

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE HIDRÓLISIS
DE METILMERCURIO(II) EN MEDIO ACUOSO, MEDIANTE
PROGRAMAS COMPUTACIONALES**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q.F.B. ENRIQUE RAMOS LÓPEZ

TUTOR: Dra. ADRIANA MORALES PÉREZ



AÑO: 2004.



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.

Agradecimientos

Para la realización del presente trabajo intervinieron, de manera directa o bien de forma indirecta, las siguientes instituciones y personas, a las cuales de antemano agradezco su ayuda brindada:

A la UNACD, por darme la *oportunidad* de realizar un posgrado.

A los Profesores que conforman el Programa en Ciencias Químicas por *contribuir* en mi formación.

A la Sección de Química Analítica de la F.C.S.—Cuautitlán, Campo I; en el amplio sentido de la palabra, por las *atenciones y facilidades* otorgadas para la realización del presente trabajo.

A CONACyT, por la *beca* otorgada.

A mis Padres, por todo su *apoyo moral*.

A la Dra. Adriana Morales Pérez, por su *apoyo y confianza*; porque a través de este trabajo, *sentí*, haber reforzado nuestra *amistad*.

Al Dr. Julio C. Botello Pozos, por su *valiosa y oportuna ayuda*; porque el presente trabajo era un pretexto para dar inicio a una *breve, pero amena y cordial* charla, esperando que no hayan sido las *últimas*.

A los Sinodales, por su *tiempo* invertido al momento de poner la *Tesis* bajo su ojo crítico, lo cual la ha *enriquecido*.

¡ Gracias ¡

Oedicatorias

a Enrique Ramos López, porque en su ser se engloba, aquello que de otra manera no hubiera podido mencionar en dos renglones.

Índice

	Resumen	IV
I.	Introducción	1
II.	Objetivos	9
III.	Metodología	11
III.1.	Equipo	11
III.2.	Reactivos	11
III.3.	Disoluciones	12
III.4.	Pasos de la metodología	13
III.4.1.	Estabilidad de las disoluciones de metilmercurio(II).....	14
III.4.2.	Elección del electrolito soporte	15
III.4.3.	Titulación de las disoluciones de metilmercurio(II)	16
III.4.4.	Titulación conductimétrica de las disoluciones de metilmercurio(II).....	17
III.4.5.	Tratamiento de la información experimental	18
IV.	Resultados y discusión.....	20
IV.1.	Confirmación del funcionamiento del electrodo	20
IV.2.	Estabilidad del metilmercurio(II) en disolución	22
IV.3.	Elección del electrolito para imponer la fuerza iónica	27

IV.4.	<i>Elucidación estequiométrica de las especies químicas presentes.....</i>	29
IV.5.	<i>Determinación de las constantes de hidrólisis del metilmercurio(II).....</i>	38
IV.5.1	<i>Refinamiento de las constantes de hidrólisis mediante el programa SQUAD</i>	38
IV.5.2.	<i>Refinamiento de las constantes de hidrólisis a través del programa SUPERQUAD</i>	42
IV.6.	<i>Simulación de las curvas de Bjerrum</i>	47
IV.7.	<i>Simulación de las curvas de valoración conductimétricas</i>	54
IV.8.	<i>Comparación entre el modelo obtenido y los reportados.....</i>	58
IV.8.1.	<i>Complejo de cloruro de metilmercurio</i>	58
IV.8.2.	<i>Hidroxocomplejos del metilmercurio(II).....</i>	61
V.	<i>Conclusiones</i>	67
	<i>Apéndice 1. Características de los programas computacionales empleados</i>	69
1.1.	<i>Programa SQUAD</i>	71
1.2.	<i>Programa SUPERQUAD</i>	74
	<i>Apéndice 2. Descripción de la construcción de las hojas de cálculo</i>	78
2.1.	<i>Curvas de Bjerrum</i>	78

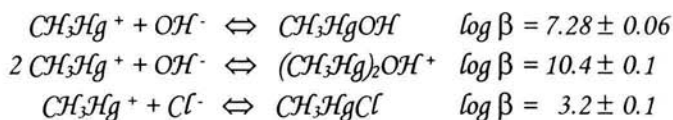
2.1.1.	<i>Hoja de cálculo para la simulación de las curvas de Bjerrum</i>	79
2.2.	<i>Hoja de cálculo para la simulación de las curvas de valoración conductimétrica</i>	81
2.2.1.	<i>Conductividades iónicas equivalentes del metilmercurio(II) ...</i>	83
	<i>Apéndice 3. Pruebas estadísticas</i>	85
3.1.	<i>Regresión lineal simple</i>	85
3.2.	<i>Cartas control</i>	88
3.3.	<i>Prueba t-Student</i>	90
	<i>Referencias</i>	95

Resumen

La hidrólisis del metilmercurio(II) fue estudiada a partir de mediciones espectrofotométricas, potenciométricas y conductimétricas, obtenidas en medio acuoso, a temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ y fuerza iónica impuesta con KNO_3 a la concentración de $0.104 \text{ M} \pm 0.007 \text{ M}$.

Los datos fueron sometidos a un análisis gráfico y computacional usando los programas SQUAD y SUPERQUAD. Los modelos químicos propuestos fueron evaluados; por consiguiente, se consideraron no sólo los parámetros estadísticos emitidos por el programa computacional, sino también se diseñó una estrategia que pusiera en evidencia la capacidad de cada modelo para reproducir las mediciones experimentales. En específico los datos obtenidos en las curvas de titulación conductimétricas del metilmercurio(II).

La evaluación dio la pauta para determinar que el modelo químico presente a las condiciones de trabajo ya mencionadas para el sistema Metilmercurio(II)-OH; así como las constantes globales de formación asociadas a cada equilibrio químico presentes en el modelo, son:



El modelo obtenido sugiere que el reactivo de cloruro de metilmercurio – empleado para preparar las disoluciones de este organometal– no debe considerarse un electrolito fuerte.

I. Introducción

Originalmente, las mediciones analíticas determinaban el contenido total de un elemento en particular, pero posteriormente se reconoció que esta información resulta ser insuficiente, sobre todo para las investigaciones bioquímicas o toxicológicas que han mostrado que la forma química de un ión metálico en particular, así como su cantidad, es crucial para los organismos vivos y el medio ambiente ^[1].

Una de las formas químicas en las cuales puede encontrarse un ión metálico es como compuesto organometálico; generalmente esta forma química es mucho más tóxica que sus correspondientes compuestos inorgánicos. Los compuestos organomercuriales han sido identificados como causa grave de contaminación ambiental. En casos de envenenamiento por mercurio, la forma química que ha sido identificada es justamente la del metilmercurio(II). Existe evidencia experimental, que muestra como a partir del mercurio metálico o inorgánico –procedente de las emisiones industriales– se genera dimetil y metilmercurio a través de ciertos procedimientos bacteriológicos ^[2].

Las formas orgánicas del mercurio son fácilmente absorbidas y acumuladas en los organismos vivos, siendo muy peligrosos para la salud de animales y humanos. El metilmercurio – CH_3Hg^+ ó MeHg^+ – es altamente tóxico, irritante, teratogénico y agente carcinogénico; se absorbe rápidamente por piel y se acumula en diferentes órganos como: riñón, vejiga y el sistema gastrointestinal. La exposición crónica al metilmercurio(II) en niveles no tóxicos puede producir daño cromosómico en humanos ^[3] porque interactúa directamente con el ADN, de manera similar al del ión hidrónico, el cual tiene un papel crucial en el reconocimiento de las bases del ADN, a través de puentes de hidrógeno ^[4].

Este compuesto es potencialmente tóxico en el medio ambiente debido a cinco propiedades, cuatro de ellas propias del mercurio:

- 1. Fuerte afinidad por los grupos tiol.*
- 2. Tendencia a formar enlaces covalentes con las moléculas orgánicas.*
- 3. La alta estabilidad del enlace Hg-C, debido a la baja afinidad del mercurio por el oxígeno.*
- 4. Una fuerte tendencia a incrementar su enlace de coordinación, con un total de dos ligandos, en un arreglo estereoquímico lineal.*
- 5. El metilmercurio es de 50 a 100 veces más tóxico que el mercurio inorgánico (Hg²⁺), debido a que difunde rápidamente la membrana celular.*

El metilmercurio es la forma química predominante del mercurio, tanto en agua dulce como salada; razón por la cual la población humana está expuesta al mercurio a través de los alimentos, siendo los productos del mar la principal fuente de este organometal. Debido al papel tóxico que juega el metilmercurio y dada la importancia de las formas químicas organometálicas del mercurio para el seguimiento en la movilización y destino de este elemento en el medio ambiente, se esperaría que los complejos del metilmercurio(II) estuvieran caracterizados; en particular sus hidroxocomplejos, los cuales son comúnmente encontrados en aguas naturales junto a otros complejos del metilmercurio(II), por ejemplo el MeHg⁺ se ha encontrado unido a ligantes inorgánicos^[5] como PO₄³⁻, Br⁻, Cl⁻ o SH⁻.

Sin embargo, pocos estudios han sido publicados con respecto a la química de complejación de este compuesto con los iones hidróxido en disolución acuosa. A continuación se describen brevemente algunos trabajos representativos a este respecto:

En 1922 Slotta y Jacobi^[6] publican un procedimiento para purificar al metilmercurio(II), en la forma sólida del hidróxido de metilmercurio. El procedimiento básicamente consiste en obtener bromuro de metilmercurio sólido a

partir de una disolución de hidróxido de metilmercurio; paso seguido, se redissuelve con piridina caliente y una disolución acuosa de KOH, los cristales formados se filtran y se lavan con piridina y éter. Por último se seca por varios días encima de cloruro de calcio, obteniendo el producto deseado.

Un año después, Maynard y Howard publican el primer valor de constante de hidrólisis para el MeHg(II) ^[7], asociado al siguiente equilibrio químico:



Al igual que Maynard y Howard, Johns et al. ^[8] asumieron la formación del complejo CH₃HgOH, a partir de datos conductimétricos en disolución acuosa y etanólica.

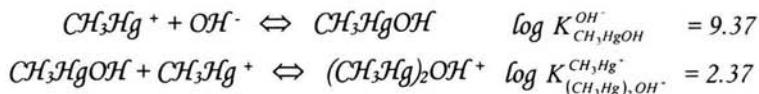
Waugh y colaboradores ^[9] a priori asumieron la formación de la especie RHgOH —donde R = Me, Et y Pr— y determinaron sus constantes de formación mediante valoraciones potenciométricas de disoluciones acuosas de RHgOH con disoluciones de HNO₃ ó HClO₄. Disoluciones libres de carbonatos, pero no especifican como lo logran, ni tampoco se menciona si se controló la fuerza iónica. El valor obtenido de la constante de formación de la especie CH₃HgOH fue: $\log K_{\text{CH}_3\text{HgOH}}^{\text{OH}^-} = 9.5$.

Cabe señalar que los autores emplearon la metodología de purificación del metilmercurio(II) desarrollada por Slotta y Jacobi y otras dos más. Concluyendo que la metodología antes citada permite obtener un material más puro (del 78%), con respecto a los otros dos, pero señalan que el producto obtenido es probablemente una mezcla de óxido de metilmercurio en mayor proporción con respecto al hidróxido, o en su defecto un compuesto binario inestable ^[9].

La hidrólisis del metilmercurio(II) fue estudiada por Schwarzenbach y Schellenberg ^[10] a valores de pH entre 3.16 a 6.66 y a una concentración total de MeHg(II) entre 5.85×10^{-4} a 2.19×10^{-2} M, imponiendo la fuerza iónica en 0.1 M

con KNO_3 y controlando la temperatura en 20°C . Los investigadores no dan referencias del origen del reactivo empleado.

A través de un análisis gráfico de los datos potenciométricos obtuvieron las constantes asociadas a los siguientes equilibrios:



Ellos fueron los primeros en reportar la formación del dímero.

Por su parte, Zanella y colaboradores ^[11] calcularon las constantes de formación de las especies del tipo RHgOH —donde $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$ y Bu —, mediante el procedimiento seguido por Schwarzenbach y Schellenberg ^[10] a las mismas condiciones experimentales, pero a $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$, bajo una atmósfera de N_2 y especificando la preparación del metilmercurio(II), realizada mediante el método de Sneed y Maynard ^[12]. Sin embargo, no especifican claramente el intervalo de pH , ni las concentraciones de MeHg(II) . Los autores no llegan a reportar al complejo polinuclear, sólo obtuvieron el siguiente valor: $\log K_{\text{CH}_3\text{HgOH}}^{\text{OH}^-} = 9.00 \pm 0.03$.

Libich y Rabenstein ^[13] a partir de datos de RMN para disoluciones de metilmercurio(II) en medio acuoso, a diferentes pH 's, y a temperatura de 25°C , encontraron indicios de la formación de las especies CH_3HgOH y $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$ y determinaron las constantes de formación de los complejos de metilmercurio(II) con ocho diferentes ácidos carboxílicos, usando para sus cálculos los dos valores relacionados con la hidrólisis del MeHg(II) , publicados por Schwarzenbach y Schellenberg ^[10]. Estos autores no mantienen un medio iónico para controlar los coeficientes de actividad de las especies estudiadas.

Ingman y Liem ^[5] explicaron sus datos de distribución del MeHg(II) en un sistema de dos fases, para la formación del complejo CH_3HgCl en ambas fases y las especies CH_3HgOH y $\text{CH}_3\text{HgHPO}_4^-$ en la fase acuosa. Y calcularon la constante de

hidrólisis del complejo 1:1 $\text{MeHg}^+/\text{OH}^-$, mediante un análisis gráfico y computacional –empleando el programa Letagrop-Distr– con las mediciones de distribución del metilmercurio(II) en un sistema de dos fases –o-xileno/1.0 M $(\text{Na}^+, \text{H}^+)(\text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-)$ – a 25°C y en un intervalo de concentraciones de 4.15×10^{-5} a 5.35×10^{-4} M; además, ampliaron el intervalo de pH en estudio (de 1.26 a 9.27). El valor obtenido fue: $\log K_{\text{CH}_3\text{HgOH}}^{\text{OH}^-} = 9.55 \pm 0.07$.

Cabe mencionar que los investigadores no mencionan el número de datos alimentados al programa computacional, sólo especifican que las constantes de formación del CH_3HgCl en la fase orgánica y acuosa se mantuvieron constantes durante los cálculos del programa. Dicho de otro modo, esas constantes no fueron calculadas a través de este programa computacional, sino que fueron tomadas de un trabajo previo ^[14].

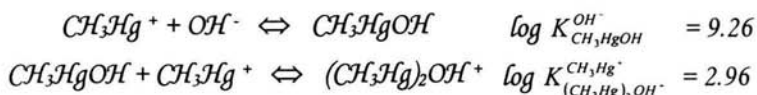
Anderegg ^[15] determinó el valor de la constante de formación del hidroxocomplejo de metilmercurio(II) en medio acuoso, a 25°C y fuerza iónica impuesta con KNO_3 en una concentración igual a 0.1 M. A partir de un análisis gráfico de las curvas de titulación potenciométricas, para concentraciones de $\text{MeHg(II)} \leq 2 \times 10^{-3}$ M, obtuvo un valor de $\log K_{\text{CH}_3\text{HgOH}}^{\text{OH}^-} = 9.4$. El autor señala, que el límite en la concentración del metilmercurio(II) fue debido a su baja solubilidad, pero no especifican la procedencia del reactivo empleado.

Tiempo después, Ingman y Liem junto con Jawaid ^[16] emplearon un programa computacional para calcular las constantes de hidrólisis y de formación de complejos –del MeHg(II) – con algunos ácidos carboxílicos alifáticos y aminocarboxílicos, pues ellos contienen grupos funcionales que son de interés analítico y bioquímico.

Los investigadores lograron determinar los valores de las constantes asociadas a los dos equilibrios químicos reportados por Schwarzenbach y Schellenberg ^[10], a

través de mediciones potenciométricas, analizadas por el programa computacional ETITR-LETAGROP. Las mediciones fueron obtenidas a $25^{\circ}\text{C} \pm 0.05^{\circ}\text{C}$, en medio acuoso, imponiendo la fuerza iónica con HNO_3 y NaNO_3 a 1.0 M, trabajando un intervalo de concentraciones de MeHg(II) entre 4.804×10^{-3} a 8.002×10^{-3} M, pero sin especificar la procedencia del reactivo analítico.

Hay que mencionar, que se utilizaron 89 datos para alimentar el programa y se probaron tres modelos químicos. Concluyeron, que el "mejor" modelo es el que a continuación se presenta:



Este modelo fue elegido entre los otros dos con base en la desviación estándar y la minimización de la sumatoria del error al cuadrado. Y a partir de él se reprodujeron las mediciones potenciométricas.

Para recapitular, se muestra la siguiente tabla, que agrupa los valores de las constantes de hidrólisis obtenidas en los trabajos antes citados. Además, se anexa información de interés relacionada con las condiciones de estudio.

Tabla 1.1. Constantes de equilibrio asociadas a la hidrólisis del MeHg(II) en medio acuoso.

$\log K_{\text{CH}_3\text{HgOH}}^{\text{OH}^-}$	$\log K_{(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+}^{\text{CH}_3\text{Hg}^+}$	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Fza. Iónica (M)	$[\text{MeHg(II)}]$ (M)	Ref.
10.41 ^a	-----	-----	-----	-----	[7]
9.5 ^b	-----	24-25	-----	diluidas	[9]
9.37 ^b	2.37 ^b	20	$I = 0.1$ (KNO_3)	5.85×10^{-4} a 2.19×10^{-2}	[10]
9.00 ^b	-----	25	$I = 0.1$ (KNO_3)	-----	[11]
9.55 ^c	-----	25	$I = 1.0$ (NaNO_3)	4.15×10^{-3} a 5.35×10^{-4}	[5]
9.4 ^b	-----	25	$I = 0.1$ (KNO_3)	$\leq 2.0 \times 10^{-3}$	[15]
9.264 ^b	2.961 ^b	25	$I = 1.0$ (NaNO_3)	4.804×10^{-3} a 8.002×10^{-3}	[16]

^a Resultados obtenidos a partir de mediciones conductimétricas.

^b Resultados obtenidos a partir de mediciones potenciométricas.

^c Resultados obtenidos a partir de mediciones de datos de distribución.

Las investigaciones contemporáneas y posteriores al trabajo realizado por Ingman y colaboradores en 1978 ^[16] se enfocaron en otras áreas del conocimiento del metilmercurio(II); en los cuales, cuando era necesario considerar en un análisis los hidroxocomplejos de este organometal, se hacía uso del modelo y de los valores de las constantes de hidrólisis publicadas con anterioridad; con la finalidad de explicar sus datos experimentales o tomarlos como punto de partida para obtener sus resultados ^[17-20]. A partir de los años ochenta, una de las áreas más investigadas fue el desarrollo de métodos analíticos para la determinación de metilmercurio(II) en el medio ambiente, enfocadas principalmente al análisis de los alimentos procedentes del mar, en particular en los tejidos del pescado, ya que el MeHg(II) tiene una gran facilidad para acumularse, en este tipo de muestras al igual que en mariscos, y esto fue causa de envenenamiento en la ciudad de Minamata, Japón. Y posteriormente, en sedimentos, cuyas técnicas fueron en parte derivadas de los métodos usados para el análisis de alimentos.

Los métodos empleados para la determinación de metilmercurio(II) involucran varios pasos. Hoy en día, el aislamiento para este compuesto se realiza frecuentemente mediante una o más de las siguientes técnicas: destilación, extracción con fluidos supercríticos, disolución alcalina seguida de una extracción con solventes, digestión en microondas. La separación se lleva a cabo frecuentemente por cromatografía de líquidos de alta resolución o de gases y una numerosa cantidad de técnicas de detección son empleadas, tales como: fluorescencia atómica en vapor frío (CVAFS); ICP-MS; o cromatografía de gases con detector de captura de electrones (GC-ECD). Incluso se han desarrollado técnicas alternativas para llevar a cabo la preconcentración y especiación del metilmercurio(II) a través del uso de organismos vivos –por ejemplo: algas, bacterias, levaduras, hongos y productos derivados de plantas inmovilizadas en microcolumnas ^[21]–, con buenos resultados.

La creciente necesidad para dar seguimiento al metilmercurio(II), no sólo ha generado el desarrollo de diversos y novedosos métodos; sino también ha permitido la organización de varios estudios interlaboratorios para confirmar el rendimiento de estos procedimientos y en consecuencia, también se han producido materiales certificados de referencia ^[22].

Ante este panorama, el presente trabajo tiene como propósito principal cuidar los parámetros y procedimientos que deben observarse durante la determinación de valores de constantes de equilibrio, en particular cuando se utilizan de manera alterna programas computacionales. Cuidados que se observaron durante la determinación de las constantes globales de formación en el sistema MeHg(II)-OH , mediante el análisis gráfico de las curvas pHmétricas de valoración del metilmercurio(II) con NaOH y el empleo de programas computacionales. Junto a una evaluación posterior de los modelos químicos propuestos.

Además, el presente trabajo podría contribuir—sí se le requiere— al desarrollo de un proyecto —que tiene la F.E.S.—Cuautitlán con CONACyT (con clave J32518-T)—, que responde al título: Determinación de trazas metálicas contaminantes en el medio ambiente; con el objeto, de diagnosticar en muestras de agua, suelo y pasto, diez metales de interés ambiental—de los cuales cinco de ellos son metales pesados, dos esenciales y tres preciosos— en cinco municipios conurbanos en el Estado de México, mediante absorción y emisión atómica y procedimientos electroquímicos para sus determinaciones.

II. Objetivos

Objetivos Generales

- ✱ *Determinar la estequiometría de las especies de hidrólisis del metilmercurio(II) en medio acuoso, y el valor de sus constantes de formación a partir de mediciones espectrofotométricas, potenciométricas y conductimétricas, con la ayuda de los programas computacionales SQUAD y SUPERQUAD, con el fin de facilitar el conocimiento de la química en disolución de este organometal.*
- ✱ *Evaluar los procedimientos a seguir durante la determinación de valores de constantes de equilibrio, a través del cumplimiento de las buenas prácticas de laboratorio y del esclarecimiento de las condiciones experimentales; con la finalidad de determinar un modelo químico confiable para el sistema MeHg(II)-OH .*

Objetivos Particulares

- ✱ *Inferir el comportamiento que presenta el electrodo –empleada durante las mediciones–, mediante un análisis estadístico, aplicado a las eficiencias electromotrices obtenidas durante la calibración del electrodo; para cerciorarse de la confiabilidad de las mediciones obtenidas.*

- * *Determinar la estabilidad del metilmercurio(II) en disolución acuosa, a través del seguimiento del pH en función del tiempo; para tener la certeza, de que los cambios percibidos, en las mediciones realizadas a las disoluciones de este organometal, no son debidos a causas asignables de variación.*
- * *Elegir el electrolito idóneo que impondrá la fuerza iónica en el sistema, a partir del análisis gráfico y comparativo de las curvas de titulación potenciométricas obtenidas al emplear diferentes electrolitos para este fin; con el objeto de utilizar aquel que sea inerte al sistema.*
- * *Evaluar la presencia de los posibles complejos de metilmercurio(II) en el sistema de interés y las constantes globales de formación asociadas a éstos, calculadas por los programas computacionales, a partir de la simulación de las mediciones experimentales; para establecer el modelo químico que se encuentra presente en el sistema MeHg(II)-OH a las condiciones de trabajo establecidas: medio acuoso, $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 0.1 \text{ M}$.*

Hipótesis

- * *Sí un modelo químico es capaz de reproducir las mediciones experimentales; es decir, simular no necesariamente la información experimental que lo apoya, entonces es posible establecer, que tanto las especies como sus constantes de equilibrios que conforman al modelo, se encuentran presentes en el sistema de estudio a las condiciones de trabajo establecidas.*

III. Metodología

III.1. Equipo.

- Espectrofotómetro Perkin Elmer UV/Visible de doble haz de luz, modelo Lambda 18 y celdas de cuarzo con longitud de 10 mm.
- pHmetro Mettler-Toledo, modelo MA235 ($\Delta\text{pH} = 0.001$); empleando un electrodo combinado con estándar interno de Ag^0/AgCl y calibrándose con disoluciones amortiguadoras de $\text{pH} = 4.01$ y 10.03 .
- Conductímetro Meter Lab, modelo CDM230 utilizando una celda de 4 polos de platino calibrada con una disolución de KCl de concentración 10^{-2} M .
- Microbureta Brand Bürette Digital II de émbolo adaptable a frascos, con capacidad de 25 mL ($\Delta\text{Volumen dispensado} = 10 \mu\text{L}$).
- Baño termostataado PolyScience, modelo 9105 ($\Delta T = 0.1^\circ\text{C}$).
- Celda termostatada de cinco bocas.
- Programas computacionales (SQUAD y SUPERQUAD).

III.2. Reactivos.

- Cloruro de Metilmercurio (CH_3HgCl), Aldrich Chemical Co.; 100%.
- Hidróxido de Sodio (NaOH), J.T. Baker; 99.0%.
- Nitrato de Potasio (KNO_3), Productos Químicos Monterrey; 99.18%.
- Disoluciones amortiguadoras de $\text{pH} 4.01 \pm 0.01$ y 10.03 ± 0.06 , Merck.
- Cloruro de Potasio (KCl), Productos Químicos Monterrey; 99.91%.
- Nitrogeno (N_2), AGA, 99.995%.
- Biftalato de Potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), J.T. Baker; 100.02%.
- Fenolftaleína, Sigma de México S. A.

- *Cloruro de Sodio (NaCl), Productos Químicos Monterrey; 99.5%.*
- *Perclorato de Potasio (KClO₄), J.T. Baker; 99.4%.*

III.3. Disoluciones.

