

21
de



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



" ESTUDIO POLAROGRAFICO Y ESPECTROFOTOMETRICO
DEL SISTEMA $Cu(II)$ - ACETATOS - EDTA - H⁺ - AGUA "

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A N:

MARTIN GOMEZ HERNANDEZ

VICTOR MANUEL VITAL VAQUIER

ASESORES:

M. EN Q. MA. TERESA RAMIREZ SILVA

DR. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:
"Estudio Polarográfico y Espectrofotométrico del Sistema Cu(II)-Acetatos-EDTA-
H₂O-Agua"

que presenta el pasante: Martín Gómez Fernández
con número de cuenta: 9156162-8 para obtener el TITULO de:
Químico Farmacéutico Biólogo ; en colaboración con :
Victor Manuel Vital Vanquier

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 15 de Diciembre de 1995

PRESIDENTE	<u>O.H. Cecilia González Ibarra</u>	
VOCAL	<u>O.F.B. Dolia Reyes Jaramillo</u>	
SECRETARIO	<u>H. en C. Ma. Teresa Ramírez Silva</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>O.F.B. Elia Granados Enriquez</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>O.F.B. Julio Cesar Botello Pozos</u>	

TESIS

COMPLETA



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN U. N. A. M.
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:
"Estudio Polarográfico y Espectrofotométrico del Sistema Cu(II)-Acetatos-EDTA-
H₂O-Agua"

que presenta el pasante: Martín Gómez Hernández
con número de cuenta: 9156162-8 para obtener el TITULO de:
Químico Farmacéutico Biólogo ; en colaboración con :
Victor Manuel Vital Vanquier

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 15 de Diciembre de 1995

PRESIDENTE	<u>O.H. Cecilia González Ibarra</u>	
VOCAL	<u>O.F.B. Delia Reyes Jaramillo</u>	
SECRETARIO	<u>M. en C. Ma. Teresa Ramírez Silva</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>O.F.B. Elia Granados Enriquez</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>O.F.P. Julio Cesar Botello Pozos</u>	



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

C. D. A. M.
UNIDAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLÁN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

"Estudio Polarográfico y Espectrofotométrico del Sistema Cu(II)-Acetatos-FIITA-
Li-Agua"

que presenta el pasante: Victor Manuel Vital Vaquier
con número de cuenta: 9156172-1 para obtener el TÍTULO de:
Químico Farmacéutico Biólogo ; en colaboración con :
Martín Gómez Lománde

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 13 de Diciembre de 1995

PRESIDENTE	<u>C.M. Cecilia González Ibarra</u>	
VOCAL	<u>O.F.B. Delia Reyes Jaramillo</u>	
SECRETARIO	<u>M. en C. Dra. Teresa Ramírez Silva</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>O.F.B. Elia Granados Enriquez</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>O.F.B. Julio Cesar Potello Pozos</u>	

DEDICATORIAS

Este trabajo esta especialmente dedicado a:

Dios y La Virgen María por haberme dado vida, salud, por que en todo momento han estado conmigo dandome fuerza, animo y entendimiento para poder aprender y actuar de la mejor manera y porque me ha dado una familia muy linda.

A mis padres: José Gómez e Inocencia Hernández por haberme dado el ser, la vida, cariño, comprensión y por haber confiado en mi.

A mis hermanos: J. Marcos, Ma. Cristina, Tomás, Ma. Eugenia, Humberto, Reyna, Josefina y en especial a Julia y Natalia. A mis Cuñados: Aureliano, J. Luis, Felipe, Alicia y Beatriz. A todos mis sobrinos que son tantos y que los quiero mucho.

A todos mis maestros de la primaria, secundaria, preparatoria y licenciatura por los conocimientos que me han legado.

A todos mis compañeros y amigos con los que compartí momentos tristes, alegres, de trabajo, preocupación y estudio durante todos los niveles escolares, en especial a los de la carrera de QFB de la generación 18ava.

A mis compañeros y amigos de la Sección de Química analítica Julio, Juan Carlos, Rosario, Veronica, Yeneli, Marisol, Patricia, Norma, Dalia, Margarita, Alma, Gabriela, Alma R., Gabriela V. y a todos aquellos de los que me olvido en este momento.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y hermanos por todo el apoyo moral y económico que me han brindado y por su confianza para que yo pueda alcanzar una de mis principales metas. Espero no defraudarlos.

A el M.V.Z. Rodolfo Ibarrola Uribe, a su esposa Jazmín Reyes y Al Ing. Roberto Torres Calderón por que con su apoyo logre concluir los estudios de nivel medio superior lo que me ha permitido llegar hasta una de mis metas más importantes. Siempre se los agradeceré y los recuerdo con mucho cariño.

A nuestros asesores: Dr. Alberto Rojas H. y a la M en C. Ma. Teresa Ramírez, por que con sus consejos, apoyo, sugerencias y comprensión hemos salido adelante en los trabajos que hemos iniciado bajo su tutela.

A la UNAM y en especial a la FES Cuautitlán por haberme permitido realizar los estudios de licenciatura.

A toda la Sección de Química analítica por permitirme formar parte de ella y el haber realizado el servicio social y la tesis de licenciatura de manera satisfactoria, en especial a las maestras Cecilia González, Guadalupe Perez y Elia granados.

Un especial agradecimiento a la Sección de Electroquímica de la UAM-Iztapalapa por todas las facilidades prestadas para la realización de este trabajo; en especial al Dr. Ignacio González el cual nos bindo un gran apoyo sin el cual este trabajo nuca se hubiera realizado, gracias por tus consejos y el animo que siempre muestras y que transmites a toda la gente para que veamos la vida de mejor manera y la vivamos siempre con alegría.

A Victor Vital por su comprensión, amistad y el haberme soportado durante estos cinco años de trabajo y convivencia.

A Manuel Palomar, Carlitos y a Julia: gracias por su amistad y el apoyo recibido.

DEDICATORIAS

A mis padres:

Mameel Vital Corvera y Marina Minerva Vaquicr Morales con admiración y cariño porque en todos los momentos de mi vida han estado conmigo y me han impulsado a seguir adelante para conseguir las metas que me he fijado. Su ejemplo me ha motivado a vencer las adversidades y enfrentar los problemas.

A mi hermana:

Margarita porque has sido un pilar muy importante en mi vida, en quien siempre puedo encontrar una palabra de aliento que me ayuda a seguir adelante, con amor infinito.

A mis hermanos:

Aida y Hugo, con la esperanza de que se constituya en un modesto símbolo de esfuerzo y superación en su vida.

A la memoria de mi abuelita Margarita:

Porque de ti aprendí lo que es la generosidad y el amor a la vida.

A mis abuelitos:

Sindulfo y Atalia porque siempre han compartido conmigo experiencia infinita y me han brindado un amor verdadero y sin condiciones.

A mis tías Yola y Aida:

Porque me han brindado un amor maternal y me han apoyado siempre .

A mi familia:

Por sus consejos y apoyo.

AGRADECIMIENTOS

A la FES-Cuautitlán:

Porque en sus instalaciones encontré un segundo hogar que me hizo crecer como persona, dejando una huella inborrable y en donde conocí muy buenos amigos.

A mis maestros:

Gilda Flores Rosales, M^o Teresa Ramírez Silva, Adriana Morales Pérez, Alberto Rojas Hernández, M^o Esther Revueltas Miranda, Norma Laura Delgado Buenrostro, Stella Maris Reginensis, Idalia Avila Miyazawa, Elizabeth Toriz, Rodolfo Cruz Hernández, Gerardo Cruz Jiménez, Adriana Gámen, Efrén Hernández Baltazar, José A. Garduño Rosas, Raquel López Arellano. Porque con sus consejos y conocimientos sembraron en mí la semilla de la superación para dar mi mejor esfuerzo en todo lo que me proponga.

A la sección de Química Analítica:

Por darme la oportunidad de formar parte de este grupo en el que encontré buenos compañeros que siempre me han brindado su amistad y conocimiento de manera desinteresada y compartir conmigo este momento tan especial.

A Teresa Ramírez:

Gracias por confiar en mí, por que me has mostrado mis errores, no con el afán de criticar sino para que aprenda de ellos y que día a día sea un mejor ser humano, más que mi maestra eres una buena amiga. Manuel te agradezco la paciencia y amistad que me has mostrado y a Carlitos todos esos ratos tan agradables que hemos compartido, espero que siempre conserves esa sonrisa tan franca, se que lograrás en la vida todo lo que te propongas.

A mis amigos:

Susana, Dalia, Miguel, Adriana, Edmundo, Rocio, Margarita, Lupita, Alma Esther, Martín, Gaby Roa, Julio, Alma Luisa y Gaby, porque de ustedes he aprendido el significado de la palabra amistad y me han tendido una mano firme cuando la he necesitado.

A la UAM-Iztapalapa:

Le agradezco el apoyo que nos brindó para poder ver culminado este trabajo. Un especial agradecimiento al Dr. Ignacio González por sus consejos para mejorar la calidad de este trabajo.

A todas las personas que estuvieron a mi lado brindandome consejo para la culminación de este trabajo.

ÍNDICE

Índice

Índice	1
I. Introducción	5
II. Objetivos	9
II.1. Objetivo general	10
II.2. Objetivos particulares	11
III. Desarrollo experimental	12
III.1. Reactivos	13
III.2. Equipo	13
III.3. Material de vidrio	13
III.4. Soluciones	14
III.5. Valoración de cobre con EDTA	14
III.6. Estudio polarográfico de la valoración de cobre con EDTA	15
III.6.1. Condiciones experimentales	15
III.6.2. Polarografía TAST	15
III.6.3. Polarografía diferencial de pulsos (DPP)	16
III.7. Estudio espectrofotométrico de la valoración de cobre con EDTA	16
IV. Análisis y discusión de resultados	17
IV.1. Estudio electroquímico de la valoración de cobre con EDTA	18
IV.1.1. Polarografía TAST	18
IV.1.1.1. Identificación de los procesos electroquímicos	18
IV.1.1.2. Caracterización de los procesos electroquímicos	22
IV.1.1.3. Análisis cuantitativo	28
IV.1.2. Polarografía diferencial de pulsos	32
IV.1.2.1. Identificación de los procesos electroquímicos	32
IV.1.2.2. Caracterización de los procesos electroquímicos	34
IV.1.2.3. Estudio cuantitativo	44
IV.2. Estudio espectrofotométrico de la valoración de cobre con EDTA	48
IV.2.1. Identificación y caracterización de las especies absorbentes	48
IV.2.2. Estudio cuantitativo	50

IV.3. Recapitulación	55
V. Conclusiones	58
VI. Referencias	61
Apéndice A	A-1
A.I. Constantes termodinámicas de complejación.	A-2
A.II. Constantes de acidez	A-2
A.III. Constantes de solubilidad	A-2
A.IV. Potenciales normales estándar	A-3
A.V. Potenciales normales aparentes	A-3
A.VI. Diagramas de zonas de predominio	A-4
Apéndice B	B-1
B.I. Electroquímica	B-2
B.I.1. Ley de Faraday	B-3
B.I.2. Naturaleza de las reacciones al electrodo	B-4
B.I.3. Reacciones químicas acopladas	B-5
B.I.4. Formación de fases	B-6
B.I.5. Procesos de adsorción	B-6
B.I.6. Procesos de transferencia de electrones	B-6
B.I.7. Transporte de masa	B-9
B.II. Métodos de análisis electroquímico	B-11
B.II.1. Faradaicos	B-11
B.II.2. No Faradaicos	B-11
B.III. Polarografía	B-12
B.III.1. Polarografía clásica	B-12
B.III.2. Ventajas y desventajas del electrodo goteante de mercurio	B-12
B.III.3. Ecuación de Ilkovic	B-14
B.III.4. Ecuación de Heyrovský-Ilkovic	B-16
B.III.5. Polarografía TAST	B-17
B.III.6. Polarografía diferencial de pulsos (DPP)	B-21
Apéndice C	C-1

C.I. Espectroscopía	C-2
C.I.1. Modelo ondulatorio y corpuscular	C-2
C.I.2. Interacciones luz-materia	C-4
C.I.3. Espectrofotometría	C-5
C.I.4. Ley de Lambert-Beer	C-5
Apéndice D	D-1
D.I. Métodos de cuantificación	D-2
D.I.1. Curvas de calibración	D-3
D.I.2. Curvas de adiciones patrón	D-6
D.I.3. Curvas de valoración	D-8

I. INTRODUCCIÓN

El cobre es uno de los metales con mayor aplicación en diferentes áreas, por ejemplo, en la industria se utiliza para la elaboración de tuberías, en el área de la salud se explotan sus propiedades antimicóticas [Klusek, 1984] y finalmente en la industria electrónica se emplea para la construcción de circuitos aprovechando que es un buen conductor de la electricidad.

Los métodos tradicionales para cuantificar el cobre son básicamente espectrofotométricos y electroquímicos. Esto se basa en la facilidad con que el cobre metálico puede pasar a su estado de oxidación $2(+)$, el cual en soluciones acuosas tiene una alta capacidad de formar complejos coloridos que absorben en la región del visible, con una gran variedad de agentes ligantes, tanto orgánicos como inorgánicos [Naader 1993, Shihe Li 1993, Tarasankar 1993]; además, por sus características electroactivas se puede reducir u oxidar, imponiendo un potencial en el sistema y utilizando las Leyes de Faraday, Nernst y de Ilkovic se puede determinar el contenido de cobre presente en una muestra [Harris 1992, Ramette 1983].

El ion cúprico presenta una gran facilidad para formar complejos coloridos de la forma $\text{Cu}(\text{AcO})_n$, en una solución amortiguadora de acético/acetato, sin embargo los complejos formados son lábiles y el ligante puede ser desplazado por otro para formar un complejo más estable, como es el caso del EDTA, gracias a esto el cobre puede ser cuantificado mediante una curva de valoración; utilizando como valorante al ligante que forma el complejo más estable, termodinámicamente hablando, y la valoración es seguida espectrofotométricamente. El complejo colorido $\text{Cu}(\text{EDTA})$ presenta un coeficiente de absortividad mayor que el del complejo con acetatos [Ramette 1983, Ringbom 1979].

El sistema $\text{Cu}(\text{II})$ en solución amortiguadora de acético/acetato, también puede ser analizado polarográficamente debido a que el complejo predominante es una especie electroactiva que puede sufrir un proceso de reducción en donde el buffer funciona como electrolito soporte; cuando se adiciona el EDTA se forma un complejo que es más estable, cada complejo presenta un potencial de reducción específico que se puede determinar por métodos electroquímicos.

Es sabido que en polarografía clásica y polarografía TAST¹, la perturbación aplicada al sistema es una variación lineal del potencial con respecto al tiempo, a una velocidad de barrido constante y que la intensidad límite de las ondas polarográficas está dada por el fenómeno de difusión de cada uno de los complejos y es directamente proporcional a la concentración de las especies electroactivas, además que los potenciales de media onda son parámetros característicos para el proceso de reducción de esa especie a las mismas condiciones experimentales [Bard 1980, Bond 1980].

En polarografía clásica, al ser modificado el tiempo de goteo del microelectrodo de mercurio y el tiempo al cual se mide la intensidad de corriente del proceso, da origen a la polarografía TAST [Bond 1980], en la cual se minimiza la corriente capacitiva para que la respuesta obtenida quede solamente en función de la corriente faradaica, y por tal motivo, es más sensible como método analítico.

De las técnicas polarográficas una de las más sensibles en el análisis cualitativo y cuantitativo es la polarografía diferencial de pulsos (DPP, *differential pulse polarography*) con la cual también se puede seguir la valoración del cobre con EDTA. Esta técnica se basa en un barrido lineal de potencial (E) en función del tiempo, sobre la cual se aplica un pulso (ΔE) a pequeños intervalos de tiempo y la intensidad de corriente (i) se mide antes y después de la aplicación del pulso para que finalmente se obtenga un gráfico de $\Delta i=f(E)$ [Parry 1965, Joseph 1973].

De la DPP se puede obtener como parámetro cualitativo el potencial de pico que representaría al potencial de media onda en polarografía clásica. Además se puede determinar la rapidez o reversibilidad del proceso de transferencia de electrones utilizando para ello los criterios que han sido desarrollados previamente [Myung-Hoon 1983, Ronald 1981, Birke 1978].

¹ Voltamperometría polarográfica por muestreo de corriente.

La valoración de cobre ha sido estudiada en la mayoría de los casos por espectrofotometría y potenciometría [Harris 1992, Ramette 1983], tanto así que en la bibliografía se encuentran reportadas las técnicas como prácticas de laboratorio para la enseñanza de la química analítica, dejando de lado la polarografía, de ésta, se puede obtener mucha información de interés además de que puede presentar ventajas para realizar el análisis cuantitativo. Con este trabajo se espera poder comparar los resultados obtenidos por polarografía y espectrofotometría para evaluar cada una de las técnicas empleadas, y de esta manera apoyar la enseñanza de métodos instrumentales en la carrera de QFB.

II. OBJETIVOS

II.1. OBJETIVO GENERAL

Realizar un estudio químico cuantitativo y cualitativo de la valoración de cobre con EDTA en un medio amortiguado con una solución de ácido acético y acetato de sodio 0.5 M pH=5.0 mediante polarografía TAST y polarografía diferencial de pulsos y compararlo con el estudio espectrofotométrico bajo las mismas condiciones experimentales.

II.2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Demostrar la utilidad del método de curvas de valoración indirecta con dilución para la cuantificación de cobre (II) utilizando como valorante una solución de EDTA, seguida tanto amperométrica como espectrofotométricamente.
- Comparar la polarografía y la espectrofotometría como métodos de análisis químico en la valoración de cobre (II) con EDTA.
- Identificar los procesos químicos y electroquímicos que ocurren durante la valoración de cobre(II) con EDTA, en un medio amortiguado de acético/acetato 0.5 M, pH = 5.0
- Realizar un estudio preliminar del comportamiento cinético de los procesos electroquímicos que se llevan a cabo durante la valoración de cobre (II) con EDTA, en un medio amortiguado de acético/acetato 0.5 M pH = 5.0, empleando polarografía TAST y Polarografía diferencial de pulsos, en un intervalo de 400 a -1900 mV respecto al electrodo de calomel saturado.
- Determinar los espectros de absorción para las especies químicas que absorben radiación electromagnética en el intervalo del visible durante la valoración de cobre (II) con EDTA..

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1. Reactivos.

Agua desionizada.

Ácido acético glacial, Merck, pureza 99.8%

Ácido etilendiaminotetracético disódico (EDTA), J. T. Baker, pureza 99.4%

Biftalato ácido de potasio, J. T. Baker, patrón primario pureza 100%

Cloruro de bario, J. T. Baker, pureza 99.7 %

Hidróxido de sodio (NaOH), Baker, reactivo analítico.

Sulfato cúprico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), J.T. Baker, pureza 99.5%

III.2. Equipo

Balanza analítica, Mettler-Toledo, AB204

pH-metro, Mettler, Delta 340

Sistema desionizador de agua, Mill-Q™ Water system.

Agitador magnético, Corning, PC-353.

Espectrofotómetro, Beckman, DU®-65.

Estación polarográfica de Tacussel POLAROPROCESSEUR, con controlador neumático de gota de mercurio EGM200T.

III.3. Material de vidrio.

Vasos de precipitados de 50, 100, 250 y 500mL

Matraces volumétricos de 50, 100, 250 y 500mL

Pipetas volumétricas de 1, 5 y 10mL

Pipeta graduada de 10 mL

Micropipeta de 500 μL

III.4. Soluciones.

Solución amortiguadora de acético/acetato 1.0 M ¹ pH = 5.0.

Solución amortiguadora de acético/acetato 0.5 M pH = 5.0.

Solución estándar de sulfato de cobre.

Solución de hidróxido de sodio (patrón secundario).

Solución estándar de EDTA.

III.5. Valoración de Cu(II) con EDTA

Para efectuar la cuantificación de cobre y el análisis de resultados se toma como base la siguiente tabla de variación de cantidades molares (ver apéndice D apartado I.3), y la preparación de los sistemas se realizan como se indica en cada estudio.

	$\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$	+	H_2Y^{2-}	\rightarrow	CuY^{2-}	+	3AcO^-	+	2H^+
inicio)	VoCo						0.5 M		10^{-5} M.
agrega)			VC						
a. peq)	$\text{VoCo} - \text{VC}$		ϵ				cte.		cte.
peq)	ϵ		ϵ		$\text{VC} = \text{VoCo}$		cte.		cte.
dpeq)	ϵ		$\text{VC} - \text{VoCo}$		VoCo		cte.		cte.

¹ Concentración molar [moles/L]

III.5.1. Estudio Polarográfico de Cu(II)²⁺ con EDTA [Bard 1980, Bond 1980, Harris 1992]

Condiciones experimentales

Tabla III-1 Condiciones experimentales impuestas en la estación polarográfica de Tacussel.

	TAST	DPP
Intervalo de potencial:	400 a -1900 mV	-400 a -1900 mV
Velocidad de barrido:	12.5 mV/seg	12.5 mV/seg
Tiempo de vida de la gota:	400 mseg	400 mseg
Registro de la intensidad:	5 mV	2 mV
Amplitud de pulso:		
Barrido en dirección anódica		20, 40, 60 mV
Barrido en dirección catódica		-20, -40, -60 mV
Duración del pulso		20 mseg
Electrodos de Trabajo:	Micro electrodo goteante de mercurio	
Referencia:	Calomelano saturado	
Auxiliar:	Platino	

III.5.1.1. Polarografía TAST. [Bard 1980, Bond 1980, Willard 1991]

- i) En la celda polarográfica colocar 20 mL de solución amortiguadora 0.5 M (electrolito soporte), adicionar de 3 a 5 gotas de una solución de tritón X², burbujear nitrógeno durante 15 minutos, trazar el polarograma.
- ii) Adicionar 1 mL de la solución de Cu(II) a la celda polarográfica, burbujear durante 3 minutos, trazar el polarograma.
- iii) Hacer adiciones de 1 mL de una solución de EDTA 0.02 M, después de cada adición burbujear nitrógeno por 3 minutos y trazar el polarograma correspondiente.
- iv) Recopilar los datos en una computadora personal, realizar las correcciones por el efecto de dilución y por electrolito soporte.
- v) Realizar el estudio cualitativo y cuantitativo.

² Para eliminar los máximos polarográficos. La solución de tritón X se prepara disolviendo 3 gotas del reactivo analítico en 10 mL de agua destilada.

III.5.1.2. Polarografía diferencial de pulsos (DPP). [Bond 1980, Lewis 1995, Myung-Hoon 1983, Parry 1965, Pierre 1984, Ronald 1981]

- i) En la celda polarográfica colocar 20 mL de solución amortiguadora 0.5 M (electrolito soporte), adicionar de 3 a 5 gotas de una solución de triton X, burbujear nitrógeno durante 15 minutos, trazar el polarograma en dirección anódica y catódica para cada amplitud de pulso indicadas en la tabla A-1.
- ii) Adicionar 1 mL de la solución de Cu(II) a la celda polarográfica, burbujear durante 3 minutos, trazar los polarogramas a las condiciones antes mencionadas.
- iii) Hacer adiciones de 1 mL de una solución de EDTA 0.02 M, después de cada adición burbujear nitrógeno por 3 minutos y trazar los polarogramas a las condiciones antes mencionadas.
- iv) Recopilar los datos en una computadora personal, realizar las correcciones por el efecto de dilución y por electrolito soporte.
- v) Realizar el estudio cualitativo y cuantitativo.

III.5.2. Estudio espectrofotométrico de Cu(II)'' con EDTA [Harris 1992, Ramette 1983]

- i) En un vaso de precipitados se colocan 5 mL de la solución de cobre y se adicionan 25 mL de la solución amortiguadora 0.5 M, se procede a hacer la valoración con la solución de EDTA 0.1 M, haciendo adiciones de 500 μ L cada vez. Obtener el espectro de absorción de la solución problema al inicio de la valoración y después de cada adición de valorante en un intervalo de 500 a 800 nm recopilando la información en una computadora personal adaptada con una interfase y el software correspondiente al espectrofotómetro.
- ii) Hacer la corrección de las absorbancias obtenidas experimentalmente para compensar el efecto de la dilución.
- iii) Elegir la longitud de onda óptima de trabajo para realizar la valoración y obtener el gráfico de absorbancia corregida en función del volumen de valorante ($Abs = f$ (mL de EDTA)), obteniendo así la curva de valoración correspondiente.

IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV.1. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

IV.1.1. Polarografía TAST

IV.1.1.1. Identificación de los procesos electroquímicos.

Para determinar las especies predominantes a las condiciones de experimentales se construyen los diagramas de zonas de predominio³ (DZP) figura IV.1 , utilizando las constantes termodinámicas reportadas en la literatura⁴; las especies predominantes en una solución amortiguadora de acético/acetato (que en este trabajo denominaremos como HAcO y AcO⁻ respectivamente) de concentración 0.5 M y pH = 5.0 son:

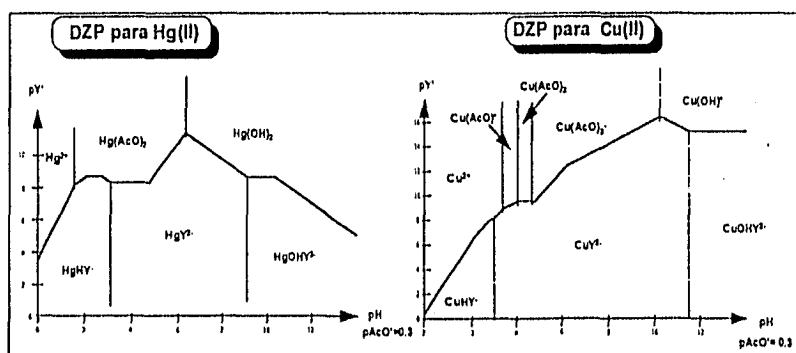


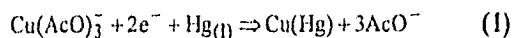
Figura IV.1 Diagramas de zonas de predominio para Cu(II) y Hg(II) a las condiciones de trabajo en el espacio pY Vs. pH.

De la figura IV.1 y de los diagrama mostrados en el apéndice A se puede establecer que las especies predominantes de EDTA (Y) y de Cu(II) y Hg(II) a las condiciones de trabajo son: H_2Y^{2-} , $Cu(AcO)_2^-$, CuY^{2-} , $Hg(AcO)_2$, HgY^{2-} . El predominio de las especies dependen de la concentración de EDTA (Y), del pH y pAcO.

