-5}$  M), realizando también las medidas voltamperométricas correspondientes. El cociente entre la intensidad medida en la primera valoración y la obtenida en la segunda permite, para cada concentración de  $\text{KNO}_3$ , calcular el valor de la constante de complejación mediante la Ecuación 1.14, tomando  $\epsilon = 0.023$  (de acuerdo con la bibliografía) y  $p = 2/3$  (de acuerdo con las conclusiones del Capítulo 4).

#### **6.2.4 Tratamiento de datos**

Las curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  experimentales se han ajustado a la Ecuación 4.10 mediante el programa ENZFITTER, optimizando simultáneamente  $\epsilon$  y  $K$  para un valor fijo de  $p$  igual a  $2/3$ , de acuerdo con el tratamiento de datos propuesto en el Capítulo 4. Tanto el ajuste de las curvas  $F_0$  vs.  $c_L^*$  como el cálculo de los intervalos de confianza para las variables optimizadas se han realizado en la forma descrita en el Capítulo 2.

### **6.3 RESULTADOS Y DISCUSION**

#### **6.3.1 Influencia del grado de disociación del poliácido**

Con objeto de estudiar la influencia del grado de disociación del polielectrolito ( $\alpha_d$ ) sobre la constante de complejación ( $K$ ) se ha tomado como modelo el sistema Zn/PMA en las condiciones de Zn(II)  $10^{-6}$  M y  $\text{KNO}_3$  0.01 M a diferentes valores de  $\alpha_d$ . Como ya se ha apuntado en la introducción, dicha elección permite disponer de un amplio intervalo de valores de  $\alpha_d$  (0.2 - 0.8) para los cuales pueden minimizarse las principales complicaciones experimentales. Concretamente, todos los estudios llevados a cabo sobre este sistema indican la

labilidad del complejo y la ausencia de adsorción electroódica significativa. Por otra parte, los valores de  $K$  calculados mediante diferentes técnicas son coincidentes entre sí, independientemente de la utilización de medidas de intensidad ( $\phi$ ) o de intensidad y potencial ( $F_o$ ). Finalmente, en el intervalo de valores de  $\alpha_n$  considerado, la hidrólisis del  $Zn(II)$  es despreciable y las pérdidas del ión metálico por adsorción en las paredes de la celda pueden obviarse normalizando las intensidades mediante un blanco medido al pH de la solución valorante ( $\phi_2$ ), tal y como se demuestra en el Capítulo 3.

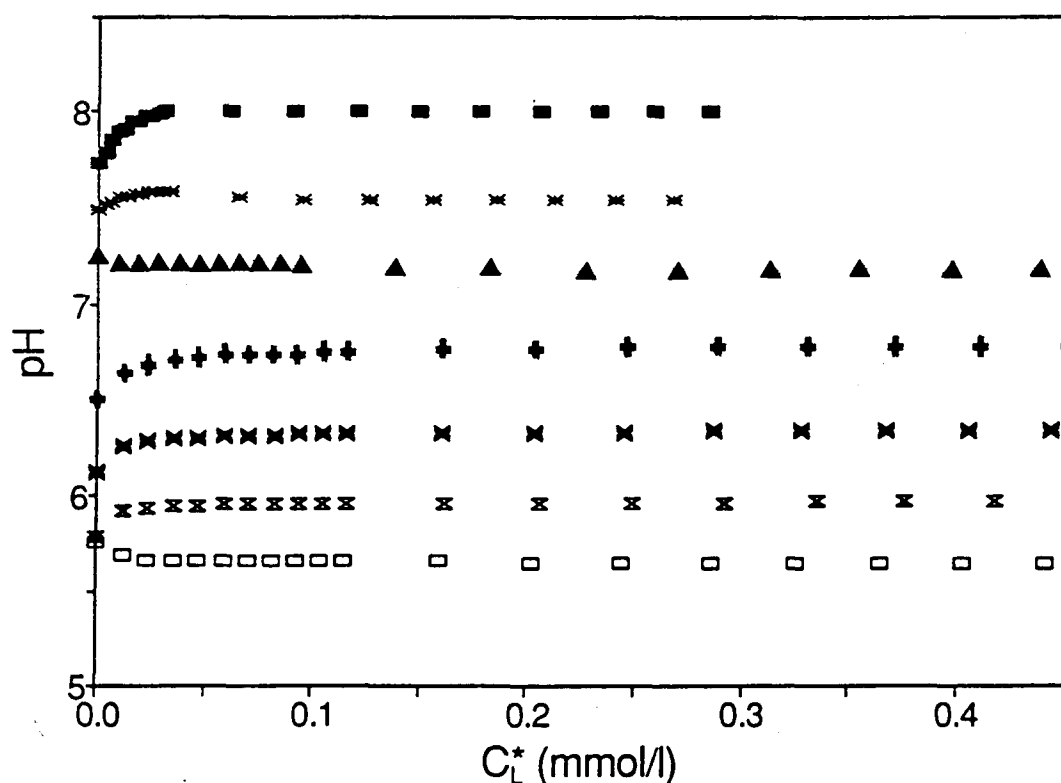


FIGURA 6.1: Valores del pH en función de  $c_L^*$  medidos durante las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-6}$  M  $Zn(II)$  y  $0.01$  M  $KNO_3$  con soluciones de PMA a diferentes grados de neutralización ( $\alpha_n$ ).

( $\alpha_n$ : 0.2 (□), 0.3 (x), 0.4 (X), 0.5 (+), 0.6 (▲), 0.7 (\*) y 0.8 (■) ).



El estudio de este sistema se ha llevado a cabo mediante DPASV, valorando soluciones de Zn(II) con soluciones de PMA de diferentes grados de neutralización ( $\alpha_n$ ), siguiendo el procedimiento experimental descrito en el Capítulo 3.

Las Figuras 6.1 y 6.2 muestran, respectivamente, de qué modo el pH y el grado de disociación ( $\alpha_d$ ) del PMA dependen de la concentración de ligando ( $c_L^*$ ) en el transcurso de las valoraciones, observándose que, en todos los casos, ambas variables permanecen prácticamente constantes y próximos a los valores esperados.

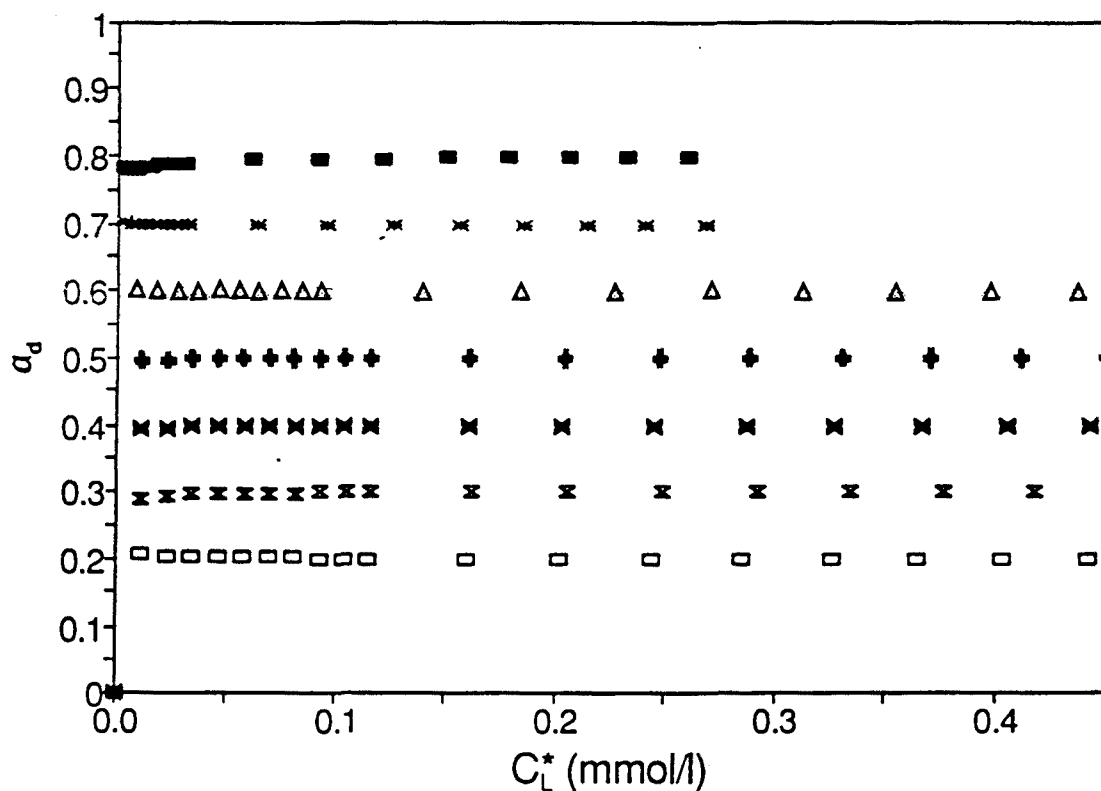


FIGURA 6.2: Valores de  $\alpha_d$  en función de  $c_L^*$  calculados a partir de las medidas de pH realizadas durante las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-6}$  M Zn(II) y 0.01 M  $KNO_3$  con soluciones de PMA a diferentes grados de neutralización ( $\alpha_n$ ).

( $\alpha_n$ : 0.2 (□), 0.3 (X), 0.4 (X), 0.5 (+), 0.6 (△), 0.7 (\*) y 0.8 (■) ).

Debe considerarse, no obstante, que los valores reales de  $\alpha_d$  en los primeros puntos de la valoración (cuando no hay un gran exceso de ligando) podrían ser ligeramente diferentes de los calculados, ya que, en estas condiciones, las Ecuaciones 3.7 y 3.9 no son rigurosamente aplicables. De todos modos, la forma de las curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  obtenidas (Figura 6.3) concuerda perfectamente con la prevista por el modelo teórico. Además, el ajuste de dichas curvas según el tratamiento propuesto en el Capítulo 4 proporciona valores de  $\epsilon$  y  $K$  perfectamente razonables, como se muestra en la Tabla 6-1. Por otra parte, las curvas  $F_o$  vs.  $c_L^*$  (Figura 6.4) presentan la forma lineal prevista por el modelo teórico y también dan lugar a valores de  $K$  razonables y muy similares a los obtenidos a partir del ajuste de las curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  (Tabla 6.1).

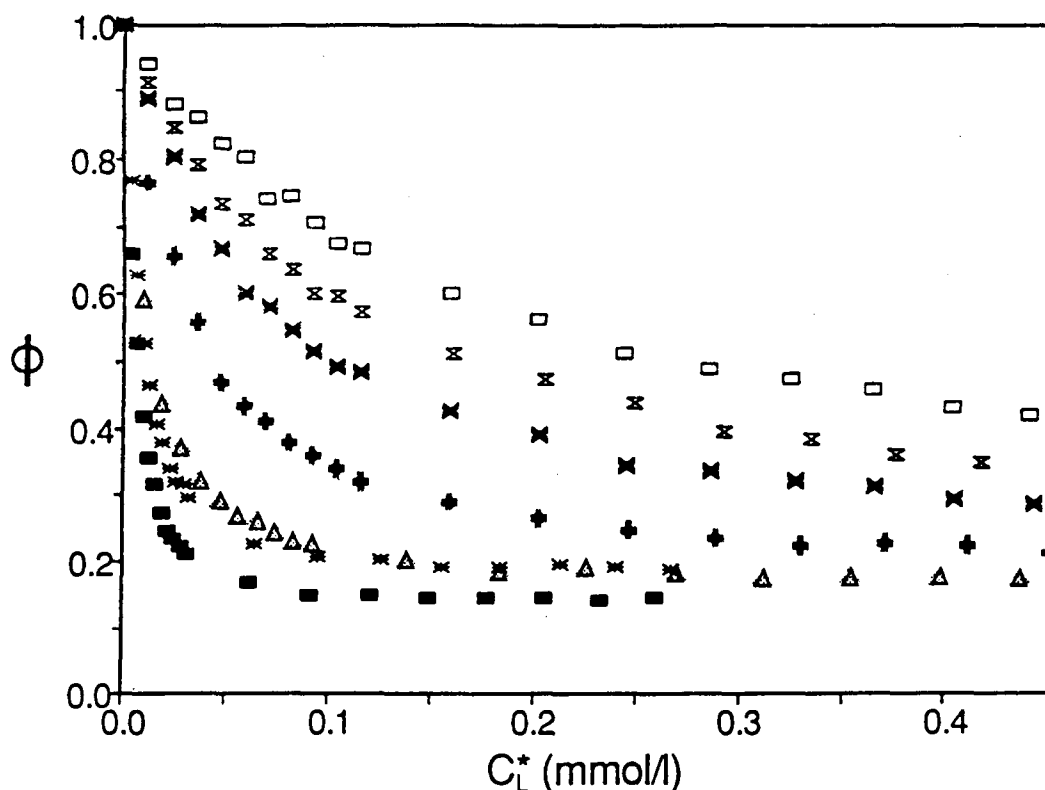


FIGURA 6.3: Curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-6}$  M Zn(II) y 0.01 M  $KNO_3$  con soluciones de PMA a diferentes grados de neutralización ( $\alpha_n$ ).

( $\alpha_n$ : 0.2 ( $\square$ ), 0.3 (X), 0.4 (X), 0.5 (+), 0.6 ( $\Delta$ ), 0.7 (\*) y 0.8 ( $\blacksquare$ )).

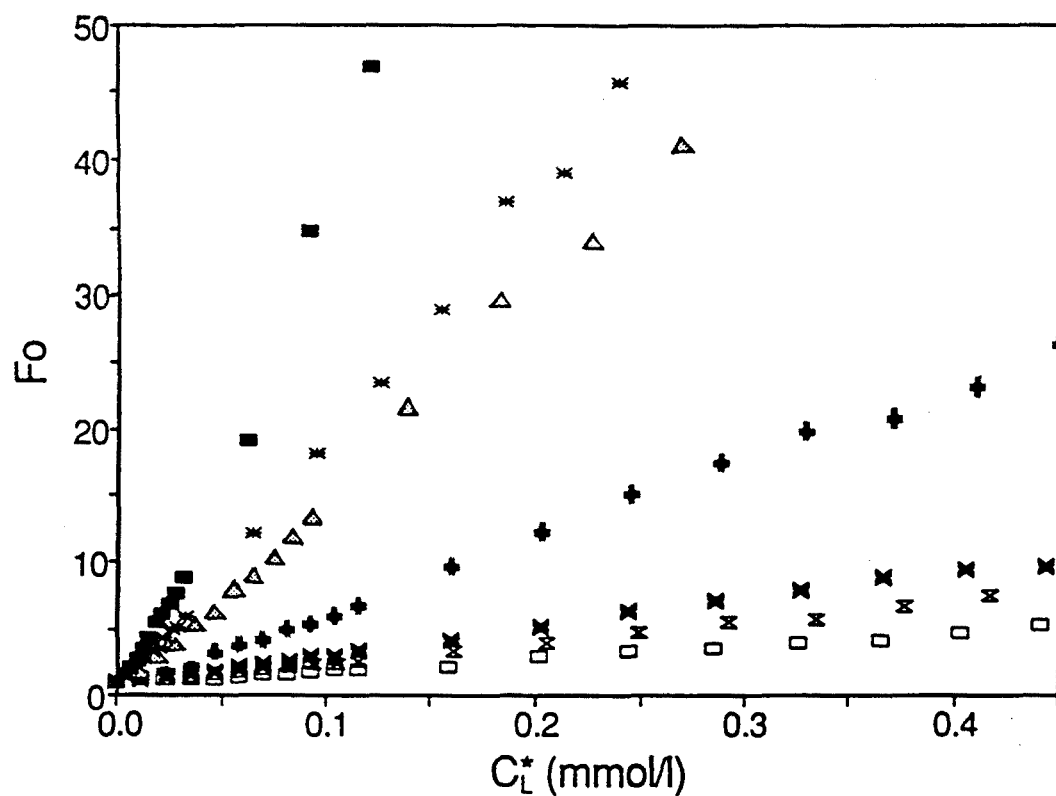


FIGURA 6.4: Curvas  $F_o$  vs.  $c_L^*$  obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-6}$  M Zn(II) y 0.01 M  $KNO_3$  con soluciones de PMA a diferentes grados de neutralización ( $\alpha_n$ ). ( $\alpha_n$ : 0.2 ( $\square$ ), 0.3 ( $\times$ ), 0.4 ( $\times$ ), 0.5 (+), 0.6 ( $\triangle$ ), 0.7 (\*) y 0.8 ( $\blacksquare$ )).

La Figura 6.5 muestra la representación de los valores de  $\log K$  obtenidos en función del grado de disociación,  $\alpha_d$ . Como puede observarse, la dependencia  $\log K$  vs.  $\alpha_d$  es claramente lineal. De hecho, este comportamiento estaría de acuerdo con los modelos más simples del efecto polielectrolítico, que consideran la macromolécula como un cilindro uniformemente cargado, para el cual el potencial eléctrico es directamente proporcional a la densidad lineal de carga ( $\rho$ )

que, a su vez, sería directamente proporcional a  $\alpha_d$ . Si tenemos en cuenta la contribución de la energía potencial eléctrica a la Energía de Gibbs del proceso global de complejación, no resulta extraña, pues, la dependencia lineal de  $\log K$  con  $\alpha_d$  obtenida.

TABLA 6.1: *Valores de  $\epsilon$  y  $\log K$  obtenidos para el sistema Zn/PMA en las condiciones Zn  $10^{-6}$  M y  $KNO_3$  0.01 M a diferentes valores del grado de disociación ( $\alpha_d$ ).*

$\alpha_d$	$\epsilon$	$\log K(\phi)$	$\log K(E)$
0.2	0.07 ( $\pm 0.02$ )	3.92 ( $\pm 0.03$ )	3.97 ( $\pm 0.02$ )
0.3	0.07 ( $\pm 0.01$ )	4.13 ( $\pm 0.02$ )	4.18 ( $\pm 0.01$ )
0.4	0.06 ( $\pm 0.01$ )	4.31 ( $\pm 0.02$ )	4.32 ( $\pm 0.01$ )
0.5	0.05 ( $\pm 0.01$ )	4.69 ( $\pm 0.03$ )	4.75 ( $\pm 0.01$ )
0.6	0.055 ( $\pm 0.005$ )	5.20 ( $\pm 0.03$ )	5.20 ( $\pm 0.01$ )
0.7	0.05 ( $\pm 0.01$ )	5.30 ( $\pm 0.04$ )	5.28 ( $\pm 0.01$ )
0.8	0.03 ( $\pm 0.01$ )	5.54 ( $\pm 0.05$ )	5.65 ( $\pm 0.01$ )

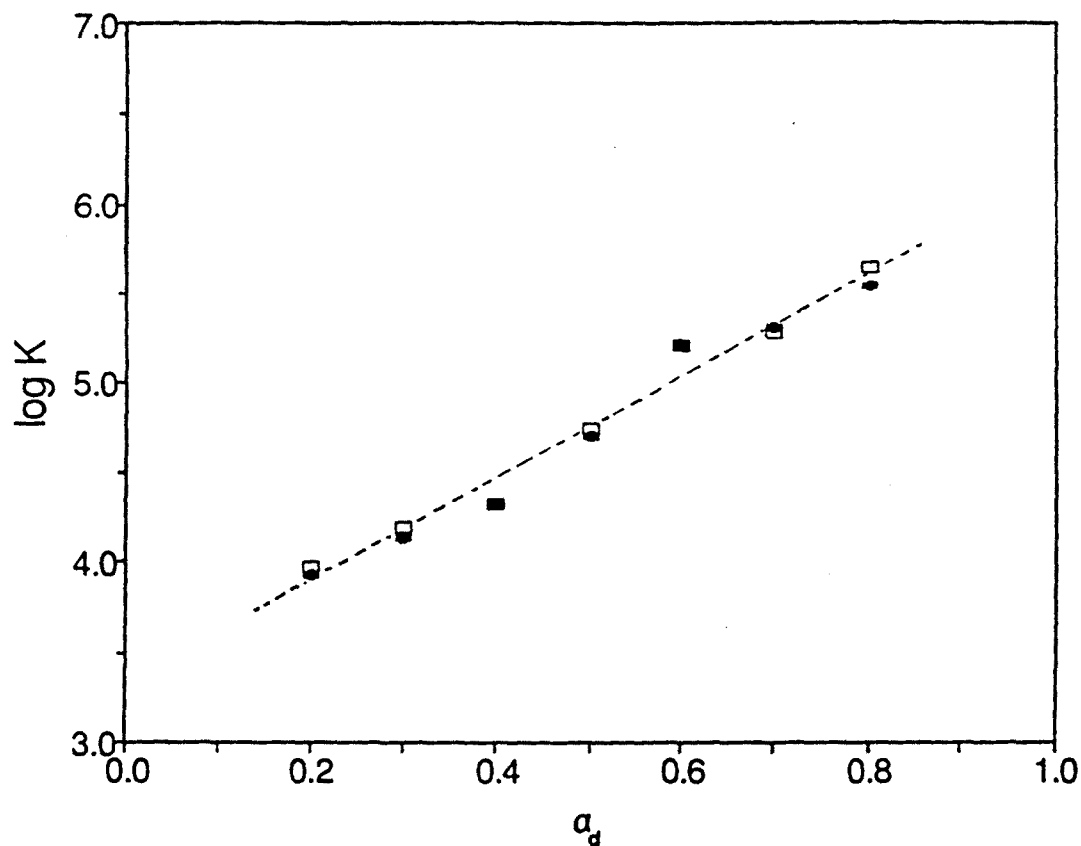


FIGURA 6.5: Valores de la constante de formación ( $\log K$ ) obtenidos para el sistema Zn/PMA en presencia de  $\text{KNO}_3$  0.01 M en función del grado de disociación ( $\alpha_d$ ). (  $\blacktriangle$   $\log K(\phi)$ ;  $\square$   $\log K(F_o)$  )

### 6.3.2 Influencia de la concentración del electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$ )

Como ya se ha comentado, para la mayoría de sistemas considerados en esta Tesis se pueden encontrar fácilmente condiciones experimentales que permitan variar la concentración de  $\text{KNO}_3$  ( $c_K$ ) en un amplio intervalo de valores sin producir grandes complicaciones experimentales. Básicamente, para cada sistema se trata de fijar un grado de disociación para el cual la complejación sea

moderadamente fuerte y los problemas de adsorción en las paredes de la celda sean despreciables o puedan minimizarse por medio de una normalización adecuada (ver Capítulo 3). La única limitación adicional es que la concentración de  $\text{KNO}_3$  debe ser lo suficientemente grande para minimizar la componente migracional de la intensidad medida y para que la caída ohmica en la solución no sea excesiva. Esto ya se consigue razonablemente a concentraciones del electrolito soporte del orden de  $10^{-3}$  M. Todo ello ha permitido realizar un estudio completo de los sistemas  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)/PAA}$ ,  $\text{PMA}$  y  $\text{Cu(II)/PMA}$ .

En el caso de los sistemas de  $\text{Zn(II)}$ , el estudio se ha llevado a cabo en el intervalo de concentraciones de  $\text{KNO}_3$  0.004 - 0.2 M, y en las condiciones  $\text{Zn(II)}$   $10^{-6}$  M y  $\alpha_d = 0.7$  y  $\alpha_d = 0.8$  para PAA y PMA, respectivamente.

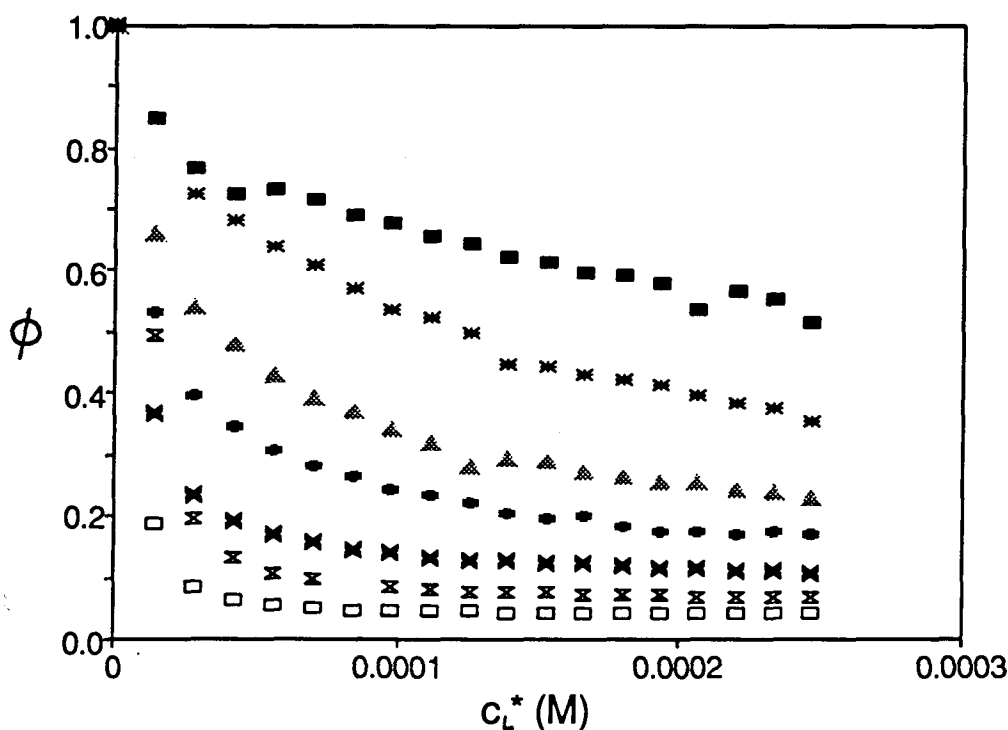


FIGURA 6.6: Curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-6}$  M  $\text{Zn(II)}$  con soluciones de PAA ( $\alpha_d = 0.7$ ) a diferentes concentraciones de  $\text{KNO}_3$  ( $c_K$ ).

( $c_K$ : 0.004 ( $\square$ ), 0.01 ( $\times$ ), 0.02 ( $\times$ ), 0.04 (+), 0.06 ( $\blacktriangle$ ), 0.1 (\*) y 0.2 M ( $\blacksquare$ )).

Las curvas experimentales  $\phi$  vs.  $c_L^*$  obtenidas para los sistemas Zn/PAA y Zn/PMA (Figuras 6.6 y 6.7, respectivamente) se ajustan perfectamente al modelo teórico y muestran un incremento considerable de la complejación a medida que  $c_K$  disminuye (descenso de  $\phi$  cada vez más pronunciado). Las correspondientes curvas  $F_0$  vs.  $c_L^*$  (Figuras 6.8 y 6.9, respectivamente para Zn/PAA y Zn/PMA) también están de acuerdo con el modelo teórico e indican, asimismo, un aumento de la complejación a medida que  $c_K$  disminuye (pendientes cada vez más pronunciadas). Los resultados del ajuste de todas estas curvas al modelo teórico se muestran en la Tabla 6.2.