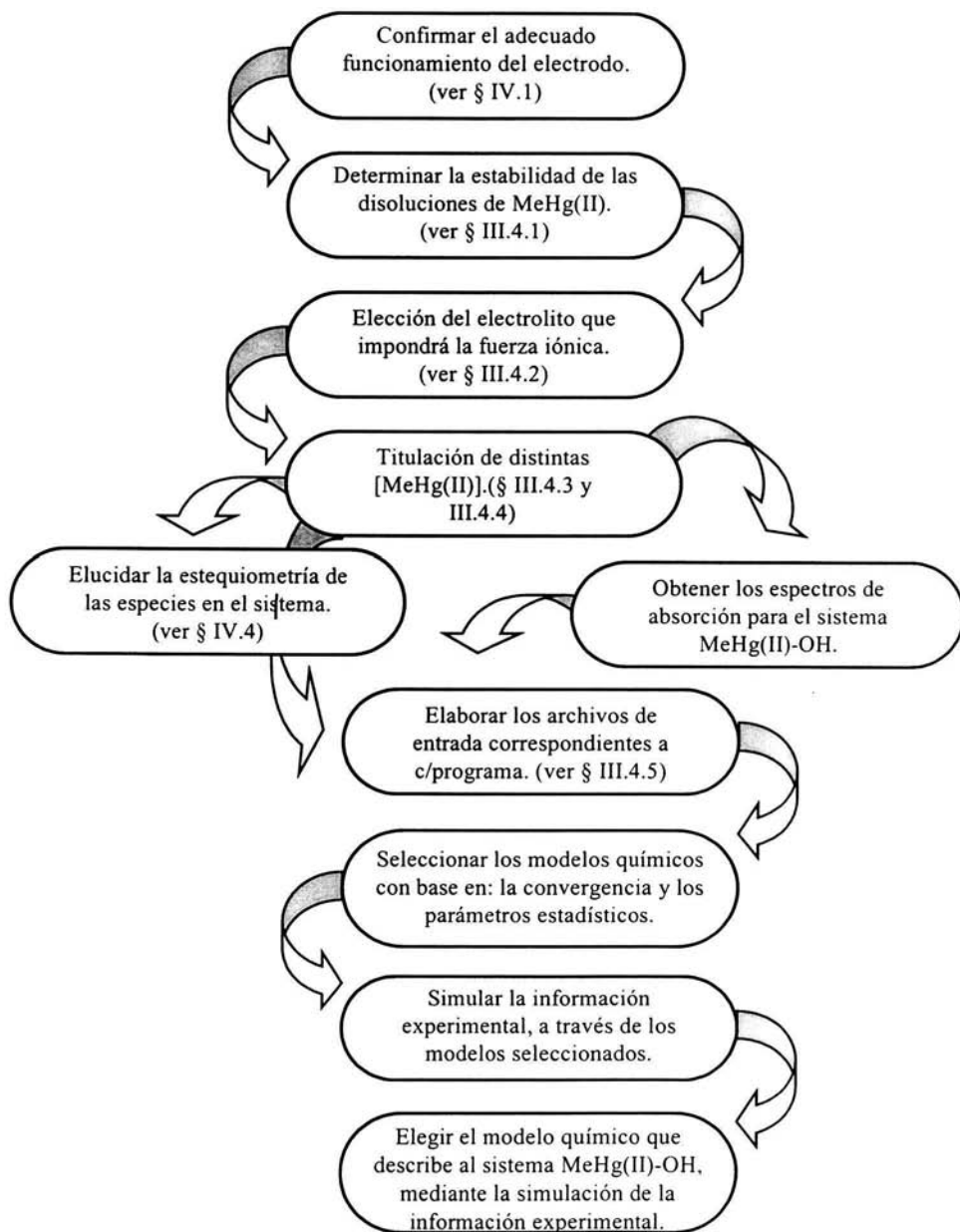
- *Cloruro de Metilmercurio: Disolución acuosa de concentración entre 4×10^{-4} a 7×10^{-3} M.*
- *Hidróxido de Sodio: Disolución acuosa de concentración 12.5 M aproximadamente, utilizada como disolución stock; a partir de ella se prepararon diferentes concentraciones de la sal.*
- *Nitrato de Potasio: Disolución acuosa 0.1 M.*
- *Biftalato de Potasio: Disolución acuosa a distintas concentraciones.*
- *Fenolftaleína: Disolución al 0.5% p/v (en una mezcla 1:1 alcohol/agua), preparada de acuerdo con las instrucciones proporcionadas por Orozco [23].*

Todas las disoluciones se prepararon empleando agua desionizada con conductividad de 18 megaohms, hervida y burbujeada con nitrógeno. Cabe señalar, que la disolución saturada de hidróxido de sodio de concentración 12.5 M aproximadamente fue preparada utilizando el mismo tipo de agua. Pero a diferencia de las demás, se almacenaba en un frasco de plástico, el cual se encontraba dentro de un desecador de sílica gel. Cuidados que mantuvieron a la disolución libre de carbonatos y de una posterior absorción de dióxido de carbono.

Por su parte todos los experimentos se realizaron manteniendo en el sistema una atmósfera de nitrógeno.

III.4. Pasos de la metodología.

Diagrama de Flujo



III.4.1. Estabilidad de las disoluciones de MeHg(II).

Para constatar la estabilidad de las disoluciones de metilmercurio(II) en medio acuoso se decidió utilizar como parámetro de evaluación, al seguimiento del pH de cada disolución en función del tiempo. El criterio de evaluación utilizado consiste: en considerar estable la disolución en estudio, si el valor de pH de la disolución no cambia significativamente en función del tiempo, de lo contrario el cambio en el pH será un indicador de que el MeHg(II) sufre alguna reacción en la disolución. Claro que los cambios detectados sólo serán aquellos, en los cuales de manera directa o indirecta se modifique la concentración de los iones hidrónio en el sistema; por ejemplo cabría la posibilidad de que el metilmercurio(II) sufra una hidrólisis por sí mismo.

Cabe señalar que este criterio es útil para evaluar la estabilidad de un compuesto en disolución, siempre y cuando, no varíe la temperatura del sistema y/o se incorpore a la disolución en estudio algún compuesto –sobre todo de características ácido-base–, por que ello modifica el pH. Por ejemplo el dióxido de carbono atmosférico, razón por la cual los estudios de estabilidad también se llevaron a cabo manteniendo una atmósfera de nitrógeno.

Se sometió a un estudio de estabilidad una disolución de metilmercurio(II) de concentración 4×10^{-4} M y otra a la concentración de 7×10^{-3} M. El procedimiento se describe a continuación:

1. Se adicionó una alícuota de 20 mL de la disolución en estudio, en la celda termostataada y se acondicionó el sistema bajo una atmósfera de nitrógeno a temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$.
2. Se registró el pH y el potencial del sistema a intervalos de tiempo de 15 minutos por un periodo de 6 horas.
3. Se desechó la disolución estudiada en un contenedor.
4. Se estudió la otra disolución de MeHg(II), repitiendo del paso 1 al 3.

III.4.2. Elección del electrolito soporte.

La elección del electrolito utilizado para imponer la fuerza iónica se llevó a cabo bajo el siguiente criterio: La sal empleada no debe interactuar con las especies químicas presentes en el sistema; es decir, debe ser inerte.

Las sales bajo estudio fueron: cloruro de sodio (NaCl), perclorato de potasio (KClO₄) y nitrato de potasio (KNO₃). Para constatar que las sales en estudio son inertes al sistema, primero se realizó la titulación de una disolución de metilmercurio(II) de concentración 7×10^{-3} M con hidróxido de sodio, a ésta disolución no se le controló la fuerza iónica (curva control). La curva control se obtuvo siguiendo estos pasos:

1. Se vertió 20 mL de la disolución de metilmercurio(II) de concentración 7×10^{-3} M dentro de la celda termostataada, dejándola estabilizar a $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ en una atmósfera de nitrógeno.
2. Se registró el pH y el potencial del sistema, después de alcanzar el equilibrio.
3. Se agitó el sistema por un minuto y se le adicionó un determinado volumen de una disolución de hidróxido de sodio de concentración exactamente conocida –al valorarla previamente con biftalato de potasio.
4. Se dejó estabilizar al sistema y se registró el pH y el potencial, manteniendo la temperatura y la atmósfera de nitrógeno.
5. Se repitió del paso 3 al 4, hasta realizar aproximadamente 50 adiciones de NaOH.
6. Se desechó el sistema estudiado en un contenedor.

Paso seguido, se realizó la titulación de otras disoluciones de metilmercurio(II) al mismo orden de concentración (7×10^{-3} M), pero controlándoles la fuerza iónica a la concentración de 0.1 M con alguna de las tres sales a estudiar. Para obtener las curvas de titulación a fuerza iónica constante se adicionó una de las sales en

estudio a una disolución de $[MeHg(II)] = 7 \times 10^{-3} M$ y se procedió de la siguiente manera:

7. Se vertió 20 mL de ésta disolución de fuerza iónica impuesta dentro de la celda termostataada, dejándola estabilizar a $25^{\circ}C \pm 0.2^{\circ}C$ en una atmósfera de nitrógeno.
8. Se repitió del paso 2 al 5, hasta realizar aproximadamente 50 adiciones de NaOH.
9. Se desechó el sistema en estudio en un contenedor.
10. Se repitió del paso 7 al 9, hasta concluir con las tres sales bajo estudio.

Finalmente se compararon contra la curva control. La sal que produzca la menor modificación sobre la curva de titulación con respecto al control será el electrolito idóneo para imponer la fuerza iónica (ver parágrafo IV.3).

III.4.3. Titulación de las disoluciones de $MeHg(II)$.

Debido a que los programas computacionales SQUAD y SUPERQUAD requieren de datos espectrofotométricos y potenciométricos respectivamente, para realizar sus cálculos, se tomó la estrategia de generar ambos datos alternadamente en un mismo experimento; por ende, se procedió como a continuación se indica:

1. Se vertió 20 mL de alguna de las disoluciones de metilmercurio(II) comprendidas en la tabla 3.1, dentro de la celda termostataada, dejándola estabilizar a $25^{\circ}C \pm 0.2^{\circ}C$ en una atmósfera de nitrógeno.

Tabla 3.1. Disoluciones de $MeHg(II)$ estudiadas en el presente trabajo.

	$\times 10^{-4} M$					$\times 10^{-3} M$				
$[MeHg(II)]$	4	5	6	8	9	2	4	5	6	7

A todas las disoluciones se les controló la fuerza iónica, incluida la disolución titulante.

2. Se registró el pH y el potencial del sistema, después de alcanzar el equilibrio.
3. Se retiró una muestra del sistema –el volumen necesario para llenar la celda del espectrofotómetro, para obtener el espectro de absorción en un intervalo de 255 a 294 nm.
4. Se regresó la muestra al sistema.
5. Se agitó el sistema por un minuto y se le adicionó un determinado volumen de una disolución de hidróxido de sodio de concentración exactamente conocida.
6. Se repitió del paso 2 al 5, hasta realizar 50 adiciones de NaOH aproximadamente.
7. Se desechó el sistema en un contenedor y se llevó a cabo la titulación dos veces más, para una misma concentración de MeHg(II).
8. Se repitió del paso 1 al 7, hasta concluir con todas las disoluciones acotadas en la tabla 3.1.

III.4.4. Titulación conductimétrica de las disoluciones de MeHg(II).

Las curvas de titulación conductimétricas se obtuvieron con el objeto de recabar información experimental, que no fuera requerida por los dos programas computacionales empleados en el presente trabajo. Pues ésta información fue una prueba más para evaluar si los modelos con convergencia apropiada, tienen la capacidad de reproducir mediciones experimentales, totalmente ajenas a la información con la cual cada programa realiza sus cálculos.

En otras palabras, si los modelos químicos son capaces de simular cierta información experimental –por ejemplo, las curvas de titulación conductimétricas (ver parágrafo IV.7)–, entonces será un criterio más que ayude a la elección del modelo químico que describe al sistema MeHg(II)-OH.

Las curvas de titulación conductimétricas se obtuvieron procediendo de la siguiente forma:

- 1) Se vertió 20 mL de alguna de las disoluciones de metilmercurio(II) comprendidas en la tabla 3.2, dentro de la celda termostataada, dejándola estabilizar a $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ en una atmósfera de nitrógeno.

Tabla 3.2. Disoluciones de MeHg(II) estudiadas en la presente prueba.

	$\times 10^{-4} \mathcal{M}$			$\times 10^{-3} \mathcal{M}$	
[MeHg(II)]	1	4	9	4	7

A ninguna disolución se le controló la fuerza iónica, incluida la disolución valorante.

- 2) Se registró la conductividad del sistema, después de alcanzar el equilibrio.
- 3) Se agitó el sistema por un minuto y se le adicionó un determinado volumen de una disolución de hidróxido de sodio de concentración exactamente conocida.
- 4) Se repitió del paso 2 al 3, hasta realizar 50 adiciones de NaOH aproximadamente.
- 5) Se desechó el sistema en un contenedor y se efectuó la titulación dos veces más, para una misma concentración de MeHg(II).
- 6) Se repitió del paso 1 al 5, hasta concluir con todas las disoluciones acotadas en la tabla 3.2.

III.4.5. Tratamiento de la información experimental.

La construcción de los archivos de entrada para el programa SQUAD se llevó a cabo empleando exclusivamente la información espectrofotométrica obtenida en el subparágrafo III.4.3. Cada archivo contenía únicamente los espectros de absorción generados en el transcurso de una titulación y cada espectro de absorción estaba constituido por 40 longitudes de onda, producto del incremento de uno en un

nanómetro, a partir de la longitud de onda de 255 nm. Además, todos los archivos de entrada de SQUAD se programaron para iterar a un máximo de 100 ciclos. En el apéndice 1.1 se muestra, como ejemplo, uno de los archivos de entrada de este programa computacional aplicado en uno de los modelos químicos propuestos.

Por su parte, el tratamiento realizado para generar los archivos de entrada correspondientes al programa SUPERQUAD, requería únicamente de la información potenciométrica obtenida en el subparágrafo III.4.3 y acompañada de las adiciones realizadas del agente valorante en el transcurso de cada titulación. A diferencia de los archivos para el programa SQUAD, los archivos de SUPERQUAD podían estar constituidos por más de una titulación de metilmercurio(II), sin ser necesariamente del mismo orden de concentración. Pues cada curva va acompañada de su respectivo potencial de asimetría y del error experimental asociado.

Todos los archivos de entrada relacionados a este programa computacional se ajustaron para iterar hasta 50 ciclos. En el apéndice 1.2 se presenta, como ejemplo, uno de los archivos de entrada de SUPERQUAD enfocado a uno de los modelos químicos propuestos.

IV. Resultados y Discusión

IV.1. Confirmación del funcionamiento del electrodo.

Se tabularon las eficiencias electromotrices $-\beta-$ obtenidas al realizar cada calibración del electrodo, con la finalidad de obtener la variación experimental del potencial por cada unidad de pH; es decir, la magnitud de la pendiente que relaciona el cambio del valor de potencial con respecto al pH. Éstos datos se agruparon en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Eficiencias electromotrices obtenidas a $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ y las respectivas pendientes asociadas.

Nº de calibración	Eficiencia (β)	Pendiente (mV)
1	0.952	56.32
2	1.014	59.99
3	0.942	55.73
4	0.926	54.78
5	0.905	53.54
6	0.903	53.42
7	0.903	53.42
8	0.981	58.04
9	0.974	57.62
10	0.932	55.14
11	0.926	54.78
12	0.922	54.54
13	0.918	54.31
14	0.918	54.31
15	0.913	54.01
16	0.909	53.78
17	0.970	57.38
18	0.962	56.91
19	0.956	56.56
20	0.948	56.08
21	0.945	55.91
22	0.941	55.67
23	0.942	55.73
24	0.938	55.49
25	0.936	55.37
26	0.935	55.31
27	0.932	55.14
28	0.977	57.80

Cada pendiente es el producto de la multiplicación entre la eficiencia electromotriz y la pendiente teórica igual a 59.16 mV.

Valores de potencial fueron estimados con cada pendiente obtenida y el empleo de la siguiente ecuación; la cual describe la respuesta del potencial a los cambios del pH en los electrodos de vidrio.

$$E = \text{constante} - \beta(0.05916) \log \frac{A_{H^+}^{\text{dentro}}}{A_{H^+}^{\text{fuera}}}$$

dónde: el término "constante" corresponde al potencial de asimetría.

Todos los potenciales estimados a un mismo valor de pH fueron empleados para obtener por el método de mínimos cuadrados la regresión lineal (consultar apéndice 3.1), entre el potencial estimado y el pH. La ecuación que describe el comportamiento causa-efecto entre estos dos parámetros es:
 $E = 387.8\text{mV} - 56.2\text{mV} \times \text{pH}$.

La pendiente obtenida corresponde en términos generales a la variación experimental que se produjo del potencial por cada unidad de pH; en otras palabras, la respuesta del electrodo generó una variación del potencial igual a 56.2 mV por cada cambio en una unidad de pH a lo largo del estudio.

Los electrodos de pH que presumen de poseer un comportamiento "ideal" se debe a que la respuesta de ese electrodo con respecto al potencial se modifica en 59.16 mV cada vez que el pH de la disolución cambia en una unidad. Con base en el criterio anterior se debe confirmar si el electrodo empleado en el presente trabajo posee un comportamiento "real"; es decir, que el electrodo tenga una respuesta cercana a lo predicho por la ecuación de Nernst. Lo cual significa, que el electrodo de trabajo debe presentar una pendiente cercana a -59.16 milivolts a 25°C.

Al comparar la pendiente teórica (-59.16 mV) contra la obtenida (-56.2 mV) se tiene una diferencia de 2.96 mV, lo cual corresponde a una desviación del 5%. Porcentaje de error que se encuentra por debajo del 6% de error máximo permitido, de acuerdo a lo establecido por la National Institute of Standards and Technology

(NIST). Este criterio indica que la respuesta del electrodo es cercana a lo predicho por la ecuación de Nernst.

Por lo tanto, se concluye que el electrodo empleado en la experimentación presenta un comportamiento "real" y en consecuencia su funcionamiento es confiable, produciendo en términos generales una respuesta cercana a lo esperado por la ecuación de Nernst o en otras palabras, que la respuesta del electrodo de trabajo con respecto al potencial se modifica en 56.2 mV cada vez que el pH cambia en una unidad.

IV.2. Estabilidad del metilmercurio(II) en disolución.

El estudio de estabilidad realizado a una disolución de metilmercurio(II) de concentración $4.2 \times 10^{-4} \text{ M} \pm 2 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $7 \times 10^{-3} \text{ M} \pm 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, se llevó a cabo durante un lapso de seis horas –posteriores a la disolución total de este organometal–; con la finalidad de recabar información experimental que corroborara la estabilidad del MeHg(II) en medio acuoso en función del tiempo.

En la figura 4.1 y 4.2 se muestra la carta control obtenida con cada disolución de metilmercurio(II) –a las concentraciones mencionadas en el párrafo anterior–; es decir, el comportamiento que presentó el pH, en cada disolución bajo estudio en función del tiempo, junto a sus respectivos límites de control –tanto el inferior (LIC), como el superior (LSC), ver apéndice 3.2. Hay que señalar, que cada valor de pH esquematizado en estas figuras es el resultado del promedio de cuatro valores de pH registrados durante cada intervalo de tiempo. El estudio de estabilidad se dividió en intervalos de tiempo de quince minutos cada uno aproximadamente –al término del cual se registraban los valores de pH– hasta finalizar el estudio, manteniendo una atmósfera de nitrógeno y la temperatura en $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$.

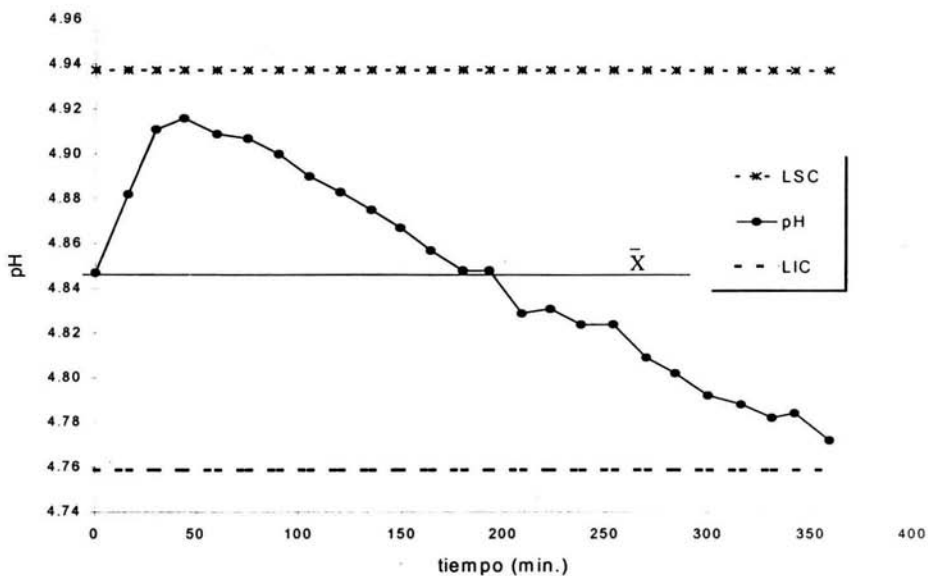


Figura 4.1. Carta control para la disolución de $[MeHg(II)] = 4.2 \times 10^{-4} M$, bajo atmósfera de nitrógeno y $T = 25^{\circ}C$. Cada punto mostrado en la figura corresponde al promedio de cuatro valores de pH.

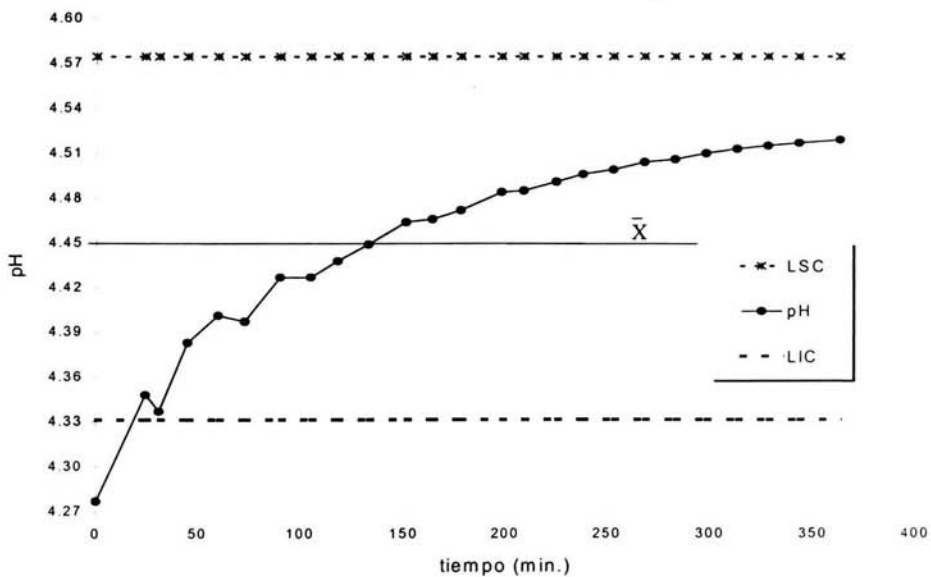


Figura 4.2. Carta control para la disolución de $[MeHg(II)] = 7 \times 10^{-3} M$, bajo atmósfera de nitrógeno y $T = 25^{\circ}C$. Cada punto mostrado en la figura corresponde al promedio de cuatro valores de pH.

La variabilidad observada en los valores promedio de pH, esquematizados en las figuras 4.1 y 4.2, da la impresión de ser considerable en función del tiempo; sin embargo, si se calcula el rango de las mediciones promedio del pH para cada disolución estudiada, se obtiene una fluctuación de 0.14_1 y 0.24_2 unidades de pH para las disoluciones $4.2 \times 10^{-4} \text{ M} \pm 2 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $7 \times 10^{-3} \text{ M} \pm 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ respectivamente. Fluctuación que en ambos casos no es de consideración; pero que a primera vista hace pensar lo contrario, debido a la escala utilizada, en el eje de las ordenadas. Con la finalidad de constatar, que dicha fluctuación no es relevante y por consiguiente, no atribuible a la inestabilidad de las disoluciones de metilmercurio(II) se decidió calcular los límites de control a partir de los datos experimentales (consultar apéndice 3.2), previamente incluidos en las figuras 4.1 y 4.2.

Los límites de control ayudan a verificar estadísticamente si la variación observada en el comportamiento de la propiedad seguida es debida a la variabilidad natural del sistema en estudio o atribuible a cambios significativos en la integridad de las disoluciones de MeHg(II). Para ello se deben buscar causas asignables de variación (referirse al apéndice 3.2) y el motivo que las origina. Si las causas asignables de variación pueden ser explicadas entonces el comportamiento observado en la propiedad es debida a su variabilidad natural, en caso contrario será atribuida a cambios en el sistema.

La búsqueda comienza verificando que todos los datos se encuentren dentro de los límites de control —la zona comprendida entre los límites representa gráficamente la variabilidad natural del sistema. En la figura 4.2 se observa un valor promedio de pH fuera del límite inferior de control, al inicio del estudio, que pudiera ser atribuido al escaso tiempo que se le dio al electrodo para estabilizarse con la disolución de metilmercurio(II) de concentración $7 \times 10^{-3} \text{ M} \pm 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, antes de comenzar el estudio.