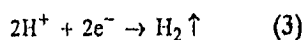
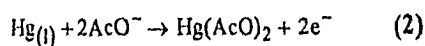
³Los diagramas y datos termodinámicos se presentan en el apéndice A

⁴Datos tomados de Ringbom, A. Formación de Complejos en Química Analítica.

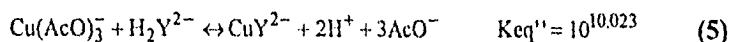
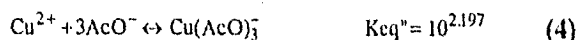
En la figura IV.2 se presenta un polarograma típico obtenido por polarografía TAST para la reducción del Cobre, en un medio acuoso de acetatos 0.5 M, pH = 5.0, en donde la onda etiquetada como Ic corresponde a la reacción:



Como se puede observar en la figura IV.2 el potencial característico para la reducción del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ a cobre metálico amalgamado, reacción (1), se encuentra a un potencial de -23 mV respecto al electrodo estándar de hidrógeno, por otra parte se ve que en la zona donde se presenta la meseta de la onda la intensidad máxima denominada intensidad límite (i_a) se encuentra controlada por la difusión de la especie electroactiva ($\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$) desde la solución hacia la interfase electrodo-solución, así mismo se puede observar que el intervalo de electroactividad está delimitado en la zona anódica por la oxidación del mercurio líquido a mercurio (II), reacción (2), el cual forma un complejo con acetatos en relación 1:2 y el muro en la zona catódica está delimitado por una reducción que puede ser la del protón perteneciente al ácido acético, reacción (3). Las reacciones características para éstos procesos son respectivamente:



Cuando se modifica el sistema en estudio por la adición de una nueva especie (EDTA), se propicia la formación de un complejo cuya estabilidad es mayor en relación con la del complejo cobre-acetatos, la cual se puede predecir utilizando para esto los diagramas de zonas de predominio mostrados en la figura IV.1, así como las constantes termodinámicas reportadas en la literatura (apéndice A), de donde se tienen las siguientes constantes condicionales a $p\text{AcO} = 0.30$ y $\text{pH} = 5.0$:



De acuerdo con la ecuación de Nernst y los equilibrios anteriores para la reducción de cada especie de cobre se tendrá un potencial de media onda característico, por lo que al obtener el polarograma experimental se deben observar dos ondas de reducción, que concuerdan con las ondas que se presentan en la figura IV.2

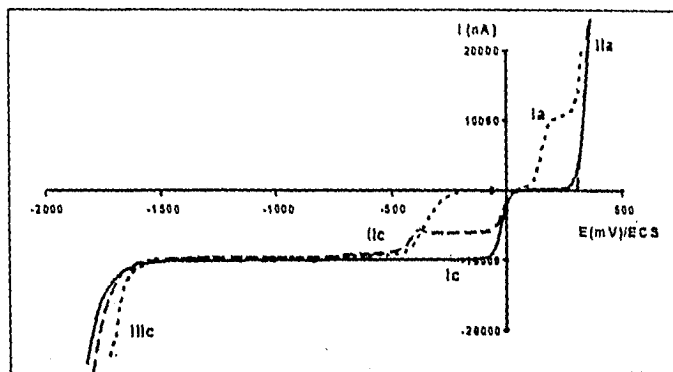
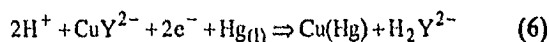


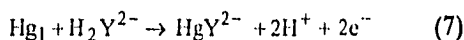
Figura IV.2. Polarograma típico para la reducción del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ en un buffer acético/acetato pH = 5.0 de concentración 0.5 M efectuando el barrido en sentido catódico en un intervalo de -400 a -1900 mV respecto al electrodo de calomel saturado, con un electrodo auxiliar de platino y el electrodo gateante de mercurio como electrodo de trabajo. La línea continua corresponde a los procesos electroquímicos cuando predomina solamente el complejo cobre-acetato, la línea discontinua cuando se tiene una relación de concentraciones iguales de los complejos $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ y CuY^{2-} , por último la línea punteada cuando se tiene a los complejos CuY^{2-} y HgY^{2-} .

En la figura IV.2 la onda etiquetada como Iic representa el proceso de reducción del complejo CuY^{2-} , reacción (6).



La intensidad límite en el proceso de reducción de CuY^{2-} se encuentra limitada por la difusión del complejo desde el seno de la solución hacia la interfase.

Cuando se tiene un exceso de EDTA en el sistema se aprecia la aparición de una onda en la zona anódica, correspondiente a la oxidación de mercurio líquido, reacción (7) cuyo potencial de oxidación es más catódico, debido a la formación de un complejo más estable. A partir de la figura IV.2 y de la reacción (7), se puede observar que para el proceso de oxidación del mercurio la intensidad límite depende solamente de la difusión de una especie no electroactiva, como es el caso del H_2Y^{2-} , ya que la concentración de protones se encuentra amortiguada, (amortiguador acético/acetatos 0.5 M pH = 5.0).



Al hacer el estudio polarográfico a diferentes cantidades de EDTA adicionadas, se obtiene una familia de curvas, como las que se observan en la figura IV.2.

Como se puede apreciar en la figura IV.2, el valor absoluto promedio de la intensidad límite de reducción del complejo $Cu(AcO)_2$ es aproximadamente 10,000 nanoamperes (nA), la cual disminuye proporcionalmente con cada adición de EDTA estándar, pero al mismo tiempo que se incrementa casi en la misma proporción la intensidad debida a la reducción del complejo de cobre con EDTA y la suma de las intensidades de los dos complejos da un valor muy cercano al inicial, por tal motivo se puede inferir que los coeficientes de difusión de las dos especies son casi iguales. En la zona anódica se observa que cuando se presenta un exceso de EDTA se tiene un crecimiento proporcional de la intensidad de las ondas de oxidación, figura IV.4, así pues se deduce que si la variación en la intensidad en la zona catódica es proporcional a la concentración de los complejos de cobre se puede realizar un análisis cuantitativo, figura IV.3.

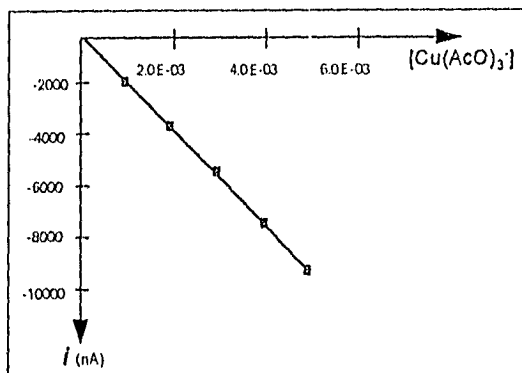


Figura IV.3 Intensidad límite corregida por efecto de dilución medida a -220 mV (ECS) por polarografía TAST en función de la concentración del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$

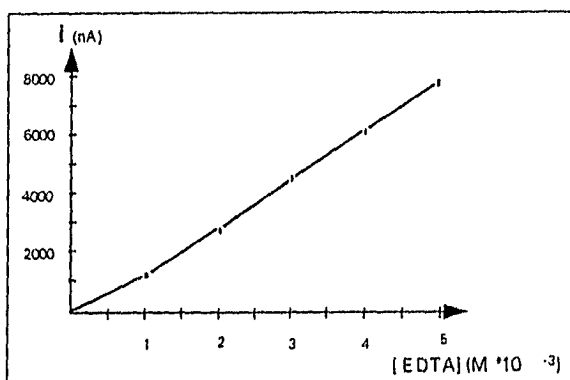
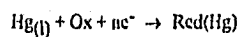


Figura IV.4 Intensidad límite corregida por efecto de dilución medida a 180 mV (ECS) por polarografía TAST en función de la concentración de EDTA.

IV.1.1.2. Caracterización de los procesos electroquímicos.

Con el fin de analizar la rapidez de las reacciones electroquímicas asociadas a las ondas polarográficas obtenidas durante el transcurso de la valoración (ver apéndice B, apartado III.5), se analizan los resultados obtenidos a partir de la ecuación de Heyrovský-Ilkovic que es válida para un sistema rápido que intercambia n electrones del tipo:



$$E = E_{1/2} \pm \frac{0.05916}{n} \log\left(\frac{i_d - i}{i}\right)$$

Para hacer este estudio se utilizan las intensidades a un potencial (E) medido en la onda polarográfica en la vecindad del potencial de media onda, donde se aprecia un cambio brusco en las pendientes de las curvas antes de llegar a la zona limitada por la difusión. Con base en la ecuación anterior se espera obtener una línea recta con una pendiente igual a 0.05916/n (pendiente de Nernst), si la temperatura es de 25 °C y de la ordenada al origen se puede obtener el potencial de media onda.

Como se tienen varias zonas polarográficas es necesario presentar y analizar cada una por separado ya que cada zona representa un proceso electroquímico diferente.

IV.1.1.2.1. Estudio de la reducción del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3$

En la figura IV.5 se presentan los resultados para el estudio de la reducción del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$, este proceso corresponde a la onda de reducción etiquetada en la figura IV.2 como Ic.

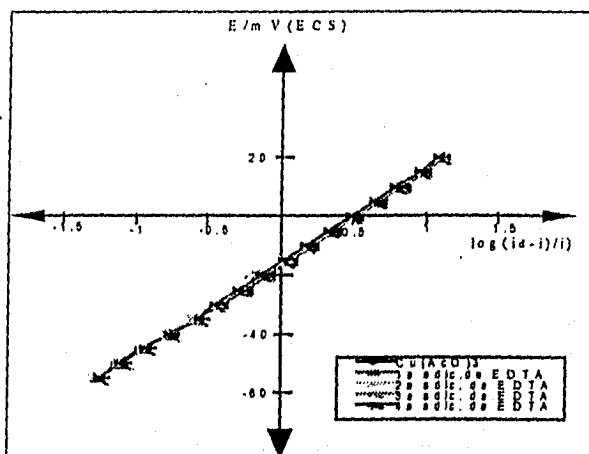


Figura IV.5. Estudio para analizar la rapidez del proceso de reducción del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ a cobre metálico amalgamado, mediante el empleo de la ecuación de Heyrovský-Ikovic. El análisis se realizó por triplicado

Como se puede observar en la Figura IV.5 para todos los casos de estudio se obtienen líneas rectas cuyos parámetros estadísticos se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 1 Análisis de regresión lineal por el método de mínimos cuadrados para las rectas mostradas en la figura IV.5 *Los datos repetados en la tabla para los interceptos y pendientes están expresados en millivoltios con respecto al ECS y el potencial de media onda ($E_{1/2}$) se encuentra con respecto al EEH.

Cantidad adcionada de EDTA (μmol)	0	20	40	60	80
Coefficiente de dispersión (r)	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
Coefficiente de correlación (r^2)	0.998	0.998	0.999	0.999	0.999
Intercepto ^A	-16.2	-16.1	-15.8	-15.6	-15.4
Pendiente ^A	31.2	31.4	31.5	31.8	32.1
$E_{1/2}$ ^A	220	222	224	224	225

En la tabla 1 se presentan los valores correspondientes a las pendientes de las rectas que se muestran en la Figura IV.4, como puede observarse los valores de estas son cercanos a la pendiente de la ecuación de Nernst para un proceso electroquímico ($0.059/2$), si éste se comporta como un sistema rápido. Las variaciones que presentan estos valores pueden ser atribuidos a errores experimentales, por ejemplo el que no se controló la temperatura. Haciendo un análisis estadístico a los datos en conjunto se obtienen los resultados mostrados en la tabla 2.

Tabla 2 Estudio estadístico para los datos obtenidos a partir de tres valoraciones de cobre con EDTA en las que se analiza el proceso de reducción del complejo de cobre con acetatos a partir de la ecuación de Heyrovský-Ilkovic.

	Promedio	Varianza	Desv. Estándar
Intercepto	-15.463	0.2	0.5
Pendiente	31.021	0.6	0.8
$E_{1/2}$	225	2.9E-1	0.54

De acuerdo con los resultados que se presentan en la tabla 1, el proceso de reducción del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_2^-$ a cobre metálico se puede clasificar como rápido ya que cuando se hace el tratamiento matemático para ajustarlo al comportamiento de una línea recta se obtiene un coeficiente de correlación de por lo menos 0.999 además de que el intercepto

corresponde al potencial de media onda y la pendiente se aproxima al valor de la pendiente de Nernst ($0.059/2$).

IV.1.1.2.2. Estudio de la oxidación del Hg^0 a HgY^{2-} .

Analizando el proceso etiquetado como Ia en la figura IV.4, se observa en primer lugar que éste se presenta solamente cuando tenemos un exceso de EDTA libre en el sistema que la onda se presenta en la zona anódica por lo que este proceso corresponde a la oxidación de mercurio líquido a mercurio (II), el cual forma un complejo con el EDTA, más estable que el complejo de mercurio que origina el muro de oxidación ($Hg(AcO)_2$)

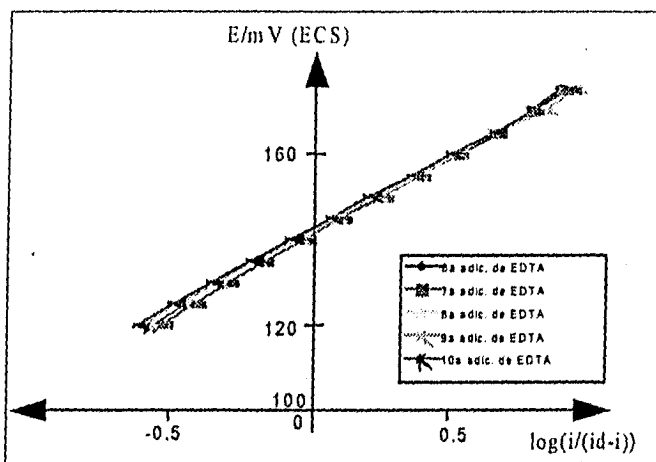


Figura IV.6. El gráfico muestra los resultados para la valoración de un estándar de cobre con EDTA, cuando se analizan los datos experimentales de la reacción electroquímica debida a la oxidación del mercurio líquido a mercurio(II) HgY^{2-} obtenidos por polarografía TAST, con el modelo matemático propuesto por Heyrovský-Ilkovic

Como se puede observar en la figura IV.6 cuando se aplica el modelo matemático propuesto por Heyrovský-Ilkovic a los datos experimentales que se encuentran en la vecindad del potencial de media onda se obtiene una representación lineal, a las cuales se les realiza un análisis estadístico de regresión por el método de los mínimos cuadrados, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 3.

De acuerdo a los resultados estadísticos presentados en la tabla 4, el proceso de oxidación del mercurio no se puede clasificar como rápido, ya que la pendiente se aleja del valor esperado (29.95 mV) para este proceso; sin embargo, se puede pensar que tiende a

comportarse como casirápido o lento ya que la velocidad puede estar afectada por la difusión de una especie no electroactiva.

Tabla 3 Análisis de regresión lineal por el método de mínimos cuadrados para las rectas mostradas en la figura VI.6. *Los datos reportados en la tabla 3 para los interceptos y pendientes están expresados en milivoltios con respecto al ECS y el potencial de media onda ($E_{1/2}$) se encuentra referido al EHE.

Cantidad adicionada de EDTA (μmol)	120	140	160	180	200
Coefficiente de dispersión	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999
Coefficiente de correlación	0.997	0.999	0.999	0.999	0.999
Intercepto*	136.7	140.1	141.4	141.7	142.3
Pendiente*	44.6	38.2	36.0	35.1	35.3
$E_{1/2}$ *	378	381	382	383	383

Tabla 4 Estudio estadístico para los datos obtenidos a partir de tres valoraciones de cobre con EDTA, cuando se analiza el proceso de oxidación de mercurio mediante la ecuación de Heyrovský-Ilkovic.

	Promedio	Varianza	Desv. Estándar
Intercepto	144.366	12.194	3.492
Pendiente	37.734	9.639	3.105
$E_{1/2}$	385	9.0	3

IV.1.1.2.3. Estudio de la reducción del complejo de cobre con EDTA.

En la figura IV.7 se presentan los resultados obtenidos para el proceso de reducción del complejo de cobre con EDTA (que se puede apreciar en la zona etiquetada como IIc de la figura IV.2), al ser tratados con el modelo matemático de la ecuación de Heyrovský-Ilkovic para evaluar la rapidez del sistema.

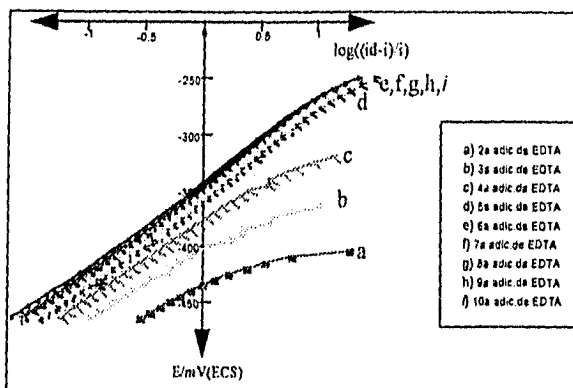


Figura IV.7 El gráfico muestra los resultados de la valoración de un estándar de cobre con EDTA, cuando se tratan los datos experimentales del proceso electroquímico de reducción del complejo CuY^{2-} obtenidos por polarografía TAST, con el modelo matemático propuesto por Heyrovský-Ilkovic.

Al gráfico presentado en la figura IV.7 se le hace un estudio de linealidad para determinar la pendiente, así como el intercepto para cada una de las líneas y cuyos resultados se presentan en la tabla 5; si bien es cierto que se obtienen líneas con coeficientes de dispersión (r) y correlación (r^2) aceptables, no se cumple el que la pendiente y la ordenada al origen correspondan con la pendiente de Nernst y el potencial de media onda respectivamente, parámetros que permiten caracterizar la velocidad de un proceso de transferencia de electrones. Como se observa en la figura IV.7 el intercepto se encuentra directamente relacionado con la concentración de EDTA libre en el sistema; la cual podría pensarse que hasta antes del punto de equivalencia debe ser muy pequeña, sin embargo hay que considerar que el complejo CuY^{2-} sufre una reacción electroquímica en la cual se libera EDTA, el cual difunde desde la interfase electrodo-solución hacia el seno de la solución y que puede protonarse o formar nuevamente un complejo con cobre.

Tabla 5 Análisis de regresión lineal para las líneas mostradas en la figura IV.7 *Los datos reportados para los interceptos y pendientes están expresados en milivoltios con respecto al ECS y el potencial de media onda ($E_{1/2}$) se encuentra referido al EEH.

Cantidad adicionada de EDTA (μmol)	80	100	120	140	160	180	200
Coefficiente de dispersión	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
Coefficiente de correlación	0.998	0.998	0.998	0.998	0.998	0.998	0.998
Intercepto*	-354.5	-350.6	-346.1	-342.3	-336.1	-332.7	-252.4
Pendiente*	79.5	78.9	78.5	76.0	81.0	80.1	79.8
$E_{1/2}$ *	-114	-110	-105	-101	-115	-112	-110

Tabla 6 Estudio estadístico para los datos obtenidos a partir de tres valoraciones de cobre con EDTA cuando se analiza el proceso de reducción del complejo CuY^{2-} , en base a la ecuación de Heyrovský-Ilkovic.

	Promedio	Varianza	Desv. Estándar
Intercepto	-325.1	583.1	24.1
Pendiente	78.746	5.3	2.3
$E_{1/2}$	-102	0.0	0.0

Como se puede observar en los resultados estadísticos de la tabla 6, la pendiente se aleja por mucho del valor esperado (29.58 mV), además de que el intercepto tiene una desviación estándar muy grande ya que es diferente para cada concentración de EDTA en el sistema lo cual se puede apreciar gráficamente en la Figura IV.7, por lo anterior el sistema no se puede clasificar como rápido y el potencial de media onda determinado experimentalmente no corresponderá al potencial estándar condicional ($E^{0'}$) del par.

IV.1.1.3. Análisis cuantitativo.

Para llevar a cabo la cuantificación de cobre en un medio amortiguado en protón y acetatos se hace reaccionar con EDTA y considerando que la reacción es espontánea y cuantitativa se propone la siguiente tabla de variación de cantidades molares (apéndice D) para todos los puntos de la valoración:

	$Cu(AcO)_3^-$	+	H_2Y^{2-}	\leftrightarrow	CuY^{2-}
inicio)	V_0Co				
agrega)			VC		
a. peq)	$V_0Co - VC$		ϵ		VC
peq)	ϵ		ϵ		$VC = V_0Co$
dpeq)	ϵ		$VC - V_0Co$		V_0Co

Como se puede deducir de la figura IV.2, la cuantificación de cobre se puede realizar trazando la amperometría correspondiente, es decir, medir la intensidad limitada por difusión a un potencial dado para el proceso de reducción del complejo $Cu(AcO)_3^-$, y si como se propone que la variación en la intensidad debida al proceso de oxidación de mercurio a HgY^{2-} es proporcional a la cantidad de EDTA libre en el sistema (después del punto de equivalencia), también se puede obtener la amperometría correspondiente con la cual se puede determinar la concentración de cobre.

Tomando como base los polarogramas de la Figura IV.2 se procedió a trazar la amperometría para la valoración de cobre a un potencial de -180 mV/ECS, en donde la

intensidad se encuentra limitada por la concentración del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ y que en la Figura IV.8a se muestran con las líneas etiquetadas como R_1 y R_2 , y a un potencial de 240 mV/ECS en donde se sigue la señal debida al proceso de oxidación del mercurio y que se ilustra con las líneas etiquetadas como R_3 y R_4 en la figura IV. 8b.

Para determinar el punto de equivalencia con los datos que se reportan en la Figura IV.8, se procede a determinar la intersección de las líneas obtenidas antes y después del punto estequiométrico, considerando que los datos de las líneas R_1 y R_4 presentan el comportamiento matemático de una línea recta, mientras que los de las líneas R_2 y R_3 presentan un valor constante respecto al volumen adicionado de EDTA.

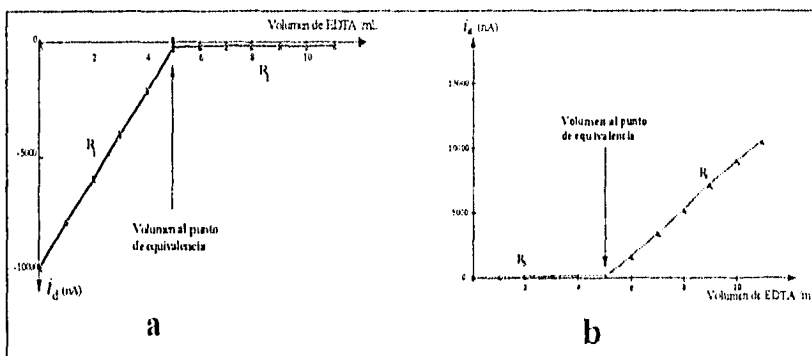


Figura IV.8 Curvas de valoración de $\text{Cu}(\text{II})$ con una solución de EDTA obtenidas por polarografía TAST a un potencial impuesto de -240 mV. Los resultados de las rectas 1 y 2 (Figura IV.8a) son obtenidos cuando se sigue la intensidad límite debida a la reducción de complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ y los de las rectas 3 y 4 (Figura IV.8b) cuando se sigue la intensidad límite debida a la oxidación de mercurio. Las intensidades graficadas se encuentran corregidas por el efecto de dilución así como por corriente residual.

Haciendo un análisis estadístico para las rectas R_3 y R_4 que representan tres amperometrías realizadas para la cuantificación de cobre, se obtienen los resultados mostrados en la tabla 7, donde se puede observar que el coeficiente de correlación es 0.999, lo que indica que la relación entre la intensidad y el volumen agregado de EDTA, corresponde a una función de tipo lineal (ver apéndice D apartado D.I.3.), que puede ser descrita por:

$$i' = k_{Cu(AcO)_2} \left(\frac{V_0 C_0}{V_0} \right) - k_{Cu(AcO)_2} \left(\frac{C}{V_0} \right) V \quad (8)$$

Donde V representa el volumen adicionado de EDTA.

Una vez que se ha obtenido la recta que define el comportamiento de los puntos, se procede a calcular el volumen de punto de equivalencia, y posteriormente la concentración de cobre para cada una de las valoraciones, con lo que se puede obtener finalmente un valor promedio de la concentración.

Como se puede observar en la tabla 7 la variación en el valor de la concentración de cobre es aceptable estadísticamente lo que indica que el método utilizado es útil para esta determinación.

Tabla 7 Parámetros estadísticos con los que se obtienen los volúmenes al punto de equivalencia para la cuantificación de cobre, por polarografía TAST analizando las rectas 1 y 2. El intervalo de concentración está dado para un 95% de confianza. Se reporta el promedio de los valores de intensidad límite de los puntos que componen la segunda recta en la Figura IV.8a. La concentración se encuentra en unidades de molaridad.

Parámetro	1*	2*	3*	Intervalo de Conc. Cu(II)
	Valoración	Valoración	Valoración	
Coefficiente de dispersión (r)	0.999	0.999	0.999
Coefficiente de correlación (r ²)	0.999	0.999	0.999
Intercepto	-9809	-9818	-9847
Desv. estándar del intercepto	18	19	22
Pendiente	1938	1939	1947
Desv. estándar de la pendiente	7	8	9
Intensidad límite*	-99	-124	-180
Vol. al punto de equivalencia	5.00	4.99	4.96
Concentración de cobre	1E-1	9.99E-2	9.92E-2	9.97E-2 +/- 1.3E-3
Concentración teórica de cobre				0.100

Al realizar un análisis estadístico para los datos obtenidos de la valoración, cuando se sigue la intensidad límite debida al proceso de oxidación de mercurio en presencia de un exceso de EDTA libre en el sistema, se obtienen los resultados mostrados en la tabla 8, en la cual se puede observar que el coeficiente de correlación para la línea etiquetada como R₄ es

de por lo menos tres nuevas, lo que explica el comportamiento lineal de los puntos que la componen.

$$i' = -k_{Hg}Y^2 \cdot \left(\frac{V_0 C_0}{V_0} \right) + k_{Hg}Y^2 \cdot \left(\frac{C}{V_0} \right) V \quad (9)$$

El punto de equivalencia se calcula de manera similar que en el caso anterior, y una vez determinado el volumen al punto de equivalencia se procede a calcular la concentración de cobre en la solución original a partir de cada valoración y finalmente determinar un valor promedio.