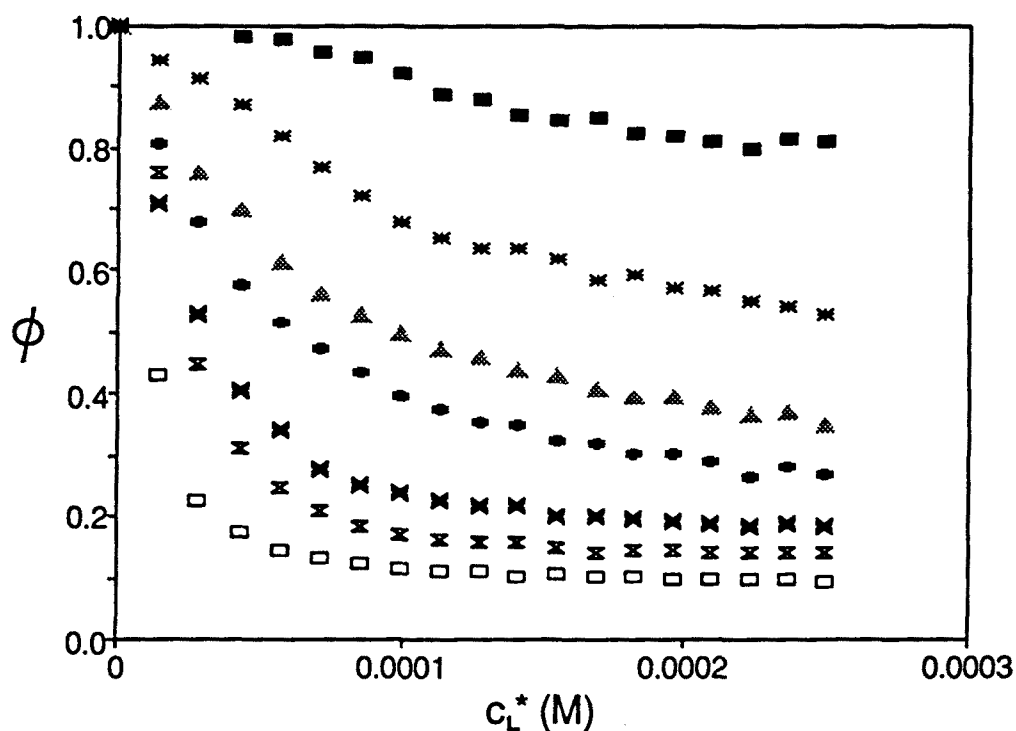


FIGURA 6.7: Curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-6}$  M Zn(II) con soluciones de PMA ( $\alpha_d = 0.8$ ) a diferentes concentraciones de  $KNO_3$  ( $c_K$ ).

( $c_K$ : 0.004 ( $\square$ ), 0.01 (X), 0.02 (x), 0.04 (+), 0.06 ( $\blacktriangle$ ), 0.1 (\*) y 0.2 M ( $\blacksquare$ )).

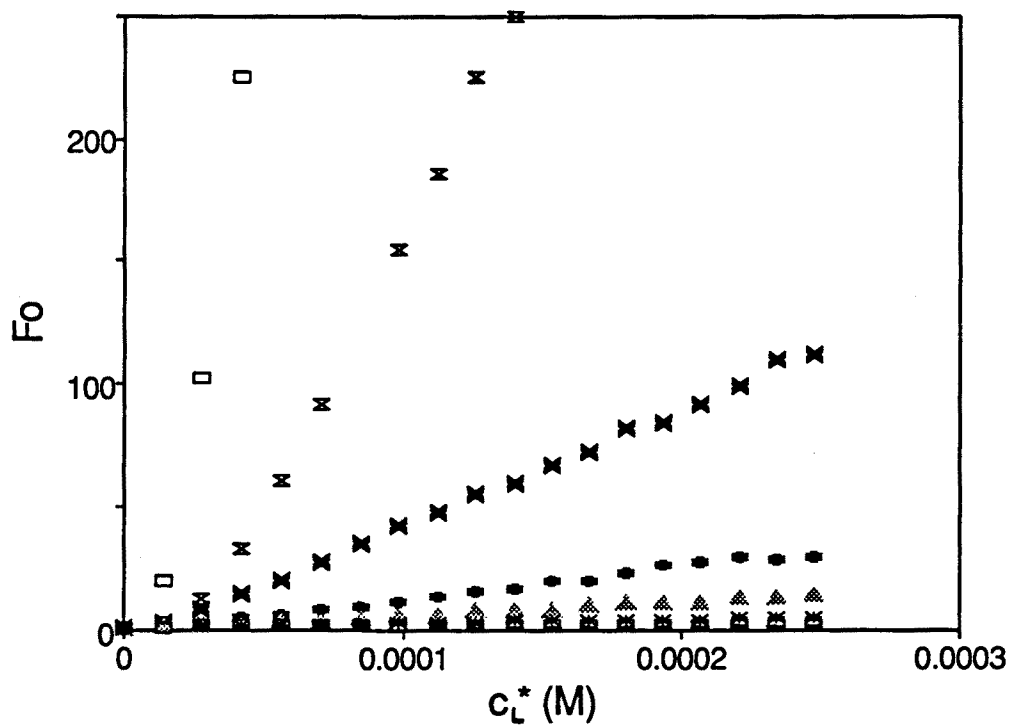


FIGURA 6.8: Curvas  $F_0$  vs.  $c_L^*$  obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-6}$  M Zn(II) con soluciones de PAA ( $\alpha_d = 0.7$ ) a diferentes concentraciones de  $KNO_3$  ( $c_K$ ).

( $c_K$ : 0.004 ( $\square$ ), 0.01 (X), 0.02 (x), 0.04 (+), 0.06 ( $\blacktriangle$ ), 0.1 (\*) y 0.2 M ( $\blacksquare$ )).



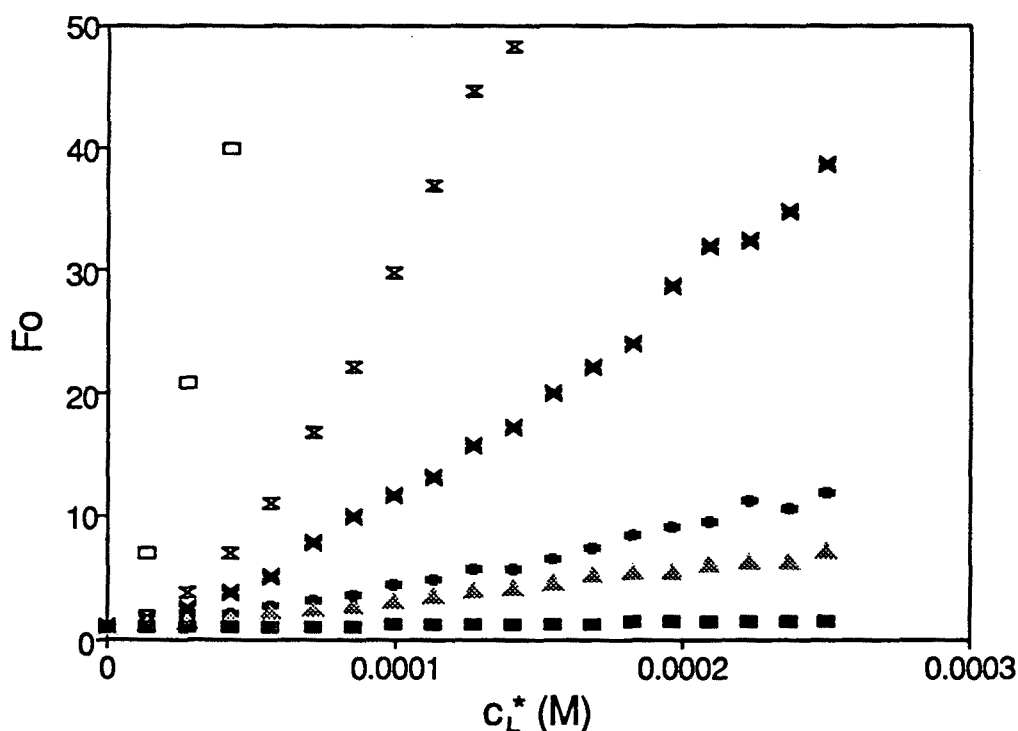


FIGURA 6.9: Curvas  $F_0$  vs.  $c_L^*$  obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-6}$  M Zn(II) con soluciones de PMA ( $\alpha_d = 0.8$ ) a diferentes concentraciones de  $KNO_3$  ( $c_K$ ).

( $c_K$ : 0.004 ( $\square$ ), 0.01 ( $\times$ ), 0.02 ( $\times$ ), 0.04 (+), 0.06 ( $\blacktriangle$ ), 0.1 (\*) y 0.2 M ( $\blacksquare$ )).

El estudio de los sistemas de Cd(II) se ha realizado en el intervalo de  $c_K$  0.004-0.20 M, y para las condiciones  $10^{-6}$  M Cd(II) y  $\alpha_d(\text{PMA}) = \alpha_d(\text{PAA}) = 0.6$ . En el caso del sistema Cd/PMA, las curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  (Figura 6.10) y  $F_0$  vs.  $c_L^*$  (Figura 6.11) se ajustan bastante bien al modelo teórico y presentan la misma tendencia que en caso de los sistemas de Zn(II): la complejación aumenta a medida que disminuye  $c_K$ . No obstante, para valores de  $c_K \leq 0.01$  M se obtienen valores límite para  $\phi$  excesivamente pequeños. Los resultados obtenidos en los correspondientes ajustes figuran en la Tabla 6.2.

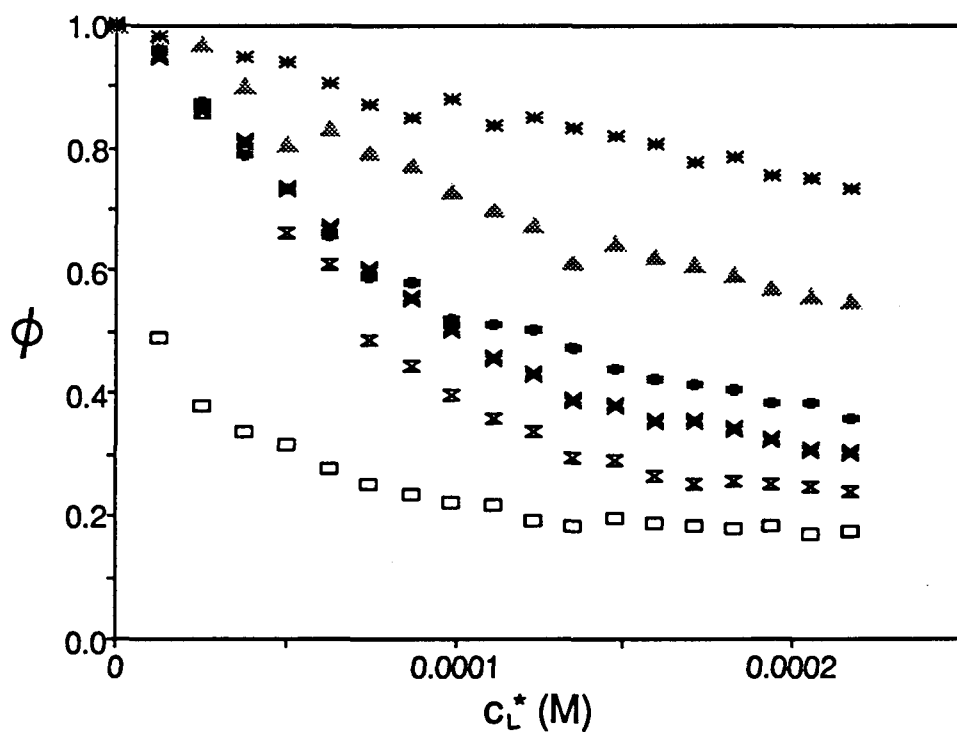


FIGURA 6.10: Curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-6}$  M Cd(II) con soluciones de PMA ( $\alpha_d = 0.6$ ) a diferentes concentraciones de  $KNO_3$  ( $c_K$ ).

( $c_K$ : 0.02 ( $\square$ ), 0.03 ( $\blacksquare$ ), 0.04 (x), 0.06 (+), 0.1 ( $\blacktriangle$ ) y 0.15 M (\*)).

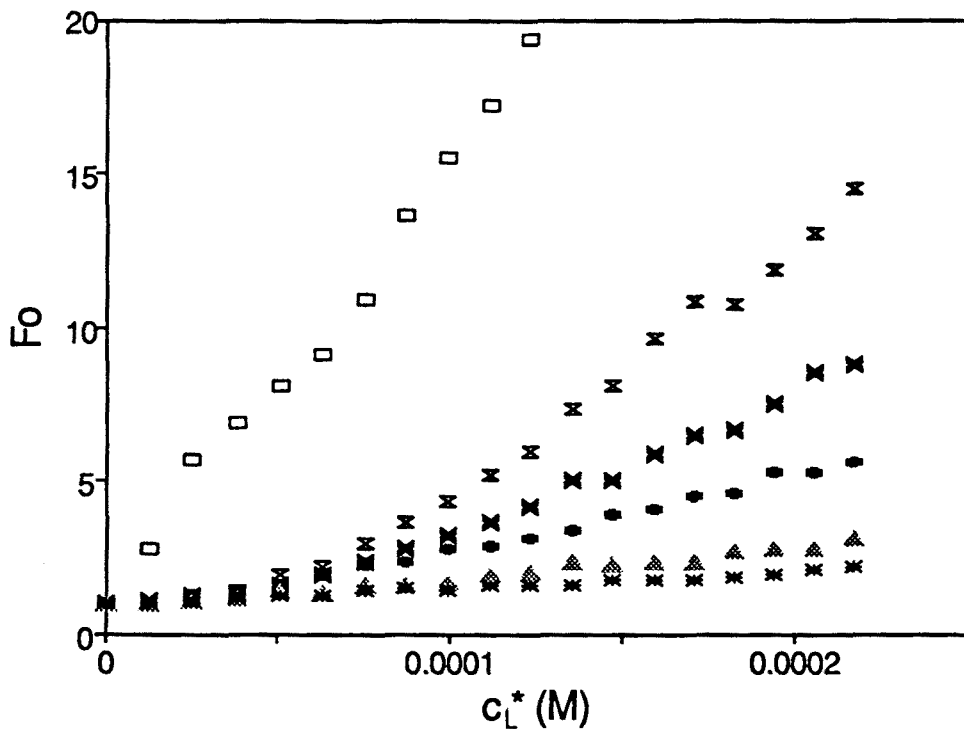


FIGURA 6.11: Curvas  $F_0$  vs.  $c_L^*$  obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-6}$  M Cd(II) con soluciones de PMA ( $\alpha_d = 0.6$ ) a diferentes concentraciones de  $KNO_3$  ( $c_K$ ).

( $c_K$ : 0.02 ( $\square$ ), 0.03 ( $\times$ ), 0.04 (x), 0.06 (+), 0.1 ( $\blacktriangle$ ) y 0.15 M (\*)).

En el caso del sistema Cd/PAA, para valores de  $c_K \leq 0.08$  M se obtienen representaciones  $\phi$  vs.  $c_L^*$  bastante concordantes con el modelo teórico (Figura 6.12), si bien los valores límite de  $\phi$  son excesivamente bajos. Por el contrario, para valores de  $c_K > 0.08$  M, las curvas muestran una deformación progresiva, similar a la observada en el Capítulo 2 para valores pequeños de  $\alpha_n$ . Para  $c_K > 0.08$  M, las curvas  $F_0$  vs.  $c_L^*$  (Figura 6.13) presentan una primera parte lineal ( $c_L^*$  pequeñas) y una segunda parte aproximadamente constante ( $c_L^*$  altas). Sin embargo, para  $c_K \geq 0.04$ , la distinción entre las dos zonas se hace cada vez más

difícil. A pesar de que no está clara la explicación de estas anomalías observadas, en los casos en que el comportamiento del sistema se aproxima razonablemente al previsto por el modelo teórico es posible llevar a cabo ajustes de calidad que proporcionan valores razonables de K (Tabla 6.2).

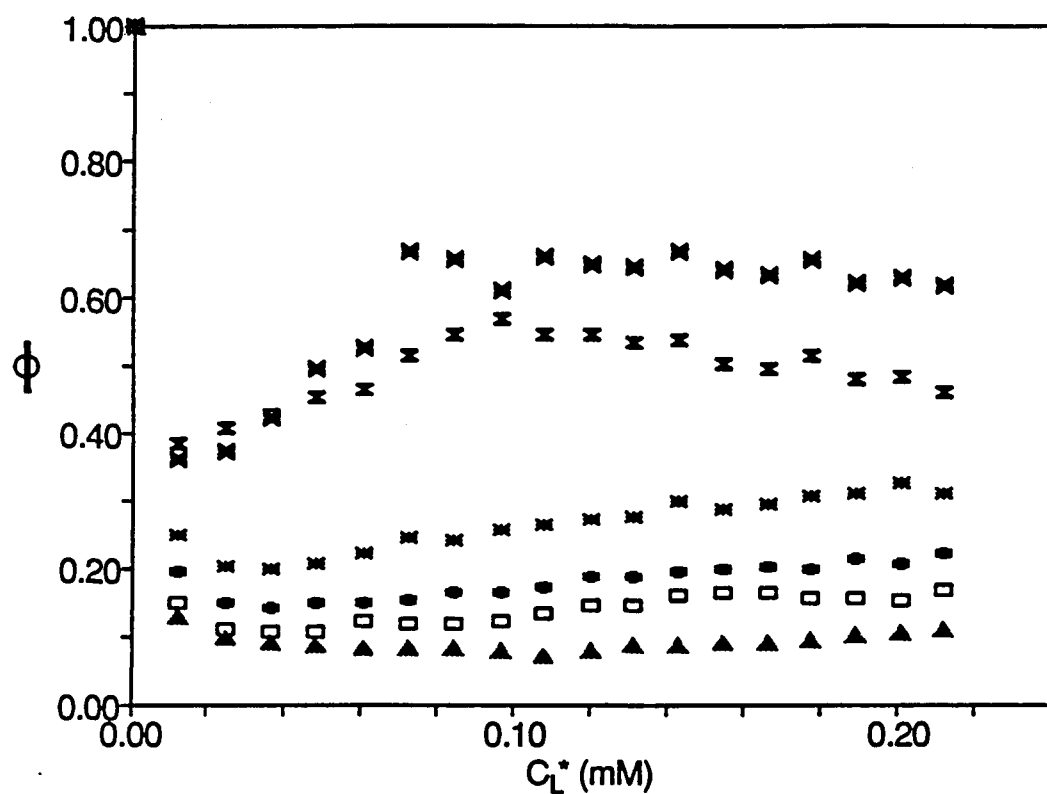


FIGURA 6.12: Curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-6}$  M Cd(II) con soluciones de PAA ( $\alpha_d = 0.6$ ) a diferentes concentraciones de  $KNO_3$  ( $c_K$ ).

( $c_K$ : 0.04 ( $\blacktriangle$ ), 0.06 ( $\square$ ), 0.08 ( $+$ ), 0.1 ( $*$ ), 0.15 ( $\times$ ) y 0.2 M ( $\times$ )).

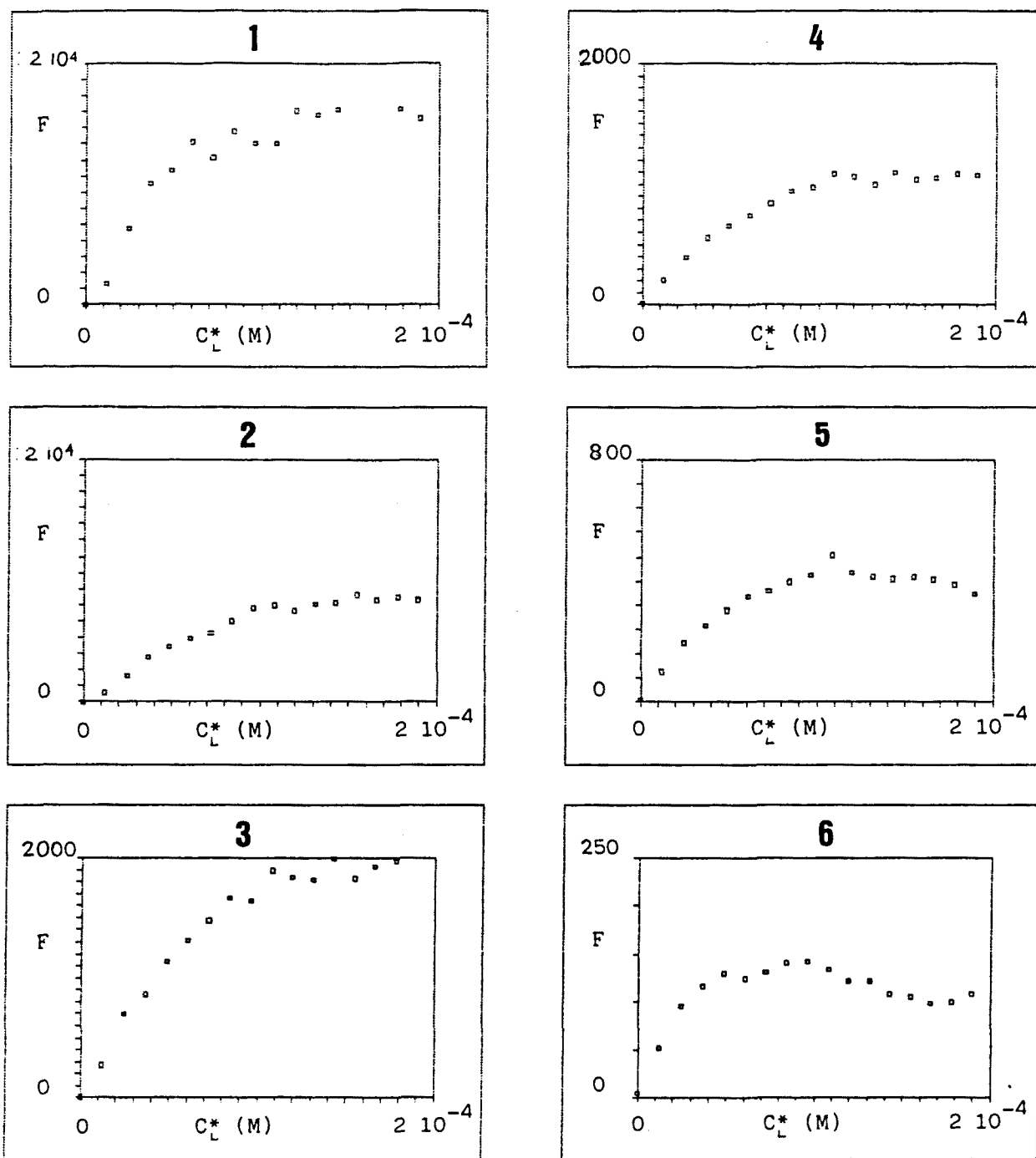


FIGURA 6.13: Curvas  $F_o$  vs.  $c_L^*$  obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-6}$  M Cd(II) con soluciones de PAA ( $\alpha_d = 0.6$ ) a diferentes concentraciones de  $KNO_3$  ( $c_K$ ). ( $c_K$  (M): 0.004 (1), 0.010 (2), 0.020 (3), 0.030 (4), 0.040 (5), 0.060 (6), 0.080 (7), 0.10 (8), 0.15 (9), 0.20 (10) y 0.25 (11)).

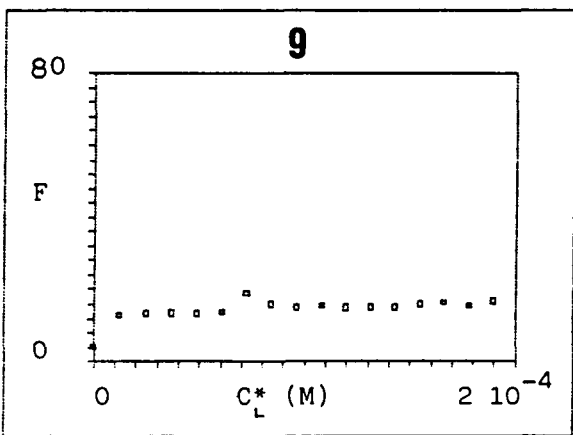
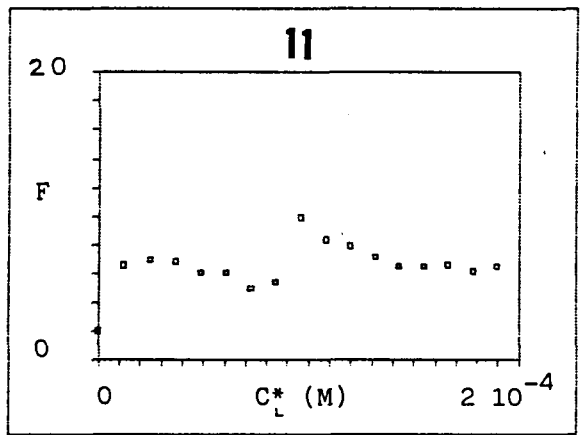
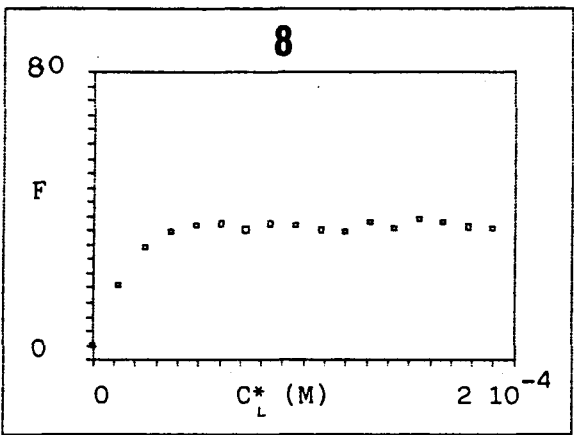
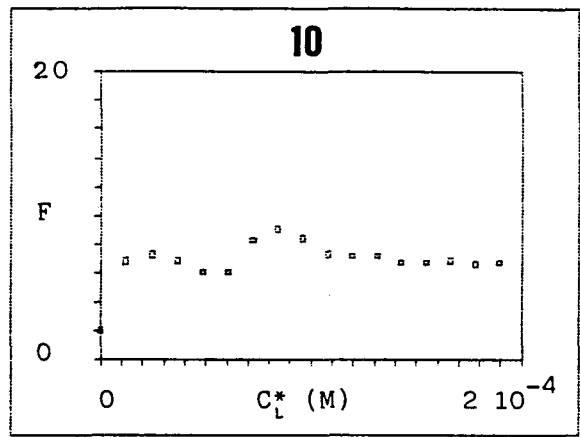
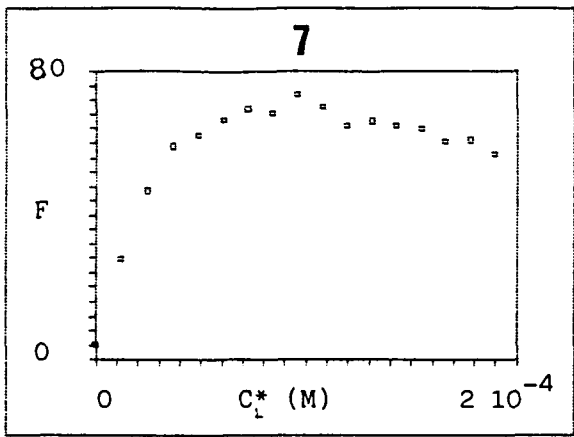


FIGURA 6.13 (Continuación)

En el caso de los sistemas de Pb(II), la influencia de  $c_K$  fué estudiada en el intervalo de concentraciones de  $KNO_3$  comprendidas entre 0.01 y 0.25 M, mediante soluciones de Pb(II)  $10^{-6}$  M valoradas con PAA o PMA a un grado de neutralización  $\alpha_n = 0.3$ . Las curvas experimentales  $\phi$  vs.  $c_L^*$  obtenidas en el estudio de los sistemas Pb/PAA y Pb/PMA se muestran, respectivamente, en las Figuras 6.14 y 6.15.