Tanto en la figura 4.1 como en la 4.2 se observa una tendencia en los datos esquematizados; es decir, el comportamiento de la propiedad lleva un sentido descendente o ascendente respectivamente. Para evaluar ésta causa asignable de variación se decidió seguir el comportamiento de una disolución buffer de carbonatos a $pH = 10.6$ preparada de acuerdo a lo recomendado por Lange [24]. Se empleó el mismo equipo de medición de pH con la finalidad de mantener las mismas condiciones de trabajo y esclarecer si la tendencia observada es propia de las disoluciones de metilmercurio(II) o de otros factores. En la figura 4.3 se muestran los resultados de ese estudio.

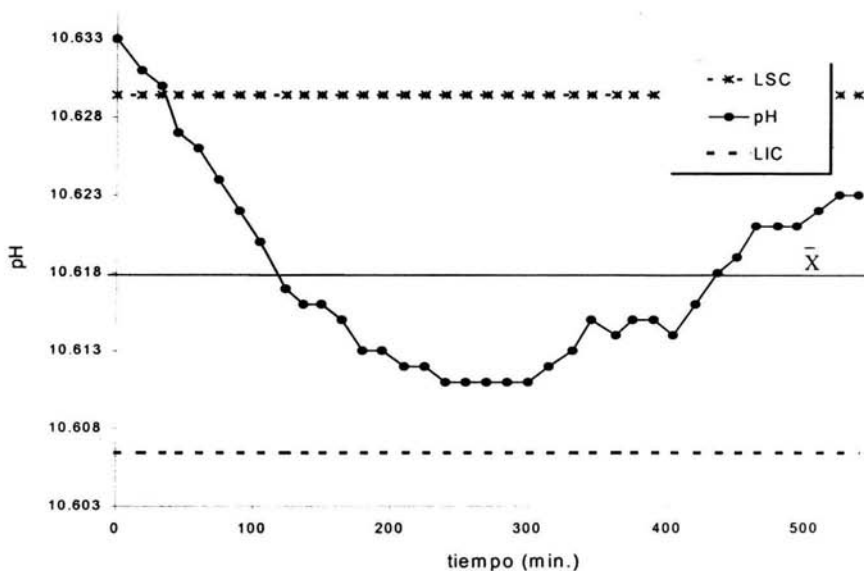


Figura 4.3. Carta control para la disolución buffer de carbonatos a $pH = 10.6$, bajo atmósfera de nitrógeno y $T = 25^{\circ}C$.

Cabe mencionar que el estudio se realizó durante nueve horas dentro de las cuales no se observó un comportamiento aleatorio de la propiedad, sino por el contrario se presentaron dos tendencias tal y como se ve en la figura 4.3. Alrededor de las

primeras seis horas del estudio el sentido de la tendencia es descendente y cumplido este periodo la tendencia se vuelve ascendente.

El buffer de carbonatos al presentar un comportamiento del pH – con tendencia – similar al observado en las disoluciones de metilmercurio(II) implica que ésta causa asignable de variación no debe ser atribuida a la naturaleza de las disoluciones en estudio, sino a otras variables; por ejemplo, cabría la posibilidad de ser una deriva del equipo de medición.

Se sabe que la deriva en la medición del potencial no debe ser mayor a un 30% con respecto a la pendiente que resulta de la ecuación: $E = f(\text{pH})$. Experimentalmente se obtuvo una pendiente igual a 56.2 mV (ver parágrafo IV.1); por consiguiente, el 30% de ésta pendiente resulta de 16.9 mV. En consecuencia la deriva en la medición del potencial aplicable al equipo utilizado no debe ser mayor a una fluctuación de 16.9 mV. Si se calcula la fluctuación del potencial de cada disolución estudiada de metilmercurio(II) – de concentración $4.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $7 \times 10^{-3} \text{ M}$ – se obtienen rangos de 8.4 mV y 13.8 mV respectivamente. Fluctuaciones que están por debajo del valor máximo permitido en la deriva de la medición del potencial, con el uso de éste equipo de medición.

De acuerdo con todo lo discutido en el presente parágrafo, se concluye que las disoluciones de metilmercurio(II) de concentración $4.2 \times 10^{-4} \text{ M} \pm 2 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $7 \times 10^{-3} \text{ M} \pm 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ son estables – de acuerdo al criterio establecido en el subparágrafo III.4.1 – durante el tiempo que duró el estudio cinético – 6 horas – a temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ y bajo una atmósfera de nitrógeno; por lo cual se puede confiar en la integridad de las disoluciones de MeHg(II) en el periodo que conlleva el trabajo experimental.

IV.3. Elección del electrolito para imponer la fuerza iónica.

Es bien sabido, que para este tipo de estudios es indispensable controlar la fuerza iónica del sistema de interés; por tal motivo se hicieron una serie de experimentos para elegir al electrolito idóneo que impusiera la fuerza iónica. La elección se llevó a cabo bajo el siguiente criterio: La sal empleada para imponer la fuerza iónica debe ser inerte al sistema; es decir, que los componentes de la sal no interaccionen con las especies presentes en el sistema de estudio.

En la figura 4.4 se agrupan las curvas de titulación obtenidas bajo las mismas condiciones experimentales (medio acuoso, en atmósfera de nitrógeno, temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ y utilizando agua desionizada con conductividad de 18 megaohms previamente hervida y burbujeadá con nitrógeno) para una concentración de metilmercurio(II) igual a $7 \times 10^{-3} \text{ M} \pm 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, pero empleando diferentes sales para controlar la fuerza iónica a una concentración promedio de $0.104 \text{ M} \pm 0.007 \text{ M}$.

Cabe señalar, que dentro de la figura 4.4 se incluyó la curva de titulación de una disolución de metilmercurio(II), cuya única diferencia, con respecto a las demás curvas ahí presentadas, radica en que se realizó sin controlarle la fuerza iónica. Al encontrarse libre de sales que controlen la fuerza iónica pudo emplearse como curva control, permitiendo detectar si el electrolito utilizado para controlar la fuerza iónica tiene algún efecto sobre el sistema de titulación. Por consiguiente, ésta curva fue etiquetada como "control".

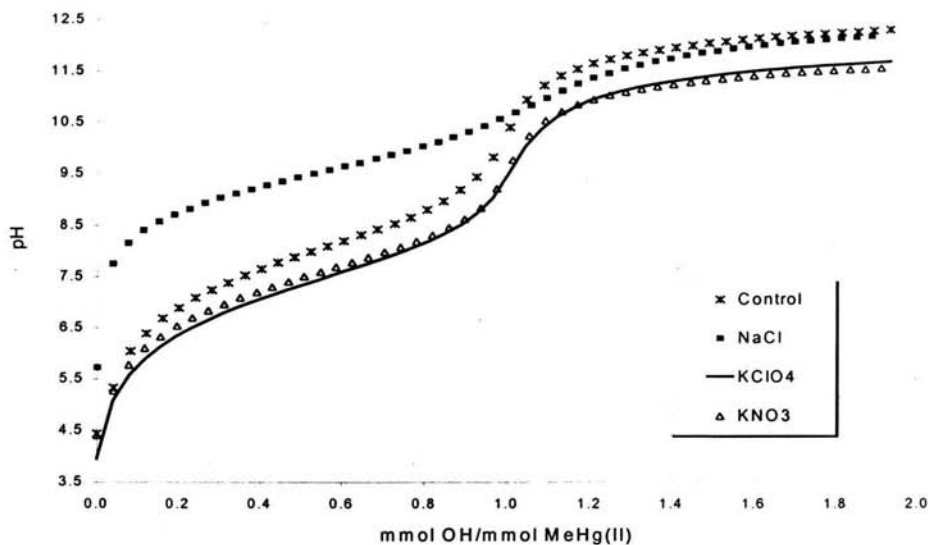


Figura 4.4. Curvas de valoración a $[MeHg(II)] = 7 \times 10^{-3} M$, empleando diferentes electrolitos para imponer la $I = 0.104 M$. Obtenidas en medio acuoso, bajo una atmósfera de N_2 y $T = 25^\circ C$.

Con base en la figura 4.4 es evidente, que el empleo del cloruro de sodio para imponer la fuerza iónica no es recomendable, debido a que modifica drásticamente la tendencia de la curva de titulación con respecto a la curva de valoración a la cual no se le controló la fuerza iónica (curva control). El cambio de tendencia se puede deber a las condiciones del sistema; es decir, una alta concentración de iones cloruro provenientes en su mayoría por el cloruro de sodio, con respecto a los iones hidróxido, al inicio de la titulación. Situación que origina una competencia entre ellos provocando el resultado observado en la curva de valoración: una reducción sustancial en el salto brusco del pH y en general en la forma de la curva.

Estos cambios permiten inferir que los iones cloruro forman un complejo estable con el $MeHg^+$, cuya constante se encuentra reportada ^[10] en un valor de $\log \beta_{CH_3HgCl}^{Cl} = 5.25$; el cual se vio favorecido, debido a esa alta concentración de iones cloruro ocasionando que la formación del (los) hidroxocomplejo(s) del metilmercurio(II) fuese a partir del complejo CH_3HgCl y no de su forma libre

(CH_3Hg^+) reduciendo la cuantitatividad de la hidrólisis del metilmercurio(II) reflejada en la reducción del salto brusco del pH. Por lo tanto, la disociación del complejo CH_3HgCl sea un equilibrio a considerarse posteriormente.

Cuando se emplea al perclorato o nitrato de potasio como electrolito para imponer la fuerza iónica se obtienen curvas de titulación ligeramente desplazadas hacia abajo con relación a la curva control, pero presentaron la misma tendencia con respecto al control. Además, no se encuentran reportadas constantes de complejación entre el MeHg^+ y los iones perclorato o nitrato que pudieran entrar en competencia con los iones hidróxido. Por lo tanto, estos dos electrolitos pueden ser usados para imponer la fuerza iónica en nuestro sistema de interés.

Debido a que gran parte de la información reportada —constantes de estabilidad de complejos para el metilmercurio(II) incluyendo sus hidroxocomplejos^{15,10,11,15,16}— se ha llevado a cabo con el empleo de nitratos, para mantener la fuerza iónica; se decidió para el presente trabajo, imponer la fuerza iónica utilizando nitrato de potasio, con la finalidad de comparar nuestras determinaciones, con los valores reportados de las constantes de hidrólisis del metilmercurio(II).

IV.4. Elucidación estequiométrica de las especies químicas presentes.

Una alternativa, relativamente sencilla, para tener una idea de la proporción de reacción entre los reactantes, consiste en trazar la curva de titulación, de la propiedad medida en función de la razón de milimoles entre el agente titulante y el reactivo a valorar. Paso seguido se determina, mediante algún método gráfico, la razón de milimoles, en la cual se observa el salto drástico de la propiedad medida, después de adicionar una pequeña cantidad del agente titulante; este cociente permite intuir la estequiometría de los reactantes en sistemas de titulación poco complicados.

En la figura 4.5 se agrupan algunas curvas de titulación representativas para el metilmercurio(II) a concentraciones entre 4×10^{-4} a 7×10^{-3} M obtenidas a un valor promedio de fuerza iónica igual a $0.104 \text{ M} \pm 0.007 \text{ M}$ con nitrato de potasio; en las cuales se aprecia, que existe una hidrólisis rápida del metilmercurio(II), lo cual se hace evidente al inicio de la valoración, pues se observa un cambio significativo del pH con las primeras adiciones del agente valorante. También se observa, que el salto drástico del pH, después de adicionar una pequeña cantidad de hidróxido de sodio, se presenta alrededor de una relación de $\text{mmol OH}/\text{mmol MeHg(II)} \approx 1$ y se hace más evidente conforme se incrementa la concentración de metilmercurio(II).

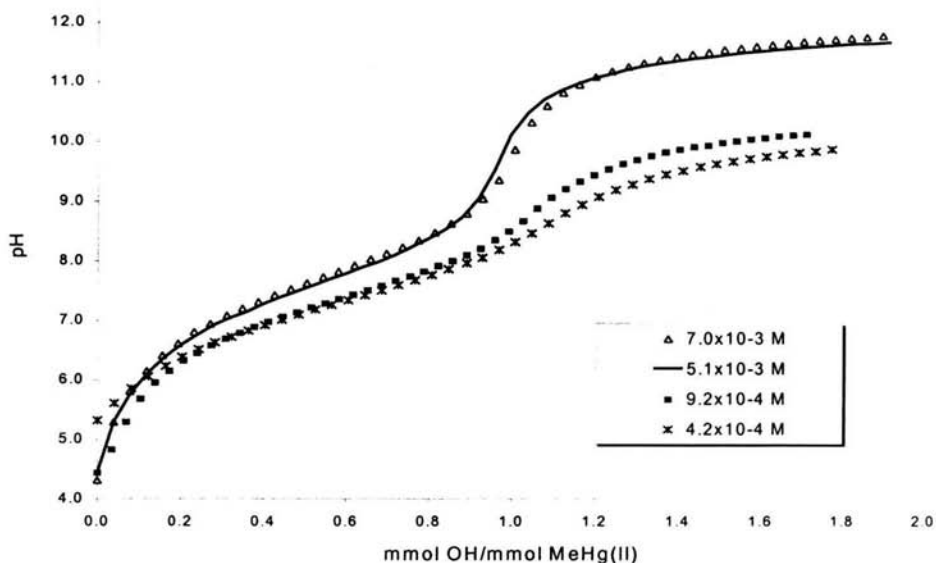


Figura 4.5. Curvas representativas de valoración a diferentes $[\text{MeHg(II)}]$, obtenidas en medio acuoso, bajo una atmósfera de N_2 , a $I = 0.104$ impuesta con KNO_3 y $T = 25^\circ\text{C}$.

Con la finalidad, de determinar la relación de milimoles –en la cual se ubica el salto drástico del pH, después de adicionar una pequeña cantidad de hidróxido de sodio–, se trazaron las curvas de $\Delta\text{pH} = f[\text{mmol OH}/\text{mmol MeHg(II)}]$. En la

figura 4.6 se reúnen algunas curvas representativas a las diferentes concentraciones trabajadas de metilmercurio(II).

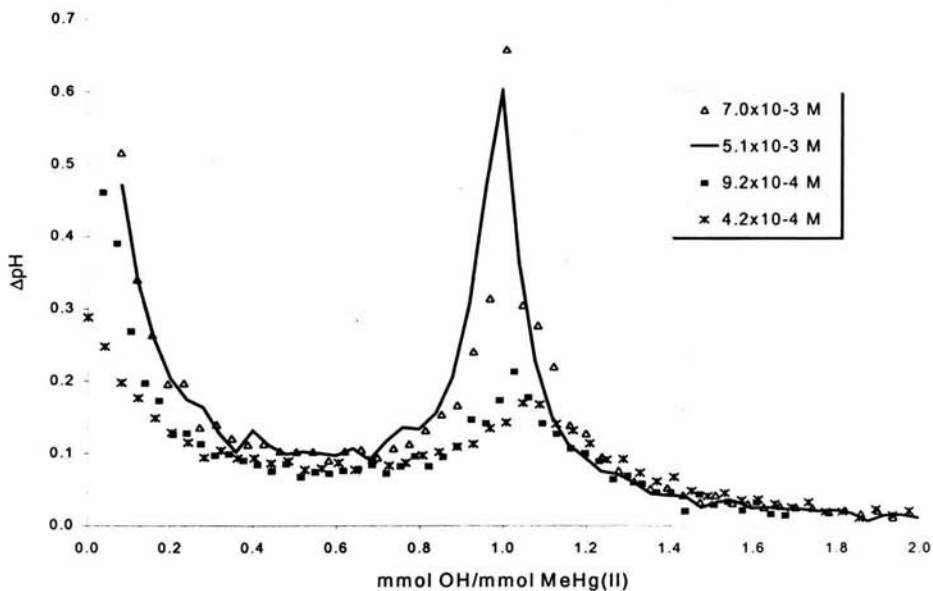


Figura 4.6. Curvas representativas de $\Delta pH = f[\text{mmol OH}/\text{mmol MeHg(II)}]$ a distintas $[\text{MeHg(II)}]$; generadas a partir de las curvas presentadas en la figura 4.5, obtenidas en medio acuoso, bajo una atmósfera de N_2 , a $I = 0.104 \text{ M}$ impuesta con KNO_3 y $T = 25^\circ\text{C}$.

Gráficamente se encontró que en promedio, la relación de $\text{mmol OH}/\text{mmol MeHg(II)}$ se presenta en un valor de 1.02 ± 0.02 . Con el fin de poder asegurar, que todas las curvas presentan dicho salto en una proporción igual a uno se realizó una prueba *t-Student* (ver apéndice 3.3), a un nivel de significancia del 5%, como apoyo estadístico a dicha hipótesis. El resultado de esta prueba se confinó en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Prueba t-Student para la relación de mmol OH⁻/mmol MeHg(II) obtenida de las curvas de ΔpH = f[mmol OH⁻/mmol MeHg(II)].

	Estimador $t_{calculada}$	Estimador t_{tablas}
$H_0: \mu = 1.0$	$t = 2.0$	$t_{9.5\%} = 2.262$
$H_a: \mu \neq 1.0$		
	Inferior al 95%	Superior al 95%
Intervalo de confianza	1.00	1.04

Al resultar la $t_{calculada} = 2.0 < la t_{tablas} = 2.262$ se rechaza la hipótesis alterna (H_a) y se concluye con un 95% de confianza, que la información experimental es evidencia suficiente para considerar que en todas las curvas de titulación, el salto drástico de pH se ubica en una relación de mmol OH⁻/mmol MeHg(II) = 1. Este hecho es indicativo de la presencia de hidroxocomplejos de igual relación estequiometría entre los iones de MeHg⁺ e hidróxido en el sistema de estudio, a las condiciones impuestas – medio acuoso, temperatura de 25°C ± 0.2°C y a fuerza iónica promedio de 0.104 M ± 0.007 M impuesta con nitrato de potasio.

Sin embargo, un procedimiento más confiable para conocer la razón de reacción entre los reactantes y por consiguiente intuir la estequiometría de las especies químicas formadas en el sistema de estudio, consiste en generar la curva de Bjerrum; es decir, la curva que resulta de graficar el número promedio de ligantes (\bar{n}) en función del pH (ver apéndice 2.1).

En el presente trabajo se denominaran curvas de Bjerrum experimentales a aquellas curvas que hayan sido construidas a partir de mediciones experimentales. Para obtener las curvas de Bjerrum experimentales a cada concentración trabajada de metilmercurio(II) se decidió emplear la ecuación reportada por Baes y Mesmer [25].

$$\bar{n} = \frac{[OH^-]_{agregado} - [OH^-]_{sistema} + [H^+]_{sistema}}{[MeHg]_{total}} \dots 1.$$

En la figura 4.7 se agrupan algunas curvas de Bjerrum experimentales, de las concentraciones trabajadas de metilmercurio(II); en las cuales se puede apreciar una intersección de las curvas y/o una meseta alrededor de un valor de $\bar{n} = 1$.

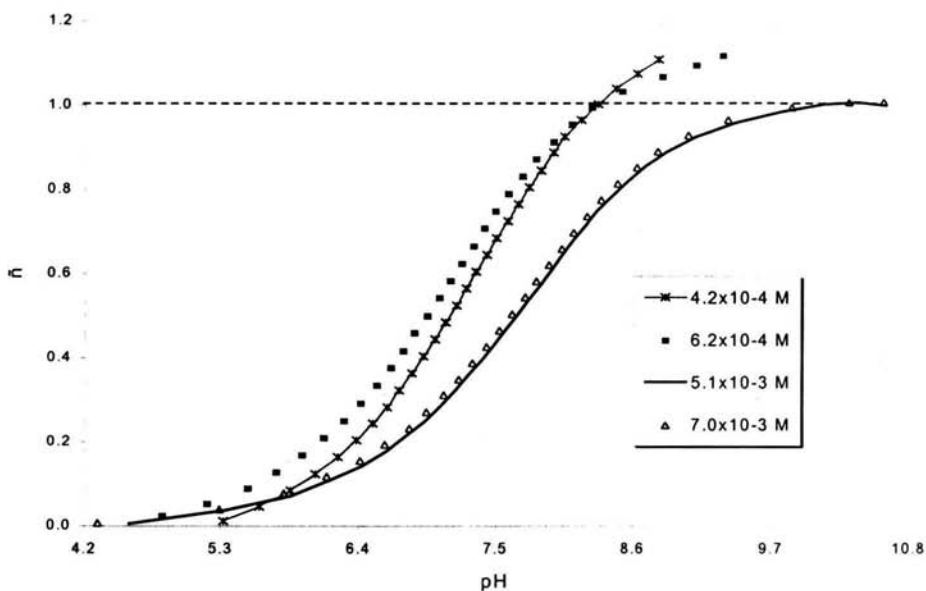


Figura 4.7. Curvas de Bjerrum experimentales a distintas concentraciones representativas de MeHg(II) , generadas mediante la alimentación de los datos obtenidos en cada valoración de este organometal con NaOH en la ecuación reportada por Baes y Mesmer^[25]. Para la valoración de la $[\text{MeHg(II)}] = 4.1 \times 10^{-4} \text{ M} \pm 2 \times 10^{-5} \text{ M}$ se utilizó una $[\text{NaOH}] = 1.33 \times 10^{-3} \text{ M} \pm 1 \times 10^{-5} \text{ M}$. Para la valoración de la $[\text{MeHg(II)}] = 6.2 \times 10^{-4} \text{ M} \pm 3 \times 10^{-5} \text{ M}$ se empleó una $[\text{NaOH}] = 1.71 \times 10^{-3} \text{ M} \pm 2 \times 10^{-5} \text{ M}$. Para la valoración de la $[\text{MeHg(II)}] = 4.8 \times 10^{-3} \text{ M} \pm 8 \times 10^{-4} \text{ M}$ se hizo uso una $[\text{NaOH}] = 1.73 \times 10^{-2} \text{ M} \pm 2 \times 10^{-4} \text{ M}$. Para la valoración de la $[\text{MeHg(II)}] = 7.0 \times 10^{-3} \text{ M} \pm 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ se realizó con una $[\text{NaOH}] = 1.81 \times 10^{-2} \text{ M} \pm 2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

En promedio, la intersección y/o meseta se observa en un valor de \bar{n} de 0.98 ± 0.06 ; valor del número promedio de ligandos que indicaría (ver apéndice 2.1), la presencia del hidroxocomplejo de igual relación estequiométrica $\text{MeHg}^+/\text{OH}^-$ respectivamente. Siempre y cuando se pudiera establecer, que para todas las curvas de Bjerrum experimentales la intersección y/o meseta se ubica en un valor promedio del número de ligandos igual a uno. Para probar esta hipótesis se llevó a cabo una

prueba t-Student, a un nivel de significancia del 5%, los resultados se consignaron en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Prueba t-Student para el dato promedio de \bar{n} obtenido de las curvas de Bjerrum experimentales.

	Estimador t calculada	Estimador t tablas
$H_0: \mu = 1.0$	$t = 1.0$	$t_{9,5\%} = 2.262$
$H_a: \mu \neq 1.0$		
	Inferior al 95%	Superior al 95%
Intervalo de confianza	0.93	1.02

Al obtenerse una $t_{calculada} = 1.0 < t_{tablas} = 2.262$ se rechaza la hipótesis alterna y se concluye, que con la información obtenida se puede asegurar, con un 95% de confianza, que todas las curvas de Bjerrum experimentales muestran una intersección y/o meseta ubicada en un valor promedio del número de ligantes igual a uno. Por lo tanto, a través de las curvas de Bjerrum experimentales se corrobora la presencia, en nuestro sistema de interés, del hidroxocomplejo de metilmercurio(II) de igual relación estequiométrica (CH_3HgOH), intuido previamente con la ayuda de las curvas experimentales de $pH = f[\text{mmol OH}/\text{mmol MeHg(II)}]$.

Además, se observa en la figura 4.7 un corrimiento de dichas curvas, conforme varía la concentración de metilmercurio(II). Se ha establecido, que existe una relación entre estos corrimientos y la presencia de complejos de estequiometría más compleja ^[25] entre los reactantes. Por ende, cabe la posibilidad de interpretar esta observación, como un indicio de la existencia de otro u otros complejos entre los iones $MeHg^+$ e hidróxido, de diferente estequiometría a la 1:1.

Al agrupar una curva de Bjerrum representativa para algunas de las concentraciones de metilmercurio(II) trabajadas (figura 4.8) se observa que las curvas se distribuyen en dos grupos bien definidos. Un conjunto de curvas de Bjerrum esta conformado por aquellas curvas obtenidas a concentraciones de

MeHg(II) entre 4×10^{-4} a 9×10^{-4} M; mientras que el otro grupo esta constituido, por las curvas de Bjerrum de concentraciones entre 2×10^{-3} a 7×10^{-3} M de metilmercurio(II) como se puede ver en la figura 4.8.