Comparando las concentraciones promedio, obtenidas a partir de las dos diferentes valoraciones amperométricas, existe una pequeña variación en el valor lo que representa un tres por ciento de la concentración promedio de cobre, esta diferencia puede ser despreciable o indicar que cuando se sigue la valoración mediante el proceso de oxidación del mercurio pudiera existir un error por exceso en la cuantificación.

Tabla 8 Parámetros estadísticos con los que se obtienen los volúmenes al punto de equivalencia para la cuantificación de cobre, por polarografía TAST analizando las rectas 3 y 4. El intervalo de concentración está dado para un 95% de confianza. * Se reporta solamente el promedio de los valores de intensidad límite de los puntos que componen la tercer recta en la Figura IV.8 La concentración se reporta en unidades de molaridad.

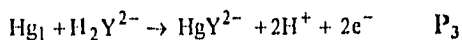
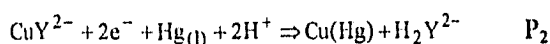
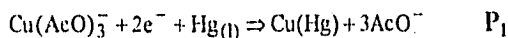
Parámetro	1 ^a Valoración	2 ^a Valoración	3 ^a Valoración	Intervalo de Conc. Cu(II)
Coefficiente de dispersión (r)	0.999	0.999	0.999	-----
Coefficiente de correlación (r ²)	0.999	0.999	0.999	-----
Intercepto	-9095	-9060	-9097	-----
Desv. estándar del intercepto	241	238	236	-----
Pendiente	1797	1793	1776	-----
Desv. estándar de la pendiente	28	28	27	-----
Intensidad límite*	92	75	66	-----
Vol. al punto de equivalencia	5.11	5.15	5.16	-----
Concentración de cobre	1.02E-1	1.03E-1	1.03E-1	1.027E-1 +/- 1.75E-3
Concentración teórica de cobre				0.100

IV.1.2. Polarografía diferencial de pulsos (DPP).

Es sabido que para poner de manifiesto los fenómenos que ocurren durante la transferencia de electrones en la interfase electrodo-solución se puede modificar el tipo y tamaño de perturbación aplicada al sistema en estudio, así se tiene que cuando se hace un análisis por polarografía TAST el tiempo dado para que el sistema responda a una perturbación de tipo lineal, es decir que las concentraciones de las especies en la interfase se igualen a aquellas que correspondan al potencial impuesto al electrodo, es mayor al tiempo que se da cuando el estudio se hace por polarografía diferencial de pulsos donde la perturbación se puede modificar desde valores pequeños hasta muy grandes. Es por esto, que para poder evaluar con una mejor precisión la rapidez de los procesos electroquímicos se propone hacer el estudio por polarografía diferencial de pulsos.

IV.1.2.1. Identificación de los procesos electroquímicos por DPP

De acuerdo con los fundamentos teóricos para polarografía diferencial de pulsos que se tratan en el apéndice B la respuesta esperada para los procesos electroquímicos tendrá forma de picos; y cada pico está relacionado con un proceso específico. En la Figura IV.9 se muestran los polarogramas típicos por DPP a diferentes concentraciones de EDTA a las condiciones experimentales especificadas en el desarrollo experimental. Como ya se mencionó en el estudio por polarografía TAST, los procesos electroquímicos que se pueden identificar a las condiciones de trabajo son:



ya que la respuesta obtenida en esta polarografía son picos, los identificaremos con las etiquetas P₁, P₂ y P₃ como se muestra en la Figura IV.9 para referirnos a cada uno posteriormente.

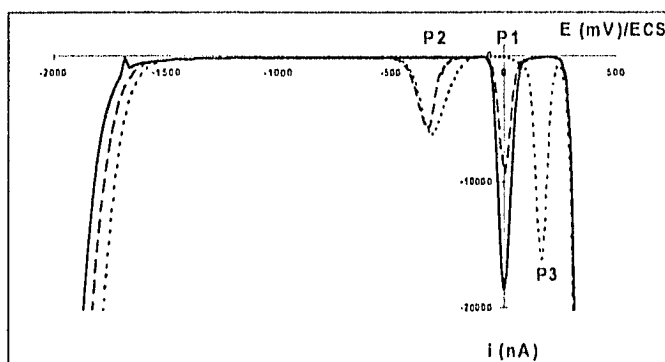


Figura IV.9 Polarogramas típicos por DPP para la valoración de Cu(II) con EDTA 0.02 M en solución amortiguadora de acético/acetato 0.5 M pH = 5.0. La línea continua corresponde al polarograma al inicio de la valoración, la línea discontinua corresponde al polarograma cuando la valoración se encuentra a la mitad del punto de equivalencia y la línea punteada corresponde al polarograma cuando existe un exceso de EDTA libre en el sistema.

Si se traza un polarograma después de cada adición de EDTA al sistema se obtiene una familia de curvas como los que se muestran en la Figura IV.10, en donde se puede apreciar que la intensidad de pico del proceso etiquetado como P₁ disminuye de forma proporcional a la disminución en la concentración del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ conforme avanza la valoración.

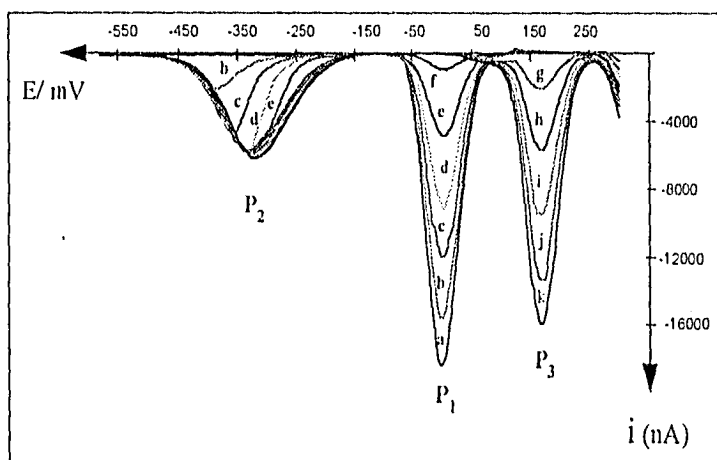


Figura IV.10 Se muestran los polarogramas típicos por DPP, en sentido catódico y con una amplitud de pulso de -40 mV para la valoración de cobre (II) con EDTA, en una solución amortiguadora de ácido/acetato 0.5 M $\text{pH} = 5.0$. La escala de potencial se encuentra referida al electrodo de calomel saturado (ECS). Las etiquetas a, b, c, etc. indican el orden de aparición de los polarogramas conforme se realiza la valoración.

Por otra parte también se puede apreciar que la intensidad del pico P_3 se incrementa de manera proporcional a la concentración de EDTA libre en el sistema, después del punto de equivalencia. En el caso del proceso representado por el pico P_2 no se aprecia que la intensidad de pico se encuentre relacionada de manera directamente proporcional a la concentración del complejo CuY^{2-} .

De los polarogramas mostrados en las figuras IV.9 y IV.10 los parámetros de interés cualitativo y cuantitativo que se pueden obtener son; potencial de pico (E_p), intensidad de pico (i_p) y ancho de pico a la mitad de la altura máxima (W_E) (ver apéndice B, apartado B.III.6.).

IV.1.2.2 Caracterización de los procesos electroquímicos.

Para determinar la rapidez de las reacciones electroquímicas en base a la polarografía diferencial de pulsos se utiliza un primer criterio desarrollado por Parry y Osteryung (1965), el cual se basa en que el ancho de pico a la mitad de la altura máxima (W_E) para sistema

rápidos, que debe ser igual a $90.4/n$ (mV), donde n representa el número de electrones intercambiados en el proceso electroquímico, por otra parte el potencial de media onda debe ser igual a $E_{1/2} = E_p + \frac{\Delta E}{2}$, por lo que para el caso de los tres sistemas estudiados W_E debe corresponder a 45.2 mV ya que se intercambian 2 electrones.

Analizando el proceso de reducción del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$, etiquetado como P_1 en base al criterio anterior los resultados que se obtienen se presentan en la tabla 9 y 10.

Tabla 9. Potenciales de pico (E_p), potencial de media onda $E_{1/2}$ y anchos de pico a media altura (W_E), en milivoltios, para los polarogramas asociados a la figura 8.

mL EDTA	0	1	2	3	4	5
W_E * mV	62	65	60	65	60	60
E_p * mV	241	241	241	246	246	246
$E_{1/2}$ mV	221	221	221	226	226	226

Los E_p y $E_{1/2}$ están referidos al EEH * Parámetros asociados al pico P_1

Tabla 10. Parámetros estadísticos para los potenciales de pico (E_p), potencial de media onda $E_{1/2}$ y anchos de pico a media altura (W_E) asociados al P_1

	Promedio	Varianza	Desv. estándar
W_E mV	62	6	2.4
E_p mV	243	7	3
$E_{1/2}$ mV	223	7	3

Como se puede observar el ancho de pico a la mitad de la altura para el proceso de reducción del complejo de cobre con acetatos no cumple con el valor esperado según el criterio de Parry-Osteryoung y se manifiesta que el proceso se aleja de la reversibilidad. Por otro lado se puede apreciar que tanto la variación del E_p así como el W_E es mínima con respecto a la cantidad adicionada de EDTA.

Si se comparan los valores de potencial de media onda que se obtienen por polarografía TAST con los que se obtienen por DPP se observa que sus valores promedio concuerdan tomando en cuenta el intervalo proporcionado por las desviaciones estándar.

Siguiendo el criterio antes empleado, se analiza el proceso de oxidación de mercurio líquido a mercurio (II) complejoado con EDTA, y los resultados obtenidos se presentan en las tablas 11 y 12

Tabla 11. Potenciales de pico (E_p), potencial de media onda $E_{1/2}$ y anchos de pico a media altura (W_E), en milivoltios, para los polarogramas asociados a la figura 8.

mL EDTA	6	7	8	9	10
W_E * mV	60	60	60	60	65
E_p * mV	411	411	411	411	411
$E_{1/2}$ mV	391	391	391	391	391

Los E_p y $E_{1/2}$ están referidos al EEIL. * Parámetros asociados al pico P3

Tabla 12. Parámetros estadísticos para los potenciales de pico (E_p), potencial de media onda $E_{1/2}$ y anchos de pico a media altura (W_E) asociados al P3

	Promedio	Varianza	Desv. estándar
W_E mV	61	5	2
E_p mV	411	0	0
$E_{1/2}$ mV	391	0	0

En las tablas 11 y 12 se puede observar que el W_E no concuerda con el valor esperado (45.2 mV) por lo que se comprueba que el proceso sigue comportándose como casirápido además de que en este caso también se evidencia que el potencial de pico no depende de la cantidad de EDTA adicionada al sistema.

Para el proceso de reducción del complejo de CuY^{2-} se sigue el mismo procedimiento de análisis y se obtienen los resultados que se muestran en las tablas 13 y 14, para este caso se muestran los datos para todos los puntos de la valoración.

Tabla 13. Potenciales de pico (E_p), potencial de media onda $E_{1/2}$ y anchos de pico a media altura (W_E), en milivoltios, para los polarogramas asociados a la figura 8

mL EDTA	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
W_E * mV	-----	85	75	90	105	120	115	120	120	120	120
E_p * mV	-----	-144	-114	-94	-89	-89	-84	-84	-84	-84	-84
$E_{1/2}$ mV	-----	-164	-134	-114	-109	-109	-104	-104	-104	-104	-104

Los E_p y $E_{1/2}$ están referidos al EEH. * Parámetros asociados al pico P2

Tabla 14. Parámetros estadísticos para los potenciales de pico (E_p), potencial de media onda $E_{1/2}$ y anchos de pico a media altura (W_E) asociados al P_2

	Promedio	Varianza	Desv. estándar
W_E mV	119	5	2
E_p mV	-84	0	0
$E_{1/2}$ mV	-104	0	0

De los datos reportados en las tablas 13 y 14 se puede apreciar que antes de la quinta adición de EDTA (punto de equivalencia), tanto el E_p como W_E tienen una gran variabilidad. Este comportamiento coincide con el presentado cuando se realiza el estudio por polarografía TAST y que como se explicó en su momento están relacionados con el proceso de difusión tanto del complejo de cobre como del EDTA. Para determinar los parámetros reportados en la tabla 14, solamente se consideran los datos después del punto de equivalencia, ya que en estas condiciones la variabilidad del E_p y el W_E es menor.

Para el proceso P_2 el valor de W_E se aleja demasiado respecto al esperado, por lo que se evidencia que el proceso es casirápido o lento. A pesar de lo anterior el potencial de media onda estimado por este método concuerda con el calculado en polarografía TAST.

Sin embargo haciendo una revisión bibliográfica se encontró que Ronald L. Birke, Myung-Hoon, Kim-Mosses, Strassfeld, desarrollan un criterio de diagnóstico para evaluar los procesos al electrodo⁵, como reversibles, casireversibles o irreversibles utilizando polarografía diferencial de pulsos, el cual se basa en un análisis de la corriente de pico y del potencial de pico, el método se deriva de un análisis de las expresiones teóricas de las curvas corriente-potencial y de un gráfico de parámetros de diagnóstico (E_p , i_p) Vs. parámetros cinéticos (K_s , α_s) que pueden ser empleados para determinar las constantes heterogéneas de velocidad. Para aplicar este criterio, los polarogramas deben obtenerse tanto en dirección anódica como en dirección catódica para el mismo sistema y a las mismas condiciones experimentales; el criterio de diagnóstico se presenta en la tabla 15.

⁵El criterio de diagnóstico se puede aplicar tanto a procesos al electrodo que tienen equilibrios químicos acoplados así como a aquellos que carecen de estos.

Tabla 15 Criterio de diagnóstico para los procesos al electrodo según L. Birke (1981, 1983).

TIPO DE PROCESO	$E_p^a - E_p^c$	i_p^c/i_p^a
E(reversible)	$\approx \Delta E/$	≈ 1
E(quasi-reversible): $\alpha \geq 0.5$	$< \Delta E/$	< 1
$\alpha < 0.5$	$< \Delta E/$	> 1
E(irreversible)	$\approx \Delta E/$	< 1
EC'(catalítico)	$\leq \Delta E/$	≤ 1
C,E,(para $K < 1$)	$\approx \Delta E/$	> 1

Donde el superíndice c o a indican si el polarograma fue realizado en sentido catódico o anódico respectivamente. La E indica proceso electroquímico y C proceso químico

En este estudio a los procesos reversibles los llamaremos rápidos, los casireversibles serán casirrápidos y a los irreversibles se denominara lentos con el fin de evitar confusión con la reversibilidad termodinámica

Ahora bien, para poder aplicar este criterio se realizaron los polarogramas en ambas direcciones, es decir tanto en sentido catódico como en sentido anódico, y a diferentes amplitudes de pulso. Por lo que las condiciones experimentales para este análisis se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 16 Condiciones impuestas en el Polaroprocusor Tacussel

POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE PULSOS	
Intervalo de potencial:	400 a -1900 mV / ECS
Velocidad de barrido:	12.5 mV/seg
Tiempo de vida de la gota:	400 mseg
Registro de la intensidad:	2 mV
Amplitud de pulso	+20, +40 y +60 mV en sentido anódico
Amplitud de pulso	-20, -40 y -60 mV en sentido catódico
Duración de pulso	20 mseg

Se realiza el estudio por DPP en sentido anódico y catódico, al inicio de la valoración, antes del punto de equivalencia y después del punto de equivalencia.

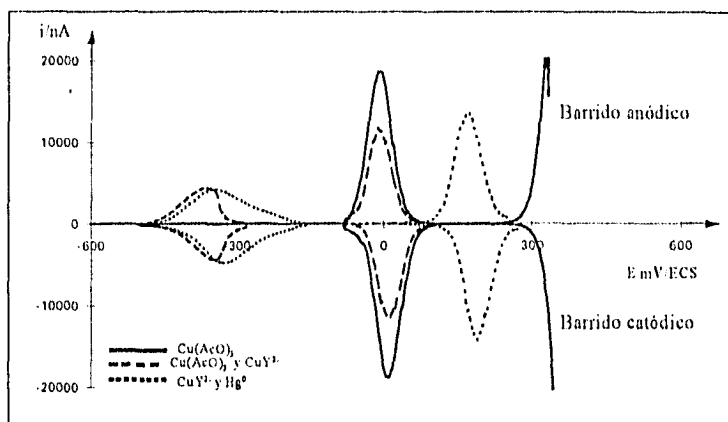


Figura IV.11 Polarogramas obtenidos por polarografía diferencial de pulsos con una amplitud de pulso de +/- 20 mV, al inicio de la valoración, antes y después del punto de equivalencia.

En la Figura IV.11 se puede observar que cuando se aplican pulsos de potencial con una amplitud positiva la corriente que registra el equipo es anódica y por el contrario para pulsos con amplitud negativa la corriente obtenida es catódica, sin embargo hay que tomar en cuenta que este tipo de respuesta es independiente del proceso electroquímico que se esté analizando, ya sea reducciones u oxidaciones.

También se observa que para el caso de la reducción del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ y para la oxidación del mercurio a HgY^{2+} , los picos que se obtienen son simétricos, lo que no sucede en el caso de la reducción del complejo CuY^{2+} . Esta diferencia que se observa en los picos, se puede utilizar como primer criterio para establecer la rapidez de los procesos, además de que independientemente de la concentración del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ el pico de reducción se presenta al mismo potencial, mientras que el potencial de reducción del complejo CuY^{2+} es variable.

En la Figura IV.12 se muestran los polarogramas obtenidos cuando se realiza el estudio con una amplitud de pulso de +/- 40 mV, en dirección anódica y catódica respectivamente, considerando las mismas condiciones que se tienen cuando se realiza el estudio con una amplitud de pulso de +/- 20 mV.

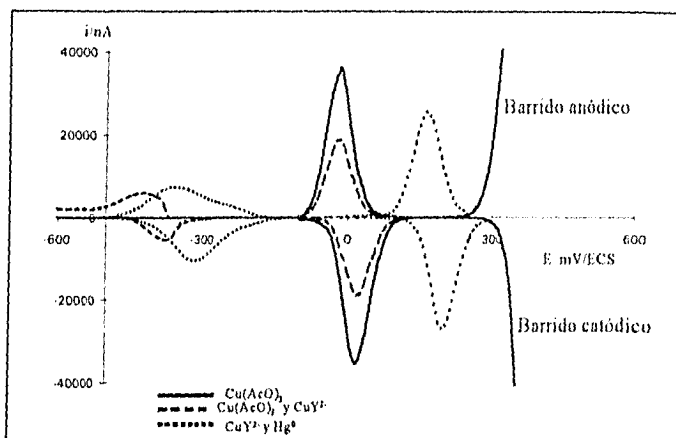


Figura IV.12 Polarogramas obtenidos por polarografía diferencial de pulsos con una amplitud de pulso de ± 40 mV, al inicio de la valoración, antes y después del punto de equivalencia.

En la Figura IV.12 se puede apreciar claramente que en el proceso de reducción del complejo CuY^{2-} la simetría del pico disminuye al aumentar la amplitud de pulso, así como el desplazamiento del potencial de pico en función de la cantidad de EDTA adicionado al sistema, mientras que la simetría de los picos correspondientes a los procesos P_1 y P_3 no se ve afectada, aunque sí se observa un incremento en la intensidad de pico para los tres procesos.

En la Figura IV.13 se muestran los polarogramas obtenidos por polarografía diferencial de pulsos, cuando se aplica una amplitud de pulso de ± 60 mV, en sentido anódico y catódico respectivamente; en este caso solamente se analiza el proceso de reducción de los complejos de cobre.

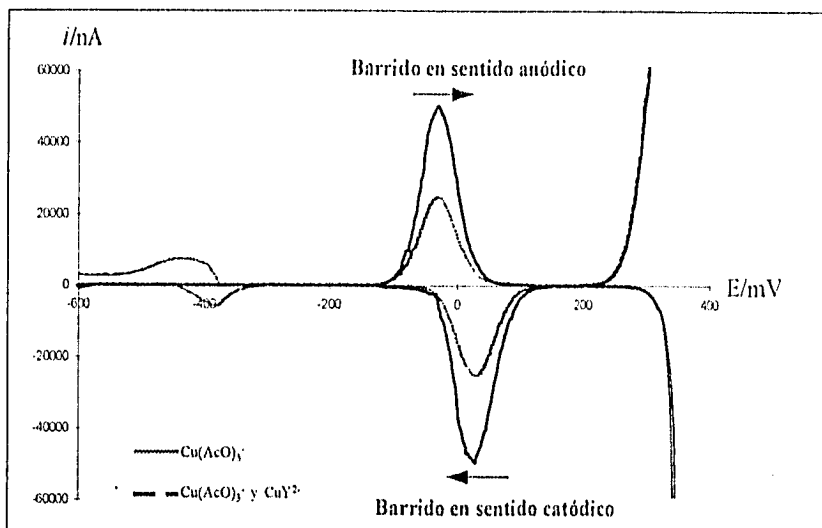


Figura IV.13 Polarogramas obtenidos por polarografía diferencial de pulsos con una amplitud de pulso de +/- 60 mV, al inicio de la valoración, y antes del punto de equivalencia.

Para determinar la rapidez de los procesos electroquímicos estudiados, se hace en base a los resultados mostrados en las tablas 17, 18 y 19, relacionando la intensidad de pico anódica y catódica así como los potenciales de pico, que corresponde a cada uno de los procesos analizados.

Tabla 17 Análisis de la rapidez del procesos de reducción del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ a diferentes amplitudes de pulso. La relación entre intensidades catódica y anódica se encuentra en valores absolutos de igual forma que la diferencia de los potenciales de pico

PROCESO DE REDUCCIÓN PARA $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$							
AMPLITUD	E_p^c (mV)	E_p^a (mV)	i_p^c (nA)	i_p^a (nA)	$E_p^c - E_p^a$	$ i_p^c/i_p^a $	SISTEMA
+/- 20 mV	10	-10	-18756	18749	20	1.0003	Rápido
+/- 40 mV	18	-20	-35363	34935	38	1.0122	Rápido
+/- 60 mV	30	-30	-49603	50059	60	0.9908	Rápido

Tabla 18 Análisis de la rapidez del proceso de reducción del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ en presencia del complejo CuY^{2-} a diferentes amplitudes de pulso. La relación entre intensidades catódica y anódica se encuentra en valores absolutos de igual forma que la diferencia de los potenciales de pico

PROCESO DE REDUCCIÓN PARA $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ EN PRESENCIA DE CuY^{2-}							
AMPLITUD	E_p^c (mV)	E_p^a (mV)	I_p^c (nA)	I_p^a (nA)	$E_p^c - E_p^a$	I_p^c / I_p^a	SISTEMA
+/- 20 mV	10	-10	-11455	11767	20	0.9735	Rápido
+/- 40 mV	20	-18	-19020	18835	38	1.0098	Rápido
+/- 60 mV	32	-30	-25148	24527	62	1.0253	Rápido

Tabla 19 Análisis de la rapidez del proceso de reducción del complejo CuY^{2-} en presencia del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ a diferentes amplitudes de pulso. La relación entre intensidades catódica y anódica se encuentra en valores absolutos de igual forma que la diferencia de los potenciales de pico.

PROCESO DE REDUCCIÓN PARA CuY^{2-} EN PRESENCIA DE $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$							
AMPLITUD	E_p^c (mV)	E_p^a (mV)	I_p^c (nA)	I_p^a (nA)	$E_p^c - E_p^a$	I_p^c / I_p^a	SISTEMA
+/- 20 mV	-344	-364	-4382	4299	20	1.0193	Rápido
+/- 40 mV	-374	-422	-5538	5916	48	0.9360	Lento
+/- 60 mV	-382	-436	-6022	7188	54	0.8378	Casirápido o lento

Tabla 20 Análisis de la rapidez del proceso de reducción del complejo CuY^{2-} en presencia de un exceso de EDTA a diferentes amplitudes de pulso. La relación entre intensidades catódica y anódica se encuentra en valores absolutos de igual forma que la diferencia de los potenciales de pico.

PROCESO DE REDUCCIÓN PARA CuY^{2-}							
AMPLITUD	E_p^c (mV)	E_p^a (mV)	I_p^c (nA)	I_p^a (nA)	$E_p^c - E_p^a$	I_p^c / I_p^a	SISTEMA
+/- 20 mV	-328	-344	-4759	4144	16	1.1484	Casirápido o lento
+/- 40 mV	-316	-354	-10519	7370	38	1.4272	Casirápido o lento

Tabla 21 Análisis de la rapidez del proceso de oxidación del mercurio- al complejo HgY^{2-} en presencia de un exceso de EDTA a diferentes amplitudes de pulso. La relación entre intensidades catódica y anódica se encuentra en valores absolutos de igual forma que la diferencia de los potenciales de pico.

PROCESO DE OXIDACIÓN PARA Hg EN PRESENCIA DE EDTA							
AMPLITUD	E_p^c (mV)	E_p^a (mV)	I_p^c (nA)	I_p^a (nA)	$E_p^c - E_p^a$	I_p^c / I_p^a	SISTEMA
+/- 20 mV	190	170	-14291	13565	20	1.053	Rápido
+/- 40 mV	198	162	-26967	25532	36	1.056	Casirápido o lento

Basándose en los resultados experimentales obtenidos por polarografía diferencial de pulsos cuando la variación de potencial se hace tanto en sentido anódico como catódico y a diferentes amplitudes de pulso se tiene:

a) Para el proceso de reducción del complejo de cobre con acetatos la velocidad de la reacción química acoplada *a priori* no es el paso limitante para la transferencia de carga, además de que la velocidad en la transferencia de electrones es tal que ni aún con las modificaciones al tiempo ventana⁶ se puede evidenciar que el proceso se comporte como casirápido o lento.

b) Para el proceso de oxidación del Hg^0 a $Hg(II)^{++}$, la reversibilidad del proceso es variable ya que tiende a comportarse como rápido con una reacción química acoplada posterior a la transferencia de electrones cuando el tiempo ventana de la técnica es grande, pero para tiempos ventana menores el sistema tiende a comportarse como casiápido, por lo que se pone en evidencia que la velocidad del proceso depende de la reacción química acoplada a posteriori. De tal manera se puede decir que la energía de activación para la oxidación del mercurio a HgY^{2-} es menor que la necesaria para oxidarlo a $Hg(AcO)_2$; el potencial de media onda del complejo HgY^{2-} es menor que el del complejo que se forma

⁶ La modificación a la que se hace alusión es la disminución del tiempo ventana, debido a que la perturbación aplicada, requiere de una mayor rapidez de la reacción electroquímica, para satisfacer las condiciones de equilibrio al potencial impuesto.

cuando se presenta el muro de oxidación por lo tanto se debe pensar que la estabilidad del primer complejo es mayor y que se corrobora con las constantes condicionales de formación de los complejos a partir de los datos termodinámicos reportados en la bibliografía.

c) En el caso de la reducción del complejo CuY^{2-} se presenta una reacción química *a priori* a la reacción electroquímica, la cual tiene una constante de velocidad menor a la de transferencia de electrones, por lo que la reacción electroquímica se ve limitada por el cambio en la esfera de coordinación del cobre⁷. Por esto el proceso se puede clasificar como casirápido con una reacción química acoplada *a priori*.