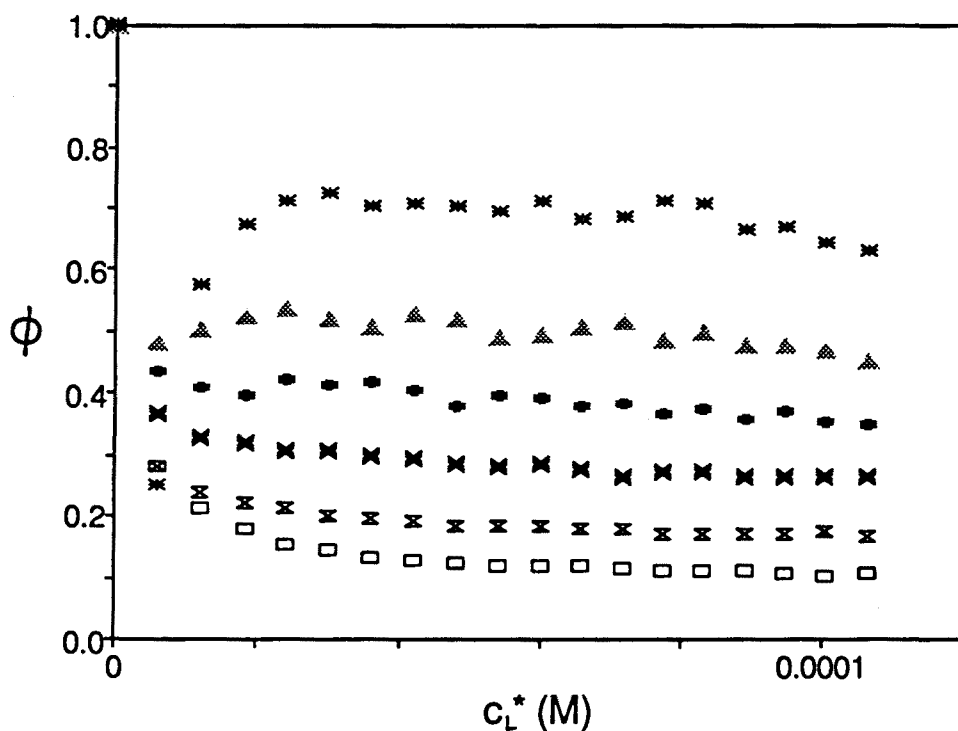


FIGURA 6.14: Curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-6}$  M Pb(II) con soluciones de PAA ( $\alpha_d = 0.3$ ) a diferentes concentraciones de  $KNO_3$  ( $c_K$ ).

( $c_K$ : 0.01 ( $\square$ ), 0.02 ( $\times$ ), 0.04 ( $\times$ ), 0.06 (+), 0.1 ( $\blacktriangle$ ) y 0.15 M (\*)).

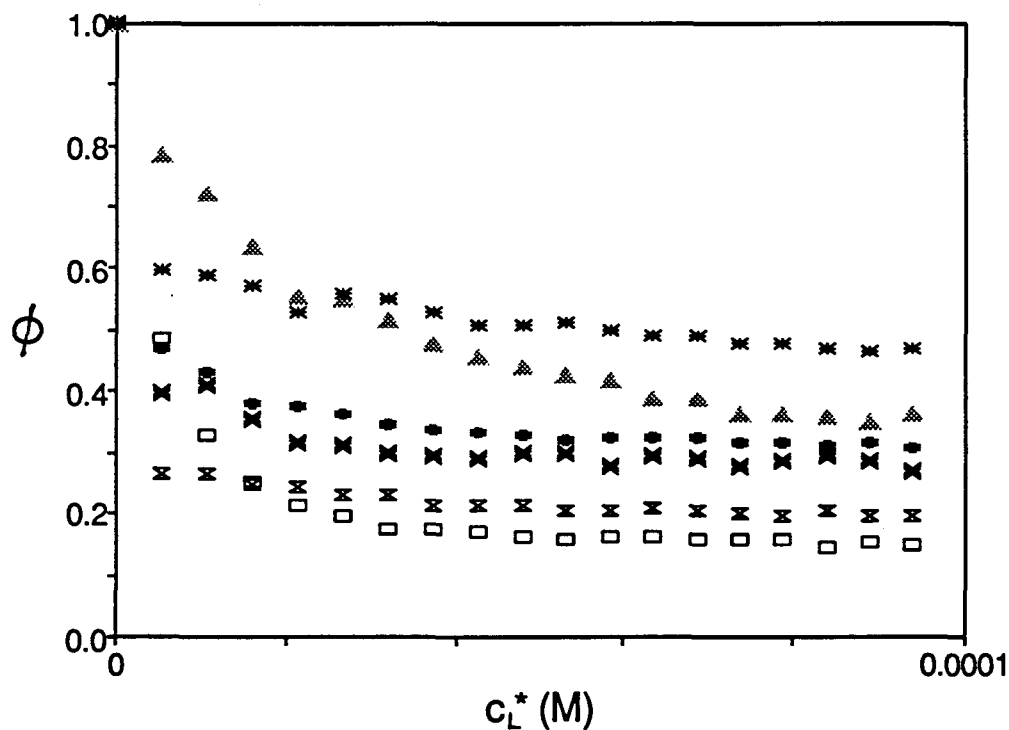


FIGURA 6.15: Curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-6}$  M Pb(II) con soluciones de PMA ( $\alpha_d = 0.3$ ) a diferentes concentraciones de  $KNO_3$  ( $c_K$ ).

( $c_K$ : 0.01 (□), 0.02 (X), 0.04 (x), 0.06 (+), 0.1 (▲) y 0.15 M (\*) ).

Como puede observarse, en algunos casos (especialmente a concentraciones de  $KNO_3$  relativamente elevadas), la forma de las curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  se desvía apreciablemente de la prevista por el modelo teórico. Sin embargo, en la mayoría de ocasiones es posible conseguir ajustes aceptables, que dan lugar a los valores de  $\log K$  que se muestran en la Tabla 6.2. Las curvas  $F_0$  vs.  $c_L^*$  presentan las mismas deformaciones y la misma falta de reproducibilidad observadas en el Capítulo 2, con lo cual en ningún caso ha sido posible obtener información fiable.



Finalmente, se ha estudiado el sistema Cu(II)/PMA, para una concentración de Cu(II)  $10^{-5}$  M y un grado de disociación  $\alpha_d = 0.2$ , en el intervalo de concentraciones de  $\text{KNO}_3$  0.01 - 0.2 M. Las Figuras 6.16 y 6.17 muestran, respectivamente, las curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  y  $F_o$  vs.  $c_L^*$  obtenidas que, como se observa, son perfectamente concordantes con la forma prevista por el modelo teórico. Esto ha permitido ajustar los valores de  $\log K$  que aparecen en la Tabla 6.2.

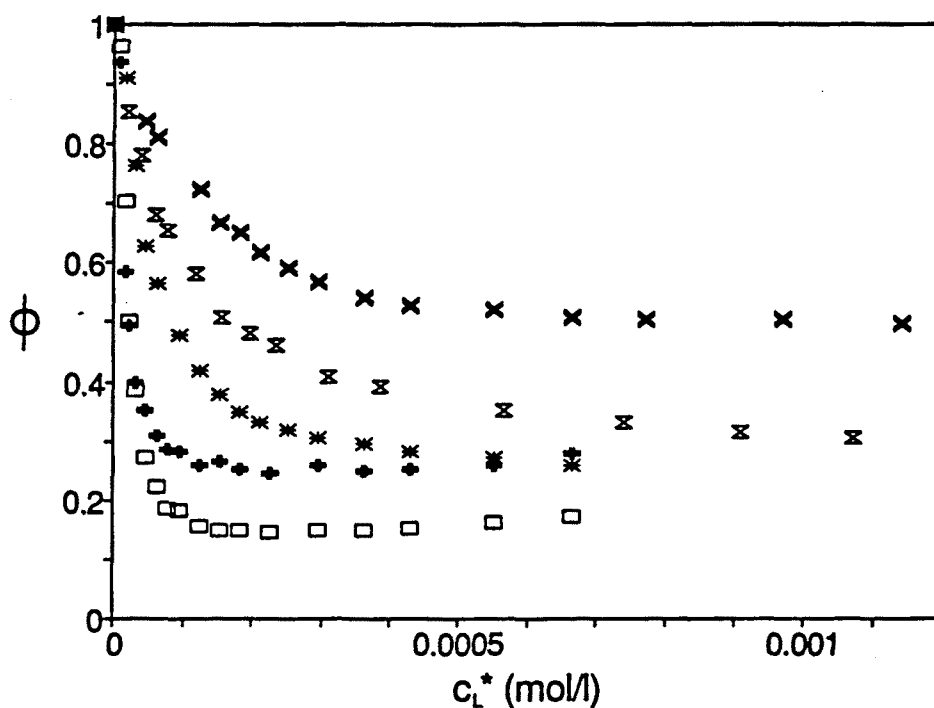


FIGURA 6.16: Curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-5}$  M Cu(II) con soluciones de PMA ( $\alpha_d = 0.2$ ) a diferentes concentraciones de  $\text{KNO}_3$  ( $c_K$ ).

( $c_K$ : 0.01 ( $\square$ ), 0.02 (+), 0.05 (\*), 0.1 (X) y 0.2 M (X) ).

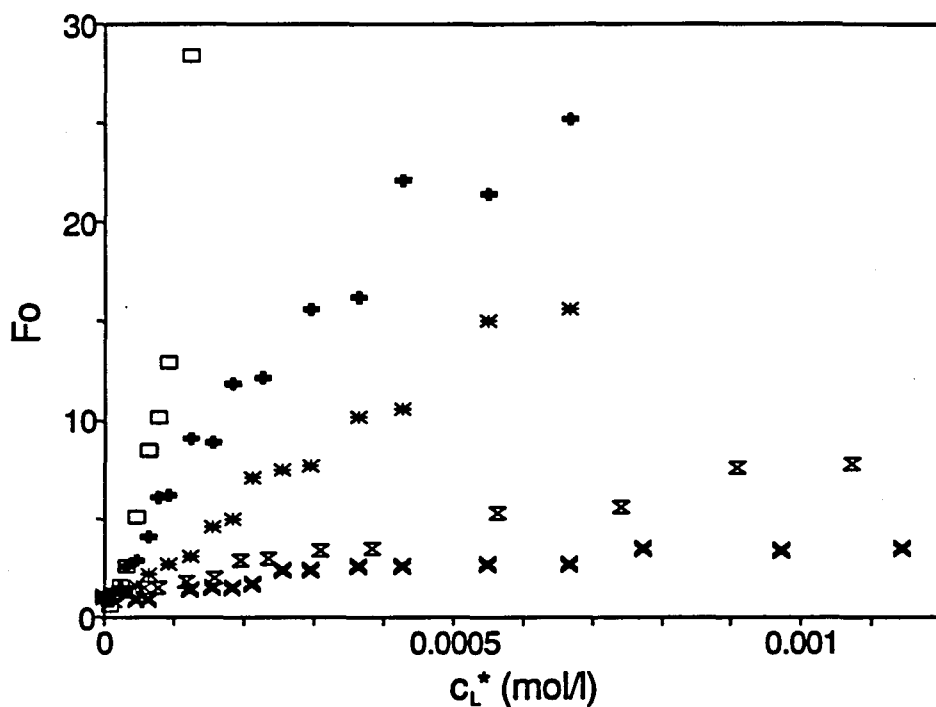


FIGURA 6.17: Curvas  $F_o$  vs.  $c_L^*$  obtenidas en las valoraciones mediante DPASV de soluciones  $10^{-5}$  M Cu(II) con soluciones de PMA ( $\alpha_d = 0.2$ ) a diferentes concentraciones de  $KNO_3$  ( $c_K$ ). ( $c_K$ : 0.01 ( $\square$ ), 0.02 (+), 0.05 (\*), 0.1 (X) y 0.2 M (X) ).

El análisis de los resultados contenidos en la Tabla 6.2 confirma, cualitativamente, la disminución de la constante de complejación a medida que aumenta la concentración de  $KNO_3$ . Como ya se ha dicho, esta tendencia puede justificarse como resultado de la competencia entre los iones divalentes en estudio y los iones monovalentes ( $K^+$ ) del electrolito soporte. Lógicamente, a medida que aumenta la concentración de estos últimos ( $c_K$ ), dicha competencia se vuelve cada vez menos favorable a los iones divalentes y, por tanto, el grado de complejación de éstos con el polielectrolito es cada vez menor. También habría que considerar los cambios en los coeficientes de actividad debidos a la variación en la fuerza iónica, aunque este efecto es mucho menos importante.

TABLA 6.2: *Constantes de formación de los complejos metal/policarboxilato estudiados a diferentes concentraciones de KNO<sub>3</sub> (c<sub>K</sub>). log K(φ) y log K(F<sub>o</sub>) son, respectivamente, los valores obtenidos a partir de las curvas φ vs. c<sub>L</sub><sup>\*</sup> y F<sub>o</sub> vs. c<sub>L</sub><sup>\*</sup>, y α<sub>d</sub> es el grado de disociación del poliácido.*

Sistema	α <sub>d</sub>	c <sub>K</sub> (M)	log K (φ)	log K (F)
Zn/PAA	0.7	0.004		6.78 (±0.03)
		0.01		6.32 (±0.02)
		0.02	6.2 (± 0.3)	5.67 (±0.01)
		0.04	5.36 (±0.01)	5.11 (±0.02)
		0.06	4.97 (±0.01)	4.75 (±0.02)
		0.1	4.45 (±0.02)	4.27 (±0.02)
		0.2	4.1 (± 0.1)	3.66 (±0.07)
Cd/PAA <sup>a</sup>	0.6	0.01		7.81 (±0.03)
		0.02		7.20 (±0.04)
		0.03		6.91 (±0.02)
		0.04		6.59 (±0.03)
		0.06		6.21 (±0.07)
		0.08		5.97 (±0.07)
		0.1		5.6 (± 0.1)
Pb/PAA	0.3	0.01	6.7 (± 0.3)	
		0.02	6.16 (±0.01)	
		0.04	5.6 (± 0.1)	
		0.06	5.2 (± 0.1)	
		0.1	4.75 (±0.03)	

a: Sistema Cd/PAA: Valores obtenidos a partir de la parte inicial de las curvas F<sub>o</sub> vs. c<sub>L</sub><sup>\*</sup>.

TABLA 6.2 (Continuación) :

Sistema	$\alpha_d$	$c_K$ (M)	log K ( $\phi$ )	log K (F)
Zn/PMA	0.8	0.004		6.45 ( $\pm 0.03$ )
		0.01	5.7 ( $\pm 0.2$ )	5.70 ( $\pm 0.04$ )
		0.02	5.3 ( $\pm 0.1$ )	5.19 ( $\pm 0.03$ )
		0.04	4.77 ( $\pm 0.04$ )	4.65 ( $\pm 0.03$ )
		0.06	4.51 ( $\pm 0.02$ )	4.39 ( $\pm 0.02$ )
		0.1	4.04 ( $\pm 0.03$ )	3.84 ( $\pm 0.03$ )
		0.2	3.37 ( $\pm 0.04$ )	3.42 ( $\pm 0.04$ )
Cd/PMA	0.6	0.02	5.49 ( $\pm 0.05$ )	5.22 ( $\pm 0.02$ )
		0.03	4.7 ( $\pm 0.1$ )	4.81 ( $\pm 0.05$ )
		0.04	4.5 ( $\pm 0.1$ )	4.57 ( $\pm 0.04$ )
		0.06	4.42 ( $\pm 0.06$ )	4.35 ( $\pm 0.02$ )
		0.1	4.00 ( $\pm 0.04$ )	3.99 ( $\pm 0.03$ )
		0.15	3.57 ( $\pm 0.03$ )	3.72 ( $\pm 0.03$ )
Pb/PMA	0.3	0.01	6.3 ( $\pm 0.1$ )	
		0.02	6.05 ( $\pm 0.01$ )	
		0.04	5.6 ( $\pm 0.1$ )	
		0.06	5.4 ( $\pm 0.1$ )	
		0.1	5.00 ( $\pm 0.01$ )	
		0.15	4.8 ( $\pm 0.1$ )	
Cu/PMA	0.3	0.01	5.0 ( $\pm 0.2$ )	5.34 ( $\pm 0.04$ )
		0.02	5.1 ( $\pm 0.01$ )	4.68 ( $\pm 0.04$ )
		0.05	4.40 ( $\pm 0.07$ )	4.38 ( $\pm 0.04$ )
		0.1	4.17 ( $\pm 0.02$ )	3.79 ( $\pm 0.04$ )
		0.2	3.99 ( $\pm 0.06$ )	3.4 ( $\pm 0.1$ )

Desde el punto de vista cuantitativo, existen diversos modelos teóricos al respecto, así como una cantidad considerable de resultados experimentales que, en muchos casos son discordantes o incluso contradictorios.

Van Leeuwen (1) mantiene que en la complejación de cada ión metálico  $M^{n+}$  por parte de la macromolécula se libera un número  $v$  de iones monovalentes  $K^+$  del electrolito soporte inicialmente unidos a dicha macromolécula por interacción electrostática. Dicho parámetro  $v$  recibe el nombre de relación de intercambio entre  $M^{2+}$  y  $K^+$ . De este modo, es posible definir el equilibrio:



La constante de equilibrio termodinámica  $K_{th}$  para esta reacción de intercambio viene dada por la expresión:

$$K_{th} = ([MK_{s-v} L^{(s-v+1)+}][K^+]^v) / ([M^{2+}][K_s L^{(s-1)+}]) \quad (6.1)$$

Entonces es posible relacionar dicha constante con la constante condicional de complejación  $K$ :

$$K = c_{ML}^* / (c_M^* c_L^*) \approx [MK_{s-v} L^{(s-v+1)+}] / ([M^{2+}][K_s L^{(s-1)+}]) = K_{th} / [K^+]^v = K_{th} / c_K^v \quad (6.2)$$

Esta expresión predice, por lo tanto, una relación lineal entre  $\log K$  y  $\log c_K$  de pendiente igual a  $-v$ :

$$\log K = \log K_{th} - v \log c_K \quad (6.3)$$

El modelo teórico desarrollado por Record et al. (2) a partir de la teoría polielectrolítica de Manning (3) predice también una relación lineal entre  $\log K$

y  $\log c_K$ , con una pendiente igual a  $-0.88z$ , donde  $z$  es la carga del ion considerado en la reacción de complejación. Por otra parte, en el modelo de condensación del contraíón de Manning (4) resulta para esta misma relación una pendiente igual a  $-z$ . En el caso de iones divalentes ( $z = 2$ ), el modelo de Record et al. predice, por lo tanto, una pendiente igual a  $-1.76$ , mientras que el modelo de Manning predice una pendiente igual a  $-2$ .

Diferentes estudios experimentales referidos en la bibliografía confirman la existencia de relaciones lineales entre  $\log K$  y  $\log c_K$ . Así ocurre, por ejemplo, con el sistema experimental Cd/ácido algínico/ $KNO_3$  (5), para el que se han encontrado pendientes en el intervalo  $-1.4 - -1.8$ , el sistema Cd/ácido pectínico/ $KNO_3$  (5), con pendientes comprendidas entre  $1.26$  y  $1.59$ , o el sistema Cd/DNA/ $KNO_3$  (6), cuyo valor medio para la pendiente es de  $1.67$ .

El análisis de los resultados descritos en este capítulo confirma la existencia de relaciones lineales entre  $\log K$  y  $\log c_K$ , tal y como se muestra en la Figura 6.18. La Tabla 6.3 muestra las pendientes de las rectas ajustadas a cada serie de datos  $\log K$  vs.  $\log c_K$ . Como puede observarse, la mayoría de estas pendientes se encuentran comprendidas en el intervalo  $-1.7 - -2.2$ . Por otra parte, los valores de  $\log K$  determinados puntualmente en el transcurso de la valoración del sistema Zn/PMA con  $KNO_3$  (Figura 6.19) dan lugar a un valor de  $-1.9$  para la pendiente antes citada. Todos estos resultados podrían estar de acuerdo, en líneas generales, con los dos modelos anteriormente citados, pero la relativa variabilidad de las pendientes obtenidas no permite decidir qué modelo se ajusta mejor a los resultados experimentales. Dichos resultados concuerdan, asimismo, con algunos estudios preliminares (7) efectuados con algunos sistemas  $M^{2+}$  / PAA, PMA (parcialmente esterificados), en los cuales se observa que la pendiente de las representaciones  $\log K$  vs.  $\log c_K$  tiende a un valor límite igual a  $-2$  que se alcanza a valores de  $\alpha_n$  suficientemente grandes.

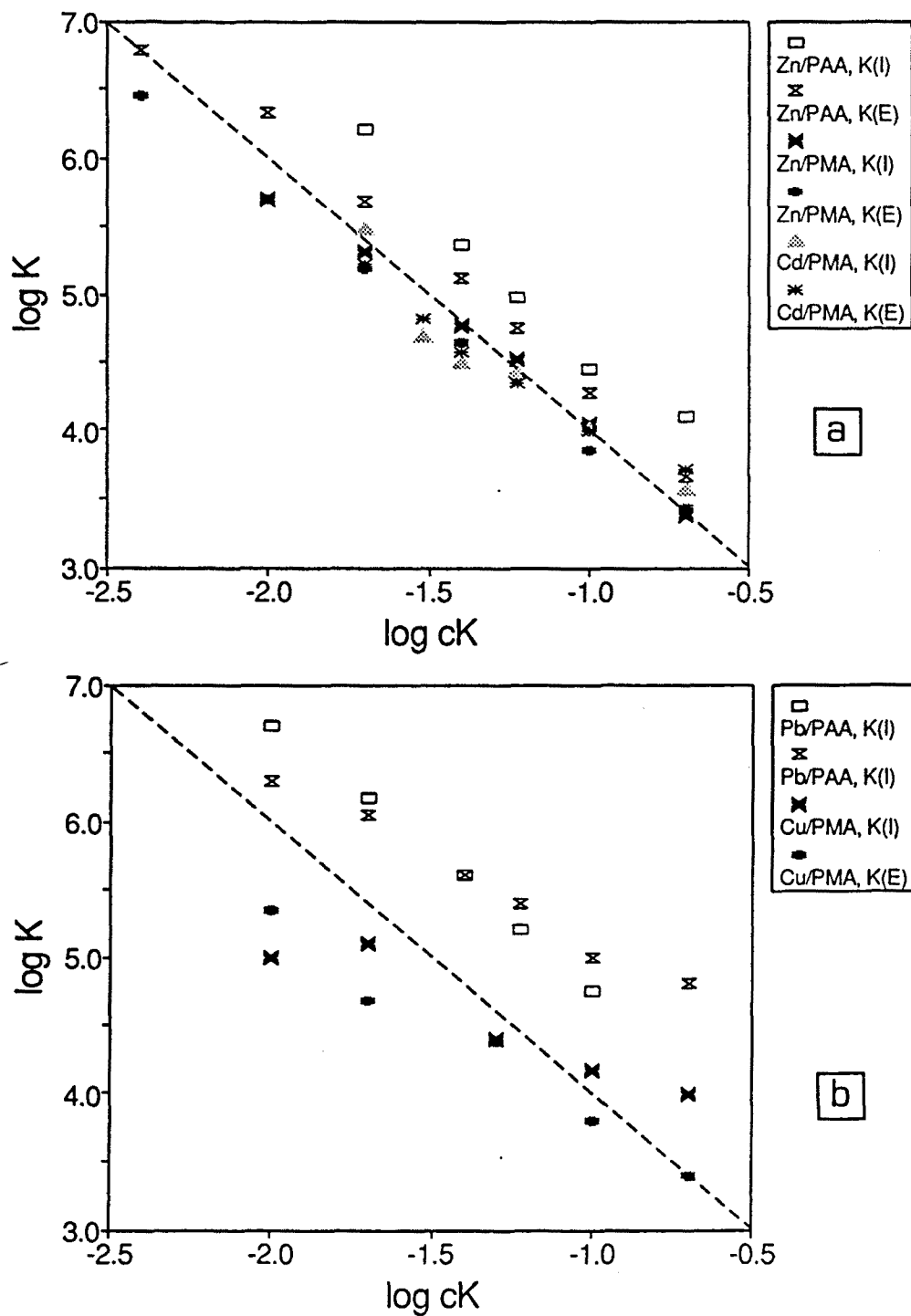


FIGURA 6.18: Representaciones  $\log K$  vs.  $\log c_K$  obtenidas para los diferentes sistemas estudiados.  $K(I)$  denota los valores de  $K$  calculados a partir de medidas de la intensidad, mientras que  $K(E)$  se refiere a los valores obtenidos a partir de medidas del potencial. A efectos de comparación, la línea discontinua representada en el gráfico tiene una pendiente igual a -2.