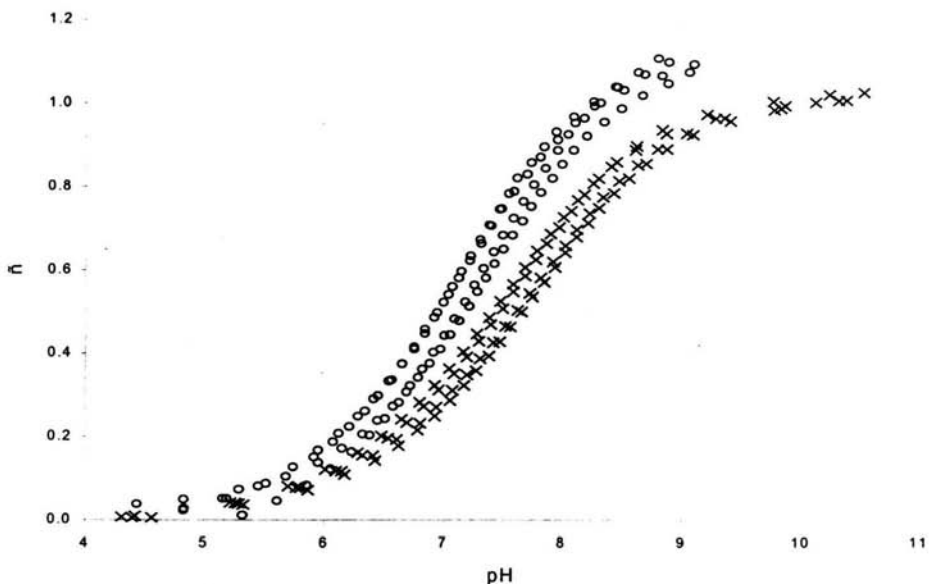


Figura 4.8. Curvas de Bjerrum experimentales para algunas concentraciones representativas de *MeHg(II)* trabajadas, generadas mediante la alimentación de los datos obtenidos en cada valoración de este organometal con NaOH en la ecuación reportada por Baes y Mesmer^[25]. Las curvas representadas con el marcador "o" corresponden a curvas que fueron obtenidas a $[MeHg(II)] \leq 9 \times 10^{-4}$ M y las representadas con "x" a $[MeHg(II)] \geq 2 \times 10^{-3}$ M.

La separación observada entre estos dos grupos de curvas se debe también a la presencia de por lo menos una especie química que depende de la concentración de metilmercurio(II), pues al incrementarse la concentración de este organometal su presencia también aumenta. Tal importancia comienza a ganar en el sistema que modifica la ubicación de las curvas de Bjerrum produciendo el desplazamiento observado en la figura 4.7 y 4.8.

Es bien conocido, que los complejos polinucleares dependen de la concentración del metal; es decir, se ven favorecidos al incrementarse la concentración del metal, a

tal grado que sea posible observar en la curva de Bjerrum, una meseta bien definida alrededor de su correspondiente número promedio de ligantes.

Con la finalidad, de observar experimentalmente en la curva de Bjerrum la(s) meseta(s) del (los) hidroxocomplejo(s) polinuclear(es) se decidió preparar una disolución de metilmercurio(II) de concentración 0.2 M, resultando experimentalmente con una $[MeHg(II)] = 0.197 M \pm 0.006 M$, para ser titulada con ácido nítrico.

Hay que señalar, que dicha disolución se valoró con ácido nítrico, debido a que fue preparada en medio básico. Pues experimentalmente se confirmó, que el cloruro de metilmercurio presenta una baja solubilidad ¹⁹⁾ en medio ácido y neutro, con respecto al medio básico; lo cual impidió preparar disoluciones de MeHg(II) de concentración mayor a $7 \times 10^{-3} M$; no obstante, en medio básico se logró preparar disoluciones de este organometal del orden de $10^{-1} M$, disolviéndose en un par de minutos y no en horas, como sucede en medio ácido o neutro.

Sin embargo, no fue posible concluir la titulación, debido a que se presentaron dos fases en el sistema de valoración después de alcanzar un $pH \leq 9.86_8$ y en consecuencia no se pudieron generar los datos necesarios para obtener la curva de Bjerrum experimental; la cual arrojaría información del tipo de estequiometría que posee el otro u otros complejos del metilmercurio(II), que a las concentraciones trabajadas de este organometal no fue posible conocer. Mas sin embargo, hace notar su presencia a través del desplazamiento de las curvas de Bjerrum experimentales.

Se puede plantear, de acuerdo a lo observado experimentalmente (figura 4.8), que la abundancia de por lo menos un complejo polinuclear de metilmercurio(II) cobra importancia a partir de una $[MeHg(II)] \geq 2 \times 10^{-3} M$, pues a $[MeHg(II)] \leq 9 \times 10^{-4} M$ su abundancia no es significativa como para modificar la ubicación de la curva de Bjerrum. Por consiguiente, a $[MeHg(II)] \leq 9 \times 10^{-4} M$ la abundancia del

hidroxocomplejo de MeHg(II) de estequiometría 1:1 es mayor con respecto a la abundancia del polinuclear; en otras palabras, se ven favorecidos los complejos mononucleares de metilmercurio(II) sobre los polinucleares a concentraciones menores o iguales a $9 \times 10^{-4} \text{ M}$. Pero a $[\text{MeHg(II)}] \geq 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, ambas formas químicas poseen las mismas oportunidades de formarse y coexistir en el sistema.

Por lo tanto, se puede establecer la existencia de un muro imaginario que divide el predominio de las especies mononucleares del metilmercurio(II) sobre otras formas químicas. De acuerdo a las observaciones (figura 4.8), el muro se presenta entre concentraciones de MeHg(II) de 9×10^{-4} a $2 \times 10^{-3} \text{ M}$; al cual denominaremos muro mononuclear.

Con base en todo lo discutido en este párrafo se concluye que la presencia del hidroxocomplejo de metilmercurio(II) de igual relación estequiométrica $-\text{CH}_3\text{HgOH}-$ se pone de manifiesto, tanto en las curvas experimentales de Bjerrum –al obtener una “ \bar{n} ” promedio igual a uno–, como en las curvas de $\text{pH} = f[\text{mmol OH}/\text{mmol MeHg(II)}]$. También se puede establecer la presencia de por lo menos un hidroxocomplejo de metilmercurio(II) con relación estequiométrica diferente a la 1:1, intuido a través del desplazamiento de las curvas de Bjerrum a ciertas concentraciones de MeHg(II) . Debido a la dependencia que tiene este hidroxocomplejo con relación a la concentración del organometal se puede pensar en primera instancia en la formación de un complejo polinuclear.

Por lo tanto, en nuestro sistema en estudio a las condiciones impuestas, se deben estar llevando a cabo entre los reactantes equilibrios químicos de igual relación estequiométrica coexistiendo por lo menos con otro equilibrio de características polinucleares, que hasta este momento su estequiometría no ha podido dilucidarse, a través de la información obtenida experimentalmente o al tratamiento que se le ha realizado.

IV.5. Determinación de las constantes de hidrólisis del MeHg(II).

Para calcular las constantes de hidrólisis del metilmercurio(II) se emplearon dos programas computacionales –SQUAD y SUPERQUAD– diseñados para este propósito, a partir de mediciones experimentales –espectrofotométricas y potenciométricas respectivamente. Además se les alimentó una serie de equilibrios químicos y un valor estimado de sus respectivas constantes para conformar los diferentes modelos químicos a probar. El valor estimado de la constante de equilibrio fue obtenido a partir de los datos reportados. Por su parte, el conjunto de equilibrios en cada modelo fue propuesto con base en la información deducida hasta el momento.

Se iniciará analizando los resultados obtenidos mediante el programa SQUAD; paso seguido, se discutirán los datos obtenidos del refinamiento realizado por el programa SUPERQUAD; es decir, los valores cálculos por el programa.

IV.5.1. Refinamiento de las constantes de hidrólisis mediante el programa SQUAD.

La generación de la información y la alimentación de ésta, al archivo de entrada del programa SQUAD se realizó de la manera descrita en el subparágrafo III.4.3 y III.4.5; incluyendo y variando en cada archivo los modelos químicos que se propusieron.

Sin embargo, los intentos para ejecutar el programa computacional SQUAD con los modelos químicos propuestos fueron infructuosos, pues en todos los intentos realizados con el programa para cada uno de los archivos de entrada elaborados, presentaron altas desviaciones estándar asociadas a las constantes de formación; lo cual impidió, que el programa computacional pudiese converger y generar sus resultados.

La falta de convergencia en cada ejecución del programa podría ser atribuida a los valores relativamente bajos de absorbancia entre cada espectro de absorción obtenido experimentalmente; es decir, el incremento en el valor de absorbancia entre el espectro de absorción obtenido con la última adición del agente valorante y el espectro anterior, es mínimo. Por ejemplo, ubicados en la cercanía de la longitud de onda de máxima absorción (272 nm) los incrementos en la absorbancia no son mayores a $0.01 - \Delta A \approx 0.01$.

En ese sentido, si se considera que la incertidumbre propia del espectrofotómetro empleado es de 0.001 –de acuerdo con su ficha técnica–, ello implica que cada incremento tenga asociado un error relativo del 10%. Dificultando, desde la óptica del programa, su percepción en las variaciones que sufre cada espectro al incrementar el volumen del agente valorante; poniendo en conflicto los procedimientos matemáticos empleados para efectuar los cálculos para los cuales fue diseñado.

Se concluye, por falta de resultados, que el programa computacional SQUAD no aportó ningún elemento que contribuyera a la elección de algún modelo químico, capaz de reproducir los espectros de absorción experimentales, a través de las constantes globales de formación y los coeficientes de absortividad molar calculados por el programa de las especies involucradas en dicho modelo.

No obstante, a partir del comportamiento observado en los espectros de absorción, conforme avanza la titulación de las disoluciones de metilmercurio(II) con hidróxido de sodio se puede obtener información valiosa relacionada con el sistema MeHg(II)-OH .

En la figura 4.9 se agrupan algunos espectros de absorción obtenidos durante el transcurso de la titulación de una disolución de metilmercurio(II) de concentración $5.1 \times 10^{-3} \text{ M} \pm 2 \times 10^{-4} \text{ M}$; en la cual, se puede observar un cambio evidente en el espectro de absorción de la disolución del MeHg(II) desde la primera adición del

agente titulante y un paulatino incremento en los valores de absorbancia, principalmente para aquellas longitudes, comprendidas alrededor de la longitud de onda de máxima absorción –ubicada en 272 nm. El mismo comportamiento en los espectros de absorción fue observado en todas las concentraciones del organometal trabajadas.

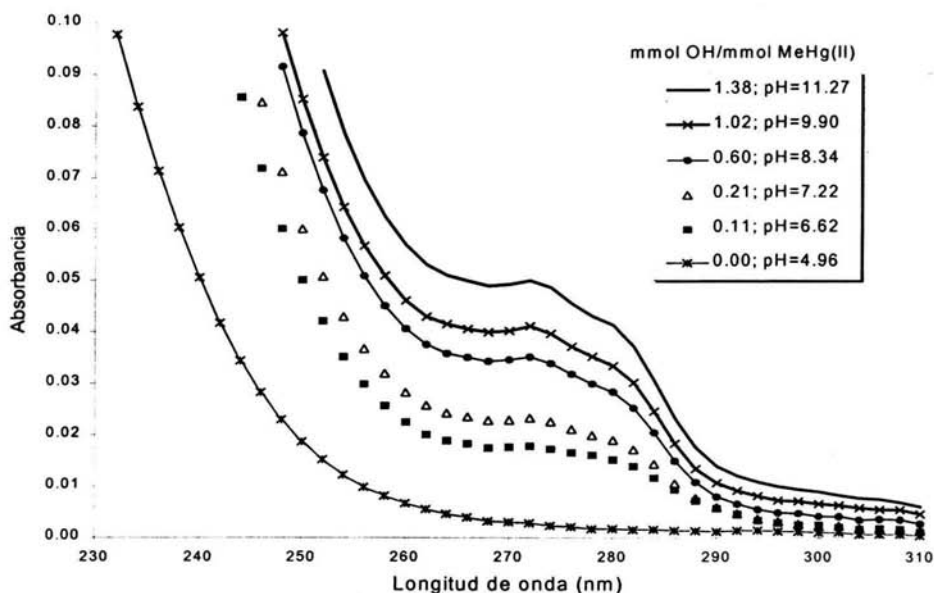


Figura 4.9. Espectros de absorción correspondientes al sistema de titulación llevado a cabo en medio acuoso, bajo una atmósfera de N_2 para una $[MeHg(II)] = 5.1 \times 10^{-3} M$, a $I = 0.104 M$ impuesta con KNO_3 y $T = 25^\circ C$. Sistema valorado con $NaOH$.

El cambio drástico en la apariencia del espectro de absorción del metilmercurio(II) puede interpretarse como la generación de al menos una especie química, presente en nuestro sistema de interés, con la capacidad de absorber la radiación ultravioleta. Por su parte, el incremento en los valores de absorbancia, principalmente alrededor de la longitud de onda de máxima absorción, corresponde al incremento en la concentración de esa(s) especie(s) química(s) responsable(s) de la modificación en la tendencia del espectro.

Lo anterior es prueba fehaciente de que en el sistema bajo estudio ocurre una reacción química entre el metilmercurio(II) y los iones hidróxido. Pero a través del análisis de los espectros se pueden conocer los tipos de transiciones electrónicas que tienen lugar dentro de la(s) especie(s) química(s) que se forma(n) y el equilibrio químico que le(s) dio origen. Y en el mejor de los casos, inferir—con cierta limitación en comparación con la espectroscopía de resonancia magnética nuclear o infrarroja— la estructura molecular.

En la figura 4.9 se observa que los cambios en la forma de los espectros se producen dentro de la región del ultravioleta cercano. En esta región las excitaciones que aparecen corresponden principalmente a los electrones n y π y de estos sólo alcanzan a manifestarse los saltos a los estados excitados más bajos. Además, cuando hay la presencia de metales de transición pueden ocurrir excitaciones de los electrones ubicados en el subnivel energético d ^[26].

Con base en las especies químicas involucradas en el sistema de valoración es evidente que en esta región del espectro electromagnético sólo se pueden observar excitaciones de electrones n o d y no π , pues el metilmercurio, el cloruro o el hidróxido no tiene este tipo de enlace o no pueden formar entre ellos esa unión. En contraste, los cloruros e hidróxidos poseen electrones no enlazantes, mientras que el mercurio posee electrones en la subcapa d . En consecuencia, las transiciones que pueden ocurrir en el sistema de interés son:

- ✱ $d \rightarrow d^*$ que ocurre cuando un electrón de un orbital d estable del mercurio pasa a un orbital d inestable.
- ✱ $n \rightarrow d^*$ que tiene lugar cuando un electrón de un par no compartido pasa a un orbital d inestable.

En ese sentido, el electrón que se transfiere al orbital d inestable del mercurio podría provenir del cloruro o del oxígeno del hidróxido. Sin embargo, no se le puede

Lo anterior es prueba fehaciente de que en el sistema bajo estudio ocurre una reacción química entre el metilmercurio(II) y los iones hidróxido. Pero a través del análisis de los espectros se pueden conocer los tipos de transiciones electrónicas que tienen lugar dentro de la(s) especie(s) química(s) que se forma(n) y el equilibrio químico que le(s) dio origen. Y en el mejor de los casos, inferir—con cierta limitación en comparación con la espectroscopía de resonancia magnética nuclear o infrarroja— la estructura molecular.

En la figura 4.9 se observa que los cambios en la forma de los espectros se producen dentro de la región del ultravioleta cercano. En esta región las excitaciones que aparecen corresponden principalmente a los electrones n y π y de estos sólo alcanzan a manifestarse los saltos a los estados excitados más bajos. Además, cuando hay la presencia de metales de transición pueden ocurrir excitaciones de los electrones ubicados en el subnivel energético d [26].

Con base en las especies químicas involucradas en el sistema de valoración es evidente que en esta región del espectro electromagnético sólo se pueden observar excitaciones de electrones n o d y no π , pues el metilmercurio, el cloruro o el hidróxido no tiene este tipo de enlace o no pueden formar entre ellos esa unión. En contraste, los cloruros e hidróxidos poseen electrones no enlazantes, mientras que el mercurio posee electrones en la subcapa d . En consecuencia, las transiciones que pueden ocurrir en el sistema de interés son:

- * $d \rightarrow d^*$ que ocurre cuando un electrón de un orbital d estable del mercurio pasa a un orbital d inestable.
- * $n \rightarrow d^*$ que tiene lugar cuando un electrón de un par no compartido pasa a un orbital d inestable.

En ese sentido, el electrón que se transfiere al orbital d inestable del mercurio podría provenir del cloruro o del oxígeno del hidróxido. Sin embargo, no se le puede

atribuir al cloruro porque si así fuera desde un inicio se hubiese observado alguna señal en el espectro de absorción, lo cual no ocurrió experimentalmente (ver figura 4.9). Caso contrario, se observa al agregar el hidróxido de sodio, pues desde la primera adición se ve la manifestación de la transición $n \rightarrow d^*$. Producto de los electrones no enlazantes del oxígeno del hidróxido hacia el orbital d inestable del mercurio presente en la molécula de metilmercurio y si esta transición se manifiesta al darle la energía necesaria es porque el mercurio y el oxígeno deben encontrarse enlazados.

Por ende, esta manifestación indica que en el sistema en estudio ocurre una reacción de complejación entre los iones MeHg^+ e hidróxido, dando paso sin lugar a dudas a la formación de por lo menos un hidroxocomplejo del metilmercurio(II).

IV.5.2. Refinamiento de las constantes de hidrólisis a través del programa SUPERQUAD.

Con la finalidad, de calcular las constantes de hidrólisis del metilmercurio(II), la información experimental –volúmenes agregados de hidróxido de sodio y sus valores respectivos de pH – fue alimentada al programa computacional SUPERQUAD; así como también, una serie de modelos químicos que pudieran existir en el sistema de interés –los mismos que fueron sugeridos al programa SQUAD.

Los modelos fueron construidos con base en los datos reportados y en la información deducida hasta el momento, tal y como fue expuesto en el parágrafo IV.5. Además se decidió incluir un modelo químico que tomará en cuenta a los hidroxocomplejos del mercurio(II) y sus constantes globales de formación reportadas [27]; con el objeto de conocer, si estos equilibrios químicos se presentan y en consecuencia son capaces de explicar la información experimental. Los modelos químicos propuestos se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Modelos químicos propuestos a SUPERQUAD para el sistema MeHg(II)-OH.

Nombre del modelo	Equilibrios que involucra
M	$CH_3Hg^+ + OH^- \Leftrightarrow CH_3HgOH$
	$2 CH_3Hg^+ + OH^- \Leftrightarrow (CH_3Hg)_2OH^+$
	$CH_3Hg^+ + Cl^- \Leftrightarrow CH_3HgCl$
A	$CH_3Hg^+ + OH^- \Leftrightarrow CH_3HgOH$
	$2 CH_3Hg^+ + OH^- \Leftrightarrow (CH_3Hg)_2OH^+$
	$3 CH_3Hg^+ + 2 OH^- \Leftrightarrow (CH_3Hg)_3(OH)_2^+$
	$CH_3Hg^+ + Cl^- \Leftrightarrow CH_3HgCl$
S	$CH_3Hg^+ + OH^- \Leftrightarrow CH_3HgOH$
	$3 CH_3Hg^+ + 2 OH^- \Leftrightarrow (CH_3Hg)_3(OH)_2^+$
	$CH_3Hg^+ + Cl^- \Leftrightarrow CH_3HgCl$
L	$CH_3Hg^+ + Cl^- \Leftrightarrow CH_3HgCl$
	$2 CH_3Hg^+ + OH^- \Leftrightarrow (CH_3Hg)_2OH^+$
E	$CH_3Hg^+ + OH^- \Leftrightarrow CH_3HgOH$
	$2 CH_3Hg^+ + OH^- \Leftrightarrow (CH_3Hg)_2OH^+$
R	$Hg^{2+} + OH^- \Leftrightarrow HgOH^+$
	$Hg^{2+} + 2 OH^- \Leftrightarrow Hg(OH)_2$

A excepción de los equilibrios químicos involucrados en el modelo "R", los demás equilibrios comprendidos en la tabla 4.4 corresponden al siguiente equilibrio generalizado:



$$\text{donde: } \beta_{pqr} = \frac{[(CH_3Hg)_p(OH)_q(Cl)_r]^{p-q-r}}{[CH_3Hg^+]^p [OH^-]^q [Cl^-]^r}$$

En la tabla siguiente se agrupan los resultados a los cuales llegó el programa computacional SUPERQUAD para cada uno de los modelos agrupados en la tabla 4.4.

Tabla 4.5. Constantes globales de formación y parámetros estadísticos calculados por SUPERQUAD.

Modelo	Constantes que involucra	Error relativo	σ datos	"U"	χ^2
M	$\beta_{110} = 1.90546 \times 10^7$	0.1307	± 4.85	23.30	42.83
	$\beta_{210} = 2.51189 \times 10^{10}$	0.2422			
	$\beta_{101} = 1.58489 \times 10^3$	0.2125			
A ^a	$\beta_{110} = 1.94984 \times 10^7$	0.1303	± 4.85	23.30	42.83
	$\beta_{210} = 2.51189 \times 10^{10}$	0.2418			
	$\beta_{320} = \text{no calculada}$	-----			
	$\beta_{101} = 1.58489 \times 10^3$	0.2123			
S ^b	$\beta_{110} = 3.89045 \times 10^7$	0.1692	± 5.11	25.92	55.97
	$\beta_{320} = \text{no calculada}$	-----			
	$\beta_{101} = 5.01187 \times 10^3$	0.2255			
L	$\beta_{101} = 7.94328 \times 10^2$	0.5347	± 17.72	312.32	92.60
	$\beta_{210} = 1.25892 \times 10^{11}$	0.5851			
E	$\beta_{110} = 5.12861 \times 10^6$	0.0472	± 5.99	35.62	258.30
	$\beta_{210} = 2.18776 \times 10^9$	0.1488			
R	$\beta = \text{no calculada}$	-----	---	---	---
	$\beta = \text{no calculada}$	-----	---	---	---

Los resultados fueron obtenidos manteniendo variable el cálculo de todas las constantes asociadas a las especies involucradas en cada modelo y a partir de 508 pares de datos por cada archivo de entrada. La constante no calculada fue debió a que el equilibrio asociado fue removido por el programa SUPERQUAD.

^a Resultados del programa SUPERQUAD sugiriendo en su lugar el modelo "M".

^b Resultados del programa SUPERQUAD sugiriendo en su lugar a las especies CH_3HgOH y CH_3HgCl .

La selección de los modelos químicos que pasaron a la siguiente etapa metodológica (consultar diagrama de flujo) se realizó con base en: la convergencia del programa, aunado con la minimización de "U" en el último ciclo de convergencia y posteriormente, considerando los parámetros estadísticos calculados por el programa computacional SUPERQUAD, concernientes al error relativo de la constante calculada —que no debe ser mayor al 33%— y procurar la menor

desviación estándar $-\sigma_{\text{datos}}$, pues ello es indicativo de un menor error experimental en las mediciones.

Los modelos químicos que cumplieron con estos criterios fueron catalogados como modelos que convergen apropiadamente. Por consiguiente, los resultados de la tabla 4.5 deben ser discutidos.

Al alimentar el modelo químico "R" junto con la información experimental al programa computacional SUPERQUAD, éste no fue capaz de converger y por consiguiente no pudo refinar ningún valor de constante de formación global asociada a cada complejo involucrado en este modelo; dicho de otro manera, la información potenciométrica generada experimentalmente no queda explicada con la presencia de los hidroxocomplejos del mercurio(II) en nuestro sistema de interés. Por ende, el rompimiento de la molécula de metilmercurio para dar paso a los hidroxocomplejos del mercurio(II), no es posible de llevarse a cabo, a las condiciones de trabajo impuestas al sistema. Condiciones no idóneas para propiciar el rompimiento del enlace covalente, que une al mercurio con el grupo metilo.

Al emplear el modelo químico "L", el programa SUPERQUAD generó valores excesivos en la desviación estándar relativa asociada a las constantes globales de cada complejo involucrado en este modelo químico; por ende, las constantes globales de formación refinadas por el programa computacional, correspondientes a los equilibrios que engloba dicho modelo son consideradas indefinidas bajo la óptica del programa; es decir, poco confiables, debido a que una mayor incertidumbre sobre un valor provoca una menor confiabilidad de él mismo. Razón por la cual, el modelo químico "L" queda descartado como posible candidato para explicar la información generada experimentalmente.

Los modelos "A" y "S" al ser alimentados a los archivos de entrada provocaron que el programa computacional refinara inadecuadamente en cada uno de los dos modelos sugeridos; sin embargo, SUPERQUAD tiene la cualidad de modificar el

modelo químico, con respecto a los equilibrios alimentados. Al usar el modelo "A", el programa en su lugar propuso justamente los mismos equilibrios químicos involucrados en el modelo denominado "M".

Cuando se utilizó el modelo "S" el programa SUPERQUAD estableció un modelo químico; el cual solo englobaba dos de los tres equilibrios químicos que originalmente poseía éste modelo; es decir, SUPERQUAD decidió remover el hidroxocomplejo polinuclear $(CH_3Hg)_2OH^+$ y realizar sus cálculos únicamente como si se hubiese alimentado a los archivos un modelo con las especies CH_3HgOH y CH_3HgCl , modelo que será etiquetado como "O".

Cabe señalar, que el programa SUPERQUAD realiza la modificación del modelo químico removiendo aquel o aquellos equilibrios, a los cuales no fue capaz de calcular su constante de formación global; o que presentan gran desviación estándar asociada al valor de la constante calculada; en otras palabras, el programa computacional descarta aquellas especies químicas que dificultan sus procedimientos de cálculo o comprometen la estadística asociada a los cálculos. Por ende, la convergencia del programa hacia el modelo modificado presenta un sustento matemático y estadístico, pero ello no garantiza que los resultados proporcionados por el programa reproduzcan la información experimental; por lo tanto, dichos resultados también deben ser evaluados.

Por su parte, los modelos químicos "M" y "E" convergen apropiadamente; pues, se obtienen parámetros estadísticos adecuados; es decir, errores relativos menores al 33% y valores de σ_{datos} bajos con relación a los otros modelos ya discutidos. En ese sentido, el modelo "O" también estaría incluido dentro de esta categoría.