La energía necesaria para reducir al cobre a partir del complejo CuY^{2-} , disminuye conforme se incrementa la concentración del complejo en la solución. Esto se puede observar a partir de la Figura IV.9 en donde el potencial de pico se desplaza hacia valores más anódicos conforme avanza la valoración.

IV.1.2.3. Estudio cuantitativo.

Para realizar un estudio amperométrico por DPP se utiliza de forma general la relación que existe entre el área de pico o intensidad máxima de pico con la concentración de la especie electroactiva. Para este caso se considera la intensidad máxima de pico para relacionarla con la concentración del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ y con la del EDTA libre en la solución, pues como se observa en la Figura IV.10 puede existir una relación lineal entre estas dos variables.

En la Figura IV.14 se muestra la curva de valoración amperométrica de $\text{Cu}(\text{II})$ con EDTA siguiendo la relación que existe entre la intensidad máxima del pico de reducción del

⁷ La esfera de coordinación de este complejo esta formada por moléculas de EDTA, agua, acetatos, etc. La constante de disociación del CuY^{2-} es menor que la del $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$.

complejo de cobre con acetatos con el volumen de EDTA adicionado, como en el caso de polarografía TAST el volumen al punto de equivalencia se puede obtener al determinar el punto de intersección de las dos rectas que se forman con los datos de antes y después del punto de equivalencia respectivamente; los parámetros estadísticos de las líneas rectas que presentan una pendiente de valor grande y positivo y el valor de intensidad constante que presentan las segundas líneas (dpe), se muestran en la tabla 22.

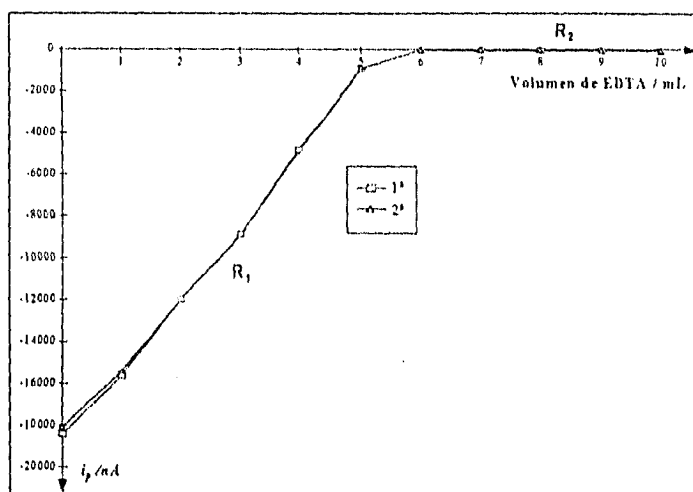


Figura IV.14 Curva de valoración amperométrica, datos obtenidos por polarografía diferencial de pulsos aplicando un pulso de 40 mV., para Cu(II) con EDTA 2E-2 M, siguiendo el pico de reducción del complejo $Cu(AcO)_2$. A un potencial de pico igual a 0.0 millivolts / ECS.

Después de determinar el volumen al punto de equivalencia se calcula la concentración de cobre inicial sacando un promedio de las concentraciones calculadas por cada valoración resultando que la variación estadísticamente puede considerarse aceptable.

Tabla 22 Parámetros estadísticos con los que se obtienen los volúmenes al punto de equivalencia para la cuantificación de cobre, por polarografía diferencial de pulsos. El intervalo de concentración está dado para un 95% de confianza. * Se reporta el promedio de los valores de intensidad de pico de los puntos que componen la segunda recta en la Figura IV.14

Parámetro	1*	2*	Conc. prom. Cu(II)
	Valoración	Valoración	
Coefficiente de dispersión	0,998	0,999
Coefficiente de correlación	0,996	0,998
Intercepto (nA)	-18728	-18274
Desv. estándar del intercepto	279	206
Pendiente (nA/mL)	3401	3382
Desv. estándar de la pendiente	114	84
Intensidad de pico* (nA)	-50	-46
Vol. al punto de equivalencia (mL)	5,492	5,389
Concentración de cobre	0,109	0,108	1,085E-1 +/- 8,98E-3
Concentración teórica de cobre			0,100

Otra forma de calcular el punto de equivalencia es en base a la intensidad máxima de pico debida a la oxidación de mercurio y que depende directamente de la cantidad de EDTA libre en solución, por lo que se traza una curva de valoración amperométrica al potencial de pico del proceso de oxidación y es la que se presenta en la Figura IV.15.

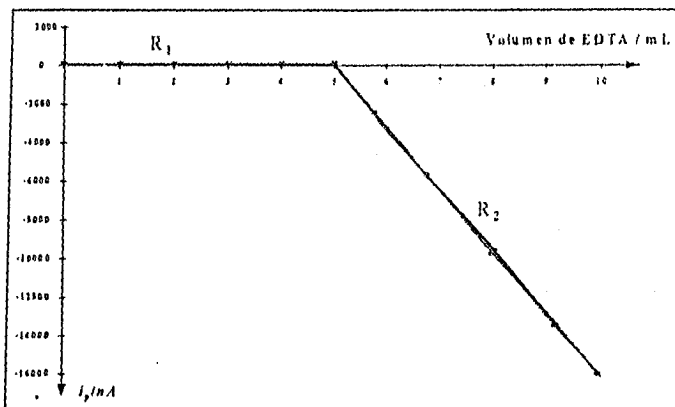


Figura IV.15 Curva de valoración amperométrica, datos obtenidos por polarografía diferencial de pulsos aplicando un pulso de 40 mV, para Cu(II) con EDTA 2E-2 M, siguiendo el pico de oxidación de mercurio líquido al complejo HgY^2- . A un potencial de pico igual a 165 milivolt / ECS.

De la misma manera que en las cuantificaciones anteriores se determina el volumen del punto de equivalencia para las dos curvas de valoración determinando los parámetros estadísticos que definen a cada una de las rectas para obtener el punto de intersección; con el volumen calculado se cuantifica el cobre y se obtiene un promedio para saber la concentración del cobre en la solución original, los resultados obtenidos para esta cuantificación se muestran en la tabla 23.

Tabla 23 Parámetros estadísticos con los que se obtienen los volúmenes al punto de equivalencia para la cuantificación de cobre, por polarografía diferencial de pulsos. El intervalo de concentración está dado para un 95% de confianza. * Se reporta el promedio de los valores de Intensidad de pico de los puntos que componen la primer recta de la Figura IV.15. La concentración de cobre se encuentra reportada en unidades de molaridad.

Parámetro	1*	2*	Conc. prom. Cu(II)
	Valoración	Valoración	
Coefficiente de dispersión	0.997	0.997	-----
Coefficiente de correlación	0.995	0.995	-----
Intercepto (nA)	18949	18902	-----
Desv. estándar del intercepto	1106	1060	-----
Pendiente (nA/mL)	-3536	-3518	-----
Desv. estándar de la pendiente	136	131	-----
Intensidad de pico* (nA)	69	136	-----
Vol. al punto de equivalencia (mL)	5.339	5.335	-----
Concentración de cobre	1.068E-1	1.067E-1	1.0675E-1 +/- 8.9E-4
Concentración teórica de cobre	-----	-----	0.100

Se puede decir que cualquiera de las dos amperometrías son útiles para determinar el volumen del punto de equivalencia y con éste determinar la concentración de cobre ya que al comparar los resultados obtenidos por cada una de las amperometrías se obtienen resultados prácticamente iguales.

III.2. ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO

III.2.1. Identificación y caracterización de las especies absorbentes.

Como se sabe de la ecuación (5) cuando se realiza la valoración de cobre(II) con EDTA, en un medio amortiguado de ácido acético/acetato, se tienen en solución dos complejos de cobre ($\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ y CuY^{2-}) que presentan la propiedad de absorber la radiación electromagnética en el intervalo del visible, por lo que es posible hacer el estudio espectrofotométrico.

En solución acuosa el color que presentan tanto el complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ como el complejo CuY^{2-} , es azul lo que indica que las radiaciones electromagnéticas absorbidas se encuentran a una longitud de onda alrededor de 700 nm es decir en la región del visible.

La diferencia en la intensidad del color que presentan los complejos de cobre no se aprecian fácilmente a simple vista, por lo que es necesario recurrir a un método instrumental para determinar esta diferencia, por lo cual para determinar el espectro de absorción para cada complejo se emplea un espectrofotómetro UV-Vis. Beckman DU-65 y soluciones de concentración conocida⁸ obteniendo los resultados que se muestran en la figura III.16. En donde se puede apreciar que la longitud de onda máxima (λ máx), es decir, donde se presenta la máxima absorción de cada uno de los complejos se encuentran muy cercanos, pero sus absorbancias son diferentes lo que nos indica una diferencia en los coeficientes de absorptividad según la Ley de Lambert-Beer (ver apéndice C, apartado C.I.4) ya que la absorbancia se encuentra directamente relacionada con la concentración de la especie y con su coeficiente de absorptividad así como con la longitud de paso óptico.

⁸ Según se indica en el procedimiento experimental.

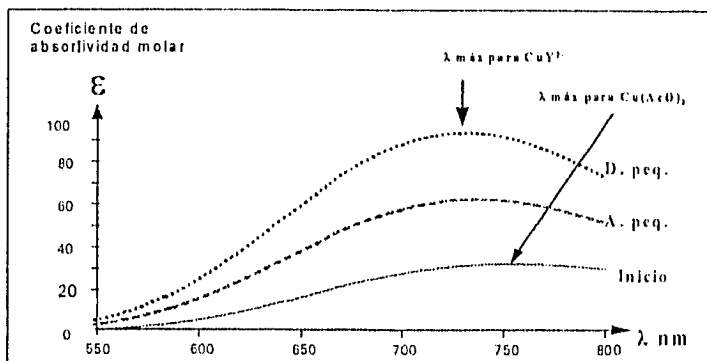


Figura III.16. Se muestran los espectros de absorción para el complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ (Inicio), para una mezcla equimolar de los complejos $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ y CuY^{2-} antes del punto de equivalencia (λ . peq.) y sólo para el complejo CuY^{2-} después del punto de equivalencia (D. peq.), los cuales se obtienen a partir de la valoración de $\text{Cu}(\text{II})$ con EDTA en un medio amortiguado a $\text{pAcO}=0.3$ y $\text{pH}=5.0$.

En la figura III.16 se observan bandas anchas y no picos estrechos como en el caso de un espectro de absorción atómica, esto nos indica que los complejos absorben la radiación electromagnética desde 550 hasta más de 800 nm, esta energía se utiliza para las transiciones electrónicas, rotaciones y vibraciones de las moléculas principalmente.

De la figura III.16 se determinan la longitud de onda máxima (λ máx) y el coeficiente de absorptividad molar para cada complejo, los cuales se presentan en la tabla 24.

Tabla 24 Longitud de onda máxima y coeficiente de absorptividad para los complejos de cobre, presentes durante la valoración.

Complejo	λ máx (nm)	ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
$\text{Cu}(\text{AcO})_2$	745-750	35.352
CuY^{2-}	732-737	94.769

Con los resultados que se muestran en la tabla 24 se puede confirmar que los coeficientes de absorptividad molar para cada especie son diferentes y que presentan una longitud de onda característica.

Cuando en la solución se tiene presente una mezcla de los dos complejos en el espectro de absorción se observa una única banda ya que se cumple la Ley de aditividad, la cual nos dice que la propiedad obtenida será la suma de las propiedades individuales de cada componente; la variación que se aprecia en la longitud de onda de máxima absorción para cada adición de EDTA, está relacionada con la concentración de los complejos CuY^{2-} y $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$, este comportamiento se puede observar en la figura III.17

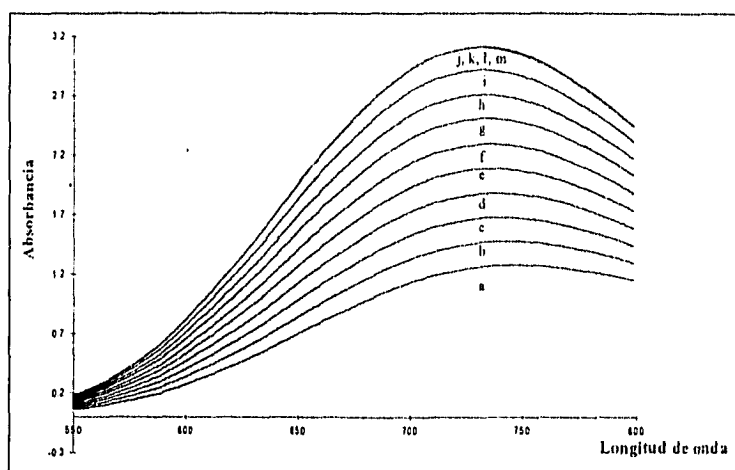


Figura III.17 Estudio espectrofotométrico para el Cu(II) en función de la longitud de onda (nm) a diferentes cantidades de EDTA. Las etiquetas a, b, c, d, etc representan los espectros de absorción después de cada adición de 1 mL de EDTA de concentración 0.0993 M.

De acuerdo con la figura III.17 se observa que el incremento en la absorbancia, es directamente proporcional al incremento en la concentración del complejo CuY^{2-} por lo que esta propiedad se puede utilizar para realizar un análisis cuantitativo.

III.2.2. Estudio cuantitativo

Para realizar la curva de valoración se determina la longitud de onda máxima del complejo CuY^{2-} y se registran los valores de absorbancia para cada punto de la valoración, con lo que se obtiene el gráfico III.18 donde el volumen del punto de equivalencia se

determina trazando dos líneas rectas que describan el comportamiento de los puntos antes y después del punto de equivalencia, se igualan los modelos matemáticos que representan cada línea para encontrar el punto de intersección, volumen al punto de equivalencia, (V.peq.).

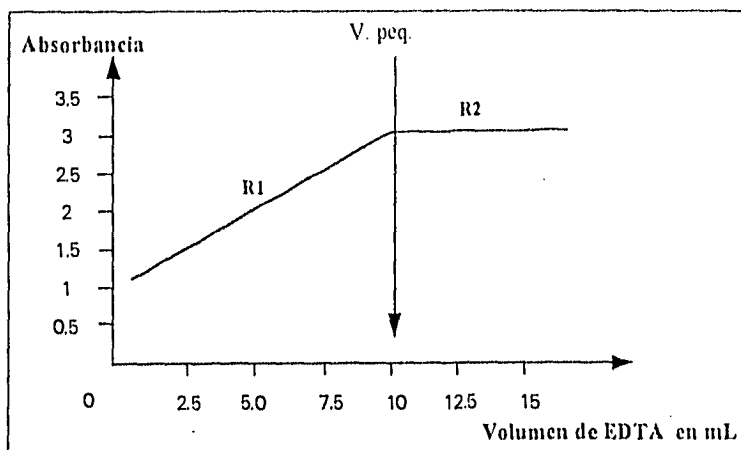


Figura III.18 Curva de valoración de Cu(II) con EDTA 0.0993 M, seguida espectrofotométricamente a una longitud de onda de 735nm. Las absorbancias se encuentran corregidas por efecto de dilución.

Haciendo el análisis estadístico para cada una de las rectas se obtienen los resultados que se muestran en la tabla 25 en la que se aprecia una buena correlación para la primer recta y las desviaciones estándar para la pendiente y el intercepto son aceptables estadísticamente. En la recta 2 se observa que la absorbancia permanece constante y no depende del volumen agregado de valorante; en donde el valor promedio obtenido es de 3.1

Tabla 25. Estudio estadístico para la curva de valoración de cobre con EDTA.

Parámetro	Recta 1
Coefficiente de dispersión	0.999
Coefficiente de correlación	0.999
Intercepto	1.060
Desv. estándar del intercepto	0.002
Pendiente	0.206
Desv. estándar de la pendiente	3.0E-4

Para determinar el volumen al punto de equivalencia se busca el punto de intersección entre la recta 1 y el valor constante con lo que se obtiene un valor de 10 mL.

Conociendo el volumen al punto de equivalencia se calcula la concentración de cobre presente en la alícuota (10 mL) tomando en cuenta la concentración del valorante.

La línea recta que forman los valores de absorbancia corregida por dilución (A') antes del punto de equivalencia se pueden describir por el modelo matemático dado en la ecuación (10) en el que se considera que se cumple la Ley de propiedades aditivas.

Conociendo el volumen de la alícuota (V_0) y la concentración de cobre (C_0) además del volumen (V) y la concentración de EDTA (C) se puede utilizar este modelo para determinar los coeficientes de absorptividad molar de cada complejo, reportados en la tabla 26, utilizando los parámetros estadísticos de la regresión lineal.

$$A'_{\text{Total}}^{735\text{nm}} = \epsilon_{\text{Cu}(\text{AcO})_3}^{735\text{nm}} (C_0) + \left(\epsilon_{\text{CuY}^{2-}}^{735\text{nm}} - \epsilon_{\text{Cu}(\text{AcO})_3}^{735\text{nm}} \right) \frac{C}{V_0} V \quad (10)$$

Tabla 26 Coeficientes de absorptividad molar ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y concentración molar de cobre calculados a partir de los resultados mostrados en la figura III.18

Especie	Coficiente de absorptividad molar $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Concentración de Cu(II)
$\text{Cu}(\text{AcO})_3$	32.099	
CuY^{2-}	94.348	9.907E-2

Debido a que los valores de absorbancia obtenidos son grandes, al rededor de 3.0, el error instrumental con el que se trabaja se incrementa para evitar esto se realiza una segunda valoración de la solución estándar de cobre. Se adicionan 5 mL de la solución de cobre y se adicionan 25 mL de solución amortiguadora de concentración 0.5M pH = 5.0 y se valoran con una solución de EDTA 0.0997 M. Las adiciones son de 500 μL con lo que se obtienen los resultados que se muestran en la figura III.19.

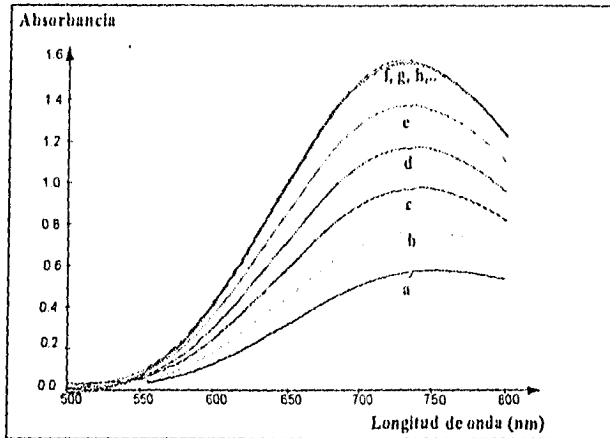


Figura III.19 Estudio espectrofotométrico para 5 mL de una solución de cobre en una solución amortiguadora de acético/acetato de concentración 0.5 M y pH = 5.0, después de hacer las adiciones correspondientes de EDTA 0.0997 M al sistema. El espectro etiquetado con la letra a corresponde al cobre en la solución amortiguadora, los espectros etiquetados con las letras b, c, d, e, f, etc., fueron obtenidos después de cada adición de un mililitro de EDTA.

Al determinar la longitud de onda máxima se puede trazar la curva de valoración para determinar el volumen al punto de equivalencia y con este calcular la concentración de cobre. Se registran los datos de absorbancia a la longitud de onda determinada y se hace un gráfico de absorbancia corregida por el efecto de dilución en función del volumen de valorante agregado como se muestra en la figura III.20.

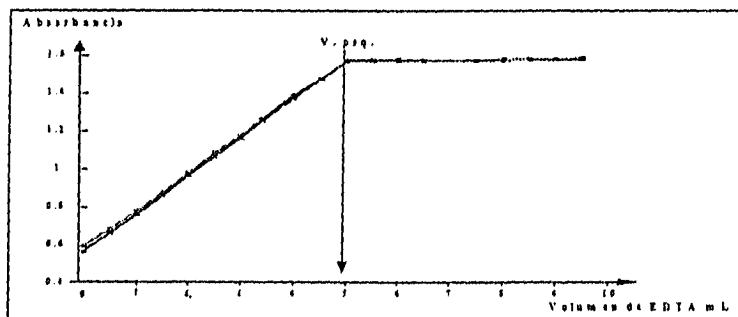


Figura III.20 Curva de valoración para 5 mL de una solución de cobre con EDTA 0.0993 M a una longitud de onda $\lambda = 735$ nm. Las absorbancias se encuentran corregidas por efecto de dilución.

Tabla 27 Parámetros estadísticos con los que se obtienen los volúmenes al punto de equivalencia para la cuantificación de cobre con un intervalo de confianza del 95% * Se reporta el promedio de los valores de absorbancia de los puntos que componen la segunda recta en la figura III.20 La concentración se reporta en unidades de molaridad

Parametro	1° Valoración	2° Valoración	3° Valoración	Conc. prom. Cu(II)
Coefficiente de dispersión	0.999	0.999	0.999	
Coefficiente de correlación	0.999	0.999	0.999	
Intercepto	0.583	0.589	0.566	
Desv. estándar del Intercepto	4.1E-3	2.9E-3	1.9E-3	
Pendiente	0.197	0.197	0.201	
Desv. estándar de la pendiente	1.51E-3	1.09E-3	7.17E-4	
Absorbancia*	1.578	1.577	1.577	
Vol. al punto de equivalencia	5.012	5.007	5.016	
Concentración de cobre	9.99E-2	9.98E-2	1E-1	9.99E-2 +/- 3.04E-3
Concentración teórica de cobre				0.100

Tabla 28 Coeficientes de absorptividad molar ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$) para los complejos $Cu(AcO)_3^-$ y CuY^{2-} en un medio amortiguado de acético/acetato 0.5 M pH = 5.0.

Especie	1° Valoración	2° Valoración	3° Valoración	Intervalo de confianza al 95%
$Cu(AcO)_3^-$	35.5	35.4	33.9	34.9 +/- 2.54
CuY^{2-}	95.0	94.7	94.5	94.7 +/- 0.8

Los resultados obtenidos de las tres últimas valoraciones corroboran la información obtenida a partir de la primera, esto es, de datos obtenidos espectrofotométricamente se puede llevar a cabo la cuantificación de cobre utilizando como valorante una solución de EDTA de concentración conocida y tomando como longitud de onda óptima aquella en la que se presenta la máxima absorción del complejo CuY^{2-} , además de que los coeficientes de absorptividad molar calculados para cada complejo presentan una mínima variación de una valoración a otra, lo que los hace confiables para ser utilizados en la planeación de las técnicas de cuantificación de cobre, curvas de calibración, curvas de adiciones patrón

además de las curvas de valoración, con el fin de obtener valores de absorbancia que aseguren una cuantificación confiable.

IV.3. RECAPITULACIÓN.

En base a los resultados que se han presentado hasta el momento se obtienen las siguientes tablas en las que se resume la información obtenida.

En la tabla 29 se presentan algunos datos que permiten comparar los métodos empleados en la detección del punto de equivalencia de la valoración de cobre (II) con EDTA. De acuerdo con las constantes de proporcionalidad para cada método se puede establecer que las técnicas polarográficas presentan una mayor sensibilidad con respecto a la técnica espectrofotométrica.

En base a la concentración de cobre determinada en la solución original y comparada con la teórica se establece que los tres métodos son útiles para la cuantificación de cobre (II), además de que por polarografía se puede determinar el punto de equivalencia midiendo la intensidad de corriente debida a dos procesos electroquímicos diferentes, y con cualquier de los dos se obtienen buenos resultados.

Tabla 29 Comparación de los métodos empleados en la cuantificación de cobre con EDTA.-

Propiedad medida	TAST		DPP		Espectrofotometría	
	Intensidad límite		Intensidad de pico		Absorbancia	
Especie que da la propiedad	Cu(AcO) ₂	EDTA + 1lg*	Cu(AcO) ₂	EDTA + 1lg*	Cu(AcO) ₂ **	CuY ²⁻
Constante de proporcionalidad	2066 $\mu\text{A M}^{-1}$	1887 $\mu\text{A M}^{-1}$	3624 $\mu\text{A M}^{-1}$	3713 $\mu\text{A M}^{-1}$	34.9 M ⁻¹ cm ⁻¹ a 735 nm.	94.7 M ⁻¹ cm ⁻¹ a 735 nm.
Correlación lineal (P ² =f(mL de EDTA))	0.999	0.999	0.999	0.997	0.999	
Volumen de muestra	1.0 mL	1.0 mL	1.0 mL	1.0 mL	5.0 mL	
Concentración determinada	0.0997 M	0.1027 M	0.1085 M	0.1067 M	0.0999 M	
Concentración teórica	0.1000 M	0.1000 M	0.1000 M	0.1000 M	0.1000 M	

Con respecto a las técnicas polarográficas se puede observar que la polarografía diferencial de pulsos (DPP) presenta una mayor sensibilidad que la polarografía TAST, así

mismo la sensibilidad en DPP se puede modificar al emplear diferentes amplitudes de pulso, como se muestra en la tabla 30, donde a mayor amplitud de pulso se incrementa el valor de la constante de proporcionalidad.