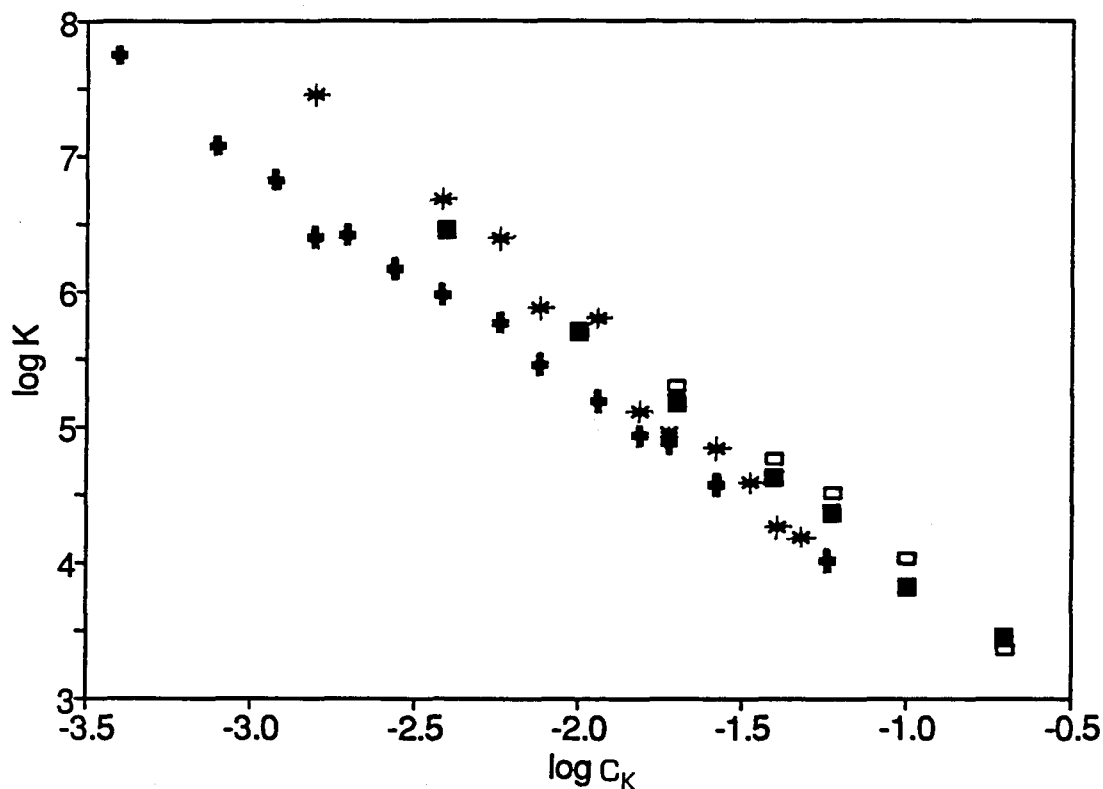


FIGURA 6.19: Representaciones  $\log K$  vs.  $\log c_K$  obtenidas para el sistema Zn/PMA a un grado de disociación  $\alpha_d = 0.8$  a partir de dos series de experimentos que utilizan diferentes metodologías (ver Sección Experimental):

□, ■: Valores obtenidos a partir de  $\phi$  y  $F_o$ , respectivamente, mediante valoraciones de Zn(II) con PMA a distintas concentraciones de  $KNO_3$ . ( $10^{-6}$  M Zn(II),  $c_L^* = 0 - 2.5 \cdot 10^{-4}$  M).

\*, +: Valores obtenidos a partir de  $\phi$  y  $F_o$ , respectivamente, mediante valoraciones de una solución del sistema Zn(II)/PMA con solución de  $KNO_3$ . ( $10^{-5}$  M Zn(II),  $c_L^* = 8 \cdot 10^{-5}$  M).



TABLA 6.3: Valores de la pendiente de la relación lineal entre  $\log K$  y  $\log c_K$  obtenidos para los diferentes sistemas estudiados.

Sistema	$\alpha_n$	Variable	Pendiente de las representaciones $\log K$ vs. $\log c_K$
Zn/PAA	0.7	$\phi$	- 2.2 ( $\pm 0.1$ )
		F	- 1.9 ( $\pm 0.2$ )
Cd/PAA	0.6	F <sup>a</sup>	- 2.0 ( $\pm 0.2$ )
Pb/PAA	0.3	$\phi$	- 2.01 ( $\pm 0.04$ )
Zn/PMA	0.8	$\phi$	- 2.0 ( $\pm 0.3$ )
		F	- 1.8 ( $\pm 0.1$ )
Cd/PMA	0.6	$\phi$	- 2.1 ( $\pm 0.4$ )
		F	- 1.7 ( $\pm 0.2$ )
Pb/PMA	0.3	$\phi$	- 1.5 ( $\pm 0.1$ )
Cu/PMA	0.3	F	- 1.4 ( $\pm 0.4$ )

a: Ajuste de los puntos iniciales de las curvas  $F_o$  vs.  $c_L$ .

## 6.4 REFERENCIAS

1. VAN LEEUWEN, H.P., *Colloids and Surfaces*, **51**, 359 (1990).
2. RECORD, M.T. Jr.; LOHMAN, T.M. y DE HASETH, P., *J. Mol. Biol.*, **107**, 145 (1976).
3. MANNING, G.S., *Q. Rev. Biophys.*, **51**, 924 (1969).
4. MANNING, G.S., *Q. Rev. Biophys.*, **11**, 179 (1978).
5. NADAL, A.M.; ARIÑO, C; ESTEBAN, M. y CASASSAS, E., *Electroanalysis*, **3**, 309 (1991).
6. SEQUARIS, J.M. y ESTEBAN, M, *Electroanalysis*, **2**, 35 (1990).
7. CLEVEN, R.F.M.J., Tesis Doctoral, Agricultural University, Wageningen, 1984.



## **Capítulo 7:**

**DESARROLLO DE UN MODELO TEORICO  
QUE CONSIDERA  
LA ADSORCION INDUCIDA DEL ION METALICO  
SOBRE EL ELECTRODO:  
APLICACION AL SISTEMA Cd/PMA.**



## 7.1 INTRODUCCION

En el Capítulo 2 se había comentado la existencia de fenómenos de adsorción inducida del ión metálico sobre el electrodo en algunos sistemas como el Cd/PMA. Es por esto que en los capítulos siguientes se ha intentado minimizar dicho problema a través de la elección de técnicas voltamperométricas adecuadas (RPP, DPP, DPASV), con el fin de poder aplicar el modelo teórico desarrollado en ausencia de adsorción. Sin embargo, existen situaciones en las que la adsorción no puede obviarse. Tal es el caso de las medidas llevadas a cabo mediante Polarografía Normal de Impulsos (NPP), en las que dicho fenómeno se pone de manifiesto a través de la aparición de máximos pronunciados que impiden toda consideración cuantitativa. En estos casos, es comunmente aceptado que las constantes de estabilidad determinadas mediante voltamperometría son mayores que las obtenidas potenciométricamente (1 - 6), si bien no hay un acuerdo unánime al respecto. De hecho, en la literatura no existe ningún procedimiento riguroso general para la determinación voltamperométrica de constantes de estabilidad en presencia de adsorción. En este sentido, Tur'yan (3) y Montemayor y Fatas (4, 5) han propuesto expresiones basadas en la aproximación de la capa de difusión (6). El tratamiento propuesto por Lovric et al. (7, 8) es más riguroso, pero está limitado al caso de polarografía DC en presencia de ligandos con coeficientes de difusión similares al del ión metálico. Otros tratamientos (9, 10) consideran esquemas limitados por la transferencia de carga en el electrodo. En cualquier caso, no existe un tratamiento teórico riguroso aplicable a sistemas metal/polielectrolito en presencia de adsorción.

Es por esto que este último capítulo se dedicará al desarrollo y aplicación de una extensión del modelo teórico de van Leeuwen et. al (11) que considere la adsorción inducida del ión metálico sobre el electrodo en las medidas llevadas a cabo mediante NPP. Para ello se aplicará una metodología matemática desarrollada previamente para el tratamiento de la adsorción en el caso de

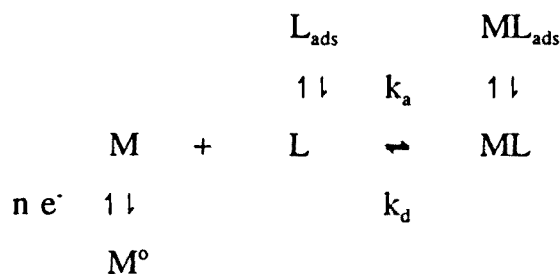
polarografía DC (2) y de polarografía impulsional (13-14) y cronocoulombimetría (15) en sistemas simples en los que no se produce reacción de complejación.

La primera parte del capítulo se dedicará a efectuar una breve descripción del desarrollo matemático del modelo. Seguidamente, y mediante simulación numérica, se discutirá la influencia de diferentes variables experimentales sobre las señales que se obtienen en NPP. A continuación se llevará a cabo el ajuste del modelo descrito a diferentes resultados experimentales obtenidos para el sistema Cd/PMA. Finalmente, se describirá un procedimiento semiempírico que permite obtener las constantes de complejación mediante un procedimiento matemático simplificado.

## 7.2 DESARROLLO TEORICO

### 7.2.1 Modelo riguroso en presencia de adsorción inducida de L y ML

Considérese el ión metálico M, reducible en el electrodo a la forma elemental  $M^0$  y que puede reaccionar con el ligando L para formar el complejo electroinactivo ML. Si se acepta que tanto el ligando L como el complejo ML pueden adsorberse en la superficie de dicho electrodo, el proceso global puede esquematizarse en la forma:



(donde se omiten las cargas iónicas con objeto de simplificar).

A partir de aquí se consideran las siguientes hipótesis:

- a) El ligando está en gran exceso con respecto a la concentración total del ión metálico, lo cual permite despreciar su transporte hacia el electrodo.
- b) La reacción de transferencia electrónica es suficientemente rápida como para que el sistema sea electroquímicamente reversible.
- c) La cinética de asociación-disociación del complejo es suficientemente rápida como para que las concentraciones de M y ML puedan relacionarse mediante la constante de equilibrio K a través de todo el sistema.
- d) El caso de difusión plana semiinfinita puede aceptarse razonablemente a pesar de utilizar un electrodo esférico (SMDE).

Estas restricciones permiten formular matemáticamente el problema como un sistema de ecuaciones en variables separadas que puede ser resuelto utilizando el método de transformación de Laplace.

La formulación matemática del problema corresponde al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{\partial c_{M^{\circ}}}{\partial t} = D_{M^{\circ}} \frac{\partial^2 c_{M^{\circ}}}{\partial x^2} \quad (7.1)$$

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 c_M}{\partial x^2} + k_d c_{ML} - k_a c_M c_L \quad (7.2)$$

$$\frac{\partial c_{ML}}{\partial t} = D_{ML} \frac{\partial^2 c_{ML}}{\partial x^2} + k_a c_M c_L - k_d c_{ML} \quad (7.3)$$



con las siguientes condiciones iniciales:

$$t = 0, \quad \forall x > 0; \quad c_M = c_M^*; \quad c_L = c_L^*; \quad c_{ML} = c_{ML}^*; \quad c_{M^0} = 0 \quad (7.4)$$

$$t = 0, \quad \Gamma_{ML} = \Gamma_L = 0 \quad (7.5)$$

y las siguientes condiciones de contorno:

\*  $x \rightarrow \infty$

$$c_M = c_M^*; \quad c_L = c_L^*; \quad c_{ML} = c_{ML}^*; \quad \forall t \quad (7.6)$$

\*  $x \rightarrow -\infty$

$$c_{M^0} = 0; \quad \forall t \quad (7.7)$$

\*  $x \rightarrow 0$

$$\frac{c_M(0, t)}{c_{M^0}(0, t)} = \exp \left\{ \frac{nF}{RT} (E(t) - E_0) \right\} \quad (7.8)$$

$$D_M \left( \frac{\partial c_M}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{M^0} \left( \frac{\partial c_{M^0}}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (7.9)$$

$$D_{ML} \left( \frac{\partial c_{ML}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{d \Gamma_{ML}}{d t} \quad (7.10)$$

$$\Gamma_{ML}(t) = f \left\{ c_{ML}(0, t), c_L^* \right\} \quad (7.11)$$

$$\Gamma_L(t) = f \left\{ c_{ML}(0, t), c_L^* \right\} \quad (7.12)$$

donde  $c_i$ ,  $c_i^*$ ,  $D_i$  y  $\Gamma_i$  son, respectivamente la concentración, la concentración en el seno de la solución, el coeficiente de difusión y la concentración superficial sobre el electrodo en el tiempo  $t$  de las especies  $i$ . La Ecuación 7.1 proviene de la difusión de  $M^\circ$  en el mercurio del electrodo, que también se supone controlada por difusión plana semiinfinita. Las Ecuaciones 7.11 y 7.12 representan el tipo de isoterma de adsorción. Hay que mencionar, no obstante, que el tratamiento teórico es independiente del tipo de isoterma de adsorción considerado y que incluye la posibilidad de utilizar algunas de las isotermas más usuales (Henry, Langmuir, etc.).

La hipótesis de sistema lábil (condición c) conduce a:

$$K' \equiv K c_L^* = \frac{c_{ML}(x, t)}{c_M(x, t)} \quad \forall x, t \quad (7.13)$$

donde  $K$  es la constante de estabilidad del complejo y  $c_L(x, t)$  ha sido reemplazado por  $c_L^*$  de acuerdo con la hipótesis de exceso del ligando  $L$  (condición a), que permite ignorar el transporte de  $L$ .

De esta forma, el sistema de ecuaciones diferenciales (Ecuaciones 7.1, 7.2 y 7.3) puede desacoplarse. Utilizando la definición  $c_T = c_M + c_{ML}$ , el sistema se transforma en (11):

$$\frac{\partial c_{M^{\circ}}}{\partial t} = D_{M^{\circ}} \frac{\partial^2 c_{M^{\circ}}}{\partial x^2} \quad (7.14)$$

$$\frac{\partial c_T}{\partial t} = \bar{D} \frac{\partial^2 c_T}{\partial x^2} \quad (7.15)$$

donde  $\bar{D}$  es el coeficiente de difusión medio del sistema, que viene dado por la expresión:

$$\bar{D} \equiv \frac{D_M c_M + D_{ML} c_{ML}}{c_M + c_{ML}} = \frac{D_M + D_{ML} K'}{1 + K'} \quad (7.16)$$

Las condiciones de contorno (Ecuaciones 7.8, 7.9 y 7.10) pueden entonces reemplazarse por:

$$\frac{c_M(0, t)}{c_{M^{\circ}}(0, t)} = (1 + K') \exp \left\{ \frac{nF}{RT} (E(t) - E_o) \right\} \quad (7.17)$$

$$\bar{D} \left( \frac{\partial c_T(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{M^{\circ}} \left( \frac{\partial c_{M^{\circ}}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{d \Gamma_{ML}}{d t} \quad (7.18)$$

donde la Ecuación 7.18 proviene de combinar las Ecuaciones 7.9 y 7.10

Este sistema de ecuaciones es formalmente idéntico al que resulta en el caso de presencia de adsorción y ausencia de complejación, para el cual puede aplicarse el tratamiento teórico general válido para las técnicas polarográficas de

impulsos (16, 17). La expresión general que resulta para la intensidad ( $I_{NPP}$ ) al aplicar dicho tratamiento puede escribirse en la forma (18):

$$I_{NPP} = nFA \left( \frac{\delta}{1+\delta} \right) \left\{ \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left[ \frac{c_T^*}{\sqrt{t_d}} + \frac{c_T(0, t_0)}{\sqrt{t_p}} - \int_0^{t_0} \frac{c_T'(0, \tau)}{\sqrt{t_d - \tau}} d\tau \right] - \left( \frac{d \Gamma_{ML}}{d t} \right)_{t=t_d} \right\} \quad (7.19)$$

donde  $t_d$  y  $t_p$  son los tiempos de gota y de impulso, respectivamente, el símbolo "prima" (') indica primera derivada con respecto al tiempo y  $t_0$  se define como el tiempo de preimpulso ( $t_0 = t_d - t_p$ ), considerando el origen de tiempo al principio de cada gota. Finalmente,  $\delta$  es una función del potencial definida en la forma:

$$\delta(t) = \sqrt{\frac{D_M \cdot}{D}} \frac{1}{[1 + K']]} \exp \left\{ - \frac{nF}{RT} (E(t) - E_0) \right\} \quad (7.20)$$

donde  $c_T(0, t_0)$  es la concentración total de metal ( $c_M + c_{ML}$ ) en la superficie del electrodo, que satisface la ecuación integral:

$$\Gamma_{ML}(t) = \left( 2 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \right) \left\{ c_T^* \sqrt{t} - \frac{1}{2} \int_0^t \frac{[1 + \delta(\tau)] c_T(0, \tau)}{\sqrt{t - \tau}} d\tau \right\} \quad (7.21)$$

Para resolver esta ecuación integral es necesario considerar una isoterma de adsorción particular. En este trabajo, se ha elegido la isoterma de Langmuir tanto para el ligando L como para el complejo ML, dado que en dicha isoterma sólo es necesario especificar un reducido número de parámetros, y, además, los resultados cualitativos así obtenidos pueden extenderse a otras isotermas

experimentales. Así, las Ecuaciones 7.11 y 7.12 pueden escribirse en la forma:

$$\theta_L(t) = \frac{K_L c_L^*}{1 + K_L c_L^* + K_{ML} c_{ML}(0, t)} \quad (7.22)$$

$$\theta_{ML}(t) = \frac{K_{ML} c_{ML}(0, t)}{1 + K_L c_L^* + K_{ML} c_{ML}(0, t)} \quad (7.23)$$

donde  $\Theta_i(t) = \Gamma_i(t) / \Gamma_m$  es el recubrimiento de las especies  $i$  (L y ML), y  $\Gamma_m$  es la concentración superficial máxima promediada para ambas especies.  $K_L$  y  $K_{ML}$  son los coeficientes de adsorción de L y ML, respectivamente, que se suponen independientes del potencial aplicado.

Teniendo en cuenta que la Ecuación 7.21 depende de  $c_T(0, t)$ , puede escribirse una relación entre  $\Gamma_{ML}$  y  $c_T(0, t)$ . Utilizando la condición  $c_T = c_M + c_{ML}$  y la constante de equilibrio que se deriva de la hipótesis de labilidad (Ecuación 7.13), la Ecuación 7.23 se transforma en:

$$\theta_{ML}(t) \equiv \frac{\Gamma_{ML}(t)}{\Gamma_m} = \frac{\bar{K}_{ML} c_T(0, t)}{1 + K_L c_L^* + \bar{K}_{ML} c_T(0, t)} \quad (7.24)$$

donde:

$$\bar{K}_{ML} \equiv K_{ML} \frac{K'}{1 + K'} \quad (7.25)$$

Substituyendo el valor de  $\Gamma_{ML}$  dado por 7.24 en la Ecuación 7.21, se obtiene una ecuación integral no lineal para la función  $c_T(0, t)$  que puede resolverse mediante

procedimientos numéricos (12-17, 19), análogamente al caso de adsorción de reactivo en polarografía normal de impulsos.

Es interesante notar que, en ausencia de adsorción, esta expresión se reduce a la expresión simplificada:

$$I_{NPP} = \frac{\delta}{1 + \delta} \left\{ nFA \frac{c_T^* \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t_p}} \right\} \quad (7.26)$$

que coincide con la que se obtiene en el modelo de van Leeuwen et al. (11), como era de esperar. El análisis del potencial de semionda mediante el modelo propuesto en ausencia de adsorción también proporciona una ecuación idéntica a la hallada por van Leeuwen et al.:

$$\frac{nF}{RT} \Delta E_{1/2} = -\frac{1}{2} \ln \left( \frac{D}{D_M} \right) - \ln (1 + K') \quad (7.27)$$

### 7.2.2 Aproximación semiempírica al modelo riguroso

El análisis de la Ecuación 7.19 permite descomponer la intensidad global obtenida en dos partes diferenciadas: una componente sigmoideal  $(I_{NPP})_{\text{sigm}}$  y una componente de pico  $(I_{NPP})_{\text{peak}}$ , responsable de la forma característica del máximo de adsorción. Estas contribuciones pueden expresarse en la forma:

$$I_{NPP} = (I_{NPP})_{sigm} + (I_{NPP})_{peak} \quad (7.28)$$

$$(I_{NPP})_{sigm} \equiv \frac{c(K) e^{ax}}{1 + c(K) e^{ax}} \{ (I_{NPP})_{lim} \} \quad (7.29)$$

$$(I_{NPP})_{peak} \equiv \frac{c(K) e^{ax}}{1 + c(K) e^{ax}} \left\{ -nFA \left( \frac{d\Gamma_{ML}}{dt} \right)_{t=t_d} \right\} \quad (7.30)$$

donde  $a = nF/RT$ ,  $x = -(E(t_d) - E_0)$ ,  $(I_{NPP})_{lim}$  es el valor límite de la corriente y el término  $(d\Gamma_{ML}/dt)_{t=t_d}$  indica la variación con el tiempo de la concentración superficial del complejo en el tiempo de gota  $t_d$ . El parámetro  $c(K)$  se relaciona con la constante de estabilidad  $K$  del complejo según:

$$c(K) \equiv \sqrt{\frac{D_{M^0}}{D_M}} \frac{1}{\sqrt{(1 + \epsilon K') (1 + K')}} \quad (7.31)$$

donde  $\epsilon$  se define como  $D_{ML}/D_M$  y  $K'$ ,  $c_L^*$  y  $K$  tienen el mismo significado que en el apartado anterior.

La contribución de pico,  $(I_{NPP})_{peak}$ , depende de la constante de estabilidad  $K$  y de los parámetros que determinan la adsorción del ligando y del complejo. Esto significa que para obtener el valor de  $K$  es necesario, en primer lugar, conocer tanto el tipo de isoterma de adsorción como los parámetros correspondientes y, en segundo lugar, recurrir al cálculo numérico. En cambio, la contribución sigmoideal  $(I_{NPP})_{sigm}$  viene dada por una expresión analítica sencilla (una sigmoide) y sólo depende de la constante de estabilidad del complejo, ya que  $(I_{NPP})_{lim}$  puede obtenerse fácilmente a partir de la curva NPP experimental.

Teniendo en cuenta que la constante de complejación es un dato mucho más interesante, desde el punto de vista analítico, que los parámetros de adsorción, resultaría práctico poder prescindir de la componente de pico a la hora de realizar los ajustes si lo que se desea es calcular la constante de complejación K. A efectos prácticos, esto podría conseguirse expresando la intensidad total en forma de una ecuación analítica en la cual la componente de pico se describiese a través de una función analítica aproximada con una serie de parámetros ajustables. Tales parámetros carecerían, como es lógico, de un significado físico definido, pero, a través del ajuste de la función global, harían posible la obtención de valores de  $c(K)$  y, por tanto, de K.

La elección de una función analítica aproximada para describir la componente de pico debe basarse, ante todo, en el estudio de la forma de las funciones obtenidas por simulación matemática a partir del modelo riguroso. Después de probar varias alternativas, se decidió utilizar la expresión:

$$(I_{NPP})_{pico} = \frac{c e^{ax}}{1 + c e^{ax}} \{ -\beta \} + \frac{q e^{ax}}{1 + q e^{ax}} \left\{ \beta + \frac{r e^{ax}}{(1 + s e^{ax})^2} \right\} \quad (7.32)$$

donde c,  $\beta$ , q, r y s son parámetros ajustables. Si se tiene en cuenta la expresión de la componente de pico (Ecuación 7.29), la ecuación aproximada para la intensidad total quedaría en la forma:

$$I_{NPP} = \frac{c e^{ax}}{1 + c e^{ax}} \{ (I_{NPP})_{lim} - \beta \} + \frac{q e^{ax}}{1 + q e^{ax}} \left\{ \beta + \frac{r e^{ax}}{(1 + s e^{ax})^2} \right\} \quad (7.33)$$

De este modo, el parámetro ajustable c sería una estimación del parámetro  $c(K)$  del modelo teórico riguroso (Ecuación 7.31).



## **7.3 EXPERIMENTAL**

### **7.3.1 Reactivos**

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

### **7.3.2 Instrumental**

Las medidas por polarografía de impulsos normal (NPP) se han realizado mediante el montaje experimental, previamente descrito (Apartado 2.2.2), constituido por un potencióstato Autolab (Eco Chemie), un stand electródico 663 VA Metrohm, un ordenador personal, una bureta automática 665 Dosimat Metrohm y un pH-metro Orion 720. Las condiciones instrumentales utilizadas han sido también las descritas en aquel Apartado.

### **7.3.3 Procedimientos**

Las soluciones del sistema Cd/PMA se preparan directamente, antes de la medida voltamperométrica, mezclando las cantidades necesarias de las soluciones patrón de Cd(II), KNO<sub>3</sub>, PMA y KOH y enrasando con agua. En todos los experimentos se ha utilizado una concentración de KNO<sub>3</sub> 0.1 M y un grado de disociación del PMA  $\alpha_d = 0.6$ .

### **7.3.4 Tratamiento de datos**

Todos los cálculos llevados a cabo con el modelo teórico riguroso se han efectuado mediante un ordenador IBM 3090 a través de programas desarrollados en FORTRAN-77. Las gráficas correspondientes han sido realizadas mediante un

plotter BENSON conectado al citado ordenador. Los ajustes correspondientes a la aproximación semiempírica se han llevado a cabo por medio del programa ENZFITTER (20). El cálculo de los intervalos de confianza para las variables optimizadas se ha realizado en la forma descrita en el Capítulo 2.

## 7.4 RESULTADOS Y DISCUSION

### 7.4.1 Modelo teórico riguroso: consideraciones generales

#### *Análisis de la intensidad límite*

Como ya es sabido, el modelo teórico de van Leeuwen, mediante la definición de la intensidad normalizada  $\phi$ , conduce a la ecuación:

$$\phi = \frac{I_{\text{lim}} (\text{presencia } L)}{I_{\text{lim}} (\text{ausencia } L)} = \left( \frac{1 + \varepsilon K c_L^*}{1 + K c_L^*} \right)^{1/2} \quad (7.34)$$

que permite obtener el valor de la constante K ajustando dicha ecuación a las curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  experimentales.

Sin embargo, en presencia de adsorción inducida, este método puede conducir a resultados erróneos. Las Figuras 7.1 y 7.2, obtenidas mediante simulación numérica a partir del modelo teórico riguroso, muestran que los efectos de la complejación y de la adsorción sobre el valor de la intensidad son similares. En las representaciones de Cottrell ( $I$  vs.  $t^{1/2}$ ) (Figuras 7.1a y 7.1b) ambos fenómenos hacen descender la corriente límite sin provocar una pérdida

de linealidad, dando lugar a una disminución de la pendiente. Algo parecido ocurre en las representaciones  $\phi$  vs.  $c_L^*$  (Figuras 7.2a y 7.2b) donde tanto la complejación como la adsorción provocan un descenso más pronunciado de la intensidad normalizada  $\phi$ . Por lo tanto se deduce que, en presencia de ambos fenómenos, el valor de  $K$  determinado a partir del modelo de van Leeuwen, ya sea a partir de las representaciones de Cottrell, ya sea mediante la Ecuación 7.34, es inferior al que se obtendría en caso de tener en cuenta la adsorción.