Hay que señalar, que si bien es cierto, que este programa computacional está diseñado para refinar constantes de equilibrio (bajo criterios matemáticos y estadísticos), esto no implica necesariamente que las constantes calculadas puedan reproducir, por lo menos la información experimental con la cual el programa

realizó sus cálculos o en el mejor de los casos otro tipo de mediciones. Por esta razón se debe evaluar si el modelo sugerido por el programa es consistente y lógico de existir. La estrategia a seguir, consiste en simular las curvas de Bjerrum con la ayuda de las constantes globales de formación calculadas por SUPERQUAD para los modelos compilados en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Constantes globales de formación calculadas por SUPERQUAD correspondientes al modelo "O", "M" y "E".

Nombre del modelo	Equilibrios que involucra	$\log \beta_{pq} \pm \sigma_{\text{constante}}$
O	$\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgOH}$	7.59 ± 0.08
	$\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgCl}$	3.7 ± 0.1
M	$\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgOH}$	7.28 ± 0.06
	$2 \text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$	10.4 ± 0.10
	$\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgCl}$	3.2 ± 0.1
E	$\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgOH}$	6.71 ± 0.02
	$2 \text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$	9.34 ± 0.07

Los resultados fueron obtenidos manteniendo variable el cálculo de todas las constantes asociadas a las especies involucradas en cada modelo y a partir de 508 pares de datos por cada archivo de entrada.

IV.6. Simulación de las curvas de Bjerrum.

Para este propósito se diseñó una hoja de cálculo (ver apéndice 2.1.1) con la capacidad de generar las curvas de Bjerrum teóricas, a las concentraciones trabajadas de MeHg(II) , para los modelos químicos agrupados en la tabla 4.6; las cuales posteriormente se compararon con sus respectivas curvas de Bjerrum experimentales. En el presente trabajo se denominarán curvas de Bjerrum teóricas a las curvas obtenidas mediante la hoja de cálculo; es decir, a la simulación de las curvas experimentales.

En las siguientes figuras se muestran las curvas de Bjerrum teóricas –obtenidas con cada uno de los tres modelos agrupados en la tabla 4.6– agrupadas junto a su

respectiva curva de Bjerrum experimental para algunas concentraciones representativas de metilmercurio(II).

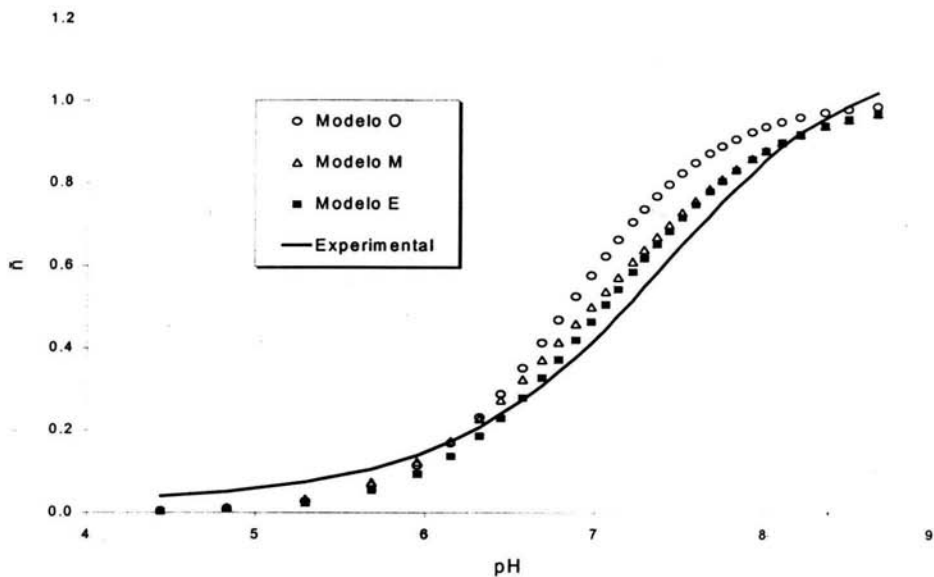


Figura 4.10. Curvas de Bjerrum simuladas mediante el modelo "O", "M" y "E" junto a la experimental para la $[MeHg(II)] = 9.2 \times 10^{-4} M$.

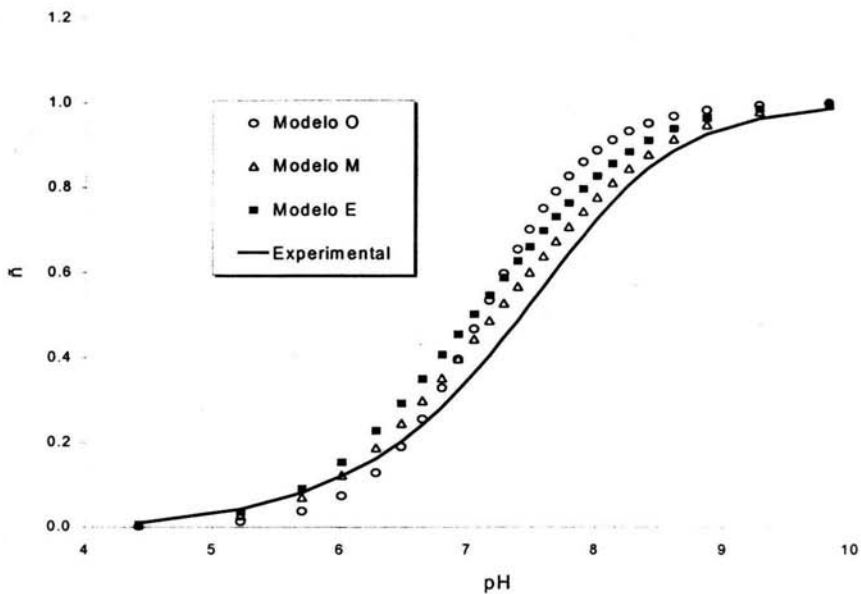


Figura 4.11. Curvas de Bjerrum simuladas mediante el modelo "O", "M" y "E" junto a la experimental para la $[MeHg(II)] = 4.5 \times 10^{-3} M$.

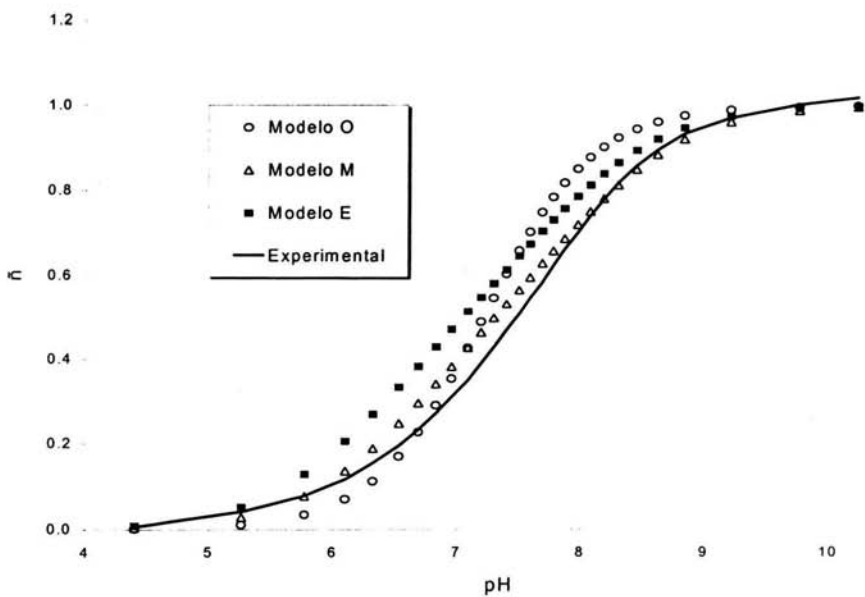


Figura 4.12. Curvas de Bjerrum simuladas mediante el modelo "O", "M" y "E" junto a la experimental para la $[MeHg(II)] = 7 \times 10^{-3} M$.

Se observa en cada una de las figuras anteriores una evidente diferencia entre la curva de Bjerrum experimental y la curva teórica obtenida a partir del modelo "O"; debido a que presenta una mayor pendiente el salto de la curva teórica, con respecto a la experimental. En otras palabras, la curva experimental va incrementando de manera paulatina el valor de " \bar{n} ", dándole a la curva una apariencia menos pronunciada en el salto con relación a la curva teórica generada bajo el modelo "O"; apariencia que es un común denominador en todas y cada una de las concentraciones de metilmercurio(II) trabajadas. Dicho lo cual, la diferencia evidente entre la curva de Bjerrum experimental y teórica del modelo "O" radica en la forma o tendencia de las curvas.

A diferencia de las curvas teóricas provenientes del modelo "O", las curvas de Bjerrum obtenidas mediante el modelo "M" y "E" generaron curvas que se aprecian con menores diferencias con relación a la experimental, en lo que concierne a la forma o tendencia de las curvas experimentales. Pero conforme varía la concentración de metilmercurio(II) se observa una progresiva diferencia entre la curva teórica resultante del modelo "M" y aquella resultado del modelo "E"; es decir, la forma de las curvas se aprecian similares, pero la ubicación de éstas difiere en relación a la curva experimental. Se observa a simple vista, que la curva teórica del modelo "M" se ubica relativamente más próxima a la curva experimental; sin embargo, éstas observaciones deben ser evaluadas.

Con la finalidad de sustentar las observaciones realizadas en las figuras 4.10, 4.11 y 4.12 se efectuó una prueba estadística que ayudó a la toma de decisión sobre la semejanza de las curvas teóricas con respecto a la experimental. La prueba consistió en la sumatoria de las discrepancias al cuadrado entre la " \bar{n} " experimental (\bar{n}_{exp}) y la " \bar{n} " de cada uno de los tres modelos evaluados (\bar{n}_{teor}) a una misma concentración de metilmercurio(II). En la tabla 4.7 se dan a conocer los resultados

de las discrepancias de cada modelo con respecto a la curva de Bjerrum experimental agrupados con relación a una misma concentración de MeHg(II).

Tabla 4.7. Discrepancias obtenidas en la simulación de las curvas de Bjerrum para los modelos "O", "M" y "E" a diferentes [MeHg(II)].

[MeHg(II)] (M)	Modelo "O"	Modelo "M"	Modelo "E"
4.2×10^{-4}	0.7671	0.4464	0.2419
9.2×10^{-4}	0.6575	0.3306	0.2500
4.5×10^{-3}	0.5871	0.2744	0.5010
7.0×10^{-3}	0.5140	0.2226	0.5511

Los valores de discrepancia fueron calculados con la fórmula: $\delta = \sqrt{\sum (\tilde{n}_{\text{exp.}} - \tilde{n}_{\text{teor.}})^2}$.

Con base en los datos de la tabla anterior, el modelo "O" resultó con la mayor discrepancia en cada concentración de metilmercurio(II) con respecto a los otros dos modelos; lo cual confirma las evidentes diferencias que existen entre la curva de Bjerrum experimental y aquella simulada mediante el modelo "O", que se pueden visualizar en las figuras 4.10, 4.11 y 4.12.

En lo concerniente al modelo "M" y "E" la prueba estadística permitió ver que el modelo "E" tiene una menor discrepancia para aquellas $[\text{MeHg(II)}] \leq 9.2 \times 10^{-4} \text{ M}$; mientras que a concentraciones mayores la menor discrepancia la presentó el modelo "M" –constatar en la tabla 4.7.

La mayor capacidad del modelo "E" con respecto al "M" para simular los datos experimentales a $[\text{MeHg(II)}] \leq 9.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ y viceversa cuando la $[\text{MeHg(II)}] \geq 2.7 \times 10^{-3} \text{ M}$, radica en considerar o no la presencia del complejo CH_3HgCl . Esto se debe a que la sal de cloruro de metilmercurio no debe considerarse como un electrolito fuerte, en consecuencia su disociación depende de la concentración de ésta sal en el sistema. Se determinó que a concentraciones de MeHg(II) mayores a $1.25 \times 10^{-3} \text{ M}$ el complejo CH_3HgCl se encuentra disociado en un porcentaje menor al 50%; dicho de otro modo a las concentraciones de MeHg(II) mostradas en la

figura 4.11 y 4.12 la sal de cloruro de metilmercurio se encuentra disociada a lo más en un 30% (ver tabla 4.8) siendo el predominio del complejo CH_3HgCl mayor con respecto a la forma libre del metilmercurio – CH_3Hg^+ ; por ende, la presencia de la especie química CH_3HgCl debe ser considerada.

El modelo "M" al tomar en cuenta esta especie produce a $[\text{MeHg(II)}] \geq 2.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ una simulación más parecida a la información experimental con respecto al modelo "E", pues a esas concentraciones la presencia del complejo CH_3HgCl es importante. El modelo "E" al no contar con dicho complejo genera una simulación más cercana a los datos experimentales con relación al modelo "M" para las $[\text{MeHg(II)}] \leq 9.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, concentraciones en las cuales la cantidad de CH_3HgCl es menor con respecto a su forma libre, pues dichas concentraciones favorecen su disociación como se puede ver en la tabla 4.8. Sin embargo, a concentraciones de metilmercurio(II) mayores a $2.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ el modelo "E" deja de ser coherente con lo observado experimentalmente; es decir, no logra reproducir en su totalidad la información experimental, lo cual conlleva a una mayor discrepancia en la simulación de las curvas de formación en comparación con el modelo "M".

Tabla 4.8. Grados de disociación α calculados para el complejo CH_3HgCl a diferentes $[\text{MeHg(II)}]$.

$[\text{MeHg(II)}] \text{ (M)}$	α
4.20×10^{-4}	0.6944
9.20×10^{-4}	0.5534
1.25×10^{-3}	0.5016
2.70×10^{-3}	0.3805
4.50×10^{-3}	0.3104
7.00×10^{-3}	0.2585

Los datos fueron obtenidos considerando el valor de $K_c^{\text{MeHgCl}} = 10^{-3.2}$.

Resumiendo, de los tres modelos evaluados –a través de la comparación de sus curvas teóricas de Bjerrum contrastándolas contra su correspondiente curva experimental–, el modelo “O” resultó no favorable, pues la presencia exclusiva de complejos mononucleares de metilmercurio(II) en el sistema estudiado no es capaz de reproducir la información experimental, a pesar de que el programa SUPERQUAD calculó valores de constantes globales de formación asociados a los equilibrios que componen dicho modelo químico y poseer una estadística similar a la del modelo “M” (ver tabla 4.5 y 4.6).

Mientras que la presencia de un hidroxocomplejo polinuclear de metilmercurio(II) –en este caso el complejo $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$ – en conjunto con el hidroxocomplejo 1:1 $\text{MeHg}^+/\text{OH}^-$ respectivamente involucrados tanto el modelo “M” y “E” generan discrepancias menores con respecto al modelo “O”; por lo tanto, las curvas obtenidas mediante estos dos modelos producen curvas de Bjerrum similares a la experimental, lo cual les confiere una mayor capacidad para explicar la información experimental con relación al modelo “O”. A pesar, de que cada modelo esta acompañado por distintos valores en las constantes globales de formación para aquellos equilibrios químicos que comparten (ver tabla 4.6).

Mediante estos resultados se confirma la conclusión elaborada en el parágrafo IV.4; dicho de otro modo, hay menos evidencias experimentales que rechacen la posibilidad de que el complejo CH_3HgOH coexista –en el sistema bajo estudio a las condiciones impuestas– con un hidroxocomplejo polinuclear, cuya estequiometría parece ser del tipo 2:1 $\text{MeHg}^+/\text{OH}^-$ respectivamente.

Sin embargo, la prueba estadística dejó ver con mayor claridad que a determinadas concentraciones de metilmercurio(II) el modelo “M” presenta menores discrepancias que el “E” y viceversa. Con la finalidad de recabar mayor información a este respecto, se decidió simular las curvas de titulación

conductimétricas mediante el uso de los modelos "M" y "E" y confrontarlas contra su correspondiente curva experimental para evaluar las discrepancias resultantes.

IV.7. Simulación de las curvas de valoración conductimétricas.

Para realizar la simulación se diseñó una hoja de cálculo para este propósito, con base en las constantes globales de formación calculadas por SUPERQUAD para los modelos "M" y "E" agrupadas en la tabla 4.6; mediante los cuales, se construyeron los diagramas de abundancia relativa y a partir de ellos y con el uso de las conductividades equivalentes (ver apéndice 2.2.1) se obtuvieron las curvas de titulación conductimétricas simuladas o también denominadas teóricas en el presente trabajo.

En las siguientes figuras se presentan las curvas simuladas junto a su curva experimental de titulación conductimétrica, para algunas concentraciones representativas de metilmercurio(II).

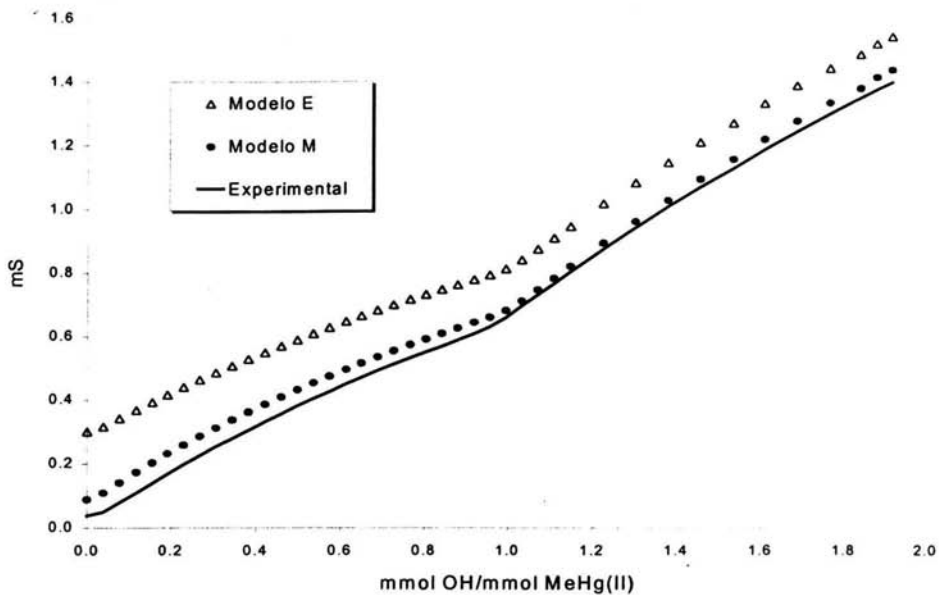


Figura 4.13. Curvas conductimétricas obtenidas mediante los modelos "M" y "E" junto a su correspondiente curva experimental para la $[MeHg(II)] = 7 \times 10^{-3} M$.

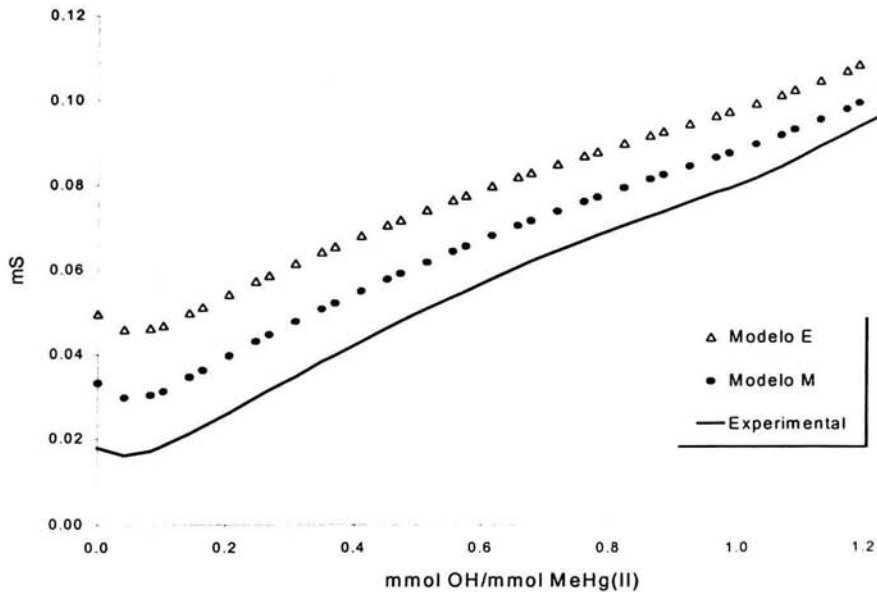


Figura 4.14. Curvas conductimétricas obtenidas mediante los modelos "M" y "E" junto a su correspondiente curva experimental para la $[MeHg(II)] = 9.2 \times 10^{-4} M$.

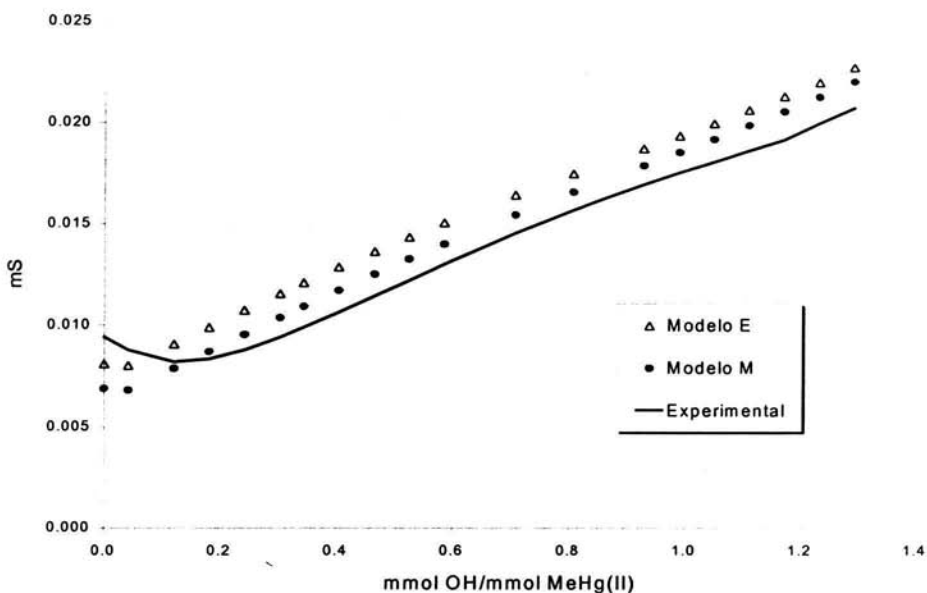


Figura 4.15. Curvas conductimétricas obtenidas mediante los modelos "M" y "E" junto a su correspondiente curva experimental para la $[MeHg(II)] = 1.4 \times 10^{-4} M$.

En las figuras anteriores se observa claramente, que la curva de valoración conductimétrica simulada a través del modelo "M" se encuentra más próxima a la curva experimental, en comparación con la curva conductimétrica generada con el modelo "E". Proximidad que no depende de la concentración del metilmercurio(II) como sucedió con las curvas de Bjerrum; incluso a $[MeHg(II)] \leq 9.2 \times 10^{-4} M$, en las cuales el complejo CH_3HgCl se encuentra mayormente disociado (ver tabla 4.8), por lo que su presencia puede no ser considerada. Desde esa óptica el modelo "M" que si lo toma en cuenta, posee una mayor capacidad de simulación de los datos conductimétricos con relación al modelo "E", que no lo contempla.

Se considera que la curva de valoración conductimétrica obtenida mediante el modelo "M" tiene mayor capacidad de simulación; porque la forma y ubicación de dicha curva es más parecida a la experimental, que aquella generada mediante el modelo "E". Comportamiento que fue observado en cada una de las concentraciones de metilmercurio(II) trabajadas.

Una vez más se calcularon las discrepancias, con el fin de evaluar las diferencias observadas en las figuras 4.13, 4.14 y 4.15, entre la curva de titulación conductimétrica experimental y las teóricas obtenidas con los dos modelos. Y contar con un criterio estadístico que proporcione elementos de juicio para favorecer a uno u otro modelo. Los resultados de la prueba se consignaron en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Discrepancias obtenidas en la simulación de las curvas de titulación conductimétricas para los modelos "M" y "E" a diferentes $[MeHg(II)]$.

$[MeHg(II)]$ (M)	Modelo "M"	Modelo "E"
1.4×10^{-4}	0.0054	0.0084
4.2×10^{-4}	0.0340	0.0592
9.2×10^{-4}	0.0650	0.1393
7.0×10^{-3}	0.2851	1.2449

Los valores de discrepancia fueron calculados con la fórmula: $\delta = \sum (\bar{n}_{exp.} - \bar{n}_{teor.})^2$.

Los resultados agrupados en la tabla 4.9 confirman las observaciones realizadas en párrafos anteriores con respecto a la similitud entre la curva conductimétrica simulada mediante el modelo "M" y la experimental, pues las discrepancias del modelo "M" resultan ser menores que las del modelo "E".

Sin embargo, la principal aportación de la simulación de las curvas de titulación conductimétricas y la prueba estadística aplicada a las mismas, radica en que la concentración de metilmercurio(II) no es un factor que determine si uno u otro modelo es el indicado para explicar la información experimental. Pues el modelo "M" no sólo presenta las menores discrepancias con respecto al modelo "E" a $[MeHg(II)] > 9 \times 10^{-4}$ M, como ya se había determinado mediante la simulación de las curvas de Bjerrum (ver parágrafo IV.6), sino también a $[MeHg(II)] \leq 9 \times 10^{-4}$ M. Por ende la especie química de CH_3HgCl debe considerarse, aun a las concentraciones de metilmercurio(II) en las cuales la abundancia relativa de ésta especie es pequeña en relación con su forma disociada.

Por lo tanto, estos resultados son indicativos de la mejor capacidad de simulación de los mediciones experimentales que posee el modelo "M" con respecto al modelo "E" en todas las concentraciones de MeHg(II) trabajadas; por consiguiente, los equilibrios químicos involucrados en este modelo resultan ser probables y lógicos de coexistir –entre todos los demás– en el sistema de interés a las condiciones establecidas de: medio acuoso, temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ y fuerza iónica promedio de $0.104 \text{ M} \pm 0.007 \text{ M}$ impuesta con nitrato de potasio.