Tabla 30 Constantes de proporcionalidad entre la intensidad de pico y la concentración de la especie electroactiva obtenidas por DPP a diferentes amplitudes de pulso

Proceso electroquímico	+/- 20 mV	+/- 40 mV	+/- 60 mV
$\text{Cu}(\text{AcO})_2 + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{g}(\text{l}) \Rightarrow \text{Cu}(\text{H}_2\text{g}) + 3\text{AcO}^-$	3647	6877	9647
$2\text{H}^+ + \text{CuY}^{2-} + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{g}(\text{l}) \Rightarrow \text{Cu}(\text{H}_2\text{g}) + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$	925	2045	-----
$\text{H}_2\text{g}(\text{l}) + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \Rightarrow \text{H}_2\text{gY}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	3227	6090	-----

Tabla 31 Clasificación de los procesos electroquímicos que sufren las especies participantes en la valoración de cobre con EDTA, en un medio amortiguado de acético/acetato 0.5M pH=5.0

Proceso electroquímico	TAST	DPP	
$\text{Cu}(\text{AcO})_2 + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{g}(\text{l}) \Rightarrow \text{Cu}(\text{H}_2\text{g}) + 3\text{AcO}^-$	rápido	rápido	
$2\text{H}^+ + \text{CuY}^{2-} + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{g}(\text{l}) \Rightarrow \text{Cu}(\text{H}_2\text{g}) + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$	no rápido	casi rápido o lento	
$\text{H}_2\text{g}(\text{l}) + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \Rightarrow \text{H}_2\text{gY}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	no rápido	ΔE	clasificación
		+/- 20 mV	rápido
		+/- 40 mV	casi rápido o lento

Es importante hacer notar que para clasificar de manera adecuada un proceso electroquímico se debe tomar en cuenta el método utilizado ya que de acuerdo con este se tienen diferentes tipos de perturbación y por lo tanto el tiempo ventana varía en cada caso. El tiempo ventana en el caso de polarografía TAST dependerá del tiempo de vida de la gota (0.4 seg) ya que la variación de potencial es lineal con respecto al tiempo, en el caso de la polarografía diferencial de pulsos el tiempo ventana está determinado por la amplitud y duración del pulso aplicado, de donde si solamente se incrementa la amplitud de pulso el tiempo ventana de la técnica disminuye.

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla 31 se establece que el proceso de reducción del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ se clasifica como rápido independientemente de la técnica empleada; en el caso de la reducción del complejo CuY^{2-} no se puede clasificar como rápido debido a que por polarografía TAST no se ajusta al modelo de Heyrovský-Ilkovic, mientras que por polarografía diferencial de pulsos se clasifica como casirápido o lento,

según el criterio de L. Birke, ya que la etapa limitante del proceso de transferencia de electrones es una reacción química acoplada *a priori*.

Para el proceso de oxidación de mercurio metálico a HgY^{2+} se tiene que por polarografía TAST tampoco se puede clasificar como rápido ya que se aleja del comportamiento previsto por la ecuación de Heyrovský-Ikovic al obtener como pendiente un valor ligeramente mayor al esperado (29.58 mV). Al determinar la velocidad de transferencia de electrones por polarografía diferencial de pulsos, se observa que la clasificación del proceso se ve afectada por la amplitud de pulso empleada, siendo que a amplitudes de pulso pequeñas se comporta como rápido y cuando se incrementa la amplitud de pulso el proceso se aleja de la rapidez, lo que sugiere que la reacción química acoplada *a posteriori* limita la velocidad de transferencia de cargas.

V. CONCLUSIONES

* Es posible realizar la valoración de cobre con EDTA siguiendo diferentes propiedades (absorbancia e intensidad de corriente) aplicando el modelo matemático que describe el comportamiento de la valoración como una relación directamente proporcional entre la concentración de las especies involucradas y la propiedad

* La valoración de cobre con EDTA se puede seguir amperométricamente utilizando la intensidad límite de reducción del complejo de cobre con acetatos o la intensidad límite de oxidación de mercurio a mercurio complejoado con EDTA o bien las intensidades de pico de los mismos procesos electroquímicos obtenidos por DPP siendo ambos métodos buenos indicadores del punto de equivalencia

* La sensibilidad en polarografía diferencial de pulsos se ve incrementada al aumentar el valor del pulso aplicado

* Las especies presentes durante la valoración de cobre con EDTA que absorben la radiación electromagnética en un intervalo de 500 a 850 nm son los complejos de cobre $\text{Cu}(\text{AcO})_2^-$ y CuY^{2-} los cuales presentan espectros de absorción donde la diferencia son sus coeficientes de absorciónidad $\epsilon_{\text{Cu}(\text{AcO})_2^-}^{735\text{nm}} = 34.9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ $\epsilon_{\text{CuY}^{2-}}^{735\text{nm}} = 94.7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

* Cuando se hace la valoración de cobre espectrofotométricamente la longitud de onda óptima es de 735 nm. que corresponde a la longitud de máxima absorbancia del complejo de cobre con EDTA, teniendo así un buen método de cuantificación

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

* Es posible realizar la valoración de cobre con EDTA siguiendo diferentes propiedades (absorbancia e intensidad de corriente) aplicando el modelo matemático que describe el comportamiento de la valoración como una relación directamente proporcional entre la concentración de las especies involucradas y la propiedad.

* La valoración de cobre con EDTA se puede seguir amperométricamente utilizando la intensidad límite de reducción del complejo de cobre con acetatos o la intensidad límite de oxidación de mercurio a mercurio complejoado con EDTA o bien las intensidades de pico de los mismos procesos electroquímicos obtenidos por DPP siendo ambos métodos buenos indicadores del punto de equivalencia.

* La sensibilidad en polarografía diferencial de pulsos se ve incrementada al aumentar el valor del pulso aplicado.

* Las especies presentes durante la valoración de cobre con EDTA que absorben la radiación electromagnética en un intervalo de 500 a 800 nm son los complejos de cobre: $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ y CuY^{2-} los cuales presentan espectros de absorción donde la diferencia son sus coeficientes de absorptividad $\epsilon_{\text{Cu}(\text{AcO})_3^-}^{735\text{nm}} = 34,9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ $\epsilon_{\text{CuY}^{2-}}^{735\text{nm}} = 94,7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

* Cuando se hace la valoración de cobre espectrofotométricamente la longitud de onda óptima es de 735 nm, que corresponde a la longitud de máxima absorbancia del complejo de cobre con EDTA, teniendo así un buen método de cuantificación.

* De los métodos utilizados para la cuantificación de cobre, la polarografía diferencial de pulsos es la más sensible siguiendo la polarografía TAST y por último la espectrofotometría en la región del visible.

* Los procesos electroquímicos que se llevan a cabo durante la valoración de cobre con EDTA en el dominio de electroactividad manejado son la reducción del complejo de cobre con acetatos y la reducción del complejo de cobre con EDTA a cobre amalgamado y la oxidación de mercurio a mercurio(II) con EDTA.

* El proceso de reducción del complejo $\text{Cu}(\text{AcO})_3^-$ se puede clasificar como rápido, mientras que la reducción del complejo CuY^{2-} se clasifica como casirápido o lento con una reacción química acoplada *a priori*.

* El proceso de oxidación de mercurio se clasifica como rápido a tiempos ventana grandes.

* El concepto de rapidez de los procesos electroquímicos dependen del tiempo ventana de la técnica empleada y de las especies involucradas en las reacciones electroquímicas.

VI REFERENCIAS

- (1) Bard A. J., L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley. New York. 1980.
- (2) Birke Ronald L., *Anal. Chem.*, 50, [11], 1489-1496, (1978)
- (3) Bond A. M., *Modern polarographic methods in analytical chemistry*, Dekker. New York. 1980.
- (4) Brooks M. A, Silva J. A F, D'Arconte L. M, *Analytical Chemistry* 45 [2], 263-267, (1993)
- (5) Crow D. R, *Polarography of metal complexes*, Academic Press London 1969.
- (6) Greef R.et. al. *Instrumental methods in electrochemistry*, Ellis Horwood Limited England 1985
- (7) Harris Daniel C., *Análisis químico cuantitativo*, Grupo Editorial Iberoamérica México 1992
- (8) Joseph H.Christie, Janet Osteryoung, R A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 45, [1], 210-215. (1973)
- (9) Klusek Hamilton Helen, *Guía profesional de medicamentos.*, El Manual Moderno México 1984
- (10) Lewis B. L, G. W. Luther III, H. Lane, T. M. Church, *Electroanal.* 7, [2], 166-177, (1995).
- (11) Martell Arthur E, Smith Robert M., *Critical stability constants*, vol III, IV y V, Plenum Press, New York.
- (12) Myung-Hoon Kim, Ronald L Birke, *Anal. Chem.* 55, 1734-1741, (1983).
- (13) Naader Alizadeh, *Talanta*, 40, [4], 503-506, (1993)
- (14) Orozco D Fernando, *Análisis químico cuantitativo*, Editorial Porrúa México 1978.
- (15) Parry E. P, R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.* 37 [13], 1634-1637, (1965).
- (16) Pierre M., Michel A., Xavier A, *J. Electroanal Chem.* 169, 207-220, (1984).
- (17) Ramette Richard W, *Equilibrio y análisis químico*, Fondo Educativo Interamericano, E.U.A. 1983.
- (18) Ramírez S. Ma. T, *Tesis de Licenciatura Determinación electroquímica de constantes aparentes del thimerosal*, FESC-UNAM, 1983.
- (19) Revenga J, Rodríguez F, Tijero J, *J. Electrochem Soc.*, 141, 330-333, (1994).
- (20) Ringbom A, *Formación de complejos en química analítica*, Alhambra. España. 1979.

- (21) Rojas H. A., Ramirez S. Ma. T, Ibáñez J, González I, Relationship of multidimensional predominance-zone diagrams with multiconditional constants for complexation equilibria., *Analytical Chimica Acta*, 246 435-442 (1991)
- (22) Ronald L. Birke, Myung-Hoon Kim, Mosses Strassfeld, *Anal. Chem.* 53, 852-856, (1981).
- (23) Shihe Li, et al, *Talanta*, 40, [7], 1085-1090. (1993)
- (24) Skoog Douglas A, West Donald M, *Análisis instrumental*, Nueva Editorial Interamericana, México 1986.
- (25) Skoog Douglas A, West Donald M, *Química analítica*, Mc. Graw-Hill España 1988
- (26) Tarasankar Pal, Nikhil R Jana, *Talanta*, 40, [10], 1519-1524, (1993)
- (27) Vassos Basil H, Ewing Galen W, *Electroquímica analítica*, Editorial Limusa, México, 1987
- (28) Watty Margarita, *Química analítica*, Alhambra Universidad, México 1982
- (29) Willard Hobart H., *Métodos instrumentales de análisis*, Editorial Continental, México 1981.
- (30) Willard Hobart H., *Métodos instrumentales de análisis*, Grupo Editorial Iberoamérica, México 1991.

APÉNDICE A

Caracterización de las especies químicas predominantes en la valoración de cobre con EDTA, en un medio amortiguado de acético/acetato de sodio 0.5 M pH=5.0

Para simplificar el estudio del equilibrio químico en solución acuosa se toman en cuenta solamente las especies predominantes, sin olvidar el hecho de que pueden existir otras más y que participan en cierto grado en el equilibrio representativo de esa solución, para analizar las posibles reacciones se toman como referencia las constantes termodinámicas de acidez, complejación y de solubilidad que se encuentran reportadas en la literatura.

A.I. Constantes termodinámicas de complejación [Martell Volumen III, II' y I', Ringbom (1979)]

Metal	Ligando	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
Cu(II)	AcO ⁻	1.70	2.70	3.10	2.90
Cu(II)	OH ⁻	6.00	-----	-----	-----
Cu(II)	Y ³⁻	18.80	-----	-----	-----
Hg(I)*	AcO ⁻	14.70	-----	-----	-----
Hg(I)*	OH ⁻	9.00	-----	-----	-----
Hg(II)*	AcO ⁻	3.32	7.11	-----	-----
Hg(II)	Y ³⁻	21.80	-----	-----	-----
Hg(II)	OH ⁻	10.30	21.70	-----	-----

* La especie de mercurio (I) se encuentra como dimero Hg₂²⁺

* Datos reportados en el volumen V del Martell & Smith.

A.II. Constantes de acidez [Ringbom (1979)]

Acido	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃	pKa ₄
EDTA(H ₄ Y)	2.07	2.75	6.24	10.34
Acético(HAcO)	4.76	-----	-----	-----
CuHY ⁻	3.0	11.5	-----	-----
HgHY ⁻	3.1	9.1	-----	-----

A.III. Constantes de solubilidad [Ringbom (1979)].

Sal	pK _s
Cu(OH) _{2↓}	18.59
Hg(OH) _{2↓}	25.4
Hg ₂ (OH) _{2↓}	23.7

De la misma forma para realizar el análisis del equilibrio electroquímico se parte de los potenciales normales estándar de las semireacciones electroquímicas que se llevan a cabo en el sistema en estudio y que se encuentran reportados en la literatura.

A.IV. Potenciales normales estándar [Bard (1980)]

Semireacción	Potencial estándar (Volts/EEH)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}^0$	0.3402
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}^0$	0.8540
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}^0$	0.7961
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}_2^{2+}$	0.9050
$\text{Hg}_{(l)} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{Hg})$	0.3450
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$	0.0000
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.8277
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}^0 + 2\text{Cl}^-_{(\text{KCl saturado})}$	0.2415

A.V. Potenciales normales aparentes a pH=5.0 Y pAcO=0.3 [Bard (1980), Martell Volume III, W y F]

Semireacción	Potencial normal aparente (Volts/EEH)
$\text{Hg}_{(l)} + \text{Cu}(\text{AcO})_2 + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{Hg})$	0.2790
$\text{Hg}(\text{AcO})_2 + 2\text{e}^- = \text{Hg}^0 + 2\text{AcO}^-$	0.6616
$\text{Hg}_2(\text{AcO})_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}^0 + 2\text{AcO}^-$	0.3641
$\text{HgY}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}^0 + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$	0.3974
$2\text{H}^+ + \text{Hg}_{(l)} + \text{CuY}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{Hg}) + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$	-0.0216

A.VI Diagramas de zonas de predominio de interés para la valoración de cobre con EDTA, en un medio amortiguado de acético/acetato de sodio 0.5 M pH=5.0

"Al estudiar un fenómeno químico surgen diversas complicaciones debido a la existencia de equilibrios y de reacciones simultáneas competitivas. Estas complicaciones se traducen en problemas matemáticos difíciles de resolver; una alternativa para resolver estos problemas es utilizar métodos gráficos o diagramas" [Trejo, Rojas y Ramírez (1993)]. Un método generalizado para la construcción de diagramas de zonas de predominio es utilizando constantes condicionales; esta generalización permite la construcción de diagramas multidimensionales usando constantes multicondicionales para el estudio del equilibrio químico en solución acuosa de sistemas multicomponentes. Los diagramas de zonas de predominio pueden ser construidos definiendo especies generalizadas, coeficientes de complejación y equilibrios de dismutación para sistemas con amortiguamiento múltiple [Rojas, Ramírez, González e Ibañez. (1991)].

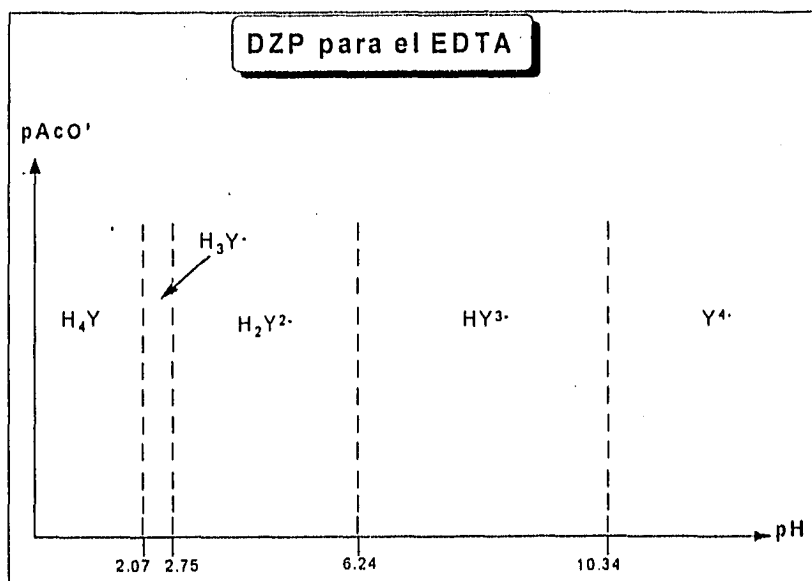


Figura VI.1 Diagrama de zonas de predominio para el EDTA (Y^{4-}) en el espacio pAcO' vs. pH.

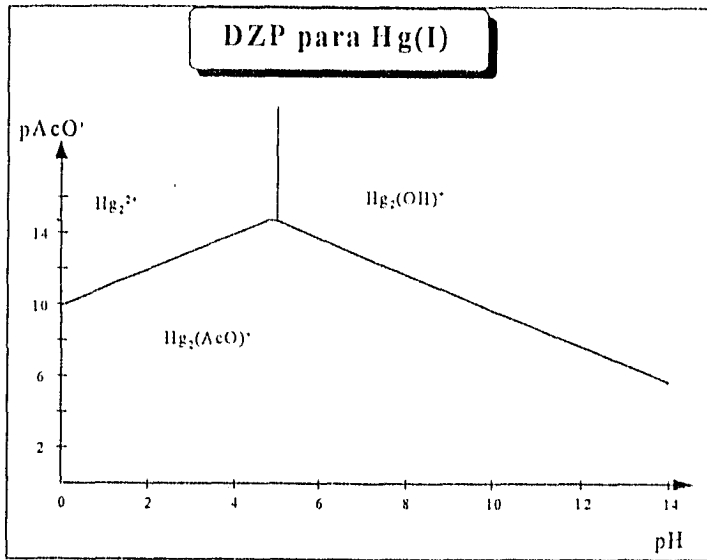


Figura VI.2 Diagrama de zonas de predominio para el Hg(I) en el espacio pAcO' vs. pH.

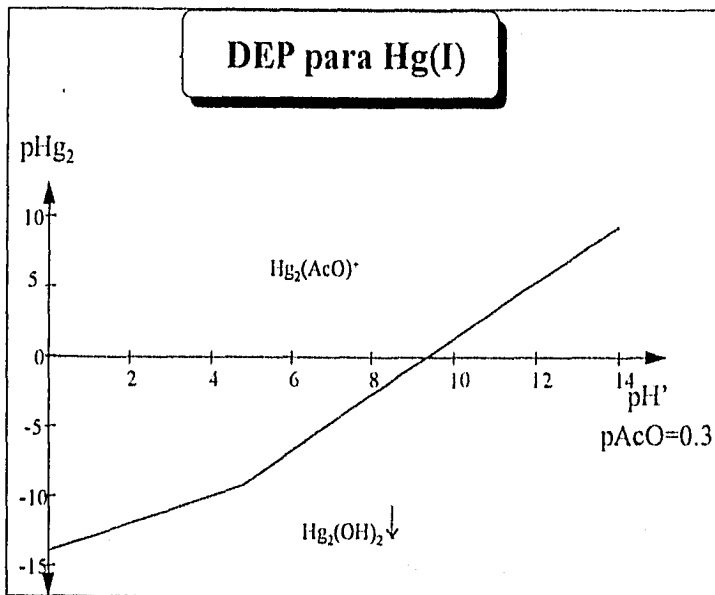


Figura VI.3 Diagrama de existencia predominio para el Hg(I) en el espacio pHg₂ vs. pH.

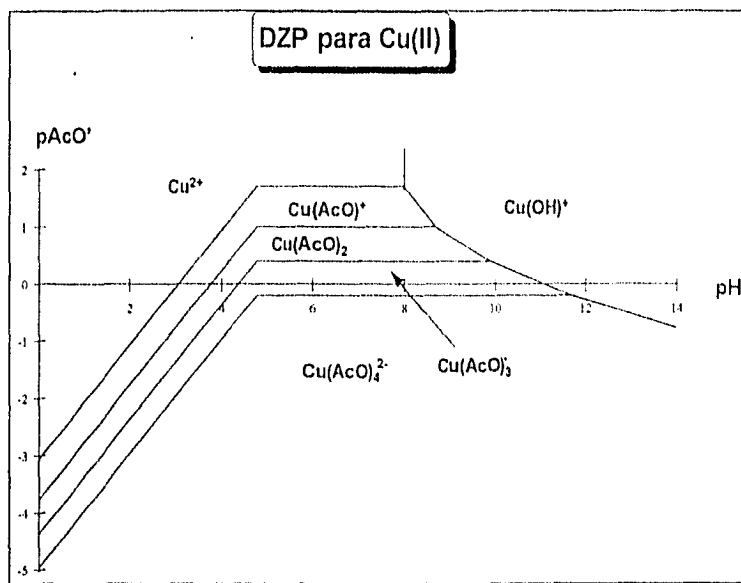


Figura VI.4 Diagrama de zonas de predominio para cobre (II) en el espacio pAcO vs pH.

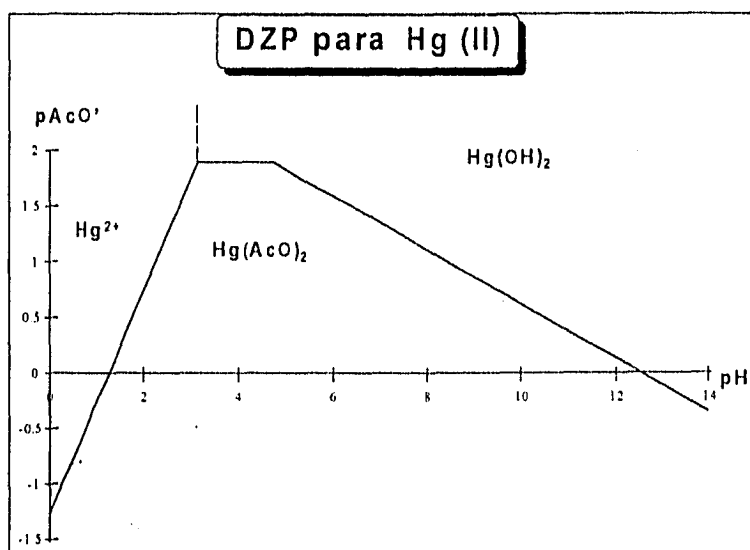


Figura VI.5. Diagrama de zonas de predominio para mercurio (II) en el espacio pAcO vs pH.

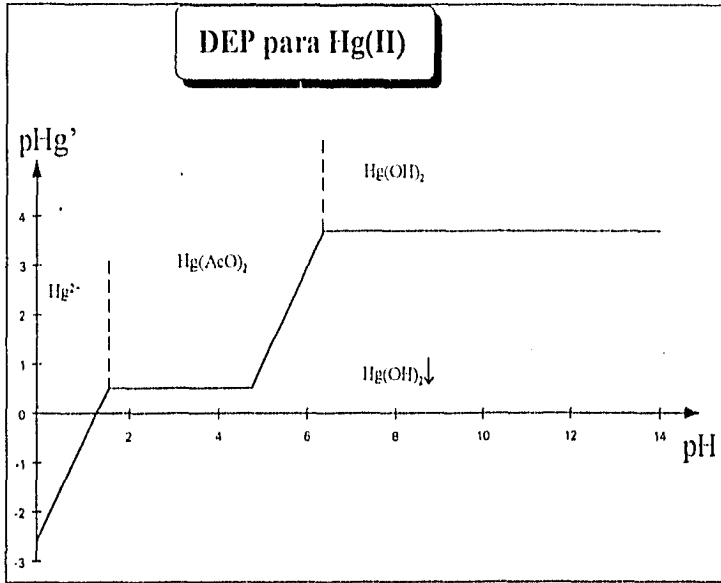


Figura VI.6 Diagrama de existencia predominio para el Hg(II) en el espacio pH vs. pH .

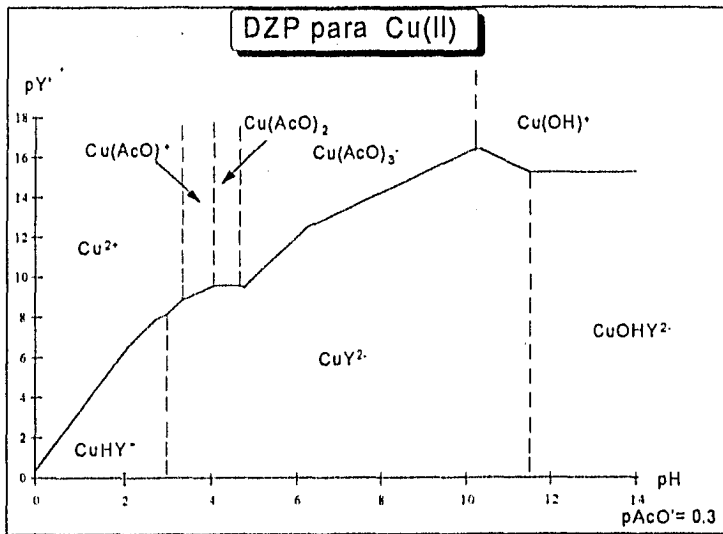


Figura VI.7. Diagrama de zonas de predominio condicional a $\text{pAcO} = 0.3$ para cobre (II) en el espacio pY vs. pH .

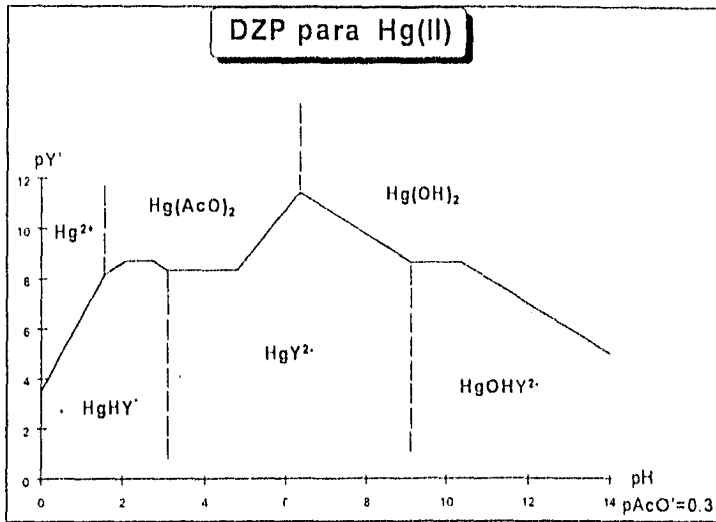


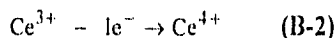
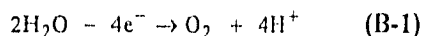
Figura VI.8. Diagrama de zonas de predominio condicional a $pAcO = 0.3$ para mercurio (II) en el espacio pY vs. pH

APÉNDICE B

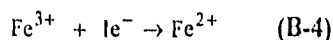
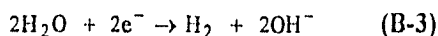
B.I. Electroquímica.