FIGURA 7.1: (Página Siguiende)

*Curvas  $I_{lim}$  vs.  $t_p^{-1/2}$  (representaciones de Cottrell) obtenidas mediante simulación numérica a partir del modelo teórico riguroso en presencia de adsorción.*

*a: Efecto de la variación de la constante de complejación ( $K$ ) para  $K_{ML} = 10 M^{-1}$ :  $K = 10^{-3}$  (1);  $3 \cdot 10^{-3}$  (2);  $5 \cdot 10^{-3}$  (3) y  $7 \cdot 10^{-3} M^{-1}$  (4).*

*b: Efecto de la variación del coeficiente de adsorción del complejo ( $K_{ML}$ ) para  $K = 10^{-3} M^{-1}$ :  $K_{ML} = 0$  (1)(caso límite sin adsorción, dibujado con línea de puntos);  $10^3$  (2);  $10^4$  (3) y  $10^5 M^{-1}$  (4).*

*El resto de parámetros utilizados en la simulación han sido:  $n = 2$ ;  $T = 298.15$  K;  $A = 0.52 \cdot 10^{-6} m^2$ ,  $c_M^* = 10^{-4} M$ ,  $c_L^* = 10^{-3}$ ,  $D_M = 7.3 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ ,  $D_{M^{(Hg)}} = 20 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ ,  $D_{ML} \approx D_L = 0.168 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ ,  $K_L = 0 M^{-1}$ ,  $\Gamma_m = 2 \cdot 10^{-5} mol m^{-2}$ ,  $E^o(Cd^{2+}/Cd(Hg)) = -0.3521 V$ .  $I_{lim}$  y  $t_p$  vienen dados en  $\mu A$  y  $s$ , respectivamente.*

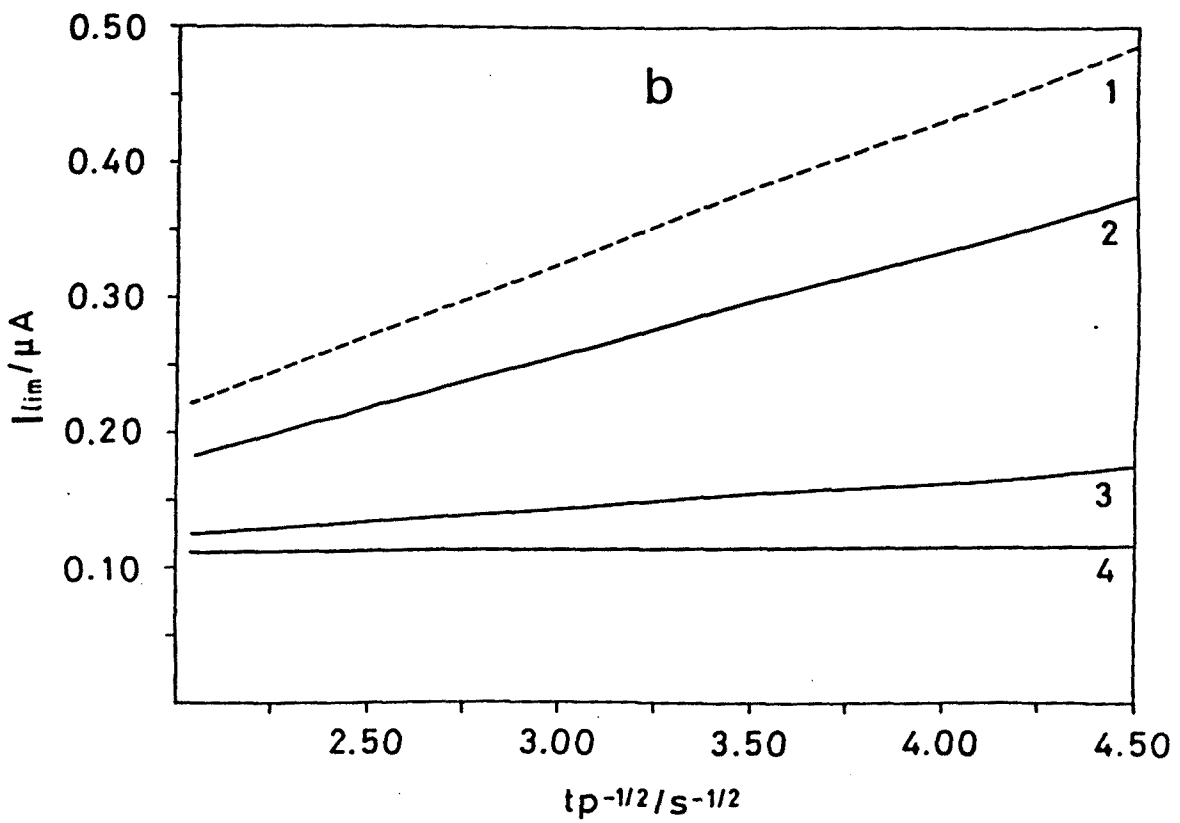
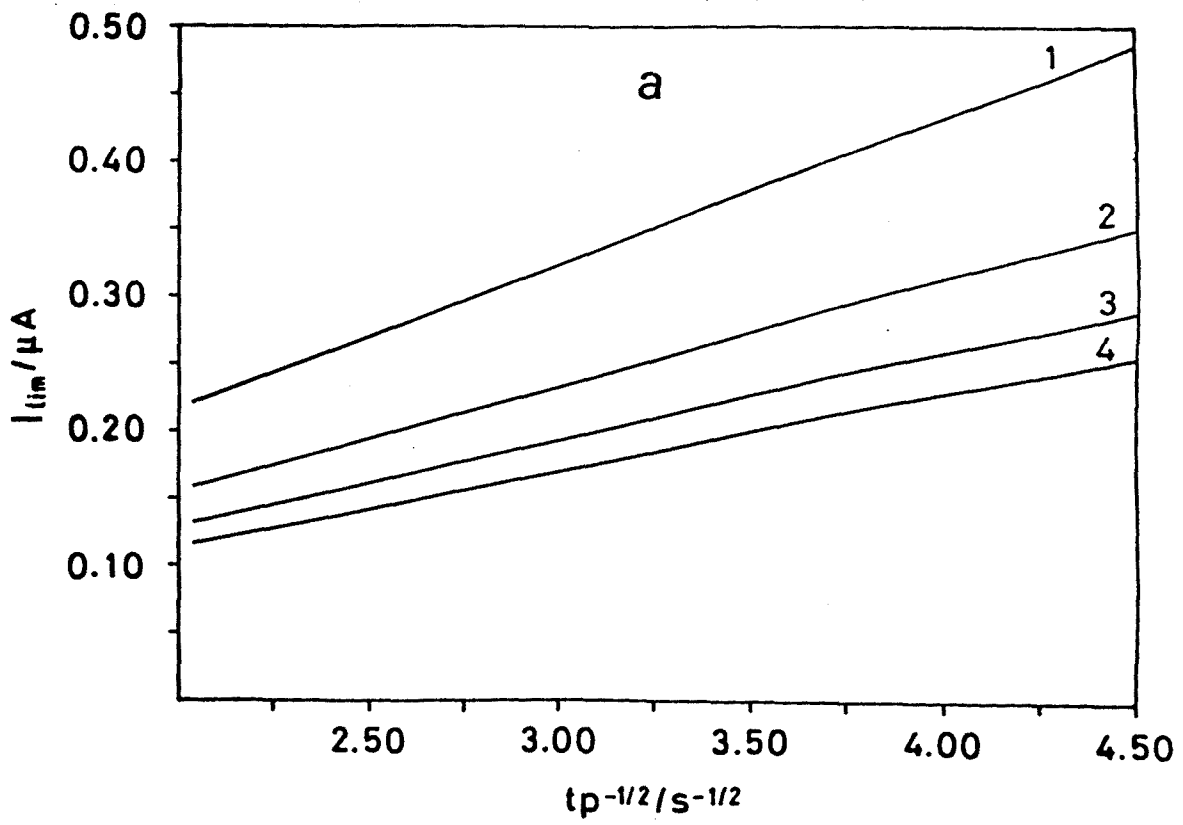


FIGURA 7.2: (Página Siguiende)

*Curvas  $\phi$  vs.  $c_L^*$  obtenidas mediante simulación numérica a partir del modelo teórico riguroso, utilizando los mismos parámetros que en la Figura 7.1 y*

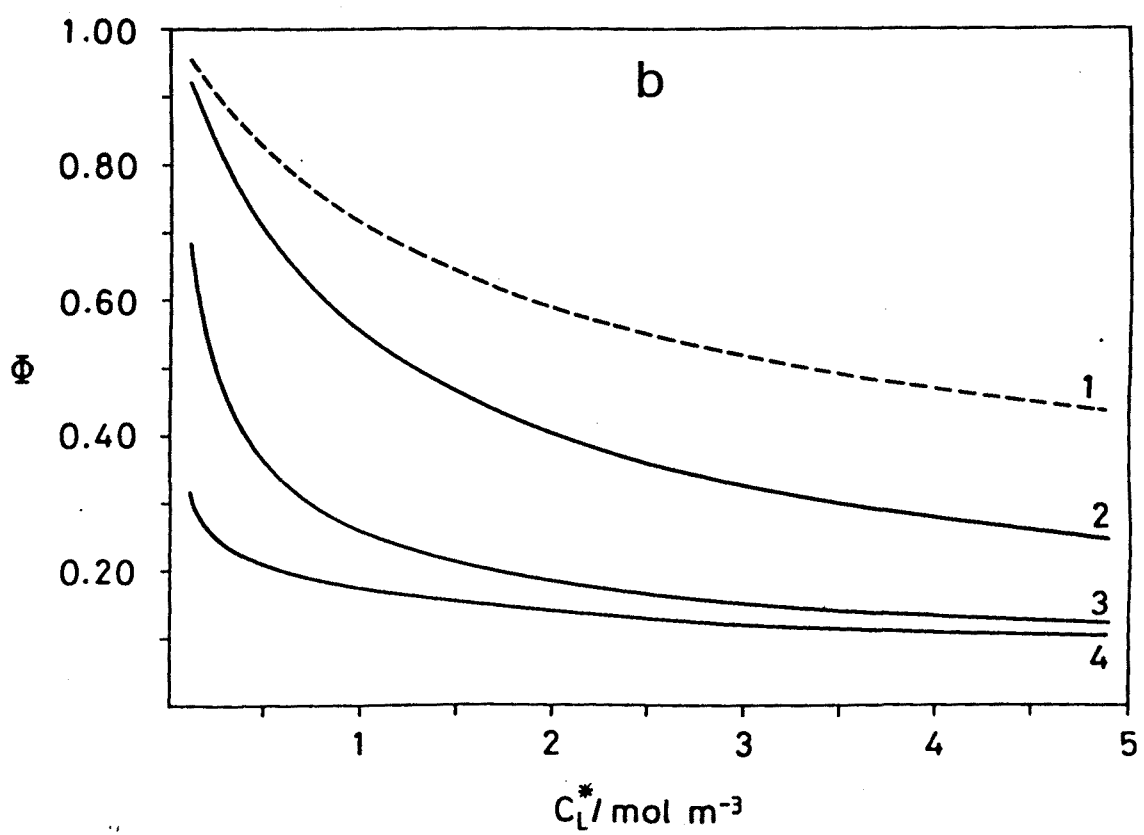
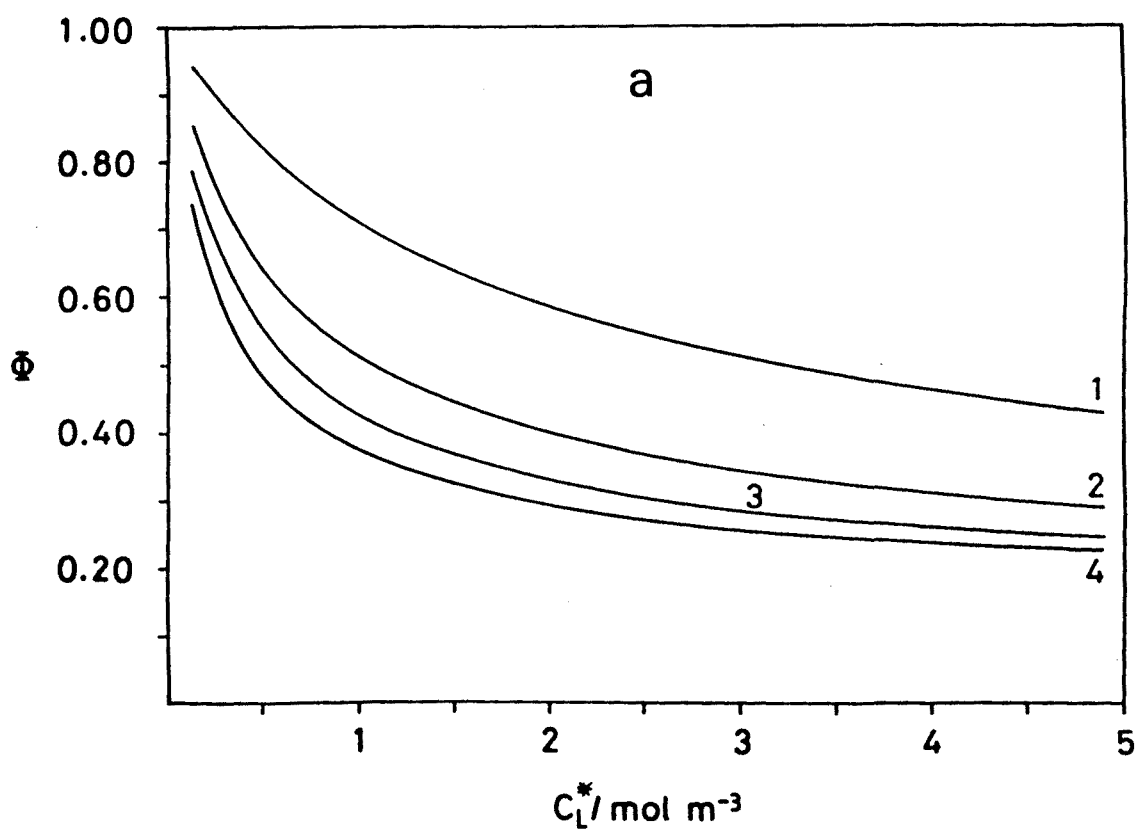
*$t_p = 50$  ms.*

*a: Efecto de la variación de la constante de complejación ( $K$ ) para los mismos valores de  $K$  y  $K_{ML}$  utilizados en la Figura 7.1a.*

*b: Efecto de la variación del coeficiente de adsorción del complejo ( $K_{ML}$ ) para los mismos valores de  $K$  y  $K_{ML}$  utilizados en la Figura 7.1b (la línea de puntos representa el caso sin adsorción).*

*Los valores de  $c_L^*$  se expresan en  $\text{mol m}^{-3}$ .*

Sin embargo, aún considerando dicho fenómeno, el ajuste del modelo teórico a los datos experimentales  $I_{\text{lim}}$  vs.  $c_L^*$  y/o  $I_{\text{lim}}$  vs.  $t_p^{-1/2}$  no proporcionaría buenos resultados, dado que para cada serie de datos sería posible encontrar diferentes pares de valores de  $K$  y  $K_{ML}$  tales que minimizasen la función  $\chi^2$  del ajuste. De hecho, la aplicación del modelo a intensidades límite medidas para el sistema experimental Cd/PMA ha proporcionado resultados poco consistentes, confirmando el razonamiento anterior. Todo esto conduce a pensar que los valores de la intensidad límite no contienen información suficiente como para discriminar entre los procesos de complejación y adsorción, lo que hace necesario llevar a cabo un análisis de toda la señal polarográfica.



### *Análisis de la onda polarográfica*

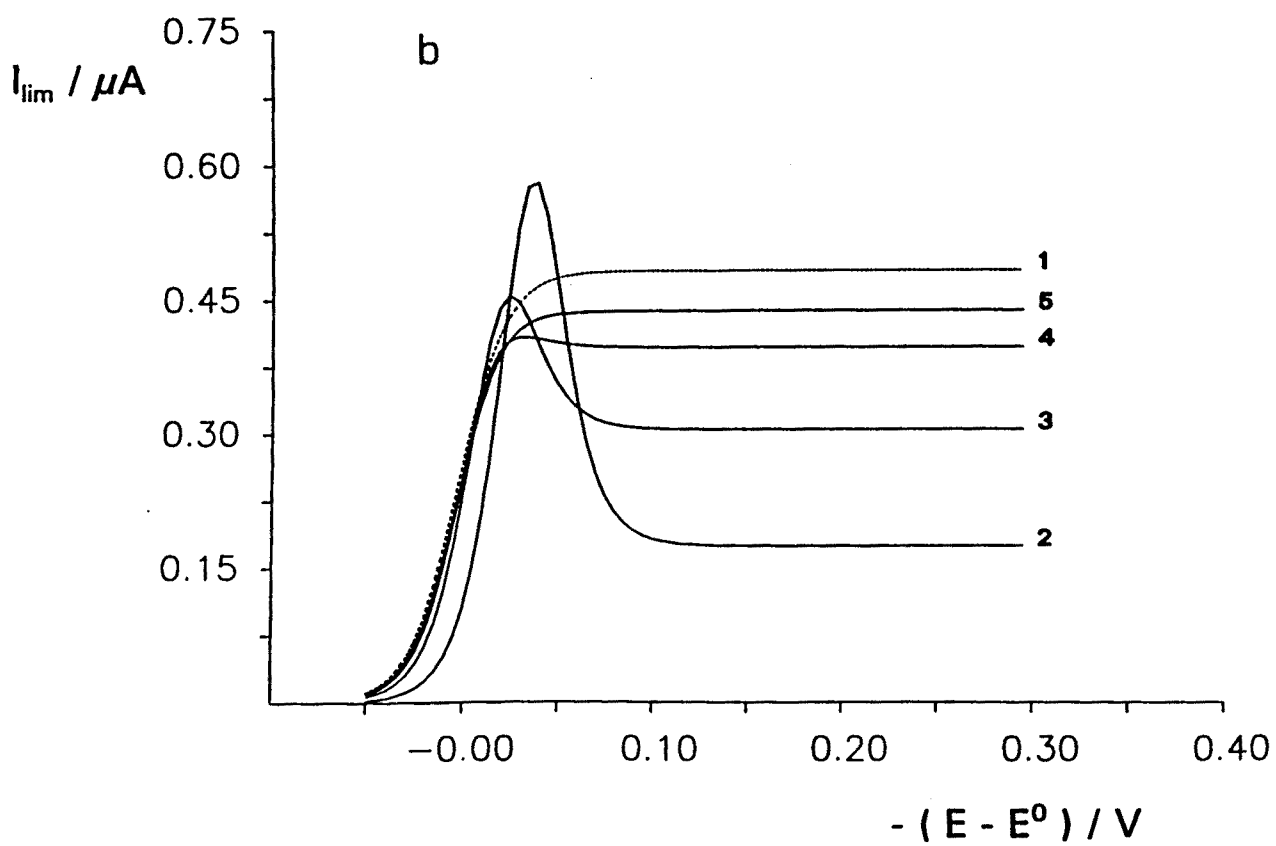
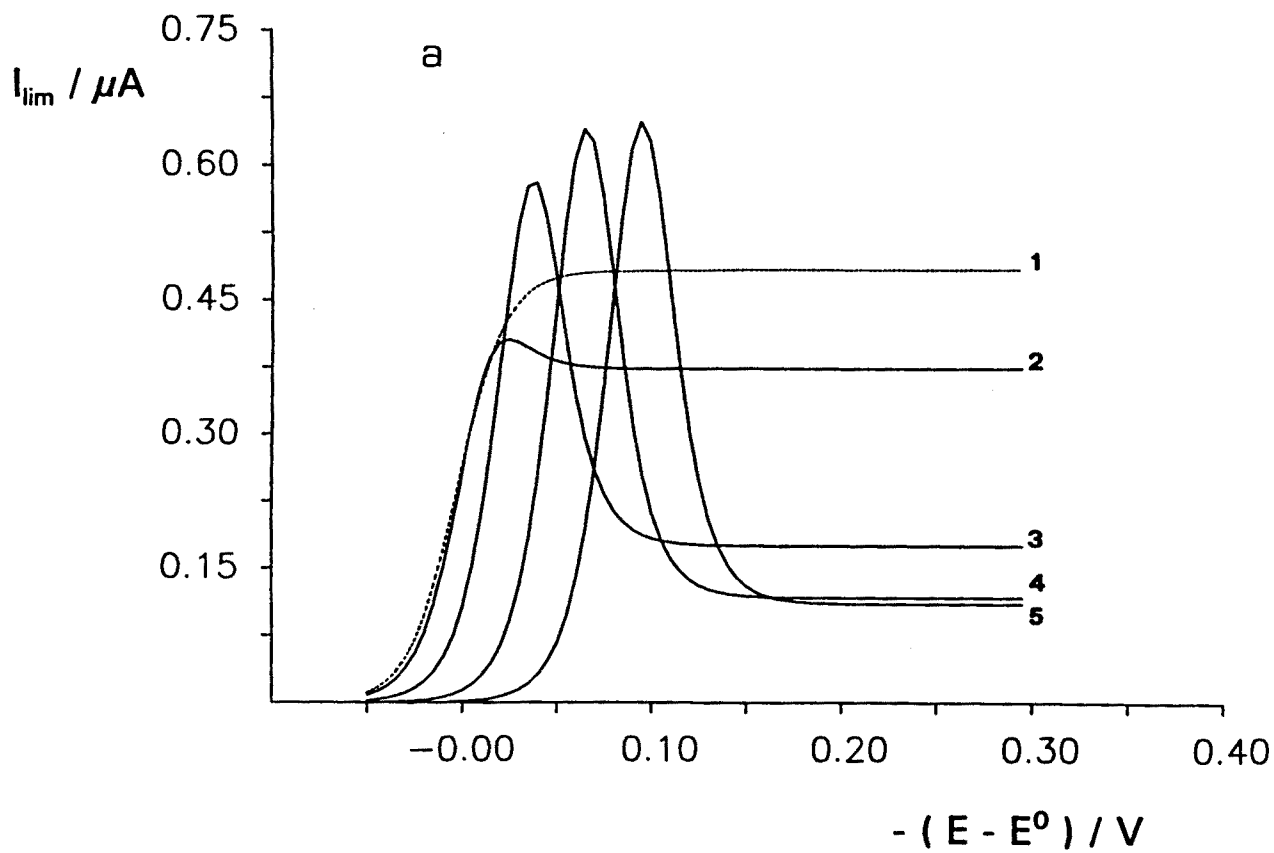
Con el objeto de evitar resultados ambiguos, se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo, mediante simulación, de la influencia de diferentes parámetros sobre la señal polarográfica.

Las curvas simuladas muestran que un incremento de  $K_{ML}$  o de  $\Gamma_m$  (Figuras 7.3a y 7.3b, respectivamente) produce un incremento en la altura del máximo de adsorción, un descenso en la intensidad límite y un desplazamiento de toda la señal hacia potenciales más negativos, resultados que concuerdan con los obtenidos en el caso más simple de adsorción del reactivo (16, 17, 21 - 26). Sin embargo, el modelo propuesto introduce nuevos aspectos a considerar.

FIGURA 7.3: (Página Siguiende)

*Polarogramas NPP obtenidos mediante simulación numérica a partir del modelo teórico, utilizando los mismos parámetros que en la Figura 7.1.*

- a: Efecto de la variación del coeficiente de adsorción del complejo ( $K_{ML}$ ) para  $t_p = 50$  ms y  $\Gamma_m = 2 \cdot 10^{-9}$  mol  $m^{-2}$ ;  $K_{ML} = 0$  (1)(caso límite en ausencia de adsorción, indicado con línea de puntos),  $10^3$  (2),  $10^4$  (3),  $10^5$  (4) y  $10^6$   $M^{-1}$  (5).*
- b: Efecto de la variación del máximo recubrimiento medio ( $\Gamma_m$ ) para  $t_p = 50$  ms;  $K_{ML} = 0$   $M^{-1}$  y  $\Gamma_m = 0$  mol  $m^{-2}$  (1)(caso límite en ausencia de adsorción, indicado con línea de puntos);  $K_{ML} = 10^4$   $M^{-1}$  y  $\Gamma_m = 2 \cdot 10^{-5}$  mol  $m^{-2}$  (2),  $5 \cdot 10^{-6}$  mol  $m^{-2}$  (3),  $2 \cdot 10^{-6}$  mol  $m^{-2}$  (4) y  $1 \cdot 10^{-6}$  mol  $m^{-2}$  (5).*





Así, por ejemplo, la influencia del coeficiente de adsorción del ligando ( $K_L$ ) sobre la señal polarográfica queda ilustrada en la Figura 7.4, donde se observa que el aumento de  $K_L$  provoca efectos opuestos a los producidos por un aumento de  $K_{ML}$ : la altura del pico disminuye,  $I_{lim}$  aumenta y la onda se desplaza hacia potenciales positivos. Esto se explica considerando que un incremento de  $K_L$  supone una disminución de  $\Theta_{ML}$  para un valor fijo de  $c_T(0, t)$ , con lo cual los efectos de la adsorción del complejo se reducen apreciablemente. En el caso límite  $K_L \gg K_{ML}$  (es decir,  $\Theta \rightarrow 0$ ), la señal tiende al caso sin adsorción, debido a la competición de las especies L y ML en el proceso de adsorción.