IV.8. Comparación entre el modelo obtenido y los reportados.

El modelo químico obtenido está constituido por tres equilibrios, dos de ellos asociados a complejos de metilmercurio de estequiometría 1:1 con el cloruro $-\text{CH}_3\text{HgCl}-$ o el hidróxido $-\text{CH}_3\text{HgOH}-$ y un equilibrio químico relacionado con la formación del hidroxocomplejo polinuclear de MeHg(II) de estequiometría 2:1 $-(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$.

IV.8.1. Complejo de cloruro de metilmercurio.

En lo que concierne al complejo de cloruro de metilmercurio se obtuvo un valor de constante global de formación $-\beta_{101} = 10^{3.2}-$ que difiere de los valores reportados (ver tabla 4.10).

Tabla 4.10. Constantes de equilibrio reportadas para el complejo de CH_3HgCl en medio acuoso.

$\log K_{\text{CH}_3\text{HgCl}}^{\text{Cl}^-}$	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Fza. Iónica (\mathcal{M})	$[\text{MeHg(II)}]$ (\mathcal{M})	Ref.
5.45	24-25	----	diluidas	[9]
5.45 *	---	----	----	[19]
5.25	20	$I = 0.1$ (KNO_3)	5.85×10^{-4} a 2.19×10^{-2}	[10]
4.90	25	$I = 0.1$ (KNO_3)	----	[11]
5.25	20	$I = 0.1$ (-----)	----	[17]
5.32 **	25	$I = 1.0$ (NaNO_3)	4.15×10^{-3} a 5.35×10^{-4}	[5]
3.20	25	$I = 0.104$ (KNO_3)	4.2×10^{-4} a 7.0×10^{-3}	*

* Valor tomado de Waugh T.D., Walton R.E., Laswick J.A.; *J. Phys. Chem.*; 59; (1955); 395.

** Valor tomado de Budevsky O., Ingman F., Liem D.H.; *Acta Chem. Scand.*; 27; (1973); 1277.

* Valor obtenido en el presente trabajo.

Aunque la intención del presente trabajo no consistía en la determinación de la constante de formación del halogenuro de metilmercurio en cuestión, este complejo hizo acto de presencia en el sistema. Experimentalmente se manifestó al modificar drásticamente la curva de titulación de una disolución de MeHg(II) de concentración $7 \times 10^{-3} \text{ M}$, a la cual se le impuso la fuerza iónica con cloruro de sodio, condiciones que favorecieron al inicio de la valoración al halogenuro de metilmercurio sobre los hidroxocomplejos de este organometal (consultar parágrafo IV.3). Posteriormente se corroboró la presencia de éste halogenuro durante la simulación de las curvas de Bjerrum, que proporcionaron evidencias fehacientes acerca de la dependencia de la concentración de ésta sal sobre su disociación (ver parágrafo IV.6). Dependencia que sólo se da entre electrolitos clasificados como no fuertes.

En consecuencia, la presencia del complejo CH_3HgCl es un hecho en el sistema, al no poder considerarse al reactivo de cloruro de metilmercurio –utilizado para preparar cada disolución de MeHg(II) a trabajar– como un electrolito fuerte. En ese sentido, el valor obtenido de constante para el halogenuro de metilmercurio resulta conveniente, pues éste equilibrio en conjunto con los otros dos explican las observaciones experimentales, a través de la simulación.

Con el fin de recabar mayor número de evidencias, relacionadas al valor de la constante de complejación del cloruro de metilmercurio, se decidió alimentar al programa SUPERQUAD la curva de valoración de la disolución de MeHg(II) de concentración $7 \times 10^{-3} M$, a la cual se le impuso la fuerza iónica con cloruro de sodio, para que determinara dicho valor. Los resultados se presentan en la tabla 4.11.

Tabla 4.11. Constantes globales de formación y parámetros estadísticos calculados por SUPERQUAD.

Constantes que involucra	Error relativo	σ datos	"U"	χ^2
$\beta_{110} = 1.90546 \times 10^7$	-----			
$\beta_{210} = 2.51189 \times 10^{10}$	-----	± 1.56	2.34	15.08
$\beta_{101} = 1.24520 \times 10^3$	0.0406			

Los resultados fueron obtenidos manteniendo constante el valor de β_{110} y β_{210} y variable el cálculo de la constante asociada a la especie CH_3HgCl y a partir de 52 pares de datos en el archivo de entrada.

El valor de la constante para el complejo CH_3HgCl calculado por el programa, cuando se le alimentó información experimental que favorece la formación de este complejo, resultó ser de $\log \beta_{101} = 3.09 \pm 0.02$. Valor de constante similar al del modelo químico obtenido $\log \beta_{101} = 3.2$. Para apoyar estadísticamente esta similitud se realizó una comparación de tratamientos por grupo, empleando como estimador la t-Student. Los resultados se consignaron en la tabla 4.12.

Tabla 4.12. Comparación de dos tratamientos para los valores de $\log \beta_{101}$ calculados por SUPERQUAD.

	Estimador t calculada	Estimador t tablas
$H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$	$t = 21.023$	$t_{\text{cochran}, 5\%} = 1.9681$
$H_a: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$		

$$La t_{\text{tablas}} = t_{\text{cochran}} = \frac{t_{(n_1-1), \alpha} S_{x_1} + t_{(n_2-1), \alpha} S_{x_2}}{S_{x_1} + S_{x_2}}$$

Al resultar la $t_{calculada} = 21.023 > la t_{cochran} = 1.9681$ se rechaza la hipótesis nula (H_0) y se concluye con un 95% de confianza que ambos valores no son equivalentes. A pesar de que ambas constantes no pertenecen a la misma población, el valor de $\log \beta_{101} = 3.2$ obtenido en el presente modelo químico explica –junto a los hidroxocomplejos– el sistema $MeHg(II)-OH$, independientemente de los valores reportados.

IV.8.2. Hidroxocomplejos del metilmercurio(II).

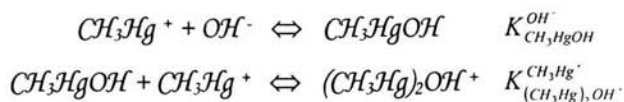
Con la finalidad de facilitar la tarea de contrastar los resultados publicados con los obtenidos en el presente trabajo, con relación a los hidroxocomplejos del metilmercurio(II) se decidió agrupar dicha información a manera de tabla, la cual se presenta a continuación:

Tabla 4.13. Constantes de equilibrio asociadas a la hidrólisis del $MeHg(II)$ en medio acuoso.

$\log K_{CH_3HgOH}^{OH^-}$	$\log K_{(CH_3Hg)_2OH^+}^{CH_3Hg^+}$	Temp. (°C)	Fza. Iónica(M)	$[MeHg(II)]$ (M)	Ref.
10.41	----	----	----	----	[7]
9.5	----	24-25	----	diluidas	[9]
9.37	2.37	20	$I = 0.1$ (KNO_3)	5.85×10^{-4} a 2.19×10^{-2}	[10]
9.00	----	25	$I = 0.1$ (KNO_3)	----	[11]
9.55	----	25	$I = 1.0$ ($NaNO_3$)	4.15×10^{-5} a 5.35×10^{-4}	[5]
9.4	----	25	$I = 0.1$ (KNO_3)	$\leq 2.0 \times 10^{-3}$	[15]
9.264	2.961	25	$I = 1.0$ ($NaNO_3$)	4.804×10^{-3} a 8.002×10^{-3}	[16]
7.28	3.12	25	$I = 0.104$ (KNO_3)	4.2×10^{-4} a 7.0×10^{-3}	*

* Valores obtenidos en el presente trabajo.

Cabe señalar, que los valores de $\log K$, congregados en la tabla anterior, están asociados a los siguientes equilibrios químicos:



Motivo por el cual, se transformó el valor de la constante de formación global correspondiente al hidroxocomplejo polinuclear, obtenido a través del programa SUPERQUAD, en un valor que correspondiera al equilibrio sucesivo de formación del complejo $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$; lo cual se logró, mediante la combinación de los dos equilibrios globales de formación del metilmercurio con los iones hidróxido implicados en el modelo "M"; es decir, aplicando la Ley de Hess a estos equilibrios. Resultando la siguiente expresión:

$$K_{(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+}^{\text{CH}_3\text{Hg}^+} = \frac{\beta_{210}}{\beta_{110}} = 10^{3.12}$$

Con base en la tabla 4.13 se observa que sólo dos trabajos ^[10,16] reportan y coinciden con el mismo modelo químico, al cual se ha llegado; es decir, la formación de dos hidroxocomplejos de metilmercurio(II) en el sistema $-\text{CH}_3\text{HgOH}$ y $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$. Por su parte, los demás trabajos sólo reportan la formación del hidroxocomplejo de estequiometría 1:1; lo cual resulta lógico, si se considera que los complejos polinucleares se ven favorecidos al incrementarse la concentración del metal, y esos trabajos fueron llevados a cabo empleando concentraciones del organometal ^[5] menores a la concentración de metilmercurio(II) que da lugar al muro mononuclear.

Se encontró que el muro mononuclear se hace evidente entre la concentración de metilmercurio(II) de 9×10^{-4} a 2×10^{-3} M (revisar parágrafo IV.4). En otras palabras, a $[\text{MeHg(II)}] \leq 9 \times 10^{-4}$ M prácticamente las especies químicas que predominan son en mayor proporción los complejos mononucleares $(\text{CH}_3\text{HgOH}$ y CH_3HgCl), seguidos por su forma libre (CH_3Hg^+) y alcanzando a lo más la fracción de 0.23 para la forma polinuclear del hidroxocomplejo de metilmercurio cuando la $[\text{MeHg(II)}] = 9 \times 10^{-4}$ M, como se puede apreciar en la figura 4.16.

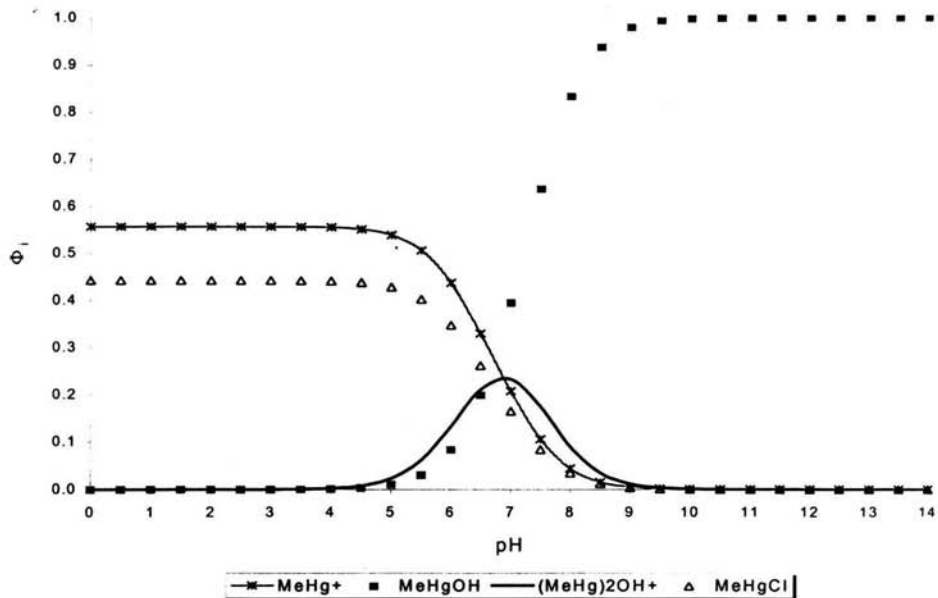


Figura 4.16. Diagrama de abundancia relativa para la $[MeHg(II)] = 9.2 \times 10^{-4} M$, obtenido a través de los equilibrios y constantes que conforman al modelo "M".

Por otro lado, a $[MeHg(II)] \geq 2 \times 10^{-3} M$ la presencia del complejo $(CH_3Hg)_2OH^+$ comienza a ser significativa, alcanzando una abundancia relativa del 0.32 cuando la $[MeHg(II)] = 2 \times 10^{-3} M$, como se puede constatar en la figura 4.17.

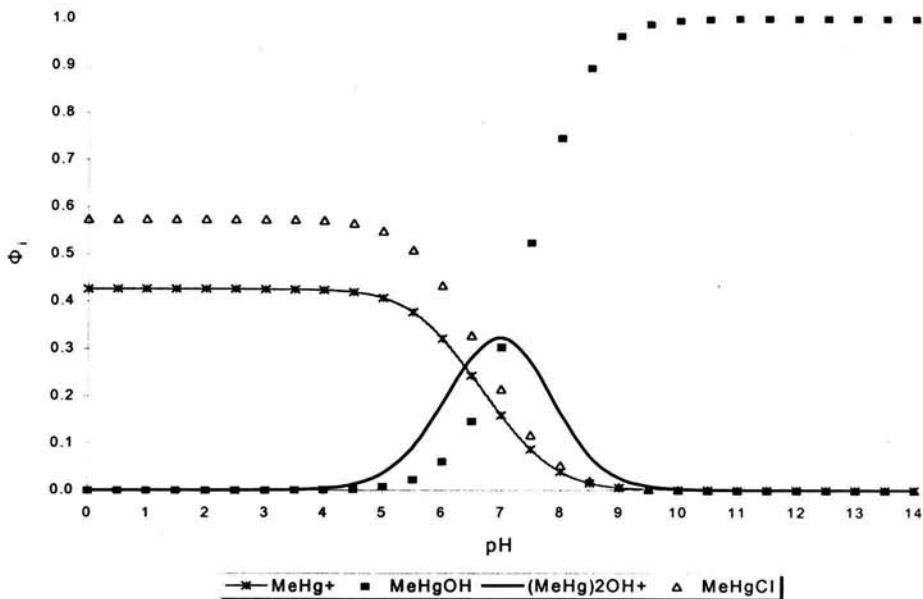


Figura 4.17. Diagrama de abundancia relativa para la $[MeHg(II)] = 2 \times 10^{-3} M$, obtenido a través de los equilibrios y constantes que conforman al modelo "M".

En pocas palabras, no reportan al complejo $(CH_3Hg)_2OH^+$, porque trabajan a concentraciones de metilmercurio(II) en las cuales el predominio de dicho complejo es menor al 23% y sus procedimientos no les permiten observarlo.

Se observa, que el valor publicado en cada trabajo con respecto a la constante de formación asociada al hidroxocomplejo mononuclear de metilmercurio, oscila entre $K_{CH_3HgOH}^{OH^-} = 10^{9.00}$ y $10^{9.55}$; es decir, no se observa, a simple vista diferencias significativas entre ellas, a pesar de que algunas publicaciones no compartan las mismas condiciones experimentales. Tómese en cuenta, que no se consideró el dato de \log de $K_{CH_3HgOH}^{OH^-} = 10.41$, agrupado en la tabla 4.13, debido a la referencia, de que fue obtenido a través de datos inadecuados [9]. Es evidente, que cualquiera de estos valores difiere significativamente –con un 95% de confianza– del valor encontrado en el presente estudio ($K_{CH_3HgOH}^{OH^-} = 10^{7.28}$); incluso con aquellos valores que fueron calculados [11,15] a las mismas condiciones de temperatura y fuerza

iónica, como se puede constatar en la tabla 4.14; en la cual, se resumen los resultados de una prueba t-Student realizada a este respecto.

Tabla 4.14. Prueba t-Student para los datos de $\log K_{CH_3HgOH}^{OH^-}$ reportados [11,15] y el experimental.

	Estimador t calculada	Estimador t tablas
$H_0: \mu = 9.36$	$t = 51.97$	$t_{1,5\%} = 12.7060$
$H_a: \mu \neq 9.36$		
	Inferior al 95%	Superior al 95%
Intervalo de confianza	8.85	9.87

Con relación a la constante de formación asociada al complejo polinuclear entre el metilmercurio y los iones hidróxido, se aprecia que los valores reportados son semejantes al valor determinado en el presente trabajo ($K_{(CH_3Hg)_2OH^+}^{CH_3Hg^+} = 10^{3.12}$); a pesar, de que las condiciones de trabajo difieren entre cada estudio. En la tabla 4.15 se muestran los resultados de la prueba t-Student realizada con los valores reportados de $\log K$ para el complejo $(CH_3Hg)_2OH^+$, que apoya la similitud entre éstos valores.

Tabla 4.15. Prueba t-Student para los datos de $\log K_{(CH_3Hg)_2OH^+}^{CH_3Hg^+}$ reportados [10,16] y el experimental.

	Estimador t calculada	Estimador t tablas
$H_0: \mu = 2.66$	$t = 1.56$	$t_{1,5\%} = 12.7060$
$H_a: \mu \neq 2.66$		
	Inferior al 95%	Superior al 95%
Intervalo de confianza	2.01	3.31

A pesar de las similitudes y diferencias, se considera que el modelo al cual se ha llegado en el presente trabajo, es válido a las condiciones impuestas –medio acuoso, temperatura de $25^\circ C \pm 0.2^\circ C$, $I = 0.104 M \pm 0.007 M$ con nitrato de potasio–,

debido a que su presencia fue estudiada mediante la evaluación de los valores generados por el programa computacional SUPERQUAD, a través de la simulación de las curvas de Bjerrum y las curvas de valoración conductimétricas. En contraste, ningún tipo de evaluación fue encontrada en los trabajos previos.

Por lo tanto, resultó conveniente haber obtenido un modelo que engloba tanto a hidroxocomplejos como al halogenuro de metilmercurio, confiriéndole robustez al modelo para explicar las observaciones experimentales a través de la simulación. Observaciones que son producto justamente de las manifestaciones de los equilibrios que tienen lugar en el sistema de MeHg(II)-OH a las condiciones de trabajo.

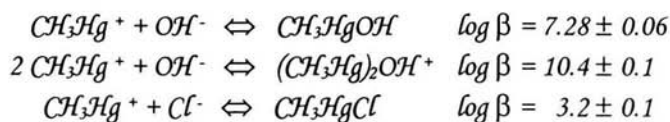
V. Conclusiones

El programa SQUAD no logró converger ninguno de los modelos propuestos para el sistema en estudio MeHg(II)-OH . Por su parte, el programa computacional SUPERQUAD pudo converger con adecuados parámetros estadísticos, tres de los modelos químicos propuestos.

Sin embargo, se descartó a uno de ellos ("O"), debido a su escasa capacidad para simular la información experimental. Esto se hizo evidente a través de la comparación de la curva de Bjerrum experimental contra las teóricas—obtenidas a partir de la información calculada por SUPERQUAD, la construcción de los diagramas de abundancia relativa y el empleo de la ecuación: $\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M}$.

No obstante, de los dos modelos restantes ("M" y "E") se pudo confirmar, mediante la simulación de las curvas de titulación conductimétricas—generadas a partir de los valores calculados por SUPERQUAD para estos dos modelos, la construcción de los diagramas de abundancia relativa y las conductividades equivalentes— que el modelo químico "M" tiene mayor capacidad para reproducir las mediciones conductimétricas con respecto al modelo "E".

Por ende, es posible establecer, que las especies químicas que conforman al modelo "M" son los complejos que están presentes en el sistema MeHg(II)-OH a las condiciones de trabajo—medio acuoso, temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ y fuerza iónica promedio de $0.104 \text{ M} \pm 0.007 \text{ M}$ impuesta con KNO_3 ; y por consiguiente, las constantes globales de formación calculadas por el programa SUPERQUAD para cada equilibrio de complejación son:



Gracias a la evaluación de los valores obtenidos por el programa SUPERQUAD, al seguimiento de las buenas prácticas de laboratorio y al hecho de haber encontrado en el sistema de interés la presencia del complejo CH_3HgCl coexistiendo con los hidroxocomplejos del metilmercurio le confiere al modelo obtenido una mayor robustez y confiabilidad. Atributos que también fueron adquiridos al confirmar que el electrodo utilizado presenta un comportamiento "real"; al seleccionar al nitrato de potasio para imponer la fuerza iónica, debido a que fue inerte hacia el sistema en estudio; y al determinar que el metilmercurio(II) en disolución acuosa en concentraciones de 4.2×10^{-4} y 7×10^{-3} M es estable en un periodo de 6 horas, tiempo requerido para llevar a cabo el trabajo experimental.

Mediante el trabajo experimental se corroboró que el cloruro de metilmercurio presenta una baja solubilidad^[9] en medio acuoso y a temperatura ambiente, debido a que experimentalmente no fue posible preparar disoluciones acuosas de este organometal a concentración mayor a 7×10^{-3} M cuando el medio es neutro o ácido; no obstante, en medio básico se disuelve rápidamente y en mayor concentración —lográndose preparar concentraciones del orden de 0.2 M.

A través del modelo químico obtenido, para el sistema MeHg(II)-OH se corrobora la presencia de los complejos CH_3HgOH y $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$ reportada por Schwarzenbach^[10] y Jawaid et al.^[16]. Además, se puede establecer, que el hidroxocomplejo polinuclear de metilmercurio adquiere importancia su presencia a partir de $[\text{MeHg(II)}] \geq 2 \times 10^{-3}$ M; confirmando lo mencionado por Baes y Mesmer —"la contribución del $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$ llega a ser significativo cuando la concentración de MeHg(II) excede 10^{-3} M"^[25].

Apéndice 1.

Con el objeto de determinar las constantes de equilibrio, se han desarrollado diversos procedimientos. Los más empleados son aquellos que utilizan información espectrofotométrica o potenciométrica.

Una vez generada la información, el procedimiento a seguir para la determinación de las constantes de equilibrio, puede resumirse en los siguientes pasos:

1. Identificar la naturaleza de cada una de las especies presentes en el sistema de estudio, que consiste en determinar el número de especies diferentes y la estequiometría de cada una de ellas; es decir, obtener el valor de "m" y "n" en M_mL_n .
2. Formular las constantes de estabilidad para cada una de las especies posibles en el sistema.
3. Calcular el valor de las constantes de estabilidad, previamente establecidas.

El tratamiento de la información para determinar la naturaleza de las especies químicas y calcular sus respectivas constantes de estabilidad, puede realizarse mediante métodos gráficos o computacionales. Los métodos gráficos son confiables sólo para sistemas simples; en particular para especies mononucleares con no más de tres ligandos ^[28]; es decir, M_mL_n donde: "m" = 1 y "n" ≤ 3. Por ejemplo, el método de disoluciones correspondientes es idealmente adecuado para determinar constantes de estabilidad, cuando se utiliza información espectrofotométrica, porque supera los problemas debidos al desconocimiento de los coeficientes de absorptividad asociados a las especies químicas presentes a esas condiciones de trabajo ^[28]. Sin embargo, para sistemas en los cuales existe la formación de varios

complejos, son usualmente empleados los métodos computacionales, e incluso para determinar los coeficientes de absortividad.

El auge de los métodos computacionales se debe a que son capaces no sólo de tratar con sistemas complicados; sino también, eliminan las limitaciones de los métodos gráficos, tales como:

- * La difícil obtención de estimaciones seguras en el error de los parámetros.*
- * El decidir si los parámetros obtenidos son apropiados para explicar los datos observados experimentalmente.*
- * La limitada precisión de los parámetros calculados, porque en algunos casos, sólo una parte de la información puede ser usada en la evaluación de algún parámetro en particular.*
- * Los grandes esfuerzos para cumplir con las suposiciones que permiten emplear las ecuaciones.*
- * El ahorro de tiempo, pues para un gran número de determinaciones, los métodos gráficos consumen más tiempo en comparación con la tarea de preparar los archivos de entrada con la información, para los programas computacionales.*

No obstante, es verdad que los programas computacionales requieren de estimaciones previas de los parámetros a refinar y los métodos gráficos pueden ser utilizados para obtener estas aproximaciones iniciales.

Hoy en día existe un gran número de programas computacionales destinados entre otras cosas al refinamiento de las constantes de estabilidad. En la tabla 1.1 se resumen algunos de los programas publicados y algunas de sus características más significativas [28].

Tabla 1.1. Programas computacionales para calcular constantes de equilibrio.

Programa	Datos tratados	Minimización de la suma de cuadrados residuales	Método iterativo usado
LETAGROP	Potenciométricos	Diversa (\bar{n} , e.m.f., $[H^+]$ analítica)	Newton-Rapheson
GAUSS	Potenciométricos	$[H^+]$ analítica	Gauss-Newton
SCOGS	Potenciométricos	Volumen de valoración	Gauss-Newton
LEAST	Potenciométricos	Concentraciones analíticas	Gauss-Newton o Newton-Rapheson
LEASK	Potenciométricos	Concentraciones analíticas	Search
STEW	Potenciométricos	$[H^+]$ analítica	Fletcher-Powell
MINQUAD	Potenciométricos	Concentraciones analíticas	Gauss-Newton
SQUAD	Espectrofotométricos	Absorbancia	Gauss-Newton
DALSFEK	Potenciométricos, Espectrofotométricos	e.m.f., Absorbancia	Marquardt

1.1. Programa SQUAD.

El programa SQUAD está escrito en lenguaje FORTRAN y ha demostrado ser un método computacional capaz de determinar constantes de equilibrio, incluso en equilibrios químicos que involucren especies mixtas con buenos resultados ^[29], a partir de datos de absorbancia obtenidos a diferentes longitudes de onda y a diferente composición química del sistema.

El refinamiento de las constantes se realiza por medio de una minimización de la suma cuadrática de los residuos de absorbancia empleando el algoritmo de Gauss-Newton.

Además, el programa calcula los coeficientes de absortividad molar $-\epsilon-$ y la concentración de cada especie, empleando el algoritmo de Newton-Rapheson.