La electroquímica se encarga de estudiar los fenómenos físicos, químicos y eléctricos que ocurren en una interfase electrodo-solución. Una reacción al electrodo es un proceso químico heterogéneo, es decir, involucra la transferencia de electrones desde o hacia una superficie, que puede ser un metal o un semiconductor con especies electroactivas que pueden ser de origen orgánico o inorgánico, neutras o cargadas, en solución o una película superficial que puede ser del mismo material del electrodo. [Greef 1985]

Las reacciones al electrodo pueden ser de tipo anódico o catódico, en las reacciones anódicas una especie química es oxidada por ceder sus electrones hacia el electrodo V.g.:



Por convenio*, la corriente para un proceso anódico es una cantidad positiva. Por otra parte cuando se trata de un proceso catódico una especie es reducida al aceptar electrones a partir del electrodo y la corriente para estos procesos tendrá magnitudes negativas, por ejemplo: [Greef 1985]:



Si se logra que esta transferencia de electrones se lleve a cabo en un par de electrodos conectados mediante un conjunto de circuitos, con el fin de lograr el control de la reacción, es necesario impedir que el oxidante y el reductor se pongan en contacto directo, y esto se logra utilizando una membrana porosa y selectiva a ciertos iones. En una celda electroquímica, el reductor transfiere uno o más electrones al ánodo, por otro lado un

* Reportado en el Convenio sobre Electroquímica de la IUPAC, *Electrochim. Acta*, 27, 629,(1982)

número igual de electrones deberá abandonar dicho electrodo (para mantener el equilibrio eléctrico) y pasar a través del alambrado externo. Simultáneamente el cátodo cede un número igual de electrones al oxidante; constituyéndose así un circuito eléctrico completo, y el alcance del proceso electroquímico puede ser comprobado o controlado por medio de operaciones electrónicas realizadas sobre la parte externa del circuito. Cuando se puede hacer fluir a través de un circuito eléctrico los electrones participantes en una reacción electroquímica es posible obtener información de la cantidad de sustancia que está siendo transformada en la interfase electrodo-solución. Dicha información se obtiene midiendo la cantidad de carga eléctrica que fluye por unidad de tiempo en un circuito y a la cual se le denomina intensidad de corriente eléctrica (i), la cual se mide en amperes y se simboliza como A . [Harris 1992]

B.1.1. Ley de Faraday

La carga eléctrica, designada (q), se mide en coulombs (C). La carga de un mol de electrones es de 96,485.309 C, al cual se le conoce como constante de Faraday y se le asigna el símbolo (F). La relación entre la cantidad de carga y la cantidad de materia esta dada por la siguiente ecuación:

$$q = m n F \quad (\text{B-5})$$

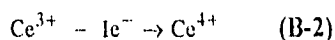
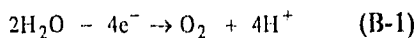
en donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica y m el número de moles de materia modificada. [Greef 1985, Harris 1992]

Como sabemos cuando dos electrodos son interconectados por un circuito externo, la reacción electroquímica puede ocurrir espontáneamente, si la energía libre asociada con la reacción de celda es negativa ($\Delta G < 0$). Sin embargo cuando el ΔG de la reacción es positivo para que se lleve a cabo es necesario aplicar una energía adicional entre los dos electrodos, la cual está dada por la diferencia de potenciales entre el cátodo (E^C) y el ánodo (E^A), de donde surge la siguiente relación:

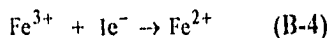
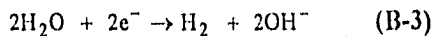
B.1. Electroquímica.

La electroquímica se encarga de estudiar los fenómenos físicos, químicos y eléctricos que ocurren en una interfase electrodo-solución. Una reacción al electrodo es un proceso químico heterogéneo, es decir, involucra la transferencia de electrones desde o hacia una superficie, que puede ser un metal o un semiconductor con especies electroactivas que pueden ser de origen orgánico o inorgánico, neutras o cargadas, en solución o una película superficial que puede ser del mismo material del electrodo. [Greef 1985]

Las reacciones al electrodo pueden ser de tipo anódico o catódico, en las reacciones anódicas una especie química es oxidada por ceder sus electrones hacia el electrodo V.g.:



Por convenio*, la corriente para un proceso anódico es una cantidad positiva. Por otra parte cuando se trata de un proceso catódico una especie es reducida al aceptar electrones a partir del electrodo y la corriente para estos procesos tendrá magnitudes negativas, por ejemplo: [Greef 1985]:



Si se logra que esta transferencia de electrones se lleve a cabo en un par de electrodos conectados mediante un conjunto de circuitos, con el fin de lograr el control de la reacción, es necesario impedir que el oxidante y el reductor se pongan en contacto directo, y esto se logra utilizando una membrana porosa y selectiva a ciertos iones. En una celda electroquímica, el reductor transfiere uno o más electrones al ánodo, por otro lado un

* Reportado en el Convenio sobre Electroquímica de la IUPAC, *Electrochim. Acta*, 27, 629,(1982)

número igual de electrones deberá abandonar dicho electrodo (para mantener el equilibrio eléctrico) y pasar a través del alambreado externo. Simultáneamente el cátodo cede un número igual de electrones al oxidante; constituyéndose así un circuito eléctrico completo, y el alcance del proceso electroquímico puede ser comprobado o controlado por medio de operaciones electrónicas realizadas sobre la parte externa del circuito. Cuando se puede hacer fluir a través de un circuito eléctrico los electrones participantes en una reacción electroquímica es posible obtener información de la cantidad de sustancia que está siendo transformada en la interfase electrodo-solución. Dicha información se obtiene midiendo la cantidad de carga eléctrica que fluye por unidad de tiempo en un circuito y a la cual se le denomina **intensidad de corriente eléctrica** (i), la cual se mide en amperes y se simboliza como A . [Harris 1992]

B.1.1. Ley de Faraday

La carga eléctrica, designada (q), se mide en coulombs (C). La carga de un mol de electrones es de 96,485.309 C, al cual se le conoce como **constante de Faraday** y se le asigna el símbolo (F). La relación entre la cantidad de carga y la cantidad de materia esta dada por la siguiente ecuación:

$$q = m n F \quad (\text{B-5})$$

en donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica y m el número de moles de materia modificada. [Greef 1985, Harris 1992]

Como sabemos cuando dos electrodos son interconectados por un circuito externo, la reacción electroquímica puede ocurrir espontáneamente, si la energía libre asociada con la reacción de celda es negativa ($\Delta G < 0$). Sin embargo cuando el ΔG de la reacción es positivo para que se lleve a cabo es necesario aplicar una energía adicional entre los dos electrodos, la cual está dada por la diferencia de potenciales entre el cátodo (E^C) y el ánodo (E^A), de donde surge la siguiente relación:

$$\Delta G = -nF(E^C - E^A) \quad (\text{B-6})$$

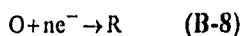
Cuando las condiciones son tales que la reacción es termodinámicamente favorable la velocidad de electrólisis dependerá de la cinética de las dos reacciones al electrodo. De la ecuación B-6 se puede observar que cuando se impone un sobrepotencial (diferencia entre el potencial impuesto y el potencial de equilibrio, η) elevado se incrementa la velocidad con la que ocurre la reacción. El voltaje total necesario para llevar a cabo un cambio químico por electrólisis esta dado por:

$$V = E_c^C - E_c^A - |\eta_A| - |\eta_C| - iR \quad (\text{B-7})$$

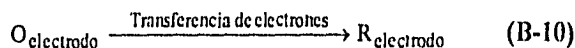
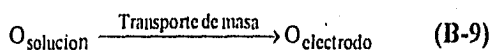
donde R es la resistencia de la solución electrolítica entre los dos electrodos. En todas las celdas el sobrepotencial (η_A , η_C) y el término iR , representan la energía que no se ocupa en el proceso electroquímico y que por lo general se trata de minimizar [Greef 1985].

B.1.2. Naturaleza de las reacciones al electrodo.

Quizá el caso más sencillo en que se puede pensar es de una reacción electroquímica en la cual dos especies O y R, que son estables y solubles en el medio electrolítico, son transformadas en una superficie inerte como se ilustra en la reacción:



pero, aún en este caso la reacción electroquímica es una secuencia de varias etapas, para mantener una corriente, es necesario que el reactivo llegue a la superficie del electrodo(B-9) de tal manera que se pueda llevar a cabo la transferencia de electrones(B-10) y por último remover el producto(B-11); lo cual se puede ejemplificar en las siguientes tres etapas:



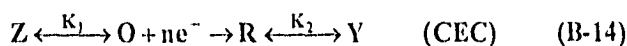
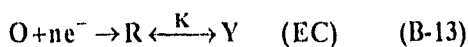
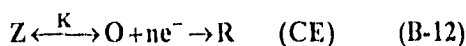


de tal forma que la velocidad de reducción y por lo tanto la corriente, estarán determinadas por la velocidad total de las etapas y a su vez ésta estará determinada por la velocidad de la etapa más lenta [Greef 1983].

Ahora bien, si se considera que las etapas anteriores no son las únicas involucradas para que se lleve a cabo el proceso electroquímico podemos tener involucradas reacciones químicas acopladas, de formación de fases y/o procesos de adsorción.

B.1.3. Reacciones químicas acopladas.

Cuando la especie formada por la transferencia de electrones no es estable en el medio electrolítico, se puede considerar que este actúa como intermediario de una reacción química cuyo producto será estable en solución, o por el contrario para que se pueda llevar a cabo el proceso de transferencia de electrones, entre la especie electroactiva y el electrodo será necesario que la especie electroactiva sufra una reacción química previa al proceso electroquímico, por ejemplo:



Los símbolos a la derecha indican la secuencia de de las etapas químicas (C) y electroquímicas (E) implicadas, de tal forma que una reacción del tipo CEC significa que se

tienen dos reacciones químicas acopladas una anterior y la otra posterior al proceso electroquímico.

B.1.4. Formación de fases.

La reacción electroquímica puede involucrar la formación de nuevas fases, como el electrodeósito de metales sobre platino, la formación de burbujas cuando el producto es un gas, o la interconversión de una fase sólida a otra.

B.1.5. Procesos de adsorción.

No en todos los procesos electroquímicos se cumple el hecho de que no exista una interacción física entre oxidante o reductor con la superficie del electrodo, lo que origina una modificación en la velocidad de transferencia de electrones; por otra parte, las especies que se encuentran en solución también pueden sufrir procesos de adsorción sobre la superficie del electrodo aún cuando no sufran reacciones electroquímicas.

B.1.6. Proceso de transferencia de electrones. [Greef 1985, Harris 1992]

Así como para los procesos químicos se consideran tanto la termodinámica y la cinética de las reacciones se deben considerar también en los procesos de transferencia de electrones. Si en una celda electroquímica la densidad de corriente medida es igual a cero, la diferencia del potencial medido entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia nos estará indicando el potencial de la celda cuando se encuentra en equilibrio. El potencial del electrodo de trabajo (WE) está dado por la ecuación de Nernst:

$$E_c = E_c^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{C_O^0}{C_R^0} \quad (\text{B-15})$$

donde E_c es el potencial de equilibrio que se encuentra relacionado con la concentración de las especies involucradas.

E_e° = potencial estándar del par (O/R) cuando la concentración de oxidante y reductor son iguales a la unidad.

\mathcal{R} = constante de los gases 8.314 (J°K*mol).

T = temperatura en Kelvin.

n = número de electrones intercambiados en cada semirreacción.

F = constante de Faraday.

C_O^σ = concentración del oxidante en la superficie del electrodo

C_R^σ = concentración del reductor en la superficie del electrodo

Cuando la temperatura T = 298.15 K o 25 °C la relación $\frac{2.303\mathcal{R}T}{nF}$ es igual a $\frac{0.05916}{n}$
(volts)

Aún cuando no existe corriente en el circuito exterior de la celda y no se presenten cambios químicos, puede existir un equilibrio dinámico en la superficie del electrodo de trabajo, donde la reducción del oxidante y la oxidación del reductor están ocurriendo, pero los procesos se llevan a cabo a la misma velocidad.

$$-\bar{I} = \bar{I} = I_0 \quad (\text{B-16})$$

donde I_0 es un parámetro cinético muy importante sobre el proceso de transferencia de electrones, también conocida como densidad de corriente¹ de cambio, $-\bar{I}$ representa la densidad de corriente para un proceso de reducción (*forward*), \bar{I} representa la densidad de corriente para un proceso de oxidación (*back*).

Si el potencial del electrodo de trabajo es llevado hacia un valor más negativo que el del potencial de equilibrio, determinado por las concentraciones del oxidante y del reductor en la solución, el equilibrio puede ser restablecido cuando las concentraciones del oxidante y del reductor en la superficie del electrodo son llevadas a los nuevos valores demandados por la ecuación de Nernst al potencial aplicado.

¹ Densidad de corriente $i = I/A$ donde i es la intensidad de corriente eléctrica (microamperes) y A (cm) el área del electrodo.

En realidad la magnitud de la corriente que fluye a un potencial determinado dependerá también de la cinética de transferencia de electrones, ya que la densidad de corriente medida a un potencial estará dada por:

$$\bar{I} + \bar{I} = 1 \quad (\text{B-17})$$

Cada una de las densidades de corriente dependerá del número de electrones intercambiados, de la constante de Faraday, de la constante de velocidad de transferencia de electrones, y de la concentración de la especie electroactiva en la interfase electrodo-solución como se muestra en la ecuación (B-18):

$$\bar{I} = -nF\bar{k}C_O^o \quad \text{y} \quad \bar{I} = nF\bar{k}C_R^o \quad (\text{B-18})$$

donde las constantes de velocidad (k) son específicas para cada especie y varían en función del potencial del electrodo de trabajo y de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\bar{k} = \bar{k}_o \exp\left(-\frac{\alpha_C nF}{RT} E\right) \quad \text{y} \quad \bar{k} = \bar{k}_o \exp\left(\frac{\alpha_A nF}{RT} E\right) \quad (\text{B-19})$$

donde α_A y α_C son las constantes conocidas como coeficientes de transferencia para reacciones anódica y catódica respectivamente, para una reacción simple de transferencia de electrones ($\alpha_A + \alpha_C = 1$). Se puede establecer que la sobretensión (η) es la desviación del potencial impuesto al electrodo respecto al valor del potencial de equilibrio:

$$\eta = E - E_c \quad (\text{B-20})$$

de acuerdo a que la ecuación (B-16) se cumple cuando la sobretensión es igual a cero podemos obtener la ecuación conocida como de Butler-Volmer:

$$I = I_o \left[\exp\left(\frac{\alpha_A nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_C nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{B-21})$$

Cuando la sobretensión aplicada es positiva y muy grande se tiene que el valor absoluto de la densidad de corriente anódica es mucho mayor que la densidad de corriente catódica, por lo que al segundo término de la ecuación (B-21) puede ser ignorado y la densidad de corriente anódica estará dada por:

$$\log I = \log I_o + \left(\frac{\alpha_A nF}{RT} \eta\right) \quad (\text{B-22})$$

Por el contrario cuando el sobrepotencial (η) es muy negativo la densidad de corriente catódica estará dada por:

$$\log -I = \log I_0 - \left(\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta \right) \quad (\text{B-23})$$

La tercera consideración es que cuando el sobrepotencial aplicado es $\eta \ll (RT/\alpha_c n F)$ y $\eta \ll (RT/\alpha_a n F)$ los dos términos exponenciales de la ecuación (B-21) pueden ser desarrollados como series, ignorando los términos mayores y de orden cuadrático se obtiene la siguiente ecuación

$$I = I_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (\text{B-24})$$

Las ecuaciones (B-22) y (B-23) son conocidas como ecuaciones de Tafel a partir de las cuales se puede determinar la densidad de corriente de cambio (I_0) y el coeficiente de transferencia (α)

B.1.7. Transporte de masa.

En general en un sistema electroquímico es necesario considerar tres fenómenos de transporte de masa, que son principalmente [Greef 1985, Harris 1992, Willard 1981].

Convección. La convección es el movimiento de las especies debido a fuerzas mecánicas y puede ser eliminada manteniendo la solución electrolítica a temperatura constante en ausencia de agitación y vibraciones. O se puede incrementar poniendo en agitación la solución electrolítica o hacerla pasar en flujo continuo a través de la celda.

Migración. La migración es el movimiento de especies cargadas debido a un gradiente de potencial, éste es el mecanismo por el cual las cargas pueden fluir de un electrodo a otro a través de un electrolito, las fuerzas que originan la migración son puramente electrostáticas, por lo tanto la carga puede ser llevada por una especie iónica en la solución. La migración

puede ser minimizada colocando un exceso de un electrolito inerte en la solución y así la mayoría de las cargas serán transportadas por el electrolito y no por la especie electroactiva.

Difusión. La difusión es el movimiento de las especies debido a un gradiente de concentraciones, esto puede ocurrir siempre y cuando exista un cambio electroquímico en la superficie del electrodo, por ejemplo cuando la sustancia O es reducida a R, la concentración de O en la interfase electrodo-solución disminuirá originándose un gradiente de concentraciones entre el seno de la solución y la interfase dándose la difusión de O hacia el electrodo; de manera contraria sucede con R ya que la concentración será mayor en la interfase que en el seno de la solución.

Considerando una solución sin agitar y en presencia de un electrolito soporte, la difusión será el único fenómeno de transporte con el que cuenta la especie electroactiva. Suponiendo que el electrodo es plano con área infinita, la difusión se puede explicar con la primera y segunda ley de Fick.

La primera Ley de Fick establece que el flujo de la especie i se da de forma paralela hacia la superficie del electrodo y está dada por la siguiente ecuación:

$$J = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (\text{B-25})$$

donde J representa el flujo másico, D_i es el coeficiente de difusión de la especie i (que presenta valores de alrededor de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$), ∂C_i representa el gradiente de concentraciones y ∂x es la distancia desde un punto en la solución hasta el electrodo.

La segunda Ley de Fick, explica el cambio de concentraciones de la especie i como una función del tiempo con respecto a la distancia debido a la difusión

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (\text{B-26})$$

B.II. Métodos de análisis electroquímico

Los métodos de análisis electroquímico se pueden clasificar en dos grandes grupos:

B.II.1. Faradaicos aquellos en los que intervienen reacciones electroquímicas, que a su vez los podemos clasificar como:

i) No destructivos o de *Microelectrólisis*:

- a) Voltamperometría de barrido lineal (polarografía clásica).
- b) Voltamperometría de barrido lineal con pulso superpuesto (DPP²).
- c) Amperometría.
- d) Potenciometría.
- e) Cronoamperometría.
- f) Cronopotenciometría.
- g) Cronocoulombimetría, etc.

ii) Destructivos o de *Macroelectrólisis* (de los que se pueden identificar):

- a) Electrodepósito (electrogravimetría).
- b) Macrocoulombimetría.

B.II.2. No Faradaicos son aquellos en los que no hay reacciones electroquímicas.

- a) Conductimetría.
- b) Electroless o depósito químico en ausencia de corriente.
- c) Ruido electroquímico.
- d) Espectrometría de impedancia faradaica.

² Polarografía diferencial de pulsos.

B.III. Polarografía.

La polarografía es un método analítico por medio del cual se pueden reducir y en algunos casos oxidar pequeñas cantidades de sustancias en un electrodo de gota de mercurio. El método es muy útil en la determinación de cantidades muy pequeñas de sustancias, generalmente, de 10^{-2} a 10^{-5} M que pueden ser iones inorgánicos reducidos a metal o a estados de oxidación menor, así como numerosos compuestos orgánicos³. [Willard 1991, Brooks 1993, Joseph 1973]

El método de análisis polarográfico se basa en las curvas corriente-potencial, que se originan en un microelectrodo, cuando la etapa determinante de la velocidad en una reacción electroquímica es la difusión. [Bard 1980, Bond 1980, Harris 1992, Willard 1991].

B.III.1. Polarografía clásica.

La polarografía fue introducida por Jaroslav Heyrovský en la Universidad de Praga alrededor de 1920, basándose para esto únicamente en las características de las curvas corriente-voltaje, obtenidas cuando en una solución las sustancias electroactivas son electrolizadas en una celda de tres electrodos, conectados a un potencióstato, en donde el electrodo de trabajo es un electrodo goteante de mercurio (DME, *dropping mercury electrode*), la referencia generalmente es un electrodo de calomelanos saturado y el contraelectrodo (electrodo auxiliar), puede ser un recipiente con mercurio o un alambre de platino [Vassos 1987]. En 1925 Heyrovský y Shikata inventaron un instrumento al cual llamaron polarógrafo, que registraba las curvas corriente-voltaje dadas por el DME automáticamente; a los gráficos obtenidos se les denomina polarogramas o gráficos de dientes de sierra. [Harris 1992, Willard 1991].

B.III.2. Ventajas y desventajas del Electrodo goteante de mercurio [Harris 1992, Ramirez 1983, Waty 1982, Willard 1981-1991].

³ J. Revenga, F. Rodríguez & J. Tijero. J. Electrochem. Soc.
M. A. Brooks, J. A. F. de Silva & L. M. D'Arcone Analytical Chemistry.

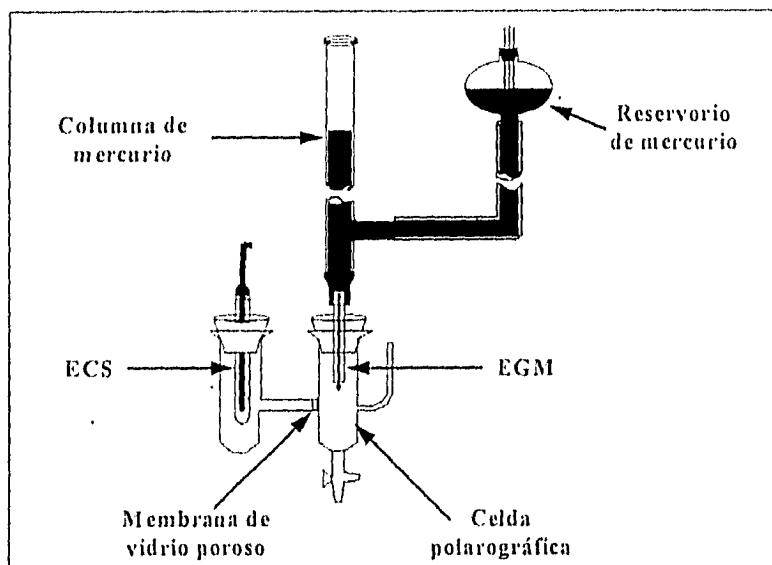


Figura B-1 Esquema de una celda electroquímica para polarografía clásica con un dispositivo para un microelectrodo goteante de mercurio

Ventajas

- a) El goteo regular del mercurio puro hace que los procesos involucrados ocurran en una superficie constantemente renovada, limpia y perfectamente reproducible.
- b) El mercurio se puede limpiar fácilmente y las impurezas son removidas hasta fracciones menores a 1 ppm.
- c) El mercurio es relativamente buen conductor de la electricidad.
- d) El alto sobrepotencial de la reducción del protón a hidrógeno molecular sobre el mercurio hace posible trabajar con potenciales bastante negativos sin la generación de hidrógeno libre que alteraría los resultados.
- e) Durante la electrólisis sólo se descompone una cantidad muy pequeña de la sustancia y se pueden obtener curvas reproducibles en cada estudio.

Desventajas

a) Limitación del dominio de electroactividad del lado oxidante por la oxidación del mercurio.

b) Presencia de deformaciones conocidas como máximos polarográficos en las curvas intensidad-voltaje ($i = f(E)$), debido a turbulencias y fenómenos de tensión superficial a nivel del electrodo. Por lo general estos máximos se pueden suprimir con agentes tensoactivos⁴

c) Puede producir una corriente residual capacitiva⁵ importante.

A partir de las curvas $i = f(E)$ es posible no sólo llevar a cabo la cuantificación sino también la identificación de todas las sustancias electroactivas que se encuentren presentes; y más aún si se modifica el tiempo ventana de la técnica se puede obtener la información necesaria para determinar algunos parámetros cinéticos y termodinámicos característicos del sistema en estudio.

B.III.3. Ecuación de Ilkovic

En un experimento polarográfico la corriente está controlada por la cantidad de especie electroactiva que se este oxidando o reduciendo según corresponda, y por el potencial impuesto al electrodo; cuando el potencial al electrodo es muy grande, se ha demostrado [Bart 1980, Bond 1980, Vassos 1987.] que la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo tiende a cero por lo que la corriente se encuentra limitada por el transporte de masa que se puede generar por: a) difusión de la especie electroactiva desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, b) la migración de la especie electroactiva debida a fuerzas electrostáticas y c) la convección, provocada por agitación mecánica o transporte hidrodinámico, estos procesos de transferencia de masa están

⁴ Rojo de metilo, gelatina al 0.01%, Triton-X, etc.

⁵ En la interfase electrodo-solución, se presenta una separación de cargas que hace que la interfase actúe como un condensador eléctrico con respecto al circuito externo, por lo cual se requiere corriente para cargar este condensador cada vez que se forma una nueva gota.

controlados por la ecuación de Nernst-Planck. En ausencia de migración y convección, la velocidad de transferencia de masa es proporcional al gradiente de concentración en la superficie del electrodo, por lo que:

$$v = v_{ml} = \frac{i}{nFA} = m_0(C_0^* - C_0(x=0)) \quad (\text{B-27})$$

v = velocidad de reacción en el electrodo.

v_{ml} = velocidad de transferencia de masas.

i = intensidad de corriente.

m_0 = coeficiente de transferencia de masa.

C_0^* = concentración de la especie 0 en el seno de la solución.

$C_0(x=0)$ = concentración de la especie 0 en la superficie del electrodo.

La corriente de difusión está determinada por el gradiente de concentraciones en la superficie del electrodo, y depende del tiempo. Para resolver los procesos controlados por difusión se aplican las leyes de difusión de Fick. De tal manera que:

$$i = nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{(r=r_0)} \quad (\text{B-28})$$

donde A = área del electrodo.

D = coeficiente de difusión.