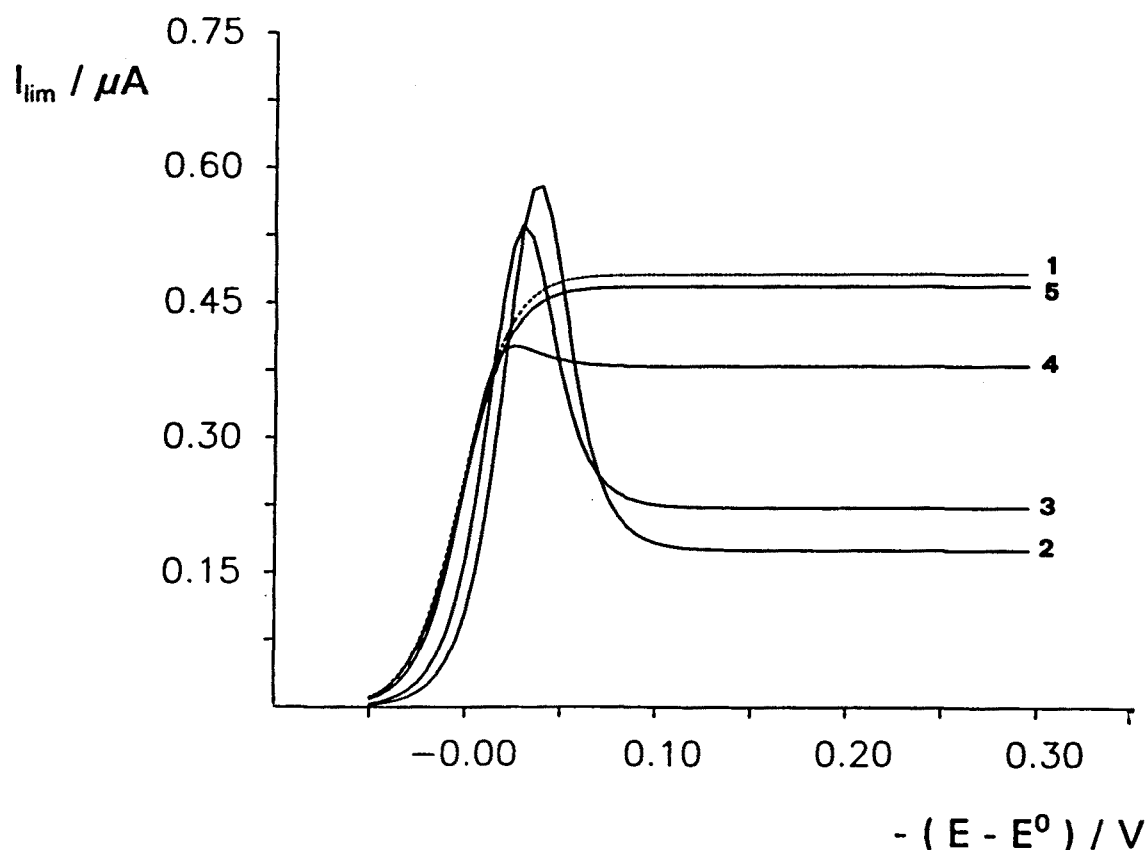


FIGURA 7.4: Polarogramas NPP simulados que muestran el efecto de la variación del coeficiente de adsorción del ligando ( $K_L$ ) para los mismos valores de los parámetros utilizados en la Figura 7.1 y para  $t_p = 50 \text{ ms}$ ,  $K = 10^3 \text{ M}^{-1}$ :  $K_{ML} = 0 \text{ M}^{-1}$  y  $K_L = 0 \text{ M}^{-1}$  (1) (caso límite sin adsorción, indicado con línea de puntos);  $K_{ML} = 10^4 \text{ M}^{-1}$  y  $K_L = 1 \text{ M}^{-1}$  (2),  $10^2 \text{ M}^{-1}$  (3),  $10^4 \text{ M}^{-1}$  (4) y  $10^5 \text{ M}^{-1}$  (5).

La Figura 7.5 muestra la influencia de la constante de estabilidad del complejo ( $K$ ) sobre la señal. En términos generales, el efecto del aumento de  $K$  es más importante en la parte creciente del pico (que disminuye y se desplaza hacia potenciales menos negativos) que en la corriente límite (que disminuye). Hay que destacar el hecho de que todas las curvas coinciden aproximadamente en algún lugar de la parte decreciente del pico, independientemente del valor de la intensidad límite.

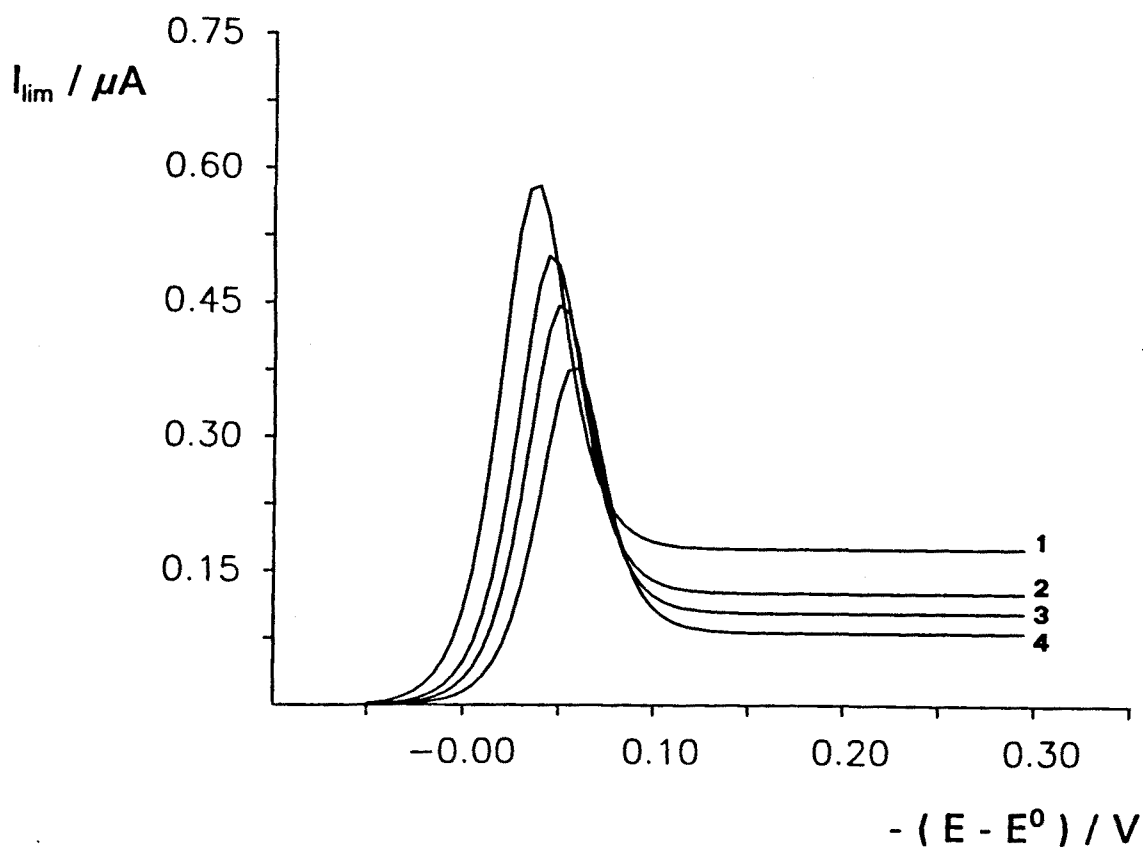


FIGURA 7.5: Polarogramas NPP simulados que muestran el efecto de la variación de la constante de estabilidad del complejo ( $K$ ) para los mismos valores de los parámetros utilizados en la Figura 7.1 y para  $t_p = 50$  ms y  $K_{ML} = 10^4 M^{-1}$ :  $K = 10^3 M^{-1}$  (1),  $2 \cdot 10^3 M^{-1}$  (2),  $3 \cdot 10^3 M^{-1}$  (3) y  $5 \cdot 10^3 M^{-1}$  (4).

De todo ello se deduce que la constante de complejación  $K$  y el coeficiente de adsorción del complejo  $K_{ML}$  no afectan del mismo modo a la señal obtenida mediante NPP. A pesar de que la corriente límite ( $I_{lim}$ ) desciende al aumentar cualquiera de las dos constantes, la altura del pico disminuye al aumentar  $K$  y, en cambio, aumenta al aumentar  $K_{ML}$ . Este diferente comportamiento permite esperar la obtención de valores razonables para  $K$ ,  $K_{ML}$ ,  $K_L$  y  $\Gamma_m$  en el ajuste de los polarogramas experimentales (onda completa) al modelo teórico.

#### 7.4.2 Modelo teórico riguroso: Aplicación al sistema experimental Cd/PMA.

En el ajuste del modelo teórico a los resultados experimentales es importante evitar que el proceso de optimización se alargue excesivamente. En este sentido, el estudio paramétrico del modelo, llevado a cabo en el apartado anterior, ha sido de gran ayuda para establecer un procedimiento de ajuste rápido y seguro. Los fundamentos de este método se exponen, brevemente, a continuación.

Como consecuencia de la pequeña influencia de  $K$  en la parte decreciente del pico (Figura 7.5), el ajuste en esta zona se utiliza para evaluar  $K_{ML}$  en las condiciones óptimas. Entonces, con el valor hallado de  $K_{ML}$ , el ajuste en la parte creciente de la onda sirve para evaluar  $K$  sin que se produzcan cambios perceptibles en la parte decreciente del pico. Finalmente, con los valores de  $K$  y  $K_{ML}$  así calculados, se obtiene  $K_L$  y  $\Gamma_m$  a partir de un ajuste en la zona de la intensidad límite y en la zona del máximo. Después de este proceso todavía se observan pequeñas modificaciones en los parámetros ajustados, pero un segundo proceso iterativo mejora la calidad del ajuste y produce valores fiables de los cuatro parámetros a optimizar.

Con objeto de verificar la validez tanto del modelo como del procedimiento de ajuste, se han aplicado ambos al estudio de los polarogramas obtenidos mediante NPP en el sistema experimental Cd/PMA ( $\alpha_d = 0.6$ ,  $\text{KNO}_3$  0.1 M). Las Figuras 7.6, 7.7 y 7.8 muestran el alto grado de coincidencia entre los resultados experimentales y los previstos por el modelo teórico.

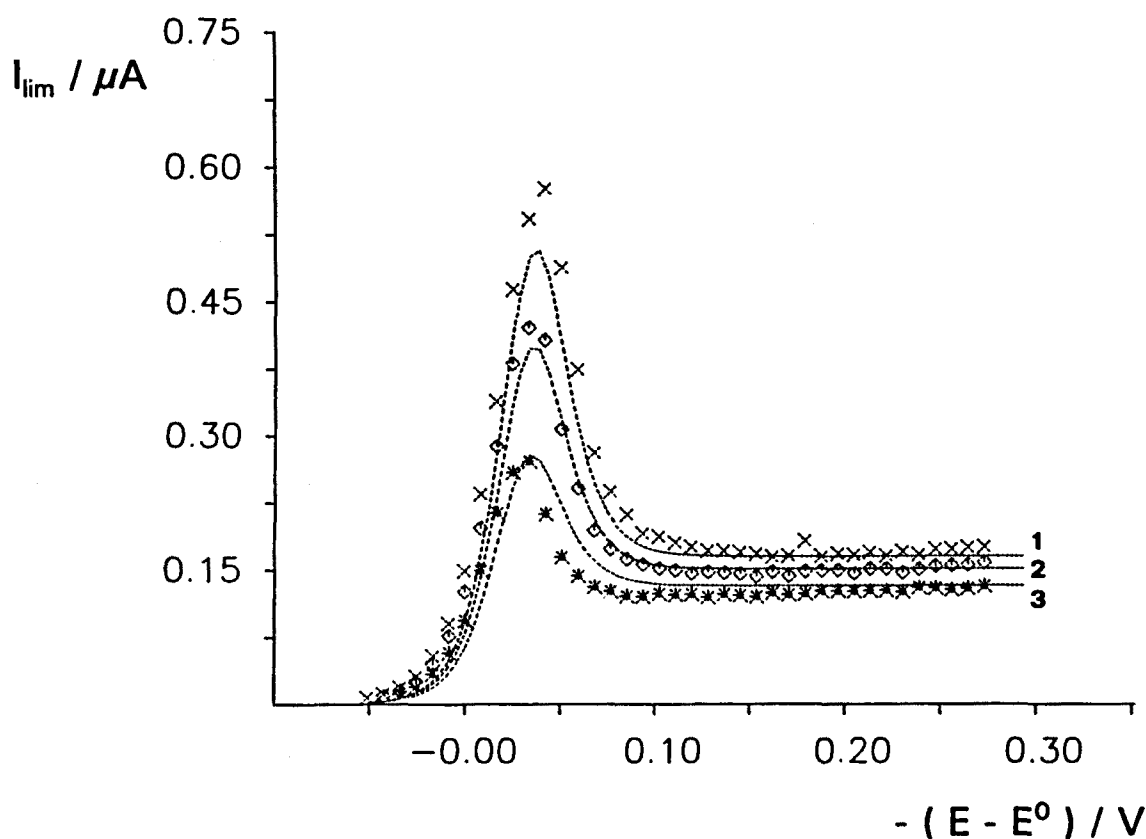


FIGURA 7.6: Polarogramas obtenidos mediante NPP para el sistema Cd/PMA ( $\alpha_d = 0.6$ ,  $\text{KNO}_3$  0.1 M). Los valores experimentales se indican con símbolos y las curvas ajustadas al modelo teórico se indican con líneas. Las condiciones experimentales fueron  $c_M^* = 1.0 \cdot 10^{-4}$  M,  $c_L^* = 1.2 \cdot 10^{-3}$  M y  $t_p$  40 (x), 50 (o) y 75 ms (\*). Los parámetros utilizados en el ajuste son los mismos que en la Figura 7.1 y los resultados obtenidos son  $K = 2.4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ ,  $K_{ML} = 1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ ,  $K_L = 5 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$  y  $\Gamma_m = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$ .

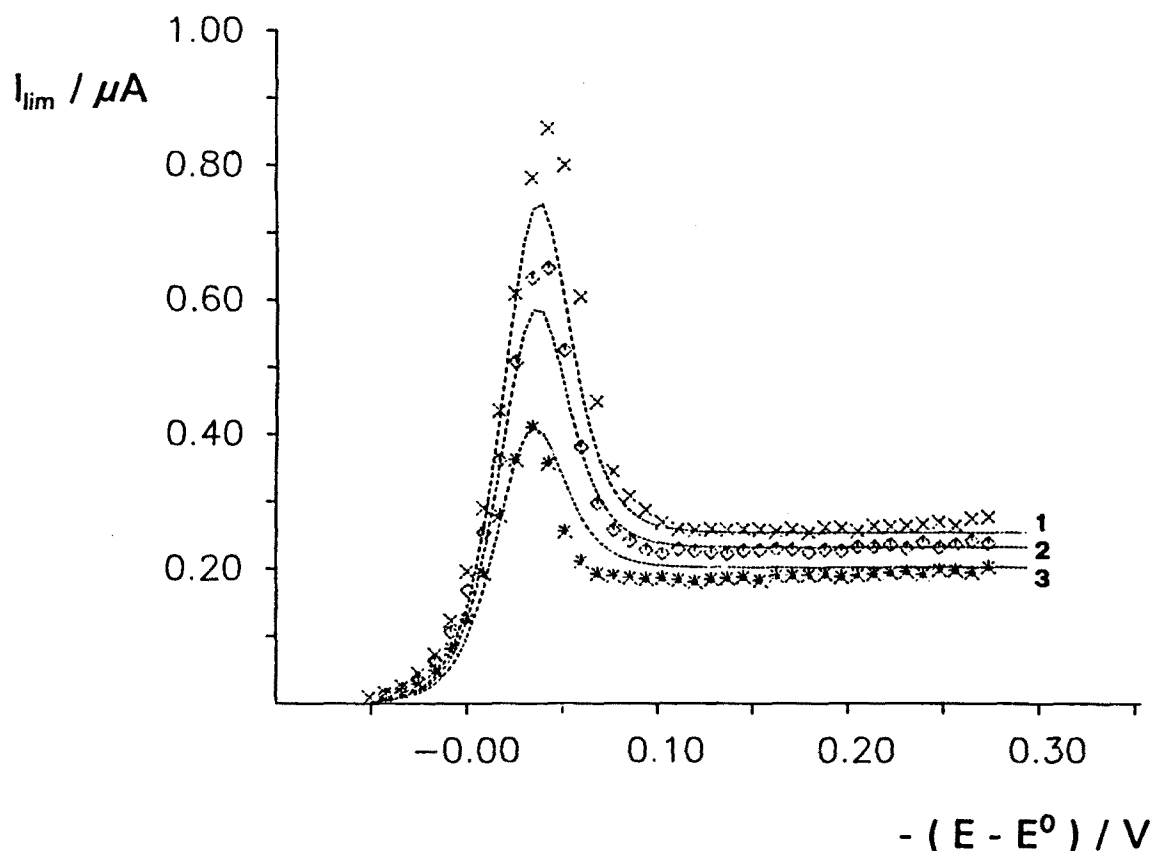


FIGURA 7.7: Polarogramas obtenidos mediante NPP para el sistema Cd/PMA ( $\alpha_d = 0.6$ ,  $KNO_3$  0.1 M). Los valores experimentales se indican con símbolos y las curvas ajustadas al modelo teórico se indican con líneas. Las condiciones experimentales fueron  $c_M^* = 1.5 \cdot 10^{-4}$  M,  $c_L^* = 1.2 \cdot 10^{-3}$  M y  $t_p$  40 (x), 50 (◊) y 75 ms (\*). Los parámetros utilizados en el ajuste son los mismos que en la Figura 7.1 y los resultados obtenidos son  $K = 2.4 \cdot 10^3$  M<sup>-1</sup>,  $K_{ML} = 1 \cdot 10^4$  M<sup>-1</sup>,  $K_L = 5 \cdot 10^2$  M<sup>-1</sup> y  $\Gamma_m = 1 \cdot 10^{-5}$  mol m<sup>-2</sup>.

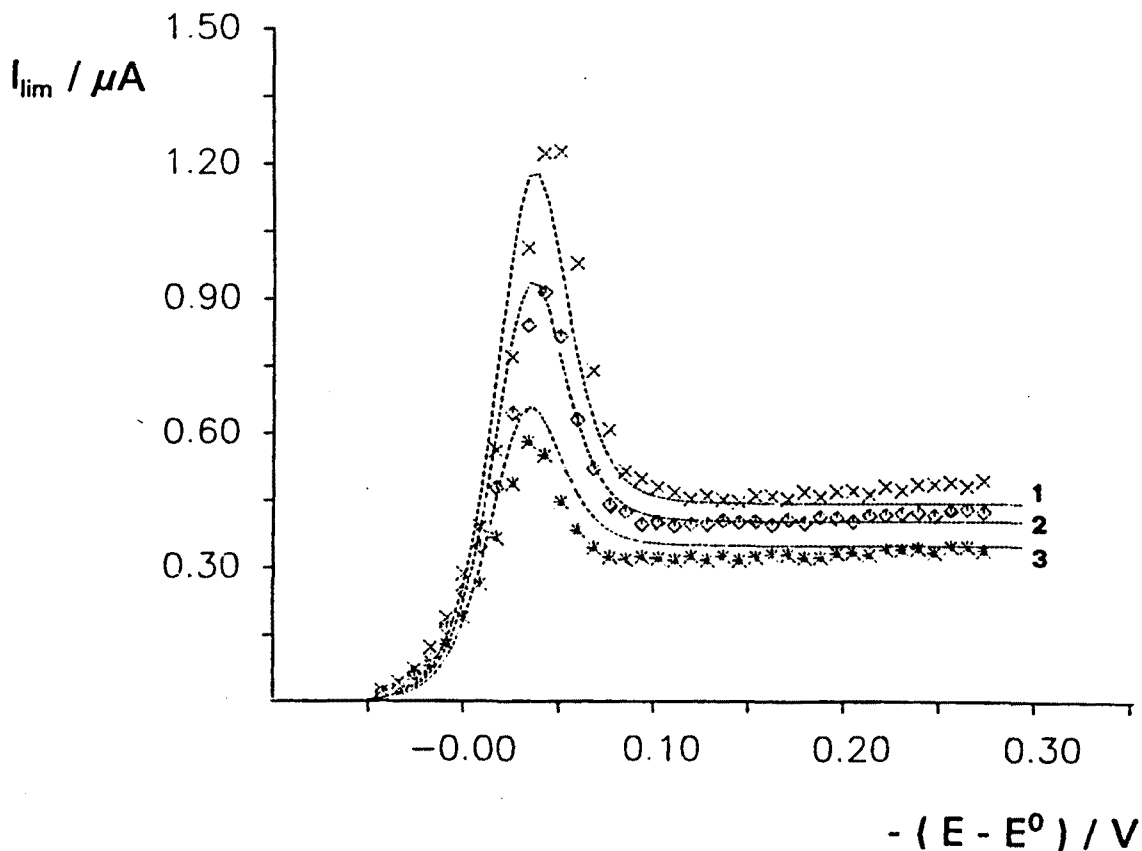


FIGURA 7.8: Polarogramas obtenidos mediante NPP para el sistema Cd/PMA ( $\alpha_d = 0.6$ ,  $\text{KNO}_3$  0.1 M). Los valores experimentales se indican con símbolos y las curvas ajustadas al modelo teórico se indican con líneas. Las condiciones experimentales fueron  $c_M^* = 2.4 \cdot 10^{-4}$  M,  $c_L^* = 1.2 \cdot 10^{-3}$  M y  $t_p$  40 (x), 50 (◊) y 75 ms (\*). Los parámetros utilizados en el ajuste son los mismos que en la Figura 7.1 y los resultados obtenidos son  $K = 2.4 \cdot 10^3$  M<sup>-1</sup>,  $K_{ML} = 1 \cdot 10^4$  M<sup>-1</sup>,  $K_L = 5 \cdot 10^2$  M<sup>-1</sup> y  $\Gamma_m = 1 \cdot 10^{-5}$  mol m<sup>-2</sup>.

Dada una serie de parámetros optimizados  $K$ ,  $K_{ML}$ ,  $K_L$  y  $\Gamma_m$ , se ha comprobado la autoconsistencia del modelo mediante un análisis de la precisión y reproducibilidad de los ajustes para resultados experimentales obtenidos en las

mismas condiciones pero a diferentes tiempos de impulso (Figura 7.6, curvas 1, 2, y 3) o diferentes concentraciones (Figuras 7.6, 7.7 y 7.8). Los valores obtenidos para la función  $\chi^2$  (que es una medida de la precisión del ajuste) se muestran en la Tabla 7.1. Como puede observarse, no existen diferencias significativas entre los distintos resultados, exceptuando los casos en los que las concentraciones excesivamente pequeñas o los tiempos de impulso excesivamente cortos producen un error experimental importante.

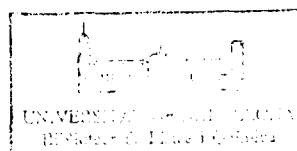
TABLA 7.1: *Valores de  $\chi^2$  obtenidos en el ajuste al modelo teórico de los polarogramas experimentales obtenidos para el sistema Cd/PMA (Figuras 7.6, 7.7 y 7.8), donde  $f$  es el número de grados de libertad.*

$c_T^*$ (M)	$c_L^*$ (M)	$t_p$ (ms)	$\chi^2$ (f=42)
0.99 $10^{-4}$	1.18 $10^{-3}$	40	0.041
		50	0.014
		75	0.015
1.48 $10^{-4}$	1.17 $10^{-3}$	40	0.093
		50	0.020
		75	0.021
2.44 $10^{-4}$	1.16 $10^{-3}$	40	0.247
		50	0.065
		75	0.071

En todos los ajustes llevados a cabo, la constante de estabilidad  $K$  calculada es menor que la que se obtendría en caso de aplicar el modelo que no considera la adsorción. Así, el análisis de la intensidad límite (ecuación de Cottrell) produce un valor de  $\log K = 4.3 \pm 0.2$  y la aplicación de la Ecuación 7.34 da como resultado  $\log K = 4.2 \pm 0.2$ . Por el contrario, el ajuste de los diferentes polarogramas experimentales al modelo teórico que considera la adsorción (Figuras 7.6, 7.7 y 7.8) produce un valor promedio de  $\log K = 3.4$ , sensiblemente inferior a los anteriores.

Los resultados descritos indican que la concordancia entre los datos experimentales y los simulados es bastante satisfactoria. Sin embargo, habría que tener en cuenta algunas fuentes de error derivadas de la propia naturaleza del modelo. Por ejemplo, resultados experimentales previos (26) sugieren que el comportamiento del sistema Cd/PMA en cuanto a la adsorción inducida del ión metálico en NPP depende considerablemente del potencial, y no sólo del potencial inicial  $E_i$ , sino también del potencial alcanzado al aplicar cada uno de los impulsos. En cambio, el presente tratamiento quedaría restringido al caso de parámetros de adsorción independientes del potencial. En realidad, este tratamiento resulta aplicable con tanta mayor precisión cuanto menor es el intervalo de potenciales en que se realiza la medida y se pueden conseguir intervalos razonablemente estrechos escogiendo valores de  $E_i$  relativamente próximos al pie de la onda ( $E_i \sim -0.4$  V en el presente caso). Por el contrario, la aplicación del tratamiento descrito a los resultados experimentales obtenidos para valores de  $E_i$  entre  $-0.4$  V y  $0$  V produce discrepancias crecientes debido a la dependencia de los parámetros de adsorción con el potencial.

Otra fuente de posibles divergencias entre los resultados experimentales y los previstos por el modelo podría ser la elección de la isoterma de adsorción de Langmuir. De hecho, el modelo propuesto permite trabajar con isotermas de adsorción diferentes. Sin embargo, tales isotermas introducen nuevos parámetros a ajustar, con la consiguiente complicación del procedimiento de ajuste. Por otra





parte, la elección del tipo de isoterma afecta especialmente la zona de la curva próxima al máximo de adsorción, mientras que las partes inicial y final de la misma prácticamente no se ven afectadas.

#### **7.4.3 Aproximación semiempírica: Comparación con el modelo teórico riguroso.**

La Figura 7.9 muestra, en línea continua intensa, un polarograma NPP simulado a partir del modelo teórico riguroso. Los rectángulos negros indican las componentes sigmoideal y de pico de la intensidad, de acuerdo con las Ecuaciones 7.29 y 7.30. El ajuste de la intensidad total simulada a la Ecuación 7.33 de la aproximación semiempírica proporciona muy buenos resultados ( $\chi_r^2 = 7 \cdot 10^{-7}$ ). Además, al efectuar la descomposición de la curva ajustada en sus componentes sigmoideal y de pico mediante las Ecuaciones 7.32 y 7.33, se observa que éstas (representadas en línea discontinua) concuerdan perfectamente con las que se obtienen a partir del modelo riguroso (rectángulos negros). Todo ello confirma que la ecuación semiempírica 7-33 puede describir aceptablemente los polarogramas NPP simulados a partir del modelo teórico.

Con objeto de ayudar en la elección de valores iniciales que faciliten los ajustes, se ha llevado a cabo un estudio paramétrico de la Ecuación 7.33. En este estudio se ha analizado exhaustivamente la influencia de los distintos parámetros sobre la forma de las curvas. Los resultados obtenidos (Figura 7.10), indican que el punto de inflexión se halla afectado por  $c$  y  $\beta$ , mientras que la posición y altura del pico vienen determinadas fundamentalmente por  $q$ ,  $r$  y  $s$ .