Los parámetros estadísticos, que emplea SQUAD para determinar si el modelo químico propuesto explica la información experimental alimentada, son los siguientes:

- * La minimización (U) en cada ciclo de convergencia.
- * La desviación estándar sobre los datos de absorbancia (σ_{datos}), y de las constantes ($\sigma_{\text{constantes}}$).
- * La desviación estándar por espectro (σ_{espectro}).
- * La desviación estándar sobre los coeficientes de absortividad molar ($\sigma_{\text{coeficientes}}$).

Sin embargo, los autores han admitido que este programa requiere de buenas estimaciones iniciales de las constantes de estabilidad para asegurar la convergencia. Ellos sugieren que este programa sea utilizado para confirmar conclusiones ^[28].

El programa computacional SQUAD tiene dos unidades definidas, cada una con dos opciones distintas:

Unit 1 Unidad de salida de resultados. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Pantalla (escribir "con").} \\ \text{Archivo (escribir "*.res").} \end{array} \right.$

Unit 4 Unidad de entrada de datos. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Pantalla (escribir "con").} \\ \text{Archivo (escribir "*.txt").} \end{array} \right.$

A continuación se presenta la estructura de un archivo de entrada de SQUAD con información experimental correspondiente al sistema MeHg(II)-OH.

SISTEMA MeHg-OH 2x10-3M.
DATA SET 18/11/01

Identificación del archivo.

DICTIONARY:

MTL1=MEHG;LIG1=C1;PROT=H;HYDX=OH:
END:

Componentes del sistema.

SPECIES:

MEHG(1)OH(1);7.00;VB;VE:
MEHG(2)OH(1);10.00;VB;VE:
MEHG(1)Cl(1);3.00;VB;VE:
END:

Estequiometría y valor de las constantes globales de formación de cada una de las especies del model químico.

DATA:

255.0 294.0 1.0

LOGB

PRIN

CARD

NNLS

PLOT 1

CRT

100

1.0

Especificaciones de las condiciones de trabajo y el tip de estadística utilizada por el programa, para realiza los cálculos.

SPECTRA:

00.0026923700.0000000000.0021059800.00000000 4.86 1.0

0.0192 0.0177 0.0166 0.0152 0.0147 0.0137 0.0130 0.0126

0.0120 0.0120 0.0117 0.0116 0.0114 0.0115 0.0116 0.0114

0.0116 0.0119 0.0117 0.0118 0.0121 0.0120 0.0121 0.0119

0.0119 0.0120 0.0118 0.0118 0.0113 0.0109 0.0108 0.0100

0.0099 0.0092 0.0089 0.0081 0.0077 0.0073 0.0066 0.0063

00.0026923700.0000000000.0021059800.00000000 5.61 1.0

0.0217 0.0199 0.0188 0.0174 0.0164 0.0155 0.0148 0.0142

0.0138 0.0136 0.0136 0.0132 0.0132 0.0131 0.0131 0.0130

0.0134 0.0134 0.0134 0.0133 0.0134 0.0132 0.0132 0.0130

0.0128 0.0128 0.0125 0.0120 0.0113 0.0109 0.0101 0.0095

0.0091 0.0082 0.0079 0.0073 0.0069 0.0062 0.0056 0.0053

00.0026923700.0000000000.0021059800.00000000 6.07 1.0

0.0239 0.0221 0.0206 0.0194 0.0185 0.0174 0.0168 0.0162

0.0156 0.0153 0.0152 0.0149 0.0148 0.0147 0.0147 0.0146

0.0149 0.0149 0.0150 0.0148 0.0147 0.0144 0.0141 0.0140

0.0137 0.0134 0.0132 0.0125 0.0117 0.0112 0.0101 0.0093

0.0088 0.0080 0.0075 0.0067 0.0062 0.0057 0.0050 0.0049

..

..

..

00.0026923700.0000000000.0021059800.00000000 10.83 1.0

0.0828 0.0784 0.0744 0.0707 0.0679 0.0652 0.0630 0.0611

0.0602 0.0593 0.0588 0.0580 0.0575 0.0571 0.0573 0.0572

0.0580 0.0579 0.0576 0.0567 0.0552 0.0538 0.0524 0.0509

0.0499 0.0489 0.0471 0.0448 0.0412 0.0380 0.0337 0.0300

0.0270 0.0240 0.0224 0.0205 0.0192 0.0183 0.0172 0.0169

00.0026923700.0000000000.0021059800.00000000 10.86 1.0

0.0844 0.0795 0.0757 0.0721 0.0690 0.0664 0.0639 0.0623

0.0609 0.0602 0.0599 0.0589 0.0585 0.0581 0.0580 0.0582

0.0586 0.0589 0.0587 0.0575 0.0562 0.0545 0.0530 0.0519

0.0507 0.0497 0.0479 0.0454 0.0423 0.0382 0.0345 0.0306

0.0276 0.0249 0.0229 0.0209 0.0197 0.0187 0.0178 0.0174

00.0026923700.0000000000.0021059800.00000000 10.89 1.0

0.0853 0.0804 0.0769 0.0731 0.0700 0.0670 0.0647 0.0630

0.0617 0.0611 0.0604 0.0597 0.0592 0.0590 0.0588 0.0589

0.0596 0.0594 0.0592 0.0584 0.0566 0.0552 0.0534 0.0524

0.0513 0.0502 0.0488 0.0457 0.0425 0.0390 0.0349 0.0310

0.0279 0.0253 0.0231 0.0211 0.0201 0.0189 0.0178 0.0176

-1.0

Condiciones de trabajo par obtener cada uno de lo espectros de absorción número de espectro obtenidos.

Para mayor información referente a la sintaxis del programa, consultar la referencia número [29].

Hay que hacer notar, que si bien es cierto, que el programa SQUAD esta diseñado para refinar constantes de equilibrio, esto no implica que las constantes calculadas por el programa sean capaces de explicar la información experimental, por esta razón es indispensable evaluar los resultados del programa. Una estrategia consiste en la simulación de los espectros a las condiciones de trabajo, haciendo uso de los valores calculados por SQUAD (constantes de equilibrio y coeficientes de absortividad molar correspondientes a cada especie presente en el modelo propuesto). Adquiriendo un sentido coherente con lo experimental en el momento que la simulación reproduzca la información espectrofotométrica experimental, tanto en la tendencia de los espectros como en los valores de absorbancia.

1.2. Programa SUPERQUAD.

El programa computacional SUPERQUAD fue diseñado para el cálculo de las constantes de formación de especies en solución a partir de datos potenciométricos, empleando como algoritmo de refinamiento el método de Marquart. Para el tratamiento de los datos mediante este programa se deben de tomar en cuenta las siguientes consideraciones ^[30]:

1. Para cada especie química $A_a B_b C_c D_d$ en la solución en equilibrio hay una constante química (la constante de formación), la cual está expresada como un cociente de concentraciones:

$$\beta_{A_a B_b C_c D_d} = \frac{[A_a B_b C_c D_d]}{[A]^a [B]^b [C]^c [D]^d}$$

2. Cada electrodo presente exhibe un comportamiento Nernstiano de acuerdo a la ecuación:

$$E = E^\circ - S_L \log[A]$$

donde: "E" es la medida de potencial y "E°" es el valor del potencial estándar. El valor ideal de la pendiente, "S_L" es $\frac{RT}{nF}$, pero en el tratamiento se asume que es una constante para un electrodo dado.

3. Los errores sistemáticos deben ser minimizados mediante un cuidadoso desarrollo experimental. Las fuentes de errores sistemáticos incluyen la calibración del electrodo, el proceso de pesado de muestras y diluciones efectuadas, así como la estandarización de los reactivos, la variación de la temperatura y la calidad del agua. El programa considera que los errores sistemáticos están ausentes en los datos.
4. La variable independiente no está sujeta a error. Los errores en la variable dependiente se asume que presentan una distribución normal.
5. Se considera que existe un modelo para el sistema en equilibrio, el cual corresponde con las observaciones experimentales. El modelo está especificado por un conjunto de coeficientes a,b,c, ... uno para cada una de las especies formadas. Dado que es un método por mínimos cuadrados, el refinamiento es desarrollado en términos de un modelo considerado. El análisis de una secuencia de modelos puede llevar al "mejor" modelo el cual no es significativamente diferente del modelo "verdadero".

Algunos criterios que pueden ayudar en la elección del "mejor" modelo para un sistema químico dado son:

- a) La desviación estándar (σ_{datos}) asociada con el error experimental de las mediciones debe ser mínima.
- b) Las constantes de formación no deberán ser indefinidas, entendiéndose como aquellas constantes cuya desviación estándar relativa es mayor del 33% de su valor, o constantes cuyo valor sea negativo, ya que esto último implicaría que

1 20.000000 0.030000
1 0 2398.570000 0.050000

Volumen de la alicuota a valorar y potencial estándar del electrodo empleado.

0.0000,4.3990

0.3100,5.2650

0.6000,5.7710

0.9000,6.0990

1.2000,6.3240

1.5100,6.5350

1.8000,6.6920

2.1000,6.8350

2.4000,6.9610

“ “

“ “

“ “

12.6000,11.4360

12.9000,11.4590

13.2000,11.4800

13.5000,11.5010

13.8000,11.5190

14.1100,11.5360

14.4000,11.5460

14.7000,11.5700

15.0000,11.5830

Curva de valoración obtenida bajo las condiciones especificadas en las dos secciones anteriores. Por consiguiente, cada curva deberá ir acompañada de estos dos apartados.

1 1 0.008259 0.000000 0 0

2 0.000000 -0.001330 0 0

3 0.008259 0.000000 0 0

Descripción y datos experimentales correspondientes a otra curva de valoración, llevada a cabo a diferentes condiciones de trabajo.

1 20.000000 0.050000

1 0 2395.240000 0.050000

0.0000,5.3220

0.2500,5.6100

0.5000,5.8580

0.7500,6.0560

1.0100,6.2330

1.2600,6.3820

1.5100,6.5110

1.7500,6.6260

2.0000,6.7200

“ “

“ “

“ “

10.7500,9.8340

11.0000,9.8660

11.2500,9.8850

11.5000,9.9040

11.7500,9.9140

12.0000,9.9360

12.2500,9.9500

12.5000,9.9700

Para mayor información referente a la sintaxis del programa, consultar la referencia número [30].

Apéndice 2.

2.1. Curvas de Bjerrum.

La curva que resulta de graficar el número promedio de ligantes (\bar{n}) en función del pH se le conoce como curva de formación de complejos, también denominada curva de formación o de Bjerrum.

El valor promedio del número de ligantes —denotado por la letra “ \bar{n} ”— es el resultado del cociente, de la diferencia de la concentración analítica del ligante (C_L) menos su concentración libre en el sistema ($[L]$), entre la concentración total del metal en el sistema (C_M).

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M}$$

El concepto “ \bar{n} ” fue introducido por Niels Bjerrum en 1915; para evaluar la extensión de la formación de enlaces de coordinación entre un núcleo metálico (M) y un ligante (L), justo en el momento, en el cual el valor de “ \bar{n} ” se mantiene constante; dicho de otro modo, al observarse una meseta en la función $\bar{n} = f(\text{pH})$ se asume dicho valor como la razón de reacción entre el metal y el ligante.

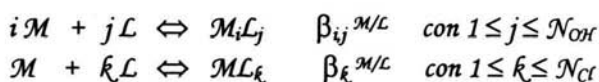
Sin embargo, los estudios realizados por Schwarzenbach ^[10] lo llevaron a la conclusión de que no se considera estrictamente necesaria la presencia de una meseta en la curva de formación, para asegurar la estequiometría en la formación de enlaces de coordinación, pues el hecho de observar una intersección entre curvas de Bjerrum a diferentes concentraciones del metal, debe interpretarse como una proporción estequiométrica entre los reactivos.

2.1:1. Hoja de cálculo para la simulación de las curvas de Bjerrum.

Para obtener las curvas de Bjerrum teóricas, de cada modelo químico bajo evaluación se procedió primero, a la obtención del diagrama de abundancia relativa del modelo en cuestión; por lo cual, se consideraban los valores de las constantes globales de formación refinadas por el programa computacional SUPERQUAD y las siguientes ecuaciones:

$$\Phi_0^{M/L} = \left[\sum_{i=1}^{N_M} \sum_{j=1}^{N_{OH}} j \beta_{i,j} M^{i-1} OH^j + \sum_{k=0}^{N_{Cl}} \beta_k Cl^k \right]^{-1} ; \quad \Phi_{j\delta k}^{M/L} = \Phi_0^{M/L} \times \beta_{j\delta k}^{M/L} \times L^{j\delta k}$$

donde: "M" corresponde al metal, en este caso al metilmercurio; "L" al ligante, que serían los iones hidróxido o cloruro y las literales "i", "j" y "k" a los coeficientes estequiométricos, de acuerdo con los siguientes equilibrios químicos:



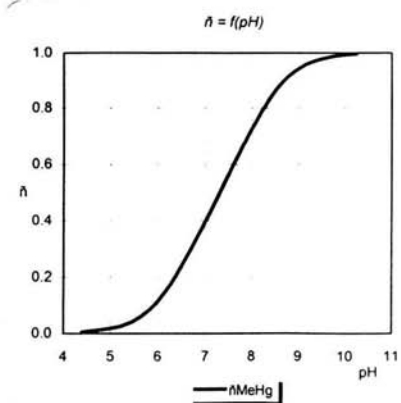
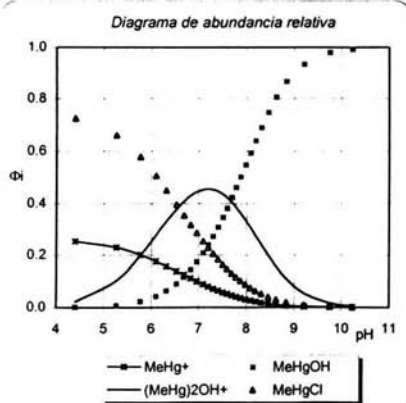
Que alimentadas a una hoja de cálculo y variando el valor de pH, permitía la obtención del diagrama deseado. Cabe señalar, que en aquellos modelos en los cuales se involucra una especie polinuclear del metilmercurio(II) era necesario introducir la concentración del organometal a la hoja de cálculo. Más adelante, se muestra una hoja de Excel a este respecto, empleando los datos del modelo "M" a la concentración de MeHg(II) de 7×10^{-3} M. Paso seguido, se generaba la curva de Bjerrum simulada mediante el uso de la fórmula siguiente:

$$\tilde{n} = \frac{\sum_{i=1}^{N_M} \sum_{j=1}^{N_{OH}} j \beta_{i,j} M^{i-1} OH^j}{1 + \sum_{i=1}^{N_M} \sum_{j=1}^{N_{OH}} i \beta_{i,j} M^{i-1} OH^j + \sum_{k=0}^{N_{Cl}} \beta_k Cl^k}$$

Fórmula, que permite obtener el valor puntual de "ñ" a un determinado pH.
 Como ejemplo se presenta la hoja de cálculo diseñada para este fin, aplicado al
 ejemplo anterior – modelo "M" y $[MeHg(II)] = 7 \times 10^{-3} M$.

$\log \beta_{1,1}^{MeHgOH}$ 7.28 $\log \beta_{2,1}^{MeHgOH}$ 10.40 $\log \beta_{1,1}^{MeHgCl}$ 3.2 $C_{MeHg(II)}$ 7.0E-03
 1.91E+07 2.51E+10 1.58E+03

pH	[H]	[OH]	MeHg ⁺	MeHgOH	(MeHg) ₂ OH ⁺	MeHgCl	[MeHg]	ñ ^{MeHg}
4.40	3.99E-05	2.51E-10	2.53E-01	1.21E-03	2.06E-02	7.26E-01	1.80E-03	4.13E-03
5.27	5.43E-06	1.84E-09	2.30E-01	8.06E-03	1.01E-01	6.61E-01	1.73E-03	2.82E-02
5.77	1.69E-06	5.90E-09	2.01E-01	2.26E-02	1.99E-01	5.77E-01	1.58E-03	7.77E-02
6.10	7.96E-07	1.26E-08	1.76E-01	4.21E-02	2.77E-01	5.05E-01	1.41E-03	1.37E-01
6.32	4.74E-07	2.11E-08	1.56E-01	6.29E-02	3.31E-01	4.50E-01	1.25E-03	1.90E-01
6.54	2.92E-07	3.43E-08	1.37E-01	8.98E-02	3.78E-01	3.95E-01	1.10E-03	2.49E-01
6.69	2.03E-07	4.92E-08	1.23E-01	1.15E-01	4.08E-01	3.54E-01	9.73E-04	2.97E-01
6.84	1.46E-07	6.84E-08	1.10E-01	1.44E-01	4.29E-01	3.17E-01	8.63E-04	3.42E-01
6.96	1.09E-07	9.14E-08	9.91E-02	1.73E-01	4.43E-01	2.85E-01	7.68E-04	3.83E-01
7.09	8.07E-08	1.24E-07	8.79E-02	2.07E-01	4.52E-01	2.53E-01	6.74E-04	4.27E-01
7.20	6.31E-08	1.58E-07	7.92E-02	2.39E-01	4.54E-01	2.28E-01	6.01E-04	4.63E-01
7.30	4.99E-08	2.00E-07	7.13E-02	2.72E-01	4.52E-01	2.05E-01	5.36E-04	4.98E-01
7.40	3.94E-08	2.54E-07	6.37E-02	3.08E-01	4.45E-01	1.83E-01	4.76E-04	5.32E-01
7.51	3.12E-08	3.21E-07	5.67E-02	3.46E-01	4.34E-01	1.63E-01	4.20E-04	5.67E-01
7.59	2.55E-08	3.93E-07	5.09E-02	3.81E-01	4.21E-01	1.46E-01	3.75E-04	5.96E-01
7.69	2.02E-08	4.94E-07	4.49E-02	4.23E-01	4.03E-01	1.29E-01	3.28E-04	6.29E-01
7.78	1.65E-08	6.05E-07	3.99E-02	4.61E-01	3.85E-01	1.15E-01	2.90E-04	6.58E-01
7.87	1.34E-08	7.46E-07	3.52E-02	5.01E-01	3.63E-01	1.01E-01	2.54E-04	6.87E-01
7.98	1.05E-08	9.51E-07	3.02E-02	5.47E-01	3.36E-01	8.69E-02	2.17E-04	7.20E-01
8.08	8.34E-09	1.20E-06	2.59E-02	5.92E-01	3.07E-01	7.45E-02	1.85E-04	7.50E-01
8.19	6.49E-09	1.54E-06	2.18E-02	6.40E-01	2.76E-01	6.26E-02	1.55E-04	7.82E-01
8.31	4.93E-09	2.03E-06	1.79E-02	6.90E-01	2.41E-01	5.13E-02	1.27E-04	8.14E-01
8.46	3.50E-09	2.86E-06	1.37E-02	7.48E-01	1.98E-01	3.95E-02	9.72E-05	8.50E-01
8.62	2.39E-09	4.19E-06	1.01E-02	8.06E-01	1.55E-01	2.90E-02	7.12E-05	8.85E-01
8.84	1.46E-09	6.87E-06	6.62E-03	8.66E-01	1.08E-01	1.90E-02	4.66E-05	9.21E-01
9.21	6.17E-10	1.62E-05	3.03E-03	9.35E-01	5.29E-02	8.70E-03	2.13E-05	9.62E-01
9.76	1.73E-10	5.79E-05	8.88E-04	9.80E-01	1.62E-02	2.55E-03	6.24E-06	9.88E-01
10.24	5.79E-11	1.73E-04	3.02E-04	9.93E-01	5.56E-03	8.68E-04	2.12E-06	9.96E-01



Una vez trazada cada curva de Bjerrum para cada modelo a evaluar a una misma concentración de metilmercurio(II) se procedía a comparar estas curvas contra su correspondiente curva de Bjerrum experimental obtenida a la misma concentración del organometal.

2.2. Hoja de cálculo para la simulación de las curvas de valoración conductimétrica.

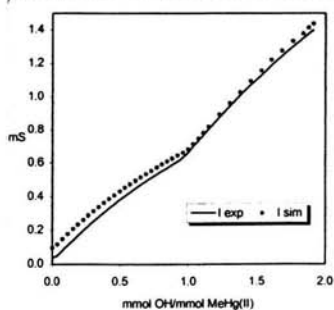
Para la obtención de las curvas de titulación conductimétricas teóricas del metilmercurio(II), también se requería del diagrama de abundancia relativa del modelo químico con el cual se pretendía simular dicha curva de valoración; el cual se trazaba de igual forma a la descrita en el apéndice 2.1.1. Posteriormente, se obtenía la concentración de cada especie química involucrada en el modelo en cuestión, a partir de la concentración de MeHg(II) trabajada y del diagrama de abundancia relativa. Paso seguido, se generaba la curva de valoración haciendo uso de las conductividades iónicas equivalentes $-\lambda_i-$ de las especies involucradas (consultar apéndice 2.2.1) y de la siguiente ecuación:

$$\lambda_{\text{glo}} = \lambda_{\text{MeHg}} \text{MeHg} + 0.5\lambda_{(\text{MeHg})_2\text{OH}} (\text{MeHg})_2\text{OH} + \lambda_{\text{H}} \text{H} + \lambda_{\text{OH}} \text{OH} + 2.5\lambda_{\text{Na}} \text{Na} + \lambda_{\text{Cl}} \text{Cl}$$

donde: " λ_{glo} " corresponde a la conductividad total en el sistema, después de cada adición del titulante.

Que alimentadas a una hoja de Excel, facilitaba el trazo de la curva de valoración deseada. A continuación se presenta la hoja diseñada con esta finalidad aplicada a la simulación de la curva de valoración conductimétrica de una disolución de $[\text{MeHg(II)}] = 7 \times 10^{-3} \text{ M}$ con hidróxido de sodio, mediante el modelo "M".

	C_{MeHg}	V_{MeHg}	C_{OH}	λ_{H^+}	λ_{OH^-}	λ_{Na^+}	λ_{Cl^-}	λ_{MeHg}	$(MeHg)_2OH^+$	
	7.0E-03	20	1.8E-02	349.82	115.00	50.05	35.00	9.75	8.75	
V (OH)	pH	OH/MeHg	λ_{exp}	λ_{sim}	[H]	[OH]	[Na]	[Cl]	[MeHg]	[(MeHg) ₂ OH ⁺]
0.00	4.399	0.0000	0.0376	0.0953	3.99E-05	2.51E-10	0.00E+00	1.81E-03	1.77E-03	1.44E-04
0.30	5.265	0.0383	0.0493	0.1161	5.43E-06	1.84E-09	2.65E-04	1.79E-03	1.59E-03	7.00E-04
0.60	5.771	0.0766	0.0786	0.1467	1.69E-06	5.90E-09	5.22E-04	1.76E-03	1.37E-03	1.36E-03
0.91	6.099	0.1161	0.1094	0.1781	7.96E-07	1.26E-08	7.79E-04	1.73E-03	1.18E-03	1.86E-03
1.21	6.324	0.1544	0.1392	0.2075	4.74E-07	2.11E-08	1.02E-03	1.71E-03	1.04E-03	2.19E-03
1.50	6.535	0.1914	0.1673	0.2350	2.92E-07	3.43E-08	1.25E-03	1.69E-03	8.98E-04	2.47E-03
1.80	6.692	0.2297	0.1977	0.2625	2.03E-07	4.92E-08	1.48E-03	1.66E-03	7.93E-04	2.62E-03
2.10	6.835	0.2680	0.2250	0.2892	1.46E-07	6.84E-08	1.70E-03	1.64E-03	7.00E-04	2.73E-03
2.40	6.961	0.3063	0.2541	0.3150	1.09E-07	9.14E-08	1.92E-03	1.62E-03	6.21E-04	2.78E-03
2.70	7.093	0.3445	0.2793	0.3400	8.07E-08	1.24E-07	2.13E-03	1.60E-03	5.44E-04	2.79E-03
3.00	7.200	0.3828	0.3045	0.3643	6.31E-08	1.58E-07	2.34E-03	1.58E-03	4.83E-04	2.77E-03
3.30	7.302	0.4211	0.3321	0.3880	4.99E-08	2.00E-07	2.54E-03	1.56E-03	4.29E-04	2.72E-03
3.60	7.404	0.4594	0.3560	0.4109	3.94E-08	2.54E-07	2.73E-03	1.54E-03	3.79E-04	2.65E-03
3.90	7.506	0.4977	0.3820	0.4332	3.12E-08	3.21E-07	2.92E-03	1.52E-03	3.33E-04	2.55E-03
4.20	7.594	0.5359	0.4040	0.4550	2.55E-08	3.93E-07	3.11E-03	1.50E-03	2.96E-04	2.44E-03
4.50	7.694	0.5742	0.4260	0.4761	2.02E-08	4.94E-07	3.29E-03	1.48E-03	2.57E-04	2.31E-03
4.81	7.782	0.6138	0.4510	0.4974	1.65E-08	6.05E-07	3.47E-03	1.46E-03	2.26E-04	2.18E-03
5.10	7.873	0.6508	0.4710	0.5168	1.34E-08	7.46E-07	3.64E-03	1.44E-03	1.97E-04	2.03E-03
5.40	7.978	0.6891	0.4920	0.5362	1.05E-08	9.51E-07	3.81E-03	1.43E-03	1.67E-04	1.85E-03
5.70	8.079	0.7274	0.5120	0.5552	8.34E-09	1.20E-06	3.97E-03	1.41E-03	1.42E-04	1.68E-03
6.01	8.188	0.7669	0.5320	0.5744	6.49E-09	1.54E-06	4.14E-03	1.39E-03	1.18E-04	1.49E-03
6.30	8.307	0.8039	0.5510	0.5918	4.93E-09	2.03E-06	4.29E-03	1.38E-03	9.53E-05	1.28E-03
6.60	8.456	0.8422	0.5690	0.6093	3.50E-09	2.86E-06	4.44E-03	1.36E-03	7.25E-05	1.05E-03
6.90	8.622	0.8805	0.5890	0.6265	2.39E-09	4.19E-06	4.59E-03	1.35E-03	5.27E-05	8.09E-04
7.21	8.837	0.9200	0.6080	0.6440	1.46E-09	6.87E-06	4.75E-03	1.33E-03	3.41E-05	5.58E-04
7.50	9.210	0.9570	0.6300	0.6605	6.17E-10	1.62E-05	4.88E-03	1.32E-03	1.54E-05	2.70E-04
7.80	9.763	0.9953	0.6590	0.6815	1.73E-10	5.79E-05	5.03E-03	1.30E-03	4.48E-06	8.15E-05
8.10	10.237	1.0336	0.6860	0.7111	5.79E-11	1.73E-04	5.16E-03	1.29E-03	1.51E-06	2.77E-05
8.40	10.528	1.0719	0.7310	0.7464	2.96E-11	3.37E-04	5.30E-03	1.28E-03	7.66E-07	1.41E-05
8.70	10.710	1.1102	0.7660	0.7826	1.95E-11	5.13E-04	5.43E-03	1.26E-03	4.99E-07	9.22E-06
9.00	10.848	1.1485	0.8040	0.8203	1.42E-11	7.05E-04	5.56E-03	1.25E-03	3.60E-07	6.65E-06
9.60	11.035	1.2250	0.8750	0.8943	9.23E-12	1.08E-03	5.81E-03	1.22E-03	2.29E-07	4.24E-06
10.20	11.151	1.3016	0.9420	0.9617	7.06E-12	1.42E-03	6.05E-03	1.20E-03	1.72E-07	3.18E-06
10.80	11.242	1.3781	1.0080	1.0278	5.73E-12	1.75E-03	6.28E-03	1.18E-03	1.37E-07	2.53E-06
11.40	11.320	1.4547	1.0690	1.0943	4.79E-12	2.09E-03	6.50E-03	1.15E-03	1.12E-07	2.08E-06
12.01	11.380	1.5326	1.1270	1.1563	4.17E-12	2.40E-03	6.72E-03	1.13E-03	9.59E-08	1.77E-06
12.60	11.436	1.6078	1.1870	1.2189	3.66E-12	2.73E-03	6.92E-03	1.11E-03	8.28E-08	1.53E-06
13.20	11.480	1.6844	1.2420	1.2765	3.31E-12	3.02E-03	7.12E-03	1.09E-03	7.34E-08	1.36E-06
13.82	11.519	1.7635	1.2990	1.3332	3.03E-12	3.30E-03	7.32E-03	1.07E-03	6.59E-08	1.22E-06
14.40	11.546	1.8375	1.3490	1.3793	2.84E-12	3.52E-03	7.50E-03	1.05E-03	6.09E-08	1.13E-06
14.71	11.570	1.8771	1.3750	1.4135	2.69E-12	3.72E-03	7.59E-03	1.04E-03	5.71E-08	1.06E-06
15.00	11.583	1.9141	1.3980	1.4369	2.61E-12	3.83E-03	7.68E-03	1.04E-03	5.50E-08	1.02E-06



2.2.1. Conductividades iónicas equivalentes del metilmercurio(II).

La conductividad equivalente Λ se define como el paso de corriente equivalente de un gramo de soluto contenido entre electrodos separados entre sí un centímetro –en este tema el equivalente se define con base en el número de cargas transportadas por un ión y no con base en una reacción específica.

$$\Lambda = \frac{1000 \times c}{C}$$

donde: "c" es la conductividad y "C" es la concentración en equivalentes por litro.