$\partial C / \partial r$ = derivada de la concentración con respecto a la distancia radial.

Para una difusión esférica en un electrodo goteante tenemos que:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) + \frac{2\partial C}{r \partial r} - \frac{dr}{dt} \frac{\partial C}{\partial r} \quad (\text{B-29})$$

Sustituyendo (B-29) en (B-28) y resolviendo la diferencial para la corriente máxima cuando se tiene una geometría esférica perfecta se obtiene:

$$i = 0.732nF(C - C_{(r=r_0)})D^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \quad (\text{B-30})$$

donde:

m = velocidad de flujo del mercurio en g/seg.

t = tiempo de goteo en seg. (las demás variables ya han sido descritas anteriormente)

a la ecuación (B-30) se le conoce como Ecuación de Ilkovic.

B.III.4. Ecuación de Heyrovský-Ilkovic.

Para un proceso reversible al electrodo la forma de la curva $i = f(E)$ a todos los potenciales puede ser derivada fácilmente combinando la ecuación de Nernst con las ecuación de Ilkovic. Si se tiene un sistema del tipo $A + ne^- \rightarrow B$ la representación de la ecuación de Nernst para el proceso es:

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[A]_{(r=r_0)}}{[B]_{(r=r_0)}} \quad (\text{B-31})$$

La difusión de la especie A está dada por la ecuación de Ilkovic:

$$i = 0.732nF([A] - [A]_{(r=r_0)})D_A^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \quad (\text{B-32})$$

cuando la concentración de la especie A en la interfase electrodo solución es igual a cero a la corriente medida se le conoce como intensidad limitada por difusión (i_d), por lo que la ecuación B-32 se puede escribir como sigue:

$$i = i_d - 0.732nF[A]_{(r=r_0)}D_A^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \quad (\text{B-33})$$

después de que se produce la electrólisis la especie B puede difundir hacia el seno de la solución o formar una amalgama con el mercurio, para el primer caso:

$$i = 0.732nF([B]_{(t=t_0)} - [B])D_B^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \quad (\text{B-34})$$

donde la concentración de B en el seno de la solución es igual a cero; en solución sólo se encuentra el oxidante A, despejando las concentraciones de A y B en la interfase electrodo-solución a partir de las ecuaciones (B-33) y (B-34) y sustituyendo en (B-31) tenemos que:

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{i_d - i}{i} \left[\frac{D_B}{D_A} \right]^{1/2} \quad (\text{B-35})$$

en muchas ocasiones la relación de los coeficientes de difusión es igual a la unidad, por lo que el término desaparece. Cuando la intensidad (i) = $1/2 i_d$ se tiene que $E = E_{1/2} = E^0$, así pues la ecuación (B-35) se puede representar como:

$$E = E_{1/2} - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{i_d - i}{i} \quad (\text{B-36})$$

donde $E_{1/2}$ se le conoce como potencial de media onda [Bond 1980], esta ecuación es válida sólo para procesos de transferencia de electrones rápidos.

B.III.5. Polarografía TAST.

De la misma forma que en la polarografía clásica la perturbación aplicada en *polarografía TAST* (voltamperometría polarográfica con medida de corriente por muestreo) es un barrido lineal de potencial en función del tiempo; sin embargo, la corriente se mide a un tiempo fijo después del nacimiento de la gota y el periodo de muestreo termina justo antes de que la gota se desprenda (tiempo de muestreo). Para controlar la vida de la gota, se requiere un circuito de tiempo y un golpeteo, para desprender la gota, que proporcionan

mediciones de tiempo y gotas reproducibles. El sistema de muestreo-detección incluye un conjunto de circuitos que promedian la corriente muestreada durante todo el período de apertura e integran sin el ruido, se mantiene también el valor de la corriente del intervalo de muestreo previo, el cual se presenta en un gráfico como una lectura constante hasta que es remplazada por el muestreo durante la siguiente gota; esto da una apariencia de escalera al polarograma de forma sigmoideal usual [Bond 1980, Willard 1951]

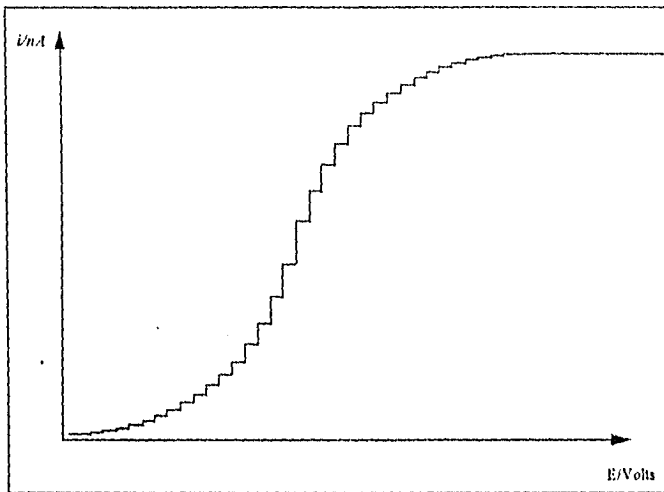


Figura B-2 Esquemalización de la respuesta obtenida por polarografía TAST

Durante el tiempo de vida de la gota se pueden identificar dos procesos de carga, uno debido a la corriente faradaica y el otro originado por la corriente capacitiva, de los cuales se puede observar que su comportamiento en función del tiempo está dado por las ecuaciones $i_c = 0.00567C_i(E_2 - E)m^{2/3}t^{-1/3}$ y $i_d = 708nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$ [Bond 1980, Willard 1991] y cuyo comportamiento se observa en la figura B-3.

Como el muestreo de corriente se hace en los últimos momentos de vida de la gota (m) se logra que la corriente capacitiva disminuya al mínimo; por lo tanto la corriente medida será debida únicamente a un proceso faradaico; con lo cual los límites de detección de esta técnica se acercan a 10^{-6} M, algo más bajos que los de la polarografía clásica.

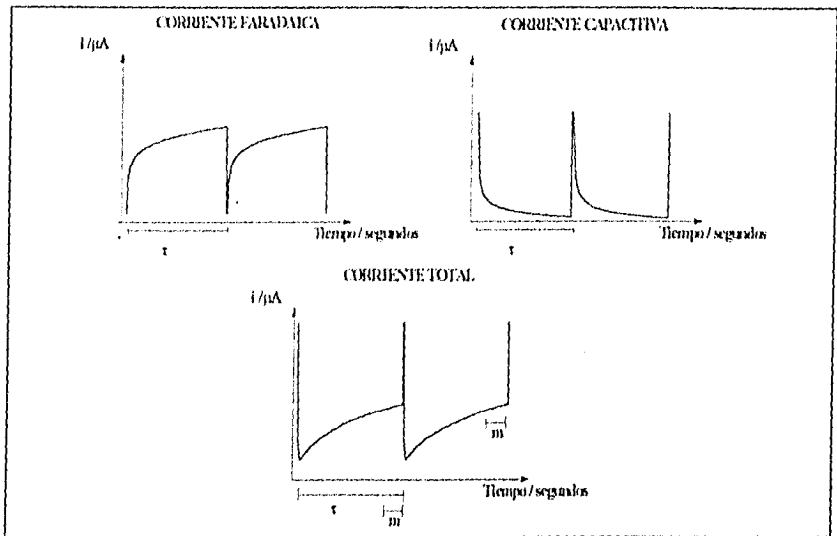
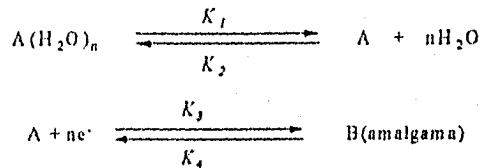


Figura B-3 En la parte superior de la figura se representa de manera gráfica las corrientes faradéica y capacitiva y en la parte inferior se muestra el resultado de la adición de corrientes durante el período de vida de la gota de mercurio, m representa el tiempo al cual se mide la corriente en polarografía TAST, y τ es el tiempo de vida de la gota.

Clasificación de los procesos electroquímicos.

Generalmente para representar un proceso de reducción de la especie A cuyo producto de reacción puede ser soluble en el mercurio y formar una amalgama con este, se ha empleado la siguiente ecuación $A + ne^- \leftrightarrow B$, sin embargo debemos considerar que existen una serie de interacciones con el solvente y/o con cualquier otro soluto, por lo que la especie A presentará una esfera de coordinación (que puede ser muy compleja), la cual deberá ser removida antes de que se pueda efectuar el proceso de transferencia de carga; si suponemos que el solvente es el agua debemos pensar en procesos del tipo:



donde K_1 y K_2 son las constantes de velocidad para la reacción química y K_3 y K_4 son las constantes que definen la velocidad de transferencia de electrones.

En la literatura relacionada a la electroquímica generalmente se clasifican los procesos electroquímicos como reversibles, casireversibles e irreversible, pero para evitar confusión con los parámetros de la termodinámica, en este trabajo se clasificarán como rápidos, casirrápidos y lentos.

Con el fin de analizar la rapidez de las reacciones electroquímicas asociadas a las ondas polarográficas obtenidas por polarografía TAST, se deben analizar los resultados obtenidos a partir de la ecuación de Ilkovic, válida para un sistema rápido que intercambia n electrones [Bard 1980]

$$E = E_{1/2} \pm \frac{2303RT}{nF} \log\left(\frac{i_d - i}{i}\right) \quad (\text{B-36})$$

donde i_d es la corriente límite debida a la concentración de un oxidante (signo positivo) o de un reductor (signo negativo), y que se encuentra limitada por la velocidad de difusión de la especie en cuestión y cuando no se encuentra su especie conjugada en la solución, i es la intensidad a un potencial E medido en la onda polarográfica en la vecindad del potencial de media onda (figura B-4). Para un proceso reversible se obtendrá una línea recta con pendiente igual a $0.05916/n$. Además el $E_{1/2}$ obtenido cuando se hace el barrido en sentido anódico deberá coincidir con el $E_{1/2}$ del barrido en sentido catódico

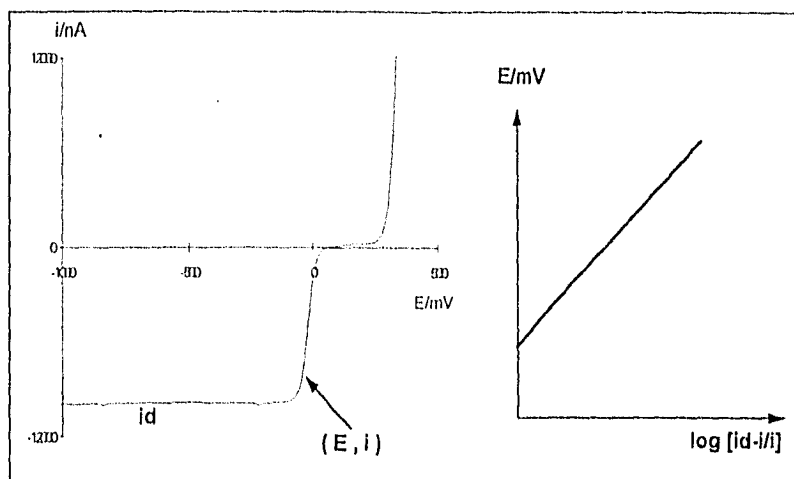


Figura B-4 Esquemización de la transformación de los puntos que se encuentran en la vecindad al potencial de media onda en base a la ecuación B-36 para evaluar la rapidez de los procesos electroquímicos.

B.III.6. Polarografía diferencial de pulsos (DPP).

El concepto de polarografía de pulsos fue desarrollado por G. C. Barker [Myung-Hoon 1983, Parry 1965, Ronald 1981] en Inglaterra como una extensión de su trabajo sobre polarografía de onda cuadrada; sin embargo para describirlas se utilizaron muchos de los conceptos desarrollados para polarografía clásica. En la polarografía de pulsos, el potencial es aplicado periódicamente durante cortos intervalos de tiempo. Como la aplicación del pulso y la medición de la corriente se puede realizar de diferentes formas, esto nos da lugar a diferentes métodos polarográficos, por lo que para su nomenclatura se utilizan los prefijos normal, integral, derivativa y diferencial. [Bond 1980]

Para comprender como es usada la polarografía de pulsos para minimizar la medida de corriente capacitiva se debe considerar un electrodo que mantiene un potencial al cual no ocurren reacciones faradaicas. La única corriente que fluye hacia el EGM, puede ser causada por el incremento de la capacitancia de la doble capa, debido al crecimiento de la gota de mercurio. Como se mencionó en B.III.4 al final de la vida de la gota cuando el crecimiento es mínimo la corriente residual es pequeña y no cambia con respecto al tiempo.

La *polarografía diferencial de pulsos* es una técnica que se basa en los conceptos anteriores para mejorar la sensibilidad de la misma, en la cual una serie de pulsos de potencial ΔE , de amplitud fija pero pequeña (10-100 mV) se superponen a una rampa de potencial de corriente directa (CD). Durante el tiempo de vida de cada gota se toman dos muestras de corriente, una inmediatamente antes de aplicar el pulso de potencial y la segunda en el transcurso del pulso, generalmente durante los últimos 17 mseg, y justo antes del desprendimiento de la gota.

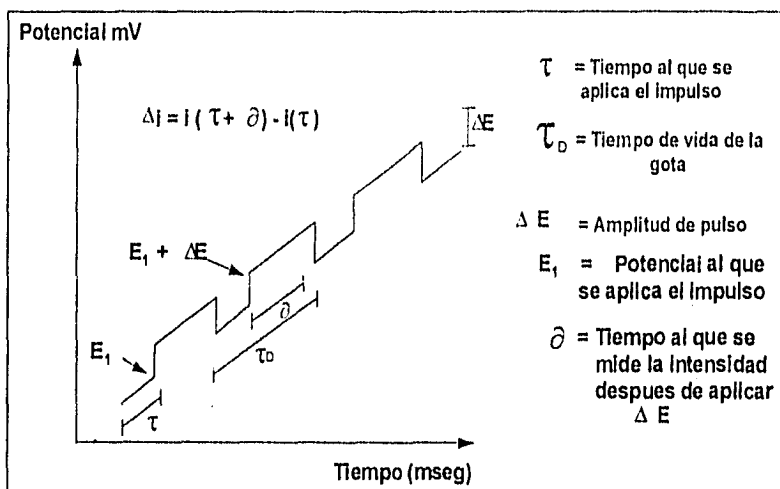


Figura B-5. Perturbación aplicada en polarografía diferencial de pulsos

Para cada ciclo, el instrumento sustrae del segundo el primer valor de corriente y un gráfico de esta diferencia en función del potencial aplicado (rampa de CD) produce un polarograma en forma de pico, constituido por incrementos escalonados, como se muestra en la figura B-6

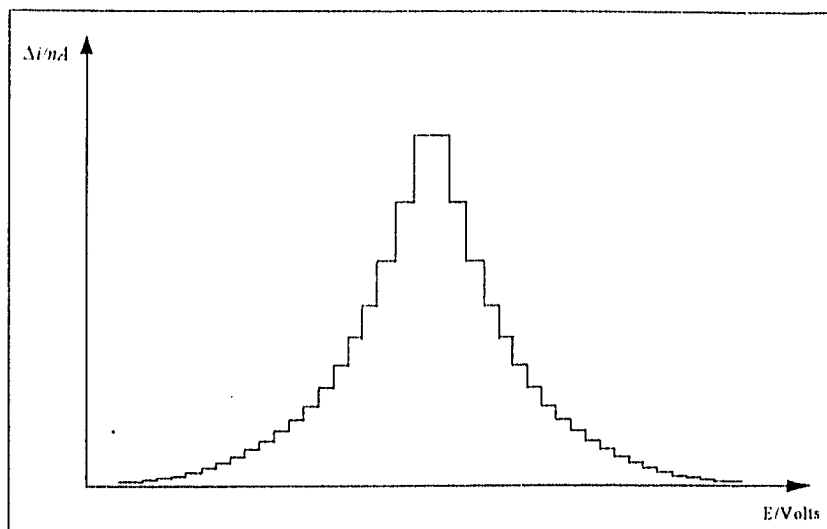


Figura B-6 Respuesta obtenida por polarografía diferencial de pulsos

La relación entre la corriente de pico (i_p), y la amplitud modulada del pico (ΔE) ha sido desarrollada por Parry -Osteryoung. [Parry 1963]. La corriente máxima de pico cuando ΔE es menor que RT/nF , es decir, para pulsos de amplitud pequeña i_p es directamente proporcional tanto a la concentración de la sustancia electroactiva como a la amplitud de pulso aplicado, y está dada por la ecuación:

$$\Delta i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} AC(\Delta E) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (\text{B-37})$$

para pulsos de amplitud grande, la corriente del pico está dada por:

$$\Delta i_p = nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left(\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \right) \quad (\text{B-38})$$

donde $\sigma = \exp[(\Delta E)nF/2RT]$. En el límite, para $\Delta E \gg RT/nF$, $(\sigma - 1/\sigma + 1)$ se aproxima a la unidad y la corriente límite está dada por la ecuación de Cottrell. El uso de una amplitud de

pulso grande permite obtener señales grandes de soluciones extremadamente diluidas, aunque con alguna distorsión en la forma de la curva.

El potencial de media onda $E_{1/2}$ está relacionado con el potencial del máximo del pico por la siguiente ecuación:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2} \quad (\text{B-39})$$

En algunos trabajos publicados por Osteryoung-Birke [Myung-Hoon 1983, Parry 1965, Ronald 1981] se ha demostrado que los principales parámetros experimentales que se pueden controlar para mejorar la sensibilidad de la técnica son la velocidad de barrido, tiempo de goteo y amplitud de pulso. Así tenemos que si en un experimento se mantienen constantes los parámetros anteriores la corriente de pico es directamente proporcional a la concentración de la especie electroactiva.

El tiempo de análisis puede ser acortado usando una velocidad de barrido mayor, a expensas de que la respuesta disminuya ligeramente.

A una velocidad de barrido mayor la corriente de pico se puede incrementar aumentando la amplitud del pulso.

Para una amplitud de pulso dada, la corriente de pico es directamente proporcional al área de la gota, si la velocidad de barrido y el tiempo de goteo permanecen constantes.

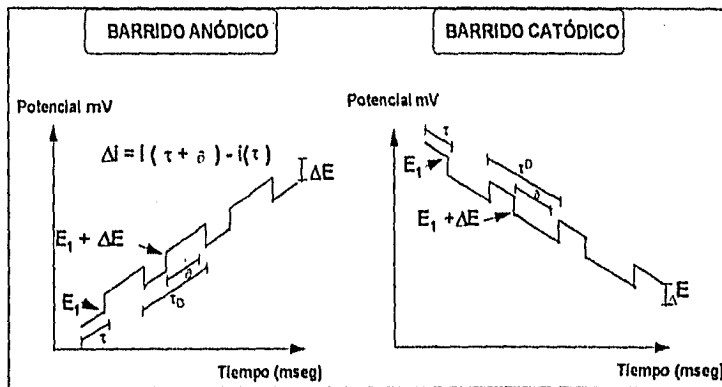


Figura B-7 Perturbación aplicada por polarografía diferencial de pulsos cuando se realiza el estudio tanto en sentido anódico como catódico.

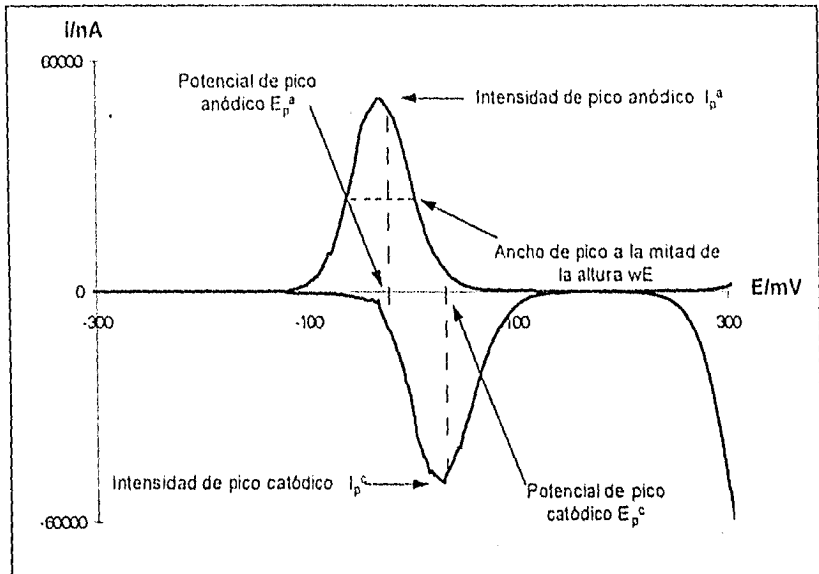


Figura B-8 Parámetros que se deben tomar en cuenta al evaluar la rapidez de los procesos electroquímicos, según Myung-Hoon 1983 & Ronald L. Birke 1981.

APÉNDICE C

C.I. Espectroscopía:

La espectroscopía estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Esta radiación está constituida por formas de energía radiante aparentemente muy diferentes entre sí y que pueden ir desde los rayos gama hasta las ondas de radio, pasando por la región del visible, en su conjunto constituye el espectro electromagnético, [Harris 1991, Ramette 1983]

C.I.1. Modelos ondulatorio y corpuscular.

Todas estas formas de radiación se pueden describir en base a dos modelos el ondulatorio y el corpuscular. El modelo ondulatorio describe a la radiación como ondas que viajan a una velocidad de 3×10^8 cm/seg en el vacío (C) y que se pueden clasificar convenientemente en función de su longitud de onda (λ) que puede definirse como la distancia entre dos puntos equivalentes de la curva. El tiempo requerido para que la onda avance una distancia λ es $t = \lambda/C$ y su recíproco es la frecuencia de onda (ν) que representa el número de oscilaciones por segundo [Harris 1991, Ramette 1983, Willard 1981]

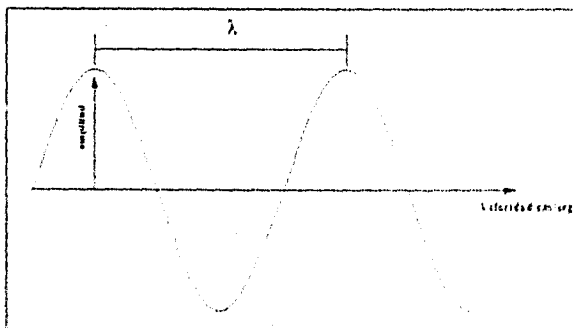


Figura C-1 Representación del modelo ondulatorio de la luz.

La teoría corpuscular propone que la radiación electromagnética se comporta como una corriente de partículas muy pequeñas (fotones) de energías diferentes y con masa de

C.I. Espectroscopía:

La espectroscopía estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Esta radiación está constituida por formas de energía radiante aparentemente muy diferentes entre sí y que pueden ir desde los rayos gama hasta las ondas de radio, pasando por la región del visible, en su conjunto constituye el espectro electromagnético, [Harris 1991, Ramette 1983]

C.I.1. Modelos ondulatorio y corpuscular.

Todas estas formas de radiación se pueden describir en base a dos modelos el ondulatorio y el corpuscular. El modelo ondulatorio describe a la radiación como ondas que viajan a una velocidad de 3×10^{10} cm/seg en el vacío (C) y que se pueden clasificar convenientemente en función de su longitud de onda (λ) que puede definirse como la distancia entre dos puntos equivalentes de la curva. El tiempo requerido para que la onda avance una distancia λ es $t = \lambda/C$ y su recíproco es la frecuencia de onda (ν) que representa el número de oscilaciones por segundo [Harris 1991, Ramette 1983, Willard 1981].

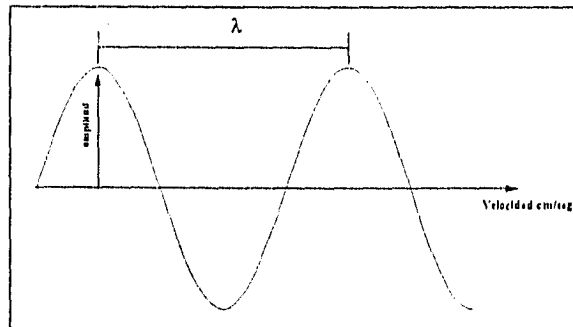


Figura C-1 Representación del modelo ondulatorio de la luz.

La teoría corpuscular propone que la radiación electromagnética se comporta como una corriente de partículas muy pequeñas (fotones) de energías diferentes y con masa de

reposo nula, se desplazan en forma rectilínea hasta ser absorbidos por la materia. Hay una relación muy simple entre la energía fotónica (E) y su frecuencia ondulatoria:

$$E = hv. \quad (\text{C-1})$$

donde h representa la constante de Planck, cuyo valor es $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ julios \cdot segundo.

[Harris 1991, Willard 1981]

La interacción de la materia y la radiación se verifica en la totalidad del espectro electromagnético, nombre que se le da a la gran variedad de radiaciones que van desde los rayos cósmico con longitudes de onda tan cortas como 10^9 nm, hasta las ondas de radio, que poseen longitudes de onda superiores a los 1000 Km. Englobados entre estos extremos, en orden creciente de longitudes de onda, están los rayos gamma, los rayos X, los rayos ultra violeta lejanos, intermedios y cercanos, la porción visible del espectro, los rayos infrarrojos y las microondas. Sólo difieren en la frecuencia y la longitud de onda, así como en los efectos que pueden producir.

El estudio de la interacción entre la radiación y la materia nos permite obtener lo que conocemos como un espectro y que pueden ser de absorción o de emisión.

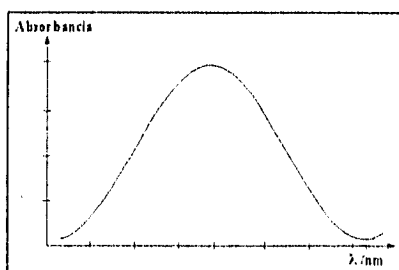


Figura C-2 Representación general de un espectro de absorción

Un espectro de emisión se obtiene cuando un material emite luz ya sea porque se le aplica una flama o se excita con un arco voltaico, etc. La luz emitida se analiza y se tiene así un espectro.

Un espectro de absorción se obtiene del análisis espectroscópico de la luz transmitida por un medio absorbente que se coloca entre la fuente de luz y un espectroscopio.