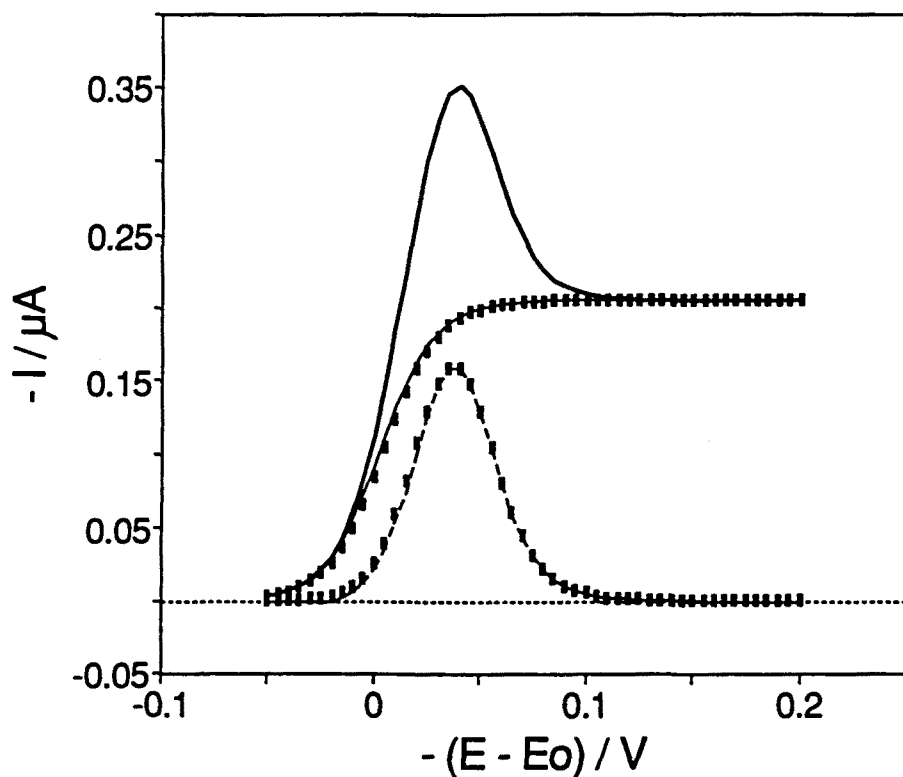


FIGURA 7.9: Comparación entre los resultados obtenidos mediante el modelo riguroso y a partir de la Ecuación 7.33 de la aproximación semiempírica. La línea continua intensa indica la intensidad total calculada por simulación a partir del modelo riguroso y los rectángulos negros muestran las componentes sigmoidal y de pico de dicha intensidad. Las líneas continua y discontinua indican, respectivamente, las componentes sigmoidal y de pico de la curva ajustada mediante la Ecuación 7.33. Los parámetros usados en la simulación y los resultados obtenidos en el ajuste figuran en la fila 14 de la Tabla 7.2. Otros datos utilizados fueron los siguientes:  $n = 2$ ;  $T = 298.15 \text{ K}$ ;  $A = 0.52 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ ,  $D_M = 7.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{M^{o}(\text{Hg})} = 20 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D_{ML} \approx D_L = 0.168 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{Hg})) = -0.3521 \text{ V}$ ,  $c_L^* = 1.2 \text{ mol m}^{-3}$ ,  $c_M^* = 1 \text{ mol m}^{-3}$  y  $t_p = 50 \text{ ms}$ .

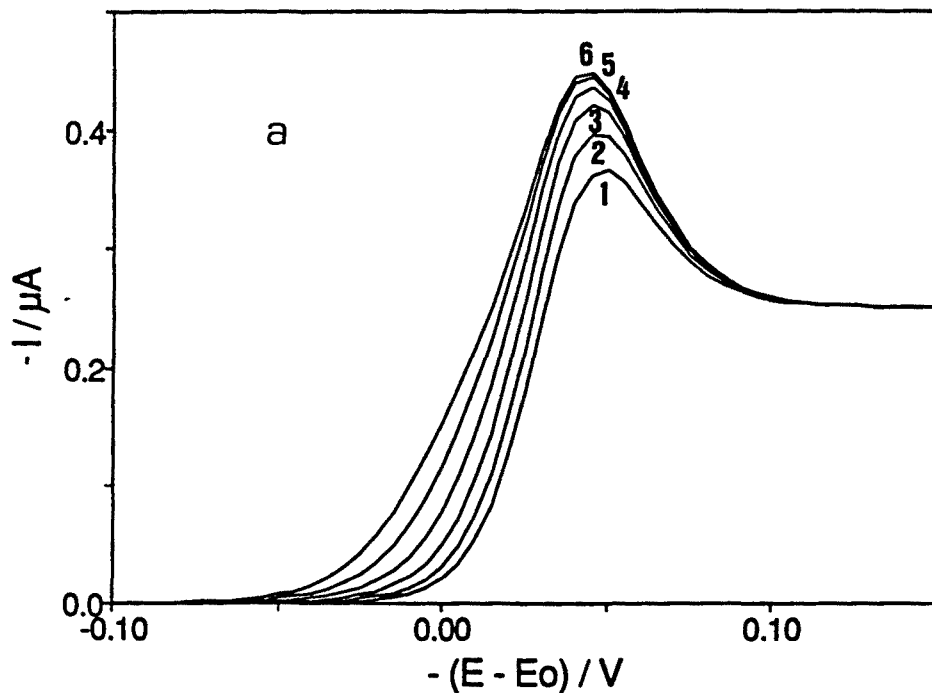


FIGURA 7.10: *Influencia de los parámetros  $c$  (a),  $\beta$  (b),  $q$  (c),  $r$  (d) y  $s$  (e) sobre las curvas obtenidas a partir de la Ecuación 7.33. Mientras no se indique lo contrario, los valores utilizados han sido  $(I_{NPP})_{lim} = 0.25 \mu A$ ,  $c = 0.7$ ,  $\beta = 0.01$ ,  $q = 0.2$ ,  $r = 0.05$  y  $s = 0.05$ .*

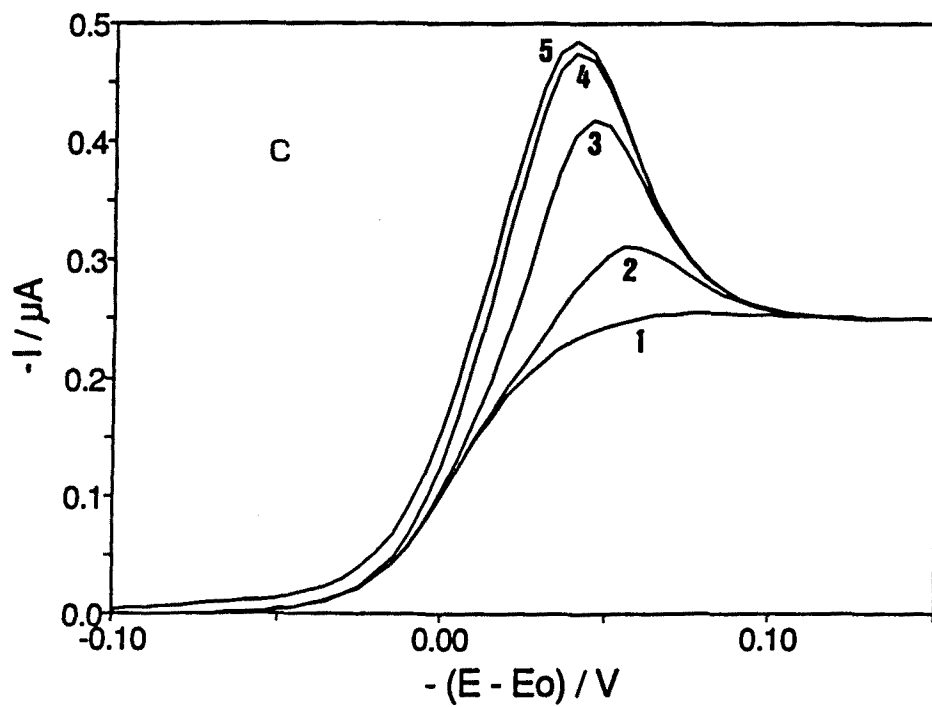
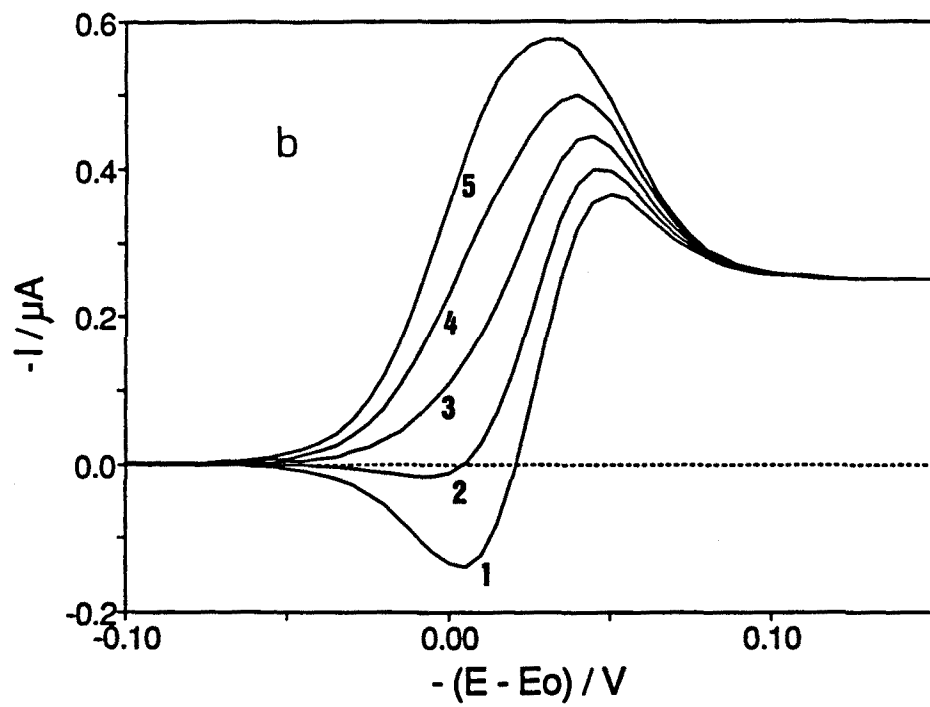
*a: Valores de  $c$ : 0.05 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4), 0.8 (5) y 1.5 (6).*

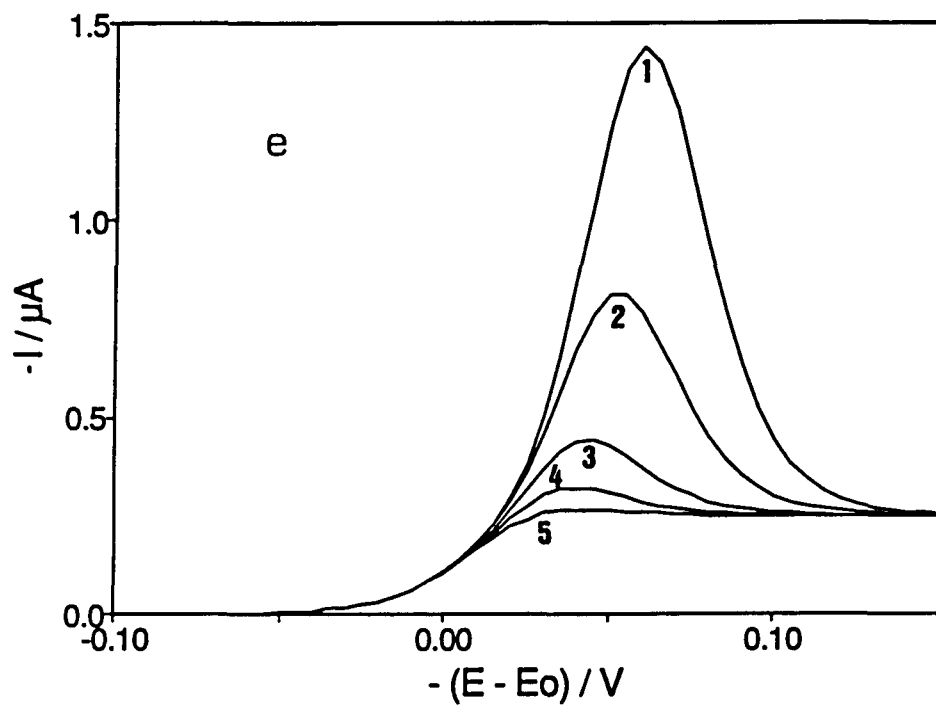
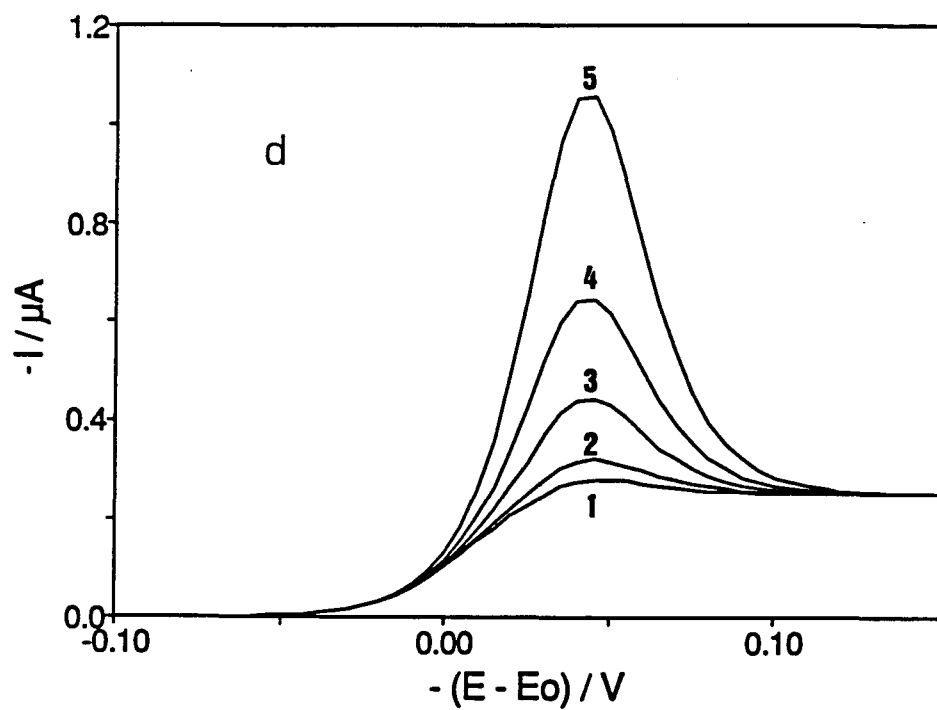
*b: Valores de  $\beta$ : 1 (1), 0.5 (2), 0 (3), -0.5 (4) y -1 (5).*

*c: Valores de  $q$ : 0.001 (1), 0.01 (2), 0.1 (3), 1 (4) y 1000 (5).*

*d: Valores de  $r$ : 0.01 (1), 0.02 (2), 0.05 (3), 0.1 (4) y 0.2 (5).*

*e: Valores de  $s$ : 0.01 (1), 0.02 (2), 0.05 (3), 0.1 (4) y 0.2 (5).*





El principal interés de la aproximación semiempírica consiste, como se ha dicho, en obtener valores de  $K$  mediante el parámetro  $c$ . Por lo tanto, antes de aplicar dicha aproximación a resultados experimentales, sería interesante comprobar si los valores de  $c$  que se obtienen son fiables. Para ello, se han ajustado a la Ecuación 7.33 diferentes curvas simuladas a partir del modelo teórico y se ha comparado en cada caso el valor de  $c(K)$  utilizado en la simulación con el valor de  $c$  obtenido en el ajuste. La Tabla 7.2 resume los resultados de estos ajustes, mientras que la Figura 7.11 muestra el aspecto de algunas de las curvas obtenidas.

Como puede observarse (Figura 7.11), los ajustes proporcionan una concordancia muy buena entre los puntos simulados y la curva ajustada, lo que se traduce en valores de  $\chi_r^2$  muy pequeños (Tabla 7.2). Sin embargo, los valores de  $c(K)$  (simulación) y  $c$  (ajuste) no siempre coinciden. Un análisis detallado de la Tabla 7.2 y de la Figura 7.11 muestra que los resultados más concordantes se obtienen cuando el tamaño del pico no es excesivamente grande en comparación con el resto de la onda, independientemente del valor de los parámetros de adsorción (por ejemplo, curvas 2, 3 y 4 en Figura 7.11a o curvas 3 y 4 en Figura 7.11b). Este hecho no resulta sorprendente si se considera que el ajuste se lleva a cabo sobre la intensidad total y que el valor de  $c$  se obtiene a partir de la componente sigmoideal. Un máximo pronunciado significa una gran preponderancia de la componente de pico sobre la intensidad total y, por tanto, un gran error en el ajuste de la componente sigmoideal y un gran error en el parámetro  $c$ . Por otra parte, este problema puede obviarse experimentalmente escogiendo valores de  $c_L^*$  y  $t_p$  adecuados, de manera que los máximos de adsorción no tengan una altura excesiva.

Mención especial requieren las curvas en las que no aparece máximo a pesar de haber sido simuladas con parámetros de adsorción no nulos. En algunos

casos (curvas 4 de las Figuras 7.11a y 7.11b), estas curvas pueden ajustarse a la Ecuación 7.33 con cinco parámetros independientes (filas 16 y 20 de la Tabla 7.2). En otros casos, sin embargo, el ajuste no es posible a menos que se mantengan constantes los parámetros  $q$ ,  $r$  y  $s$ , principales responsables del pico, (filas 3 y 7 de la Tabla 7.2). Como estos tres parámetros no afectan a la componente sigmoideal de la intensidad, en estos casos podrían tomarse igual a cero sin cometer un error excesivo. De todas formas, la concordancia entre  $c$  y  $c(K)$  para los polarogramas que no presentan máximo es más favorable cuando es posible realizar el ajuste simultáneo de los cinco parámetros, ya que de este modo se considera la pequeña contribución de la componente de pico a la sigmoide total.

FIGURA 7.11: (Página Siguiende)

*Comparación entre los resultados obtenidos mediante el modelo riguroso y a partir de la Ecuación 7.33 de la aproximación semiempírica. Los rectángulos negros indican los valores de la intensidad total calculada mediante simulación a partir del modelo teórico riguroso. La línea continua indica la curva ajustada a través de la Ecuación 7.33. Los valores utilizados en la simulación y los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 7.2.*

*a: Filas 13 (1), 14 (2), 15 (3) y 16 (4) de la Tabla 7.2.*

*b: Filas 17 (1), 18 (2), 19 (3) y 20 (4) de la Tabla 7.2.*

*El resto de parámetros utilizados fueron los mismos que en la Figura 7.9.*

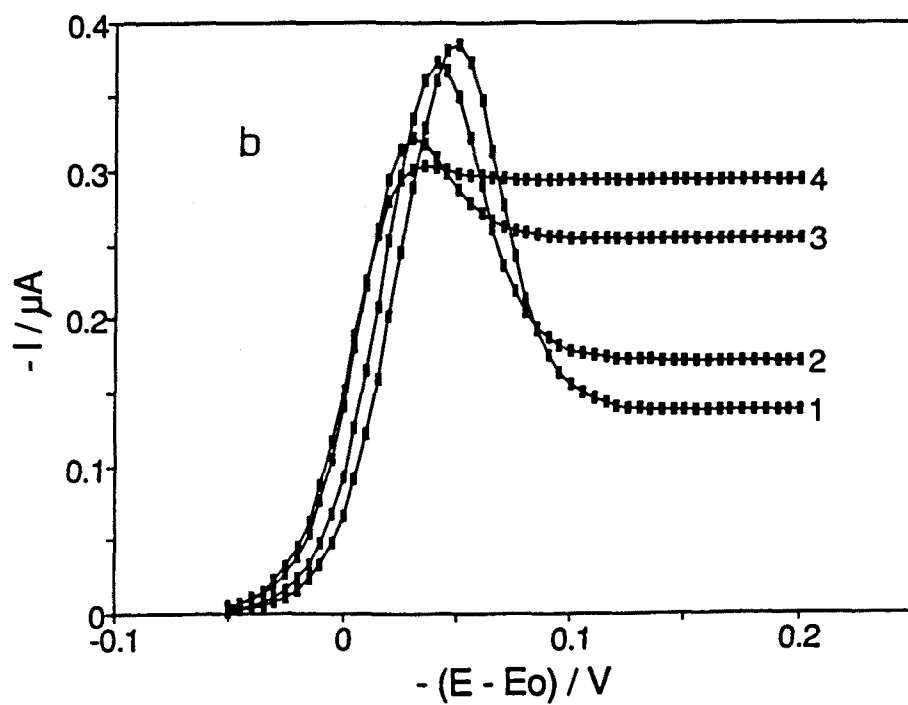
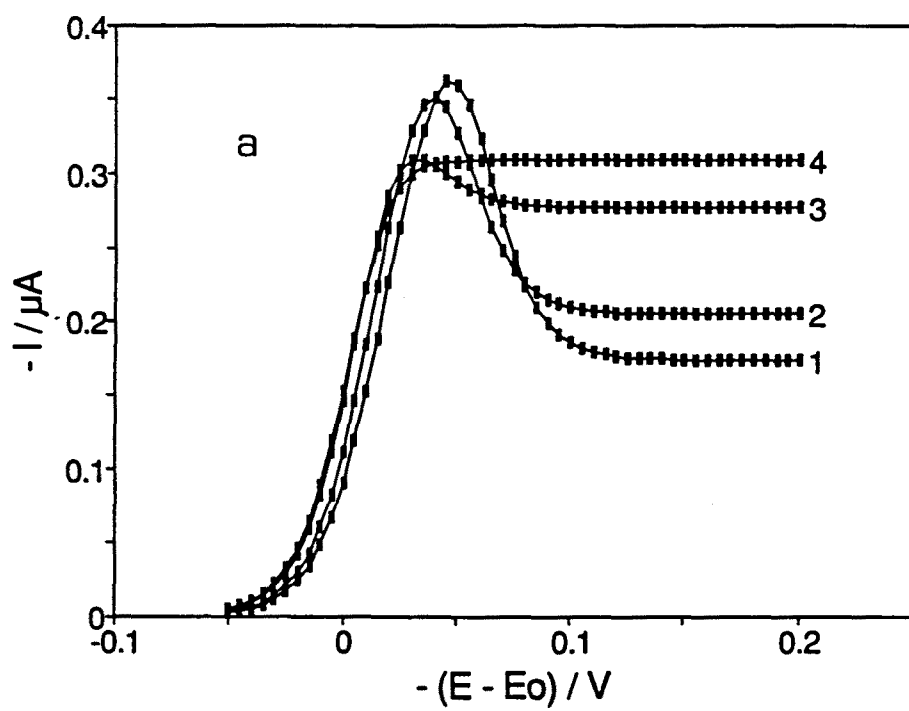




TABLA 7.2: (Página Siguiende)

*Comparación entre los parámetros utilizados en la simulación de los polarogramas NPP a través del modelo riguroso (considerando isoterma de adsorción de Langmuir) y los parámetros obtenidos en el ajuste de dichos polarogramas a la Ecuación 7.33 (aproximación semiempírica).  $\Gamma_m$ ,  $K_{ML}$ ,  $K_L$ ,  $K$  y  $c(K)$  son los parámetros empleados en la simulación numérica.  $c$ ,  $\beta$ ,  $q$ ,  $r$  y  $s$  son los parámetros obtenidos en el ajuste de la Ecuación 7.33. También se muestran los valores de la función  $\chi_r^2$ . El resto de parámetros utilizados son los mismos que en la Figura 7.9.*

#### **7.4.4 Aproximación semiempírica: Aplicación al sistema experimental Cd/PMA.**

El procedimiento semiempírico propuesto (ajuste de la intensidad total a la Ecuación 7.33 y cálculo de  $K$  a partir del parámetro  $c$ ) se ha aplicado al sistema experimental Cd/PMA. Para ello, se han utilizado los mismos valores experimentales que aparecen en el Apartado 7.4.2 de este Capítulo. La Figura 7.12 y la Tabla 7.3 muestran, respectivamente, las curvas ajustadas y los valores obtenidos para los diferentes parámetros optimizados. Utilizando los polarogramas que no presentan máximos excesivos, y a través de la Ecuación 7.31, se obtiene un valor medio de  $\log K = 3.6 (\pm 0.4)$ , en buena concordancia con el valor  $\log K = 3.4 (\pm 0.1)$  que resultaba al aplicar el modelo teórico riguroso.

De todo ello se deduce que la aproximación semiempírica, a pesar de no proporcionar información sobre la adsorción y producir información algo menos precisa sobre la complejación, ofrece sobre el procedimiento riguroso la gran ventaja de su mayor rapidez y sencillez, lo que la hace altamente recomendable para la estimación de constantes de complejación mediante NPP en presencia de adsorción inducida del ión metálico sobre el electrodo.