Los resultados de las mediciones de la conductividad equivalente realizados con diversos electrolitos en concentraciones diferentes muestran que conforme la concentración disminuye la conductividad equivalente aumenta y tiende a un valor límite constante, denotado por el símbolo Λ_0 .

Numerosos estudios realizados por Kohlraush (1990) le permitieron encontrar una ecuación empírica que relaciona el valor de la conductividad equivalente con el de la conductividad equivalente límite. La ecuación es la siguiente:

$$\Lambda = \Lambda_0 - k \cdot C$$

donde: "k" es un valor constante que depende de las características del electrolito y del disolvente y "C" es la concentración molar.

La ecuación anterior corresponde a una línea recta con pendiente $-k$ y cuya ordenada al origen da el valor de Λ_0 .

La ecuación empírica de Kohlraush proporciona un buen método para la determinación de los valores de Λ_0 . Las experiencias realizadas por Kohlraush, le permitieron observar que las diferencias de conductividad entre pares de sales que contenían el mismo anión pero dos cationes diferentes, eran iguales y le llevaron a postular la ley de migración iónica independiente, cuyo postulado es el siguiente:

“La contribución de cada ion a la contribución límite de un electrolito es una cantidad definida e independiente de la naturaleza del otro ion”.

Esta ley puede ser expresada por la ecuación:

$$\Lambda_o = \Lambda_o^+ + \Lambda_o^-$$

donde: “ Λ_o^+ ” y “ Λ_o^- ” corresponden a las conductividades límites del catión y el anión respectivamente.

Por lo tanto, las tablas de conductividades límites se refieren a las conductividades iónicas equivalentes. Sin embargo, para algunos iones no se encuentran reportadas sus correspondientes conductividades iónicas equivalentes, como sucede con las conductividades asociadas a los iones del metilmercurio.

Con la finalidad de estimar la conductividad iónica equivalente del metilmercurio se recurrió a la ecuación empírica de Kohlraush. Por tal motivo se midió la conductividad a disoluciones de MeHg(II) con diferente concentración dando lugar a la siguiente ecuación obtenida por el método de mínimos cuadrados:

$$\Lambda = 5.77 - 3.697 \sqrt{C}$$

Mediante la ordenada al origen de la ecuación que describe el comportamiento de los datos agrupados en la figura 2.1 se puede determinar el valor de la conductividad iónica equivalente asociado a la especie química CH_3Hg^+ ; cuyo valor corresponde a 5.77 mS/cm.

El valor de la conductividad iónica equivalente de la especie polinuclear $(CH_3Hg)_2OH^+$ a diferencia de la especie CH_3Hg^+ se estimó de forma iterativa, encontrándose un valor de 8.75 mS/cm.

Apéndice 3.

3.1. Regresión lineal simple ^[31].

El análisis de regresión es útil para averiguar la forma probable de la relación entre las variables y, se utiliza este método de análisis cuando el objetivo final es por lo general predecir o estimar el valor de una variable que corresponde a un valor determinado de otra variable.

La relación entre las dos variables se establece elaborando un modelo matemático que le represente, o bien, determinando si se ajusta a un modelo ya establecido.

Las suposiciones que fundamentan la regresión lineal simple son:

- 1. Se dice que los valores de la variable independiente χ son "fijos". Esto significa que los valores de χ son preseleccionados por el investigador, de modo que en la recolección de los datos, no se permite que varíen.*
- 2. La variable χ se mide sin error. Dado que ningún procedimiento de medición es perfecto, esto significa que se desprecia la magnitud del error de medición en la variable χ .*
- 3. Para cada valor de χ existe una subpoblación de valores de γ . Para que sean válidos los procedimientos comunes de inferencia estadística de estimación, estas subpoblaciones deben tener una distribución normal.*
- 4. Todas las variancias de las subpoblaciones de γ son iguales.*
- 5. Todas las medias de las subpoblaciones de γ están sobre la misma línea recta. Esto se conoce como la suposición de linealidad. Esta suposición puede expresarse simbólicamente como*

$$\mu_{\gamma \ x} = \alpha + \beta \times \chi$$

dónde: " μ_{γ_x} " es la media de la subpoblación de valores de γ para un valor particular de χ ; " α " y " β " se conocen como coeficientes de regresión de la población. Desde el punto de vista geométrico, " α " y " β " representan respectivamente, la ordenada al origen y la pendiente de la recta sobre la cual se supone están todas las medias.

6. Los valores de γ son estadísticamente independientes. En otras palabras, el extraer la muestra, se supone que los valores de γ obtenidos para un valor de χ de ninguna manera dependen de los valores de γ elegidos para otro valor de χ .

Estas suposiciones pueden resumirse por medio de la siguiente ecuación, conocida como modelo de regresión:

$$\gamma = \alpha + \beta \times \chi + e$$

dónde: " γ " es un valor típico de una de las subpoblaciones de γ ; mientras que " e " se conoce como término de error.

El primer paso que suele ser útil para estudiar la relación entre dos variables es preparar un diagrama de dispersión de los datos. Los puntos son graficados asignando los valores de la variable independiente al eje de las abscisas, y los valores de la variable dependiente al eje de las ordenadas. El patrón obtenido en el diagrama de dispersión sugiere por lo general la naturaleza básica de la relación entre dos variables.

Si los puntos parecen estar distribuidos en torno a una línea recta invisible, entonces se obtiene la recta. El método que se utiliza por lo común para obtener la recta deseada se conoce como método de mínimos cuadrados y la recta resultante se conoce como recta de mínimos cuadrados. La cual corresponde a lo que se conoce como la "mejor" recta para describir la relación que existe entre las dos variables, bajo el siguiente criterio:

“La suma de las desviaciones verticales, elevadas al cuadrado, de los puntos correspondientes a los datos observados $-y_i-$ con respecto a la recta de los mínimos cuadrados es menor que la suma de las desviaciones verticales, elevadas al cuadrado, de los puntos de los datos que forman cualquier otra recta”.

Los valores numéricos que estiman a “ α ” y “ β ” pueden obtenerse respectivamente mediante las fórmulas siguientes, después de haber obtenido las sumatorias, que se agrupan en la tabla 3.1.

$$a = \frac{\sum y - b \sum x}{n}$$
$$b = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

donde: “a” es la ordenada al origen estimada y “b” la pendiente estimada de la recta, cuyo valor indica la cantidad con la cual variable dependiente cambia por cada unidad de cambio en la variable independiente.

Tabla 3.1. Cálculos intermedios para resolver las fórmulas que estiman a "α" y "β".

χ_i	γ_i	χ_i^2	γ_i^2	$\chi_i \gamma_i$
χ_1	γ_1	χ_1^2	γ_1^2	$\chi_1 \gamma_1$
χ_2	γ_2	χ_2^2	γ_2^2	$\chi_2 \gamma_2$
χ_3	γ_3	χ_3^2	γ_3^2	$\chi_3 \gamma_3$
"	"	"	"	"
"	"	"	"	"
"	"	"	"	"
"	"	"	"	"
χ_{n-1}	γ_{n-1}	χ_{n-1}^2	γ_{n-1}^2	$\chi_{n-1} \gamma_{n-1}$
χ_n	γ_n	χ_n^2	γ_n^2	$\chi_n \gamma_n$
$\sum_{i=1}^n \chi_i$	$\sum_{i=1}^n \gamma_i$	$\sum_{i=1}^n \chi_i^2$	$\sum_{i=1}^n \gamma_i^2$	$\sum_{i=1}^n \chi_i \gamma_i$

3.2. Cartas Control

El control estadístico de la calidad comprende la captación, tabulación, esquematización, análisis e interpretación de los datos para tomar acciones correctivas en el proceso. El control estadístico de la calidad se divide en:

- * Control estadístico del proceso.
- * Muestreo de aceptación.
- * Herramientas estadísticas de apoyo.

Las herramientas del control estadístico del proceso son: el histograma, el diagrama de Pareto, de causa-efecto, de dispersión, la estratificación, las hojas de verificación y las cartas control.

Las cartas control son una radiografía del proceso en estudio. Representan la forma en la cual cambia una característica o propiedad del sistema en función del tiempo. En el fundamento de esta herramienta se consideran el nivel de comparación y los factores de variación. Con respecto al nivel de comparación se asume que todos los elementos son uniformes dentro de un intervalo, el cual se debe a las variaciones comunes durante el proceso, dando lugar a la variabilidad natural del sistema.

El intervalo de variabilidad natural se encuentra acotado por un límite inferior y un superior. Al límite inferior se le conoce como límite inferior de control (LIC), en consecuencia al superior se le denomina límite superior de control (LSC). La función de los límites es la detección de perturbaciones durante el proceso o causas asignables de variación, tales como:

- * Variaciones extremas; datos fuera de la variabilidad natural.
- * Carreras; secuencia sucesiva de datos ubicados hacia un mismo lado de la línea central.
- * Tendencias ascendentes o descendentes.
- * Tercio medio, en el cual se debe encontrar el 60% de los datos en caso de seguir una distribución normal.

Los límites se establecen a partir de los datos experimentales, mediante las siguientes fórmulas:

$$LIC = \bar{X} - (A_2 \times R) \quad \text{y} \quad LSC = \bar{X} + (A_2 \times R)$$

donde: A_2 es un factor tabulado para diferentes tamaños de muestra (ver tabla 3.2); R es el rango promedio de los datos y \bar{X} corresponde a la gran media, cuyo cálculo se lleva a cabo con la fórmula:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^k x_i}{k}$$

Cabe señalar, que el término: $A_2 \times R$ corresponde a $3\sigma_x$. El ubicar los límites a tres sigma ofrece ciertas ventajas, las razones son:

- ✱ Se da una probabilidad muy pequeña (0.003) de que un punto salga de los límites de control. Osea 6σ que corresponde a que el 99.7% de los datos queden incluidos.
- ✱ Se hace un balance entre: buscar por causa asignable cuando no existe y dejar de buscar causa asignable cuando si existe.

Tabla 3.2. Valores de A_2 [32].

n	A_2
2	1.880
3	1.023
4	0.729
5	0.577
6	0.483
8	0.373
10	0.308
12	0.270
14	0.240

donde: "n" es el tamaño de muestra.

3.3. Prueba t-Student [31].

La prueba de hipótesis es un tipo de inferencia estadística; cuyo propósito es ayudar a la toma de decisiones en torno a una población examinando una muestra de ella. Entendiéndose por inferencia estadística al procedimiento por medio del cual se llega a decisiones acerca de una población con base en los resultados obtenidos de una muestra extraída de esa población.

Por conveniencia, las pruebas de hipótesis se presentan como un procedimiento de nueve pasos; este formato descompone el proceso en una sucesión lógica de acciones y decisiones.

1. *Datos.* Debe comprenderse la naturaleza de los datos que forman la base de los procedimientos de prueba, ya que esto determina la prueba particular que debe utilizarse. Se debe determinar, si los datos constan de conteos o medidas.
2. *Suposiciones.* Estas incluyen, entre otras, suposiciones acerca de la normalidad de la distribución de la población, igualdad de las varianzas e independencia de las muestras, ya que esto determina una modificación en el procedimiento general de la prueba.
3. *Hipótesis.* Se trabaja con dos hipótesis estadísticas. La primera es la hipótesis que debe probarse, conocida como hipótesis nula, y se designa por el símbolo " H_0 ". En general la hipótesis nula se establece con el propósito expreso de ser rechazada. En consecuencia, el complemento de la conclusión que el investigador desea alcanzar se convierte en el enunciado de la hipótesis nula. La otra hipótesis se conoce como hipótesis alterna y puede designarse mediante el símbolo " H_A ".

$$H_0: \mu = \chi \qquad H_A: \mu \neq \chi$$

donde: " χ " corresponde a la media muestral y " μ " a la media poblacional.

4. *Estadística de prueba.* Es alguna estadística que puede calcularse a partir de los datos de la muestra. Sirve como un producto de decisiones, ya que la decisión de rechazar o no la hipótesis nula depende de la magnitud de la estadística de prueba.

La estadística de prueba que se empleó fue la siguiente:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s_x} \dots 1.$$

donde: " \bar{x} " corresponde a las media muestral (promedio de un cierto número de observaciones o mediciones); " μ_0 " es un parámetro supuesto, producto de la hipótesis nula; " s_x " es la desviación estándar muestral resultado de la fórmula siguiente:

$$s_x = \frac{s}{\sqrt{n}} \dots 2.$$

donde: " s " es la desviación estándar obtenida en el tratamiento de los datos y " n " es el número de observaciones realizadas en la muestra.

5. *Distribución de la estadística de prueba.* En este paso se señala de manera escrita las suposiciones bajo las cuales se emplea tal o cual estadística de prueba.

Se empleó esta estadística de prueba, debido a que suponemos una distribución normal en donde desconocemos la media poblacional y el número de observaciones es menor a treinta; por tal razón, se escogió la distribución t-Student.

6. *Regla de decisión.* Señala que se rechaza la hipótesis nula si el valor de la estadística de prueba que se calcule a partir de la muestra es uno de los valores de la región de rechazo, y que no se rechaza la hipótesis nula si el valor calculado de la estadística de prueba es uno de los valores de la región de aceptación (ver figura 3.1).

La región de rechazo son los valores que tienen la menor probabilidad de suceder si la hipótesis nula es verdadera; mientras que los valores que forman la región de

aceptación son los que tienen mayor probabilidad de ocurrir si la hipótesis nula es verdadera.

Los valores que limitan la zona de aceptación y rechazo se toman con base en el nivel de significancia (α) deseado, el cual es la probabilidad de rechazar una hipótesis nula verdadera. Por ende, es razonable realizar todas las pruebas con un nivel de significancia de 0.05.

Cabe señalar, que todas las pruebas realizadas son bilaterales, ya que es necesario saber si la diferencia del promedio muestral es positiva o negativa ($\frac{\alpha}{2} = 0.025$). Mientras que los valores críticos se eligieron con base en la "t" de 0.975 y "g.l." (grados de libertad) de acuerdo a siguiente fórmula:

$$n - 1$$

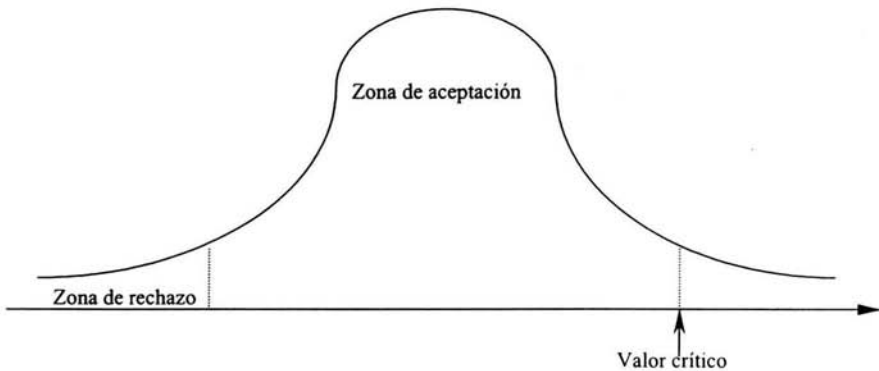


Figura 3.1. Distribución t-Student.

En la tabla 3.3 se tabula los valores críticos más representativos.

7. *Estadística de prueba.* A partir de los datos contenidos en la muestra se calcula un valor de la estadística de prueba y se compara con las regiones de aceptación y de rechazo que ya se han especificado.
8. *Decisión estadística.* Consiste en el rechazo o no rechazo de la hipótesis nula.

9. *Conclusión. Si "H₀" se rechaza, se concluye que los datos no son evidencia suficiente que apoye la hipótesis nula. Si no se rechaza "H₀" se concluye que los datos sobre los cuales se realizó la prueba proporcionan evidencia suficiente que apoya, pero no demuestra la hipótesis nula.*

Tabla 3.3. Percentiles de la Distribución t-Student [31].

<i>g.l.</i>	<i>t_{0.95}</i>	<i>t_{0.975}</i>
1	6.3138	12.7060
2	2.9200	4.3027
3	2.3534	3.1825
4	2.1318	2.7764
5	2.0150	2.5706
6	1.9432	2.4469
7	1.8946	2.3646
8	1.8595	2.3060
9	1.8331	2.2622
10	1.8125	2.2281
11	1.7959	2.2010
12	1.7823	2.1788
13	1.7709	2.1604
14	1.7613	2.1448
15	1.7530	2.1315
16	1.7459	2.1199
17	1.7396	2.1098
18	1.7341	2.1009
19	1.7291	2.0930
20	1.7247	2.0860
25	1.7081	2.0595
30	1.6973	2.0423
50	1.6759	2.0086
100	1.6602	1.9840
200	1.6525	1.9719
∞	1.6450	1.9600

Referencias

1. Kot A., Namiesnik J.; "The role of speciation in analytical chemistry"; *Trends in Analytical Chemistry*; **19**; (2000); 69.
2. Wood J., Kennedy M.; *Nature*; **220**; (1968); 173. Tomada de la referencia número 16.
3. Skerfving S., Hansson K., Mangs C., Lindsten J., Ryman N.; *Environmental Res.*; **7**; (1974); 83. Tomada de la referencia número 18.
4. Simpson R.; "Association constants of methylmercuric and mercuric ions with nucleosides"; *Journal American Chemical Society*; **86**; (1964); 2059.
5. Ingman F., Liem D.; "Solvent extraction studies on the hydrolysis and complex formation of methylmercury(II) with phosphate ions"; *Acta Chemical Scandinavia*; **A 28**; (1974); 947.
6. Slotta R.H., Jacobi K.R.; *Journal Prakt. Chem.*; **120**; (1922); 2942. Tomada de la referencia número 9.
7. Maynard J.L., Howard H.C.; *Journal Chemical Society*; **123**; (1923); 960. Tomada de la referencia número 9.
8. Johns I., Peterson W., Hixon R.; "Electron-sharing ability of organic radicals: conductivity of organo-mercuric nitrates and chlorides"; *Journal Physical Chemistry*; **34**; (1930); 2218.
9. Waugh T., Walton H., Laswick J.; "Ionization constants of some organomercuric hydroxides and halides"; *Journal Physical Chemistry*; **59**; (1955); 395.
10. Schwarzenbach G., Schellenberg M.; "Die Komplexchemie des Methylquecksilber-Kations"; *Helvetica Chimica Acta*; **48**; (1965); 28.
11. Zanella P., Plazzogna G., Tagliavini G.; "Relative affinities of ligands for alkylmercury cations"; *Inorganica Chimica Acta*; **2(3)**; (1968); 340.
12. Sneed M., Maynard J.; *Journal American Chemical Society*; **44**; (1922); 2942. Tomada de la referencia número 9.
13. Libich S., Rabenstein D.; "Determination of formation constants of methylmercury complexes of selected carboxylic acids"; *Analytical Chemistry*; **45**; (1973); 118.

14. Budevsky O., Ingman F., Liem D.; *Acta Chemical Scandinavia*; **27**; (1973); 1277. Tomada de la referencia número 5.
15. Anderegg G.; "Chelate complexes with methylmercury and phenylmercury cations"; *Helvetica Chimica Acta*; **57**; (1974); 1340.
16. Jawaid M., Ingman F., Liem D.; "Studies on the hydrolysis of methylmercury(II) and its complex formation with some aliphatic carboxylic and aminocarboxylic acids"; *Acta Chemical Scandinavia*, **A 32**; (1978); 333.
17. Geier G., Erni I.; "Kinetik und Mechanismus von Methylquecksilber-Komplexbildungen"; *Chimia*; **27**; (1973); 635.
18. McConnell B.; "Rates of cytidine amino mercuration by methylmercury(II) determined by ^1H NMR saturation recovery"; *Journal American Chemical Society*; **104**; (1982); 1723.
19. Simpson R.; "Association constants of methylmercury with sulfhydryl and other bases"; *Journal American Chemical Society*; **83**; (1961); 4711.
20. Hintelmann H., Welbourn P., Douglas R.; "Measurement of complexation of methylmercury(II) compounds by freshwater humic substances using equilibrium dialysis"; *Environmental Science Technology*; **31**; (1997); 489.
21. Pérez T., Madrid Y., Cámara C., Beceiro E.; "Living organisms as an alternative to hyphenated techniques for metal speciation. Evaluation of baker's yeast immobilized on silica gel for Hg speciation"; *Spectrochimica Acta part B*; **53**; (1998); 321.
22. Quevauviller P., Filippelli M., Horvat M.; "Method performance evaluation for methylmercury determination in fish and sediment"; *Trends in Analytical Chemistry*; **19**; (2000); 157.
23. Orozco F.; *Análisis Químico Cuantitativo*; Ed. Porrúa, S.A.; decimoctava edición; México, 1989; pag. 201.
24. Lange N. A.; *Manual de Química*; Ed. Mc Graw-Hill; terciaba edición; México, 1989.
25. C. Baes & R. Mesmer; *The hydrolysis of cations*; Robert E. Krieger Publishing Company; Florida, 1986; pag. 18-19, 308.
26. Thomas M.; *Ultraviolet and Visible Spectroscopy*; Ed. John Wiley & Sons; paginas 63-65.
27. Ringbom A.; *Formación de Complejos en Química Analítica*; Ed. Alhambra; pag. 347.

28. Hartley F., Burgess C. and Alcock, R.; *Solution equilibria*; Ed. Ellis Horwood Limited; Great Britain.
29. Morales A.; *Estudios de sistemas químicos multirreaccionantes en soluciones acuosas por métodos espectrofotométricos con el programa SQUAD y otros métodos computacionales*; Tesis de Maestría; FES-Cuautitlán; UNAM; 1993.
30. Botello J.C.; *Determinación de las constantes de formación de algunas especies del sistema $Al(NO_3)_3$ - $Ga(NO_3)_3$ - $NaOH$ - H_2O por potenciometría y resonancia magnética nuclear*; Tesis de Maestría; UAM-Iztapalapa; 1996.
31. Daniel Wayne W.; *Bioestadística: base para el análisis de las ciencias de la salud*; Ed. Limusa; tercera edición; México, 1991.
32. Harrison M. Wadsworth; *Handbook of Statistical Methods for Engineers and Scientists*; Ed. Mc Graw-Hill; Second edition; New York, 1997.