C.1.2. Interacciones luz-materia. [Harris 1991, Willard 1981]

Cuando la materia absorbe radiación incrementa su energía, este incremento es igual a la energía del fotón que se absorbió. Las moléculas tienen una energía que se distribuye en varios tipos:

Energía translacional que le permite a la molécula cambiar de posición en el espacio en que se encuentra, los niveles de energía translacional son tan cercanos uno a otro que se consideran continuos, por lo que las restricciones cuánticas no son importantes y cualquier tipo de energía puede interactuar con la materia.

La **energía rotacional** es la energía que poseen las moléculas debido a su rotación sobre un eje imaginario a través de su centro de gravedad; la energía entre los niveles rotacionales corresponde a la radiación en la región de las microondas del espectro electromagnético.

Energía vibracional es la energía cinética y potencial que poseen las moléculas debido al movimiento vibracional. Los átomos en la molécula pueden considerarse como puntas de masa unidas por un resorte, la fuerza del resorte es comparable a la fuerza de un enlace entre los átomos la energía entre estos dos niveles es equivalente a la de la radiación en la región del infrarrojo del espectro electromagnético.

La **energía electrónica** es la que poseen los átomos y las moléculas debido a la energía cinética y potencial de sus electrones. La energía cinética de los electrones se debe a su movimiento y la potencial a su interacción con el núcleo del átomo. La energía del electrón está determinada por el nivel en el cual se encuentra y esos están descritos por los números cuánticos (n, l, m, s). Las transiciones electrónicas ocurren en la región del Ultravioleta y el Visible del espectro electromagnético.

Las moléculas tienen niveles de **energía electrónica** semejante a la de los átomos llamados orbitales moleculares y se originan de las interacciones de orbitales atómicos cuando dos átomos se combinan para formar una molécula.

Los orbitales moleculares pueden ser σ si son simétricos o π si no lo son; en compuestos orgánicos los primeros están formados por el traslape de orbitales híbridos sp y los segundos por orbitales p del átomo de carbono. Existen orbitales atómicos que no

interaccionan con otros núcleos y que contienen electrones apareados que no participan en el enlace, a estos orbitales se les denomina n , un ejemplo es el par de electrones que presenta el oxígeno en el grupo funcional carboxilo o el del nitrógeno en una amina terciaria.

El espectro electrónico de una molécula es el resultado de una transición entre dos niveles energéticos electrónicos diferentes. Una transición se denota por $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$, donde el símbolo* significa el estado excitado.

C.1.3. Espectrofotometría.

Para medir la cantidad de radiación absorbida por una sustancia en el rango del ultravioleta-visible (UV-Vis) se hace uso de un espectrofotómetro (espectrofotometría). Una solución "blanco" se coloca en una celda de material transparente a la radiación electromagnética en el intervalo del visible o UV-visible, (vidrio o cuarzo) y se le hace incidir un haz de luz monocromática de longitud de onda conocida y se mide la potencia del rayo (P_0) después de que la luz ha atravesado la solución o solvente. Luego se coloca en la celda la solución a la cual se va a medir la cantidad de luz absorbida, y se registra la potencia del rayo (P), el cociente de estas dos intensidades se le llama transmitancia (T).

$$T = P/P_0 \quad (C-2)$$

C.1.4. Ley de Lambert-Beer [Harris 1991, Romette 1983, Willard 1981]

Bougeur y Lambert demostraron que la transmitancia de la luz por una solución es una función exponencial de la longitud de paso óptico (b) y de la concentración de la especie que absorbe (C), es por esto que se le ha denominado Ley de Bougeur-Lambert-Beer y se expresa como sigue:

$$T = P/P_0 = 10^{-abC} \quad (C-3)$$

o bien su expresión logarítmica

$$A = \log(1/T) = abC \quad (C-4)$$

donde α representa una constante de proporcionalidad llamado coeficiente de absorptividad, depende de la naturaleza de la sustancia y que varía con la longitud de onda de la radiación y A es la absorbancia, que a diferencia de la transmitancia es directamente proporcional a la concentración

Debido a la importancia de la molaridad como unidad de concentración en la química analítica, usamos un símbolo especial para la absorptividad en ese caso. El símbolo usado es la letra griega ϵ y se denomina coeficiente de absorptividad molar.

Para encontrar como depende la absorbancia de una solución con respecto a la longitud de onda de la luz se realiza un **espectro de absorción** en el cual a una solución de concentración conocida se le mide su absorbancia en un intervalo de longitudes de onda y posteriormente se hace un gráfico, la longitud de onda a la cual se presenta la máxima absorbancia se le conoce como $\lambda_{m\acute{a}x}$. Este valor es un parámetro cualitativo para la posible identificación de sustancias ya que si se mantienen controladas las variables químicas y del equipo este valor permanecerá constante.

Para llevar a cabo determinaciones espectrofotométricas podemos hacer uso de varias técnicas analíticas, como son, curvas patrón o estándar, curvas de adiciones patrón, y/o curvas de valoración espectrofotométricas que pueden ser elaboradas con dilución o sin dilución.

APÉNDICE D

D.I. Métodos de cuantificación.

Cuando se desea determinar la concentración de alguna especie en solución, es necesario relacionar alguna propiedad con la concentración del analito, donde dicha propiedad puede ser, absorbancia, intensidad de corriente, potencial, pH, viscosidad, etc. Una vez que se ha identificado la propiedad que se va a medir es necesario verificar que la relación entre la propiedad y la concentración preferentemente sea de manera lineal para facilitar el análisis, ecuación (D-1). Por otra parte cuando se tiene en solución más de una especie que contribuyen al valor total de la propiedad medida de forma proporcional a sus concentraciones se dice que éstas cumplen con la Ley de propiedades aditivas, ecuación (D-2).

$$P_x = k_x[X] \quad (D-1)$$

$$P_T = k_x[X] + k_y[Y] + k_z[Z] \quad (D-2)$$

donde P = representa la propiedad medida, k = es una constante de proporcionalidad entre la propiedad y la concentración de la especie y el subíndice indica a que especie corresponde la constante. En muchos casos no es posible cuantificar a la especie de interés (X) de forma directa, debido a que esta no presenta una propiedad medible y que se pueda relacionar directamente con su concentración, para superar esta eventualidad es necesario utilizar una reacción espontánea y cuantitativa en la que el analito X se hace reaccionar con un reactivo Y y obteniendo como producto a Z. La cuantificación se puede efectuar midiendo la propiedad de Y o de Z y relacionarla con la cantidad de X que se encontraba presente; cuando se utiliza este modelo se dice que la cuantificación se realiza de forma indirecta. Basándose en las ecuaciones (D-1) y (D-2) se pueden desarrollar diferentes métodos de cuantificación dentro de los cuales tenemos:

D.1.1. Curvas de calibración.

Directas

Las curvas de calibración o estándar consisten en preparar soluciones de diferente concentración a partir de un estándar de la sustancia a determinar. La serie de estándares contendrá la sustancia X en concentraciones tales que cubran el intervalo que se supone tendrá la solución problema, C_x , suponiendo que la respuesta que da el instrumento a cada solución es directamente proporcional a la concentración, entonces, con los resultados podemos trazar una línea y por medio de un análisis estadístico determinar la ecuación matemática de la mejor recta (figura D-1); posteriormente se le mide la propiedad a la solución problema y se obtiene su concentración ya sea utilizando la ecuación establecida o encontrando el punto en el gráfico que corresponde a la propiedad dada por la muestra. Todas las propiedades deben estar corregidas con respecto al valor de propiedad que puede dar un "blanco". Un sistema "blanco" es aquel que contiene todas las sustancias presentes en la muestra, en concentraciones aproximadamente iguales, excepto la sustancia de interés que no debe estar presente.

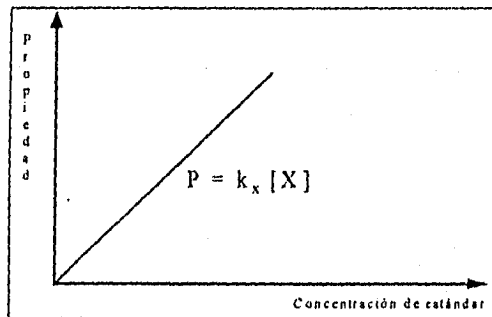
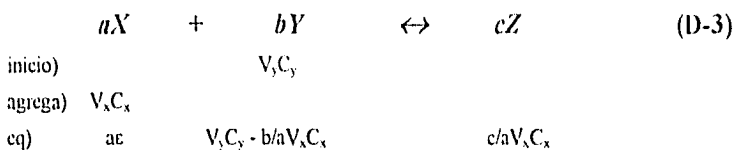


Figura D-1 Curva de calibración para la especie X. Cuando se hace un gráfico de P en función de la concentración de estándar, la pendiente de la recta representa la constante de proporcionalidad de la especie X.

Indirectas

Para construir una curva de calibración indirecta se basa en una reacción entre la especie de interés y un reactivo Y el cual se debe encontrar siempre en exceso:



en el caso en el que la especie que da la propiedad es Y se tiene que el modelo matemático que describe este comportamiento es:

$$P = K_Y [Y] \quad (D-4)$$

y representando la concentración de Y en función de la cantidad adicionada de X a partir de la tabla de variaciones molares de la ecuación D-3 se tiene que:

$$P' = K_Y \left(\frac{V_y C_y}{V_o} \right) - \frac{b}{a V_o} K_Y [C_x V_x] \quad (D-5)$$

en donde P' = propiedad corregida por el factor de corrección de dilución, K_Y = constante de proporcionalidad de la especie Y, V es el volumen y C corresponde a la concentración y los subíndices x y y representan la especie a que corresponden, a, b y c representan los coeficientes estequiométricos de la reacción.; cuando se hace un gráfico de la propiedad en función de la cantidad de X adicionada se obtiene la figura D-2

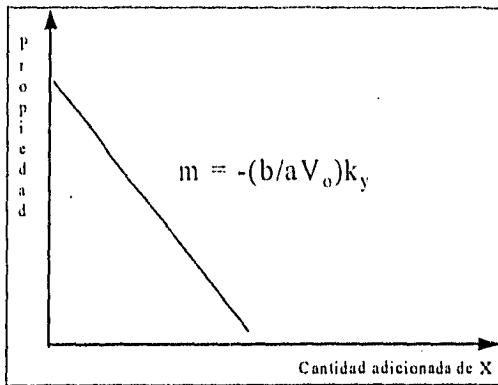


Figura D-2 Curva de calibración indirecta para la especie X, cuando Y da la propiedad. La propiedad se encuentra corregida por el efecto de dilución.

En el caso en que la especie que da la propiedad es Z se tiene que el modelo matemático que describe este comportamiento es:

$$P = K_Z[Z] \quad (D-6)$$

y representando la concentración de Z en función de la cantidad adicionada de X a partir de la tabla de variaciones molares (ecuación D-3) se tiene que:

$$P' = K_Z \frac{c}{a} \left(\frac{V_X C_X}{V_o} \right) \quad (D-7)$$

en donde P' = propiedad corregida por el factor de corrección de dilución, K_Z = constante de proporcionalidad de la especie Z, V_x es el volumen adicionado de X y C_x corresponde a la concentración, a y c representan los coeficientes estequiométricos de la reacción; cuando se grafica la propiedad en función de la cantidad adicionada de X se obtiene un gráfico como el que se presenta en la figura D-3

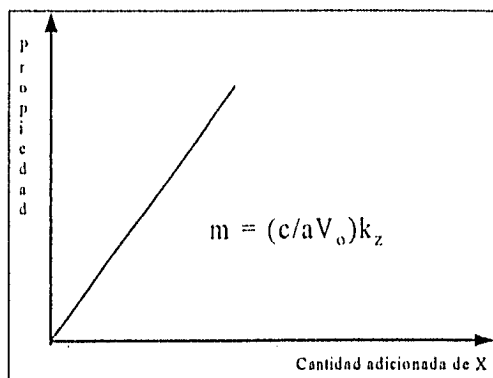


Figura D-3 Curva de calibración indirecta para X cuando Z da la propiedad. La propiedad se encuentra corregida por el efecto de dilución.

D.1.2. Curva de adiciones patrón.

En la curva de adiciones patrón la muestra problema proporciona el ambiente químico constante para los estándares que en volúmenes pequeños se agregan directamente a la muestra y para cada adición se mide la respuesta (P). Con esto se disminuye el error considerado en la curva estándar ya que el ambiente químico es el mismo tanto para los estándares que para la muestra problema.

Las soluciones contendrán la sustancia X que tiene dos procedencias, una cantidad constante $[X]_{\text{problema}}$ de la muestra y otra variable $[X]_{\text{estándar}}$ del patrón; por lo tanto la respuesta será proporcional a la cantidad total de la sustancia de interés.

$$P = K([X]_{\text{problema}} + [X]_{\text{estándar}}) = K[X]_{\text{problema}} + K[X]_{\text{estándar}} \quad (\text{D-8})$$

Si $[X]_{\text{estándar}}$ varía deliberadamente podemos obtener una serie de valores para P con los cuales se puede construir una línea recta que tendrá una ecuación matemática cuya pendiente (m) será igual al valor de K y de la ordenada al origen b podemos despejar el valor de $[X]_{\text{problema}}$.

$$[X]_{\text{problema}} = b/K. \quad (\text{D-9})$$

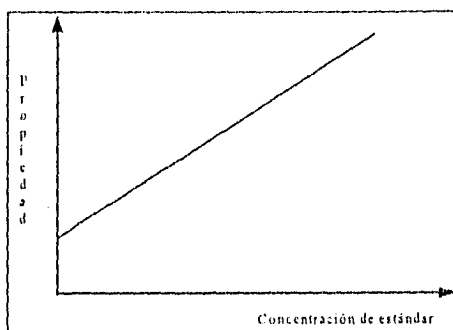


Figura D-4 Curva de adiciones estándar propiedad en función de la concentración de estándar.

El gráfico se puede obtener en función de la concentración de estándar en el sistema o en función del volumen de estándar adicionado en donde el modelo estará dado por:

$$[X]_{\text{Estándar}} = \frac{V_s C_s}{V_{\text{Total}}} \quad (\text{D-10})$$

$$[X]_{\text{Problema}} = \frac{V_p C_p}{V_{\text{Total}}} \quad (\text{D-11})$$

$$\text{y } V_{\text{Total}} = V_s + V_p \quad (\text{D-12})$$

$$P = k \frac{V_p C_p}{V_{\text{Total}}} + k \frac{V_s C_s}{V_{\text{Total}}} \quad (\text{D-13})$$

Donde V es el volumen, C es la concentración y los subíndices p y s representan a la solución problema y estándar respectivamente. Como el volumen total no es constante la ecuación se puede multiplicar por un factor de corrección por dilución:

$$\text{FCD} = \frac{V_p + V_s}{V_p} \quad (\text{D-14})$$

Si V_p es el volumen inicial (V_0) entonces $V_p = V_0$. El modelo matemático general se presenta en la ecuación (D-15) donde P' es la propiedad corregida por el factor de dilución y V_s es la variable independiente

$$P' = k \frac{V_p C_p}{V_0} + k \frac{C_s}{V_0} V_s \quad (\text{D-15})$$

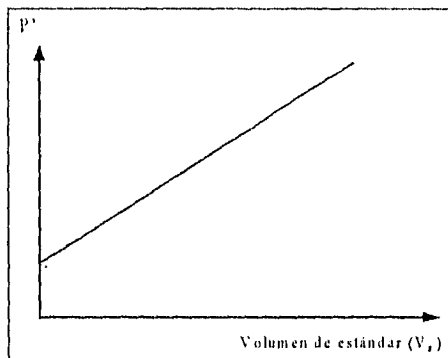
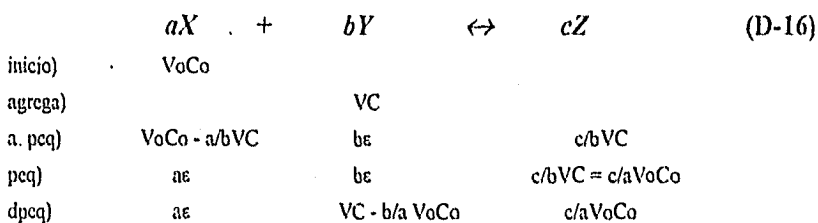


Figura D-5 Curva de adiciones estándar propiedad corregida en función del volumen de estándar

D.1.3. Curvas de valoración.

Una curva de valoración permite seguir el avance de muchas titulaciones, midiendo una propiedad a la solución en función del titulante añadido, también se le puede denominar determinación instrumental de puntos finales de titulación.

Considerando la ecuación química general:



donde X es el constituyente de la muestra, Y es el titulante y Z es el producto;

a , b y c representan los coeficientes estequiométricos,

V_0 representa el volumen inicial de la muestra

C_0 representa la concentración de X en la muestra (buscada)

V es el volumen agregado de valorante

C representa la concentración del valorante

ϵ representa la cantidad en moles que no han reaccionado de cada uno de los reactivos¹.

a. peq) indica cualquier punto antes de llegar al punto de equivalencia

peq) representa el punto de equivalencia

dpeq) representa cualquier punto después de haber alcanzado el punto de equivalencia.

Suponiendo que la propiedad a medir sea absorbancia y que los espectros de absorción para las sustancias X, Y, y Z son como los que se muestran en la figura D-6

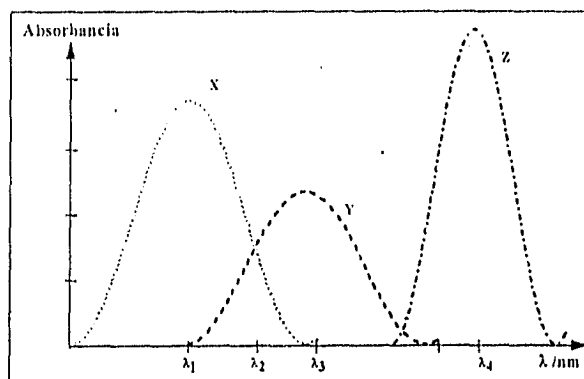


Figura D-6 Espectros de absorción teóricos para las especies químicas X, Y, Z

Cuando realizamos una titulación agregando la sustancia Y de una bureta a una solución que contenga el compuesto X, se podrá observar como la propiedad de la solución cambia desde el comienzo hasta el final. Si la titulación se realiza en una celda de espectrofotómetro los cambios en la absorbancia medida dependerán de la longitud de onda elegida. Para obtener los datos se agregan pequeños incrementos de titulante, midiendo la propiedad después de cada adición.

Debido a que se aumenta el volumen de la solución, la concentración de las sustancias varía y por lo tanto su propiedad disminuyen por la dilución, para corregir los datos por el efecto de la dilución basta multiplicar los valores de la propiedad por un factor de corrección de dilución (FCD) que está representado por la siguiente fórmula:

$$F C D = \frac{V_o + V}{V_o} \quad (D-17)$$

¹ Como se considera que la reacción que ocurre es muy cuantitativa se desprecia ϵ en sumas y restas

En donde V_0 representa el volumen inicial de la solución y V el volumen del titulante agregado.

Cuando la propiedad a medir esta dada solamente por la especie X ; es el caso para una curva de valoración seguida espectrofotométricamente cuando la λ elegida es λ_1 , en donde sólo absorbe la sustancia X , la curva de calibración típica obtenida es la que se muestra en la figura D-7:

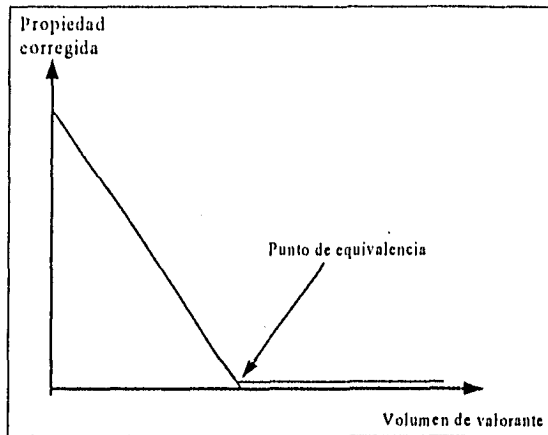


Figura D-7. Curva de valoración hipotética para la reacción de valoración expresada en la ecuación D-16, cuando sólo X da la propiedad

y su comportamiento está determinado por las siguiente ecuación antes del punto de equivalencia:

$$P' = \frac{K_x V_0 C_0}{V_0} - \frac{a K_x V C}{b V_0} \quad (D-18)$$

y por la ecuación (D-19) después del punto de equivalencia:

$$P' = \frac{K_x \epsilon}{V_0} \quad (D-19)$$

Cuando las especies que dan propiedad son tanto X como Y, en espectrofotometría la longitud de onda elegida será λ_2 en donde las especies que absorben son X y Y, la curva de valoración esperada es la que se muestra en la figura D-8

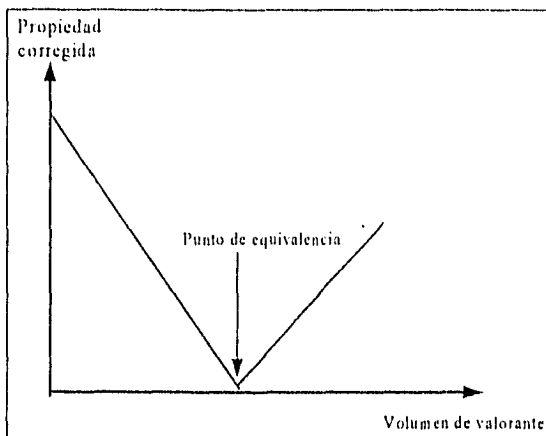


Figura D-8. Curva hipotética para la reacción de valoración expresada en la ecuación D-16, cuando X y Y dan la propiedad.

En donde el comportamiento de la primer recta (cuando la propiedad la da X) está regida por la siguiente ecuación:

$$P' = \frac{K_x V_o C_o}{V_o} - \frac{a K_x V C}{b V_o} \quad (D-20)$$

y el comportamiento de la segunda recta (cuando la propiedad la da Y) se encuentra regida por la ecuación:

$$P' = \frac{K_y V C}{V_o} - \frac{b K_y V_o C_o}{a V_o} \quad (D-21)$$

Cuando la única especie que absorbe es Y, como en el caso en que la longitud de onda elegida es λ_3 , antes del punto de equivalencia no existe la propiedad, pero la adición de un exceso de titulante ocasiona una propiedad creciente cuya representación gráfica es como se muestra en la figura D-9

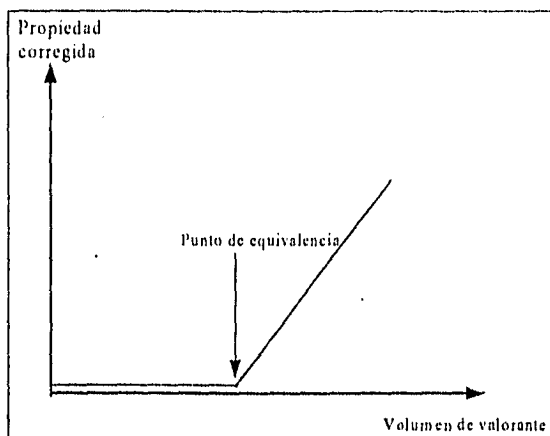


Figura D-9 Curva de valoración hipotética para la reacción de valoración expresada en la ecuación D-22, cuando Y da la propiedad.

y la ecuación matemática que describe el comportamiento de la recta es la siguiente, antes del punto de equivalencia no hay sustancias que den propiedad por lo que la ésta es casi cero y aumentará solamente después del punto de equivalencia:

$$P' = \frac{K_y V C}{V_o} - \frac{b K_y V_o C_o}{a V_o} \quad (D-22)$$

Ahora bien cuando la única especie que da propiedad es Z, si la longitud de onda elegida es λ_4 , se tiene que la curva de valoración se comporta de la siguiente manera:

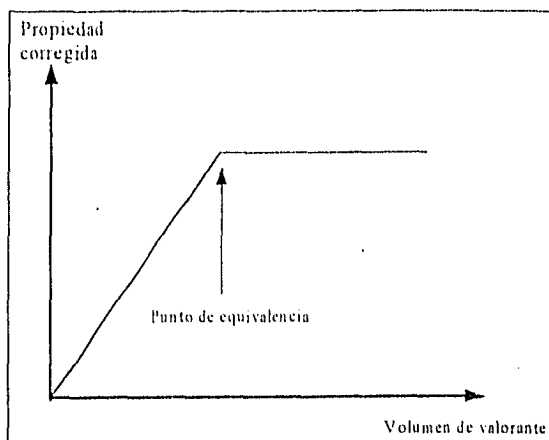


Figura D-10. Curva de valoración hipotética para la reacción de valoración expresada en la ecuación D-23, cuando Z, da la propiedad.

El comportamiento de las curvas de valoración mostrado en este tipo de gráficos lo podemos explicar en base a la siguiente expresión matemática:

antes del punto de equivalencia

$$P' = \frac{c K_z V C}{b V_o} \quad (D-23)$$

y después del punto de equivalencia:

$$P' = \frac{c K_z V_o C_o}{a V_o} \quad (D-24)$$

Cuando la propiedad la da tanto X como Z, se obtiene un gráfico como el que se presenta en la figura D-11.

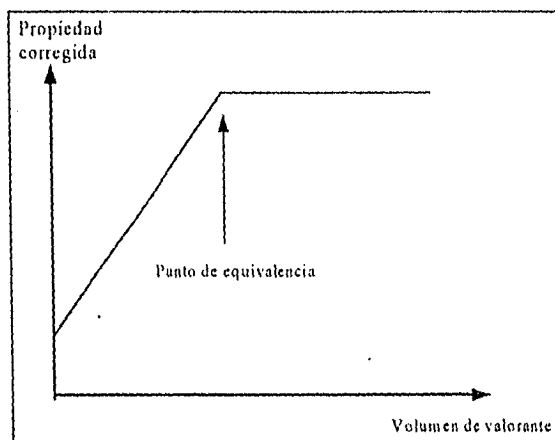


Figura D-11 Curva de valoración hipotética cuando la propiedad esta dada por X y Z

Antes del punto de equivalencia el modelo matemático que define el comportamiento de la recta es:

$$P' = \frac{K_x V_0 C_0}{V_0} + \left(\frac{c}{b} K_z - \frac{a}{b} K_x \right) \frac{C}{V_0} V \quad (D-25)$$

y después del punto de equivalencia:

$$P' = \frac{cK_z V_0 C_0}{bV_0} \quad (D-26)$$