	$\Gamma_M$ (mol/m <sup>2</sup> )	$K_{ML}$ (M <sup>-1</sup> )	$K_L$ (M <sup>-1</sup> )	$K$ (M <sup>-1</sup> )	$c(K)$	$c$	$\beta$	$q$	$r$	$s$	$\chi_r^2$
1	$10^{-5}$	$10^4$	$5 \cdot 10^2$	2400	0.7086	0.7 ( $\pm 0.2$ )	0.01 ( $\pm 0.04$ )	0.20 ( $\pm 0.02$ )	0.174 ( $\pm 0.008$ )	0.098 ( $\pm 0.003$ )	$5 \cdot 10^{-6}$
2	$10^{-6}$	$10^6$	$5 \cdot 10^2$	2400	0.7086	0.68 ( $\pm 0.03$ )	-0.025 ( $\pm 0.005$ )	2.0 ( $\pm 0.1$ ) $10^{-3}$	0.20 ( $\pm 0.04$ )	0.043 ( $\pm 0.004$ )	$2 \cdot 10^{-6}$
3	$10^{-5}$	$10^4$	$5 \cdot 10^4$	2400	0.7086	0.843 ( $\pm 0.005$ )	-4 ( $\pm 2$ ) $10^{-4}$	-	-	-	$3 \cdot 10^{-7}$
4	$10^{-5}$	$10^6$	$5 \cdot 10^4$	2400	0.7086	0.25 ( $\pm 0.05$ )	-0.09 ( $\pm 0.03$ )	0.049 ( $\pm 0.004$ )	0.109 ( $\pm 0.006$ )	0.049 ( $\pm 0.001$ )	$7 \cdot 10^{-6}$
5	$10^{-5}$	$10^4$	$5 \cdot 10^2$	4500	0.5280	0.3 ( $\pm 0.1$ )	-0.04 ( $\pm 0.06$ )	0.07 ( $\pm 0.02$ )	0.10 ( $\pm 0.02$ )	0.063 ( $\pm 0.006$ )	$4 \cdot 10^{-6}$
6	$10^{-6}$	$10^6$	$5 \cdot 10^2$	4500	0.5280	0.41 ( $\pm 0.03$ )	-0.038 ( $\pm 0.006$ )	1.1 ( $\pm 0.1$ ) $10^{-3}$	0.14 ( $\pm 0.04$ )	0.028 ( $\pm 0.003$ )	$3 \cdot 10^{-6}$
7	$10^{-5}$	$10^4$	$5 \cdot 10^4$	4500	0.5280	0.660 ( $\pm 0.007$ )	-6 ( $\pm 3$ ) $10^{-4}$	-	-	-	$9 \cdot 10^{-7}$
8	$10^{-5}$	$10^6$	$5 \cdot 10^4$	4500	0.5280	0.16 ( $\pm 0.06$ )	-0.06 ( $\pm 0.03$ )	0.036 ( $\pm 0.004$ )	0.039 ( $\pm 0.002$ )	0.023 ( $\pm 0.001$ )	$7 \cdot 10^{-6}$
9	$10^{-5}$	$10^4$	$5 \cdot 10^2$	8000	0.3896	0.2 ( $\pm 0.1$ )	-0.02 ( $\pm 0.04$ )	0.035 ( $\pm 0.007$ )	0.06 ( $\pm 0.01$ )	0.040 ( $\pm 0.004$ )	$4 \cdot 10^{-6}$
10	$10^{-6}$	$10^6$	$5 \cdot 10^2$	8000	0.3896	0.15 ( $\pm 0.01$ )	-0.062 ( $\pm 0.006$ )	7.4 ( $\pm 0.5$ ) $10^{-4}$	0.05 ( $\pm 0.02$ )	0.015 ( $\pm 0.002$ )	$2 \cdot 10^{-6}$
11	$10^{-5}$	$10^4$	$5 \cdot 10^4$	8000	0.3896	0.45 ( $\pm 0.06$ )	0.2 ( $\pm 0.3$ )	0.455 ( $\pm 0.005$ )	2.1 ( $\pm 0.1$ ) $10^{-2}$	0.384 ( $\pm 0.006$ )	$1 \cdot 10^{-9}$
12	$10^{-5}$	$10^6$	$5 \cdot 10^4$	8000	0.3896	0.09 ( $\pm 0.04$ )	-0.04 ( $\pm 0.02$ )	0.016 ( $\pm 0.002$ )	0.023 ( $\pm 0.001$ )	1.47 ( $\pm 0.05$ ) $10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$
13	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$10^5$	10	2400	0.7086	0.34 ( $\pm 0.01$ )	-0.19 ( $\pm 0.01$ )	0.016 ( $\pm 0.001$ )	0.08 ( $\pm 0.02$ )	0.065 ( $\pm 0.008$ )	$3 \cdot 10^{-7}$
14	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$10^5$	$10^3$	2400	0.7086	0.8 ( $\pm 0.2$ )	-0.01 ( $\pm 0.04$ )	3 ( $\pm 3$ )	0.037 ( $\pm 0.001$ )	0.056 ( $\pm 0.001$ )	$7 \cdot 10^{-7}$
15	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$10^4$	10	2400	0.7086	0.79 ( $\pm 0.06$ )	0.2 ( $\pm 0.2$ )	0.80 ( $\pm 0.01$ )	0.076 ( $\pm 0.001$ )	0.227 ( $\pm 0.002$ )	$4 \cdot 10^{-8}$
16	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$10^4$	$10^3$	2400	0.7086	0.67 ( $\pm 0.03$ )	-0.16 ( $\pm 0.04$ )	0.42 ( $\pm 0.06$ )	0.09 ( $\pm 0.01$ )	0.51 ( $\pm 0.04$ )	$7 \cdot 10^{-8}$
17	$2 \cdot 10^{-6}$	$10^5$	10	2400	0.7086	0.17 ( $\pm 0.01$ )	-0.37 ( $\pm 0.04$ )	0.020 ( $\pm 0.006$ )	0.031 ( $\pm 0.008$ )	0.031 ( $\pm 0.006$ )	$2 \cdot 10^{-7}$
18	$2 \cdot 10^{-6}$	$10^5$	$10^3$	2400	0.7086	0.2 ( $\pm 0.1$ )	-0.48 ( $\pm 0.08$ )	0.07 ( $\pm 0.01$ )	0.043 ( $\pm 0.004$ )	0.055 ( $\pm 0.004$ )	$2 \cdot 10^{-7}$
19	$2 \cdot 10^{-6}$	$10^4$	10	2400	0.7086	0.65 ( $\pm 0.06$ )	-0.17 ( $\pm 0.08$ )	0.4 ( $\pm 0.1$ )	0.12 ( $\pm 0.01$ )	0.22 ( $\pm 0.01$ )	$2 \cdot 10^{-7}$
20	$2 \cdot 10^{-6}$	$10^4$	$10^3$	2400	0.7086	0.77 ( $\pm 0.04$ )	0.2 ( $\pm 0.1$ )	0.80 ( $\pm 0.01$ )	0.089 ( $\pm 0.002$ )	0.347 ( $\pm 0.005$ )	$7 \cdot 10^{-8}$

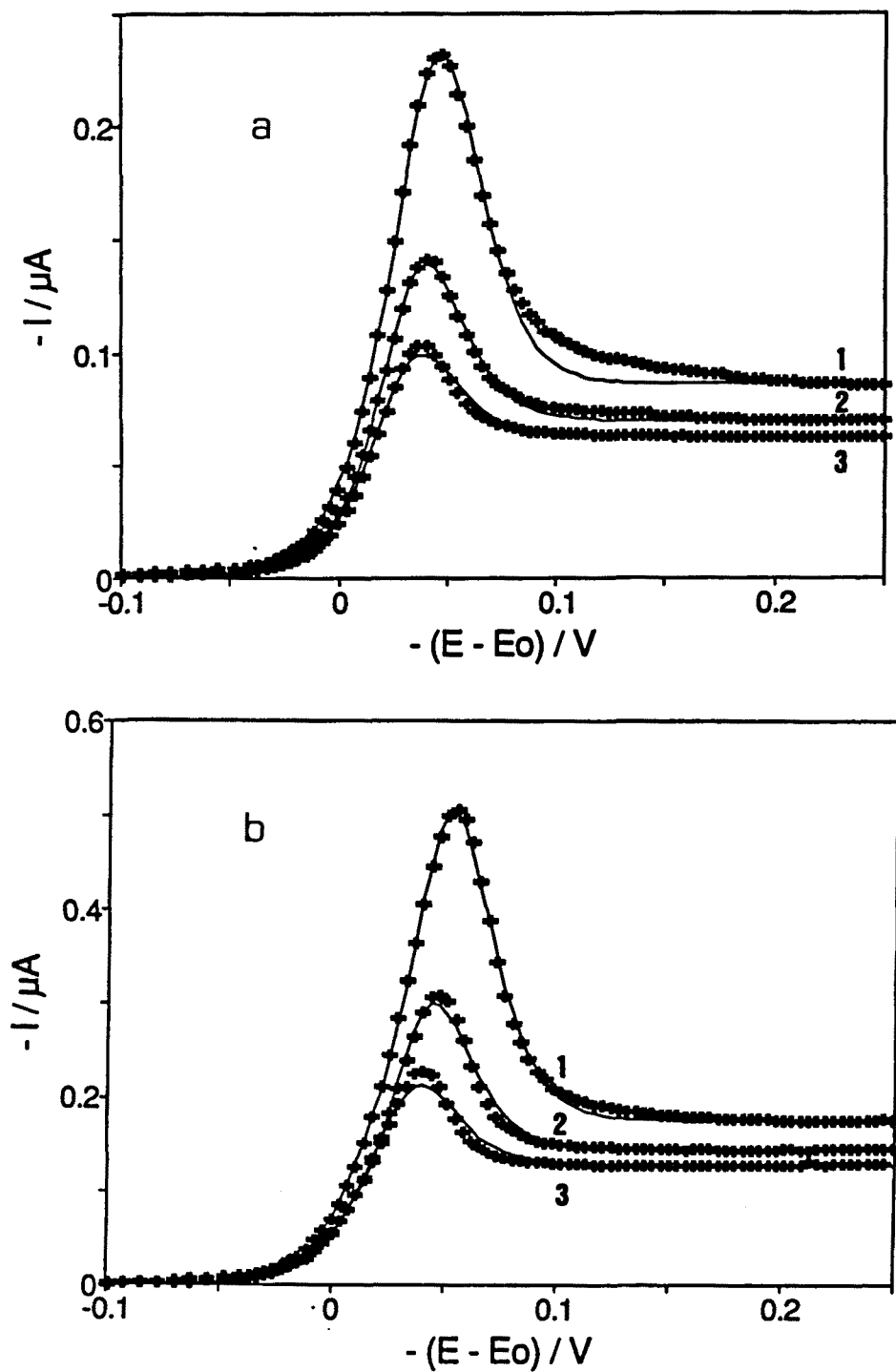


FIGURA 7.12: Ajuste de los polarogramas NPP experimentales obtenidos para el sistema Cd/PMA ( $\alpha_d(\text{PMA}) = 0.6$ ,  $\text{KNO}_3$  0.1 M,  $c_L^* = 10^{-3}$  M) a la ecuación semiempírica 7.33.

a:  $c_T^* = 5 \cdot 10^{-5}$  M,  $t_p(\text{ms})$ : 50 (1), 75 (2) y 100 (3).

b:  $c_T^* = 1 \cdot 10^{-4}$  M,  $t_p(\text{ms})$ : 50 (1), 75 (2) y 100 (3).

TABLA 7.3: Resultados del ajuste de los polarogramas NPP experimentales obtenidos para el sistema Cd/PMA ( $\alpha_d(\text{PMA}) = 0.6$ ,  $\text{KNO}_3$   $0.1 \text{ M}$ ,  $c_L^* = 10^{-3} \text{ M}$ ) a la ecuación semiempírica 7-33.

$c_T^*$ (M)	$t_p$ (ms)	c	$\log (\text{K}/\text{M}^{-1})$	B	q	r	s	$\chi_r^2$
$5 \cdot 10^{-5}$	50	0.7 ( $\pm 0.2$ )	3.62	0.1 ( $\pm 0.3$ )	0.7 ( $\pm 0.1$ )	0.0183 ( $\pm 0.0004$ )	0.0294 ( $\pm 0.0005$ )	$3 \cdot 10^{-5}$
	75	1 ( $\pm 2$ )	-	0.063 ( $\pm 0.006$ )	0.37 ( $\pm 0.08$ )	0.023 ( $\pm 0.003$ )	0.064 ( $\pm 0.006$ )	$3 \cdot 10^{-6}$
	100	0.5 ( $\pm 0.4$ )	3.98	0.07 ( $\pm 0.05$ )	0.51 ( $\pm 0.02$ )	0.1481 ( $\pm 0.0003$ )	0.076 ( $\pm 0.001$ )	$2 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	50	0.33 ( $\pm 0.06$ )	4.24	-0.13 ( $\pm 0.04$ )	0.04 ( $\pm 0.02$ )	0.05 ( $\pm 0.01$ )	0.027 ( $\pm 0.004$ )	$3 \cdot 10^{-5}$
	75	1.0 ( $\pm 0.4$ )	3.22	0.05 ( $\pm 0.02$ )	0.07 ( $\pm 0.03$ )	0.08 ( $\pm 0.03$ )	0.07 ( $\pm 0.01$ )	$2 \cdot 10^{-5}$
	100	0.52 ( $\pm 0.08$ )	3.88	0 ( $\pm 1$ )	0.3 ( $\pm 0.1$ )	0.034 ( $\pm 0.003$ )	0.075 ( $\pm 0.004$ )	$3 \cdot 10^{-5}$

## 7.5 REFERENCIAS

1. BOND, A.M. y HEFTER, G., *J. Electroanal. Chem.*, **68**, 203 (1976).
2. CASASSAS, E. y ARIÑO, C.; *J. Electroanal. Chem.*, **213**, 235 (1986).
3. TUR'YAN, Y.I., *Zh. Obshch. Khim.*, **53**, 2314 (1983).
4. MONTEMAYOR, M.C. y FATAS, E., *J. Electroanal. Chem.*, **246**, 271 (1988).
5. MONTEMAYOR, M.C. y FATAS, E., *Electrochim. Acta.*, **33**, 655 (1988).
6. SLUYTERS-REHBACH, M. y SLUYTERS, J., *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 371 (1977).
7. LOVRIC, M., *Anal. Chim. Acta*, **218**, 7 (1989).
8. KOMORSKY-LOVRIC, S.; LOVRIC, M. y BRANICA, M., *J. Electroanal. Chem.*, **266**, 185 (1989).
9. GALVEZ, J.; ZAPATA, J. y SERNA, C., *J. Electroanal. Chem.*, **205**, 21 (1986).
10. GALVEZ, J. y SU-MOON PARK, *J. Electroanal. Chem.*, **243**, 263 (1988).
11. DE JONG, H. G., VAN LEEUWEN, H. P. y HOLUB, K., *J. Electroanal. Chem.*, **234**, 1 (1987); **234**, 17 (1987); **235**, 1 (1987).
12. PUY, J.; MAS, F.; SANZ, F. y VIRGILI, J., *J. Electroanal. Chem.*, **158**, 217 (1983); **158**, 231 (1983).
13. PUY, J.; MAS, F.; SANZ, F. y VIRGILI, J., *J. Electroanal. Chem.*, **183**, 27 (1985).
14. MAS, F.; PUY, J.; SANZ, F. y VIRGILI, J., *J. Electroanal. Chem.*, **183**, 41 (1985).
15. GUAUS, E.; MAS, F.; PUY, J. y SANZ, F., *J. Electroanal. Chem.*, **224**, 1 (1987).

16. LOVRIC, M., *J. Electroanal. Chem.*, **170**, 143 (1984); **175**, 33 (1984); **223**, 271 (1987).
17. MAS, F.; PUY, J.; SANZ, F. y VIRGILI, J., *J. Electroanal. Chem.*, **183**, 73 (1985).
18. PUY, J.; MAS, F.; DIAZ-CRUZ, J.M.; ESTEBAN, M. y CASASSAS, E., *Anal. Chim. Acta*, **268**, 261-274 (1992).
19. HUBER, A., *Monatsh. Math. Phys.*, **47**, 240 (1939); NICHOLSON, R.S. y OLMSTEAD, M.L., en "Electrochemistry, Calculations, Simulation and Instrumentation", Part I; MATTSON, J.S.; MARK Jr., H.B. y MACDONALD Jr., H.C. (Eds.), Marcel Decker, New York, 1969.
20. LEATHERBARROW, R.J., "ENZFITTER Manual", Elsevier, Amsterdam, 1987.
21. KOMORSKY-LOVRIC, S. y LOVRIC, M., *J. Electroanal. Chem.*, **190**, 1 (1985).
22. FLANAGAN, J.B.; TAKAHASHI, K. y ANSON, F.C., *J. Electroanal. Chem.*, **85**, 257 (1977).
23. VAN LEEUWEN, H.P., *J. Electroanal. Chem.*, **133**, 201 (1982).
24. VAN LEEUWEN, H.P., SLUYTERS-REHBACH, M. y HOLUB, K., *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 13 (1982).
25. HOLUB, K y VAN LEEUWEN, H.P., *J. Electroanal. Chem.*, **162**, 55 (1984).
26. VAN LEEUWEN, H.P., *J. Electroanal. Chem.*, **162**, 67 (1984).
27. ESTEBAN, M.; CASASSAS, E.; DE JONG, H.P. y VAN LEEUWEN, H.P., *Anal. Chim. Acta*, **229**, 93 (1990).



## **CONCLUSIONES**





El estudio de los sistemas experimentales y de los modelos teóricos considerados en la presente memoria permite establecer las siguientes conclusiones:

1. El modelo voltamperométrico elegido (el desarrollado en 1987 por de Jong, van Leeuwen y Holub) para el estudio de la reducción de algunos iones metálicos (Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Cu(II)) en presencia de los ligandos macromoleculares ácido poliacrílico (PAA) y ácido polimetacrílico (PMA) es, de un modo bastante general, una aproximación útil para la determinación de las concentraciones de ión metálico libre (M) y de complejo (ML) y, por tanto, de la constante de formación  $K$  del complejo 1:1 predominante. Asimismo, permite evaluar los coeficientes de difusión del ligando macromolecular L y del complejo ML.
2. Se ha desarrollado una metodología experimental optimizada para llevar a cabo las determinaciones antes descritas. Dicha metodología, basada en las valoraciones de solución del ión metálico M con soluciones del ligando L, permite eliminar o, al menos, minimizar, algunos fenómenos secundarios no deseados, como son las variaciones de pH a lo largo de la valoración. Además, en algunos de los casos en que no es posible minimizar el fenómeno secundario, como ocurre con la adsorción de M en las paredes de la celda voltamperométrica, la metodología permite corregir los efectos del fenómeno sobre los resultados finales.

3. Los estudios realizados permiten afirmar que algunos de los resultados anómalos, con respecto al modelo indicado, que se han observado en investigaciones previas son atribuibles al empleo de una metodología experimental no totalmente perfeccionada en aquel momento. No obstante, hay que indicar que en algunos casos particulares (que se describirán posteriormente), a pesar de la utilización de una metodología optimizada, se obtienen resultados anómalos no explicables por el modelo.
4. La reducción del Zn(II), tanto en presencia de PAA como de PMA, tiene lugar de acuerdo con el modelo teórico elegido. Este hecho es coherente con estudios previos en los que se había demostrado la labilidad de ambos sistemas y la ausencia de fenómenos secundarios, tales como la adsorción electródica inducida del ión metálico.
5. Los sistemas Cd/PAA y Cd/PMA cumplen, en general, con los criterios de reversibilidad electroquímica y labilidad.
6. Las medidas realizadas mediante polarografía normal de impulsos (NPP) en estos dos últimos sistemas ponen de manifiesto la presencia de fenómenos de adsorción inducida del ión metálico sobre el electrodo. Dichos fenómenos se manifiestan a través de la aparición de máximos pronunciados en los polarogramas. Parece ser, sin embargo, que la voltamperometría de redisolución anódica (ASV) y la polarografía inversa de impulsos (RPP) minimizan considerablemente la adsorción electródica. La polarografía diferencial de impulsos (DPP) aparece, en este sentido, como una técnica de propiedades intermedias.

7. Para las medidas realizadas en ausencia de fenómenos de adsorción electroquímica importantes, el comportamiento del sistema Cd/PMA se ajusta bastante bien al modelo teórico. Por el contrario, el sistema Cd/PAA presenta considerables anomalías que no pueden explicarse según dicho modelo, especialmente a grados de disociación pequeños y fuerzas iónicas elevadas. Las razones de estas anomalías no están muy claras y existen, en principio, varias explicaciones posibles, tales como cambios conformacionales de la macromolécula, fenómenos de adsorción electroquímica o pérdidas de labilidad del complejo.
8. Los sistemas Pb/PAA y Pb/PMA satisfacen, en términos generales, los criterios de reversibilidad electroquímica y labilidad. Además, a grados de disociación moderados, su comportamiento, en términos de intensidad de corriente medida, concuerda bastante bien con el modelo teórico. A grados de disociación mayores, el sistema Pb/PMA presenta anomalías similares a las observadas para el Cd/PAA.
9. En términos de las medidas de potencial, estos dos sistemas, por el contrario, no se ajustan bien al modelo teórico, al dar lugar a representaciones  $F_0$  vs.  $c_L^*$  no lineales y a valores de la constante de complejación  $K$  mucho mayores que los que se obtienen a partir de las medidas de la intensidad.
10. Los sistemas Cu/PAA y Cu/PMA satisfacen, en general, los criterios de reversibilidad electroquímica y labilidad. Por otra parte, a grados de disociación moderados, su comportamiento se ajusta razonablemente bien al previsto por el modelo teórico. A grados de disociación mayores,

se observan anomalías que pueden ser explicadas a partir de la hidrólisis del Cu(II).

11. Las señales de oxidación anódica del Hg del electrodo y las capacitativas del PAA y del PMA dificultan, en muchos casos, el estudio cuantitativo de los sistemas Cu/PAA y Cu/PMA, ya que se solapan con las señales de reducción del Cu(II). Si bien es posible restar el blanco del poliácido de la señal global, el error que se comete aumenta con la concentración de PAA o PMA. El estudio del sistema Cu/PMA se ve mucho menos afectado por las señales del poliácido que el del sistema Cu/PAA. Por otra parte, la ASV y la DPP son las técnicas menos afectadas por este problema.
12. Las medidas llevadas a cabo mediante DPASV sobre el sistema Cu/PAA dan lugar a anomalías en los voltamperogramas que no se observan para el sistema Cu/PMA. Por el tipo de deformación que muestran los voltamperogramas, parece ser que la causa de dichas anomalías se halla en las variaciones de la relación ligando/metal a lo largo del proceso electroquímico, variaciones que parecen ser más importantes para el PAA que para el PMA, debido a su mayor capacidad complejante con respecto al Cu(II).
13. Los valores determinados de las constantes de formación  $K$  de los complejos de los iones metálicos estudiados con ambos ácidos policarboxílicos aumentan según el orden  $Zn < Cd < Cu < Pb$ .
14. En los sistemas de Zn(II) y de Cd(II) los resultados son independientes de la concentración total del ión metálico, de acuerdo con lo previsto

por el modelo teórico. Los sistemas de Cu(II) y de Pb(II) siguen, en general, esta tendencia, si bien a concentraciones relativamente grandes se observa un ligero aumento de la constante de complejación.

15. En los experimentos llevados a cabo a concentraciones pequeñas del ión metálico y/o del polielectrolito, y a valores del pH moderadamente ácidos o básicos, hay que extremar las precauciones experimentales para evitar cambios en las condiciones de complejación y problemas derivados de la adsorción del ión metálico en las paredes de la celda. En estos casos, es aconsejable realizar las valoraciones voltamperométricas siguiendo un procedimiento desarrollado en esta Tesis y que se halla descrito en la Figura 1.
16. En el tratamiento de las curvas experimentales  $\phi$  vs.  $c_L^*$  se recomienda realizar el ajuste del modelo teórico optimizando simultáneamente los parámetros  $\epsilon$  y  $K$  para un valor fijo de  $p = 1/2$  en el caso de las medidas polarográficas y  $p = 2/3$  en el caso de las medidas realizadas mediante ASV (Figura 1).
17. En todos los sistemas estudiados, el valor de  $K$  aumenta al aumentar el grado de disociación del polielectrolito ( $\alpha_d$ ), debido al incremento de la componente electrostática de la energía libre de complejación. En el caso del sistema Zn/PMA, un estudio exhaustivo a diferentes valores de  $\alpha_d$  indica una relación lineal entre  $\log K$  y  $\alpha_d$  que parece consistente con teorías polielectrolíticas relativamente simples.
18. En todos los sistemas estudiados, el valor de  $K$  disminuye al aumentar la concentración del electrolito soporte ( $KNO_3$ ) debido a la competencia

entre los iones  $M^{2+}$  y  $K^+$ . Se observan, además, relaciones lineales entre  $\log K$  y  $\log c_K$ , siendo  $c_K$  la concentración de iones  $K^+$ . En los sistemas de  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$  y  $Pb(II)$  los valores de la pendiente de las representaciones  $\log K$  vs.  $\log c_K$  se hallan bastante próximos a -2, de acuerdo con algunas teorías polielectrolíticas. En el caso del sistema  $Cu/PMA$  se obtiene un valor algo menor.

19. En general, cuando se impone un valor fijo de  $p = 1/2$  o  $p = 2/3$  (dependiendo de la técnica), los valores hallados para  $\epsilon$ , esto es, para la razón entre los coeficientes de difusión del complejo y del ión metálico libre, son del mismo orden de magnitud que los hallados en la literatura (0.019 y 0.023, respectivamente, para los sistemas de PAA y PMA), si bien pueden aparecer algunas discrepancias.
20. En la mayoría de sistemas se aprecia que el valor de  $\epsilon$  obtenido experimentalmente disminuye ligeramente a medida que aumenta el grado de disociación ( $\alpha_d$ ) del poliacido, lo que podría explicarse teniendo en cuenta que un aumento de  $\alpha_d$  supone un incremento del número de contraiones ( $K^+$  en nuestro caso) que rodean a la macromolécula, produciéndose una disminución en su coeficiente de difusión.
21. Se ha desarrollado un nuevo modelo teórico para describir el comportamiento por NPP de los sistemas cuando se produce adsorción del ligando sobre el electrodo y adsorción inducida del ión metálico. Este nuevo modelo explica bien la forma de los polarogramas obtenidos mediante la NPP para algunos sistemas en presencia de dichos fenómenos. Mediante simulación numérica, a partir del modelo

desarrollado, se ha podido constatar que la aplicación directa del modelo de de Jong, van Leeuwen y Holub a datos experimentales de la NPP en presencia de fenómenos de adsorción da lugar a valores de K demasiado grandes. Hay que hacer constar que en la bibliografía se indica, de manera casi unánime, que en presencia de fenómenos de adsorción electródica las medidas voltamperométricas tienen que producir valores de K superiores a los obtenidos potenciométricamente.

22. La aplicación del nuevo modelo a polarogramas experimentales NPP permite obtener valores para la constante K y para los parámetros que describen la adsorción del ligando y del complejo. Dicho modelo se ha aplicado con éxito a medidas experimentales realizadas con el sistema Cd/PMA. Los valores de K obtenidos mediante el modelo desarrollado son un orden de magnitud inferiores a los obtenidos por aplicación directa del modelo de de Jong et al.. La aplicación del nuevo modelo, sin embargo, exige realizar largos cálculos por iteración que requieren ordenadores de elevada potencia de cálculo.
23. La ecuación general desarrollada a partir del modelo propuesto se puede descomponer en suma de dos ecuaciones parciales, una que da cuenta de la curva sigmoide característica de los polarogramas NPP, y que sólo depende de la constante de formación del complejo (K); y otra que da cuenta del pico de adsorción y que depende, no sólo de la constante K, sino también de los parámetros de adsorción. Esto hace posible, expresando la componente de pico mediante una expresión semiempírica aproximada, obtener una ecuación analítica que describe toda la curva y en la que uno de los parámetros puede relacionarse con la constante K. De esta forma, el ajuste de esta última ecuación a los polarogramas



NPP experimentales permite la determinación de  $K$ . La utilización de estas expresiones aproximadas presenta, en comparación con la aplicación del modelo riguroso, el inconveniente de no proporcionar información sobre los parámetros de adsorción. Por el contrario, presenta la ventaja de su mayor sencillez, que hace posible obtener valores fiables de la constante  $K$  siguiendo un procedimiento de ajuste mucho más simple y rápido, que puede llevarse a cabo mediante un ordenador personal.

FIGURA 1: (Página Siguiete)

*Esquema del procedimiento experimental y del tratamiento de datos propuestos para obtener valores de los parámetros  $\epsilon$  y  $K$  a partir de valoraciones voltamperométricas en los sistemas metal/polielectrolito.*

