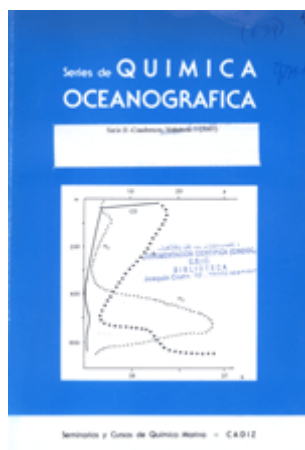


ESTUDIO VOLTAMÉTRICO DE LOS PARÁMETROS DE COMPLEJACIÓN DEL ZINC EN AGUAS DE LAS RÍAS GALLEGAS

Publicado en Cuadernos de Química Oceanográfica,
Volumen 2, 1998, pp 17-25.



ESTUDIO VOLTAMÉTRICO DE LOS PARÁMETROS DE COMPLEJACIÓN DEL ZINC EN AGUAS DE LAS RÍAS GALLEGAS

A. Cobelo-García¹, R. Prego², J.M. Fernández Álvarez¹

¹Departamento de Química Analítica e Alimentaria. Universidade de Vigo. Lagoas-Marcosende, s/n. 36200 Vigo.

²Instituto de Investigaciones Marinas (CSIC). Eduardo Cabello, 6. 36208 Vigo.

INTRODUCCIÓN

El zinc se trata de un elemento biológicamente esencial en aguas marinas y estuáricas. Existen estudios [1] en los que se deduce que el zinc es un nutriente biolimitante para el fitoplancton. Por lo tanto, la complejación del zinc con ligandos orgánicos es crítica pues reduce drásticamente la concentración (o actividad) de los iones Zn^{+2} libres, que son los asimilables por el fitoplancton. A pesar de ello, elevadas concentraciones de Zn^{+2} ($>10^{-8}$ M) pueden resultar tóxicas a ciertas diatomeas costeras [2]. Por lo tanto, la complejación orgánica del Zn^{+2} puede reducir su concentración y evitar su posible toxicidad a concentraciones altas. La posibilidad de contar con técnicas analíticas que permitan cuantificar la abundancia de los complejos Zn-Ligandos Orgánicos y su constante condicional de estabilidad es, pues, de particular importancia.

La técnica analítica utilizada, voltametría de redisolución anódica de pulso diferencial (DPASV), permite diferenciar la fracción de metal unido a ligandos orgánicos y la fracción inorgánica (metal libre + metal unido a ligandos inorgánicos). Una detallada descripción de esta técnica y del procedimiento de valoración de muestra se encuentra en la bibliografía [3, 4].

El objetivo de el presente trabajo es presentar un método para estudiar la complejación-especiación de el Zn^{+2} en aguas de las rías gallegas utilizando la técnica DPASV.

MATERIAL, MÉTODO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Muestreo : Se tomaron un total de 4 muestras de agua en la ría de Vigo y Pontevedra (Figura 1) en mayo de 1997. Las muestras fueron almacenadas en botellas de polipropileno y acidificadas a pH 2 con HCl (Merck Suprapur). Posteriormente fueron filtradas a través de un filtro de 0,45 μ m.

Destrucción de la materia orgánica : La determinación de la concentración total de Zn^{+2} requiere la destrucción previa de la materia orgánica, llevándose a cabo mediante

oxidación por luz UV utilizando un sistema en continuo (que acredita mayor eficiencia que los sistemas en modo baño [5]). Se usó para ello una lámpara de mercurio de baja presión de 14 W que irradia axialmente a una espiral de cuarzo de volumen total de 15 mL, sistema ya utilizado para la oxidación y determinación de carbono orgánico disuelto en el medio marino [6]. La muestra fue bombeada a través de la espiral de cuarzo mediante una bomba peristáltica.

Determinación voltamperométrica : Las medidas se llevaron a cabo utilizando la técnica DPASV, usando un electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE), un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl sat.) y un electrodo auxiliar de Pt. El equipo empleado consta de un potenciostato PGSTAT10 de la casa Eco-Chemie y un VA Stand 663 de Metrohm.

El procedimiento de especiación adoptado [3] permite la diferenciación de dos fracciones (ASV-lábil y no lábil), y basa su validez en que bajo condiciones experimentales controladas, la técnica DPASV permite la obtención de la concentración condicional del metal $[M']$ (ASV-lábil), es decir la fracción lábil, definida como la concentración de metal no complejoado con los ligandos orgánicos :

$$[M'] = [M] + \sum_i [MX_i] \quad \text{siendo } X_i \text{ ligandos inorgánicos y } M \text{ metal libre (hidratado).}$$

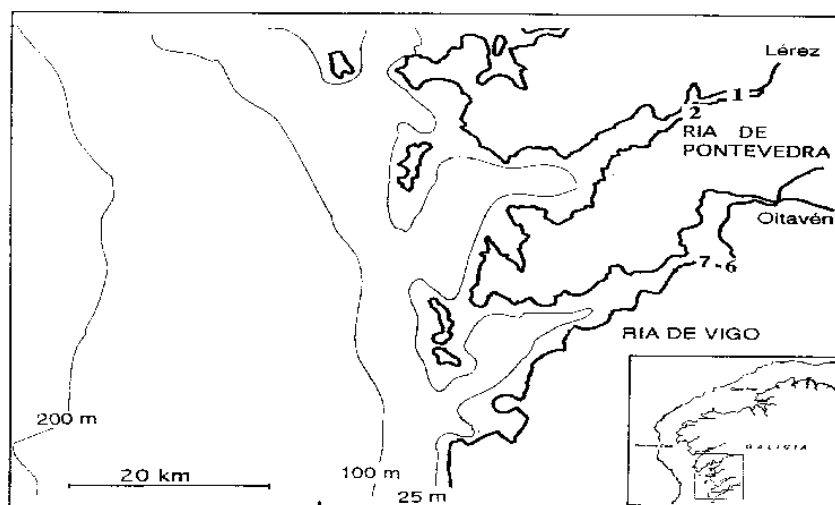


Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo.

1:Pontevedra. 2:Placeres-Lourizán. 6:Portela. 7:Ponte Tren.

Una vez elegido el potencial de deposición del metal $[E]$, se lleva a cabo la valoración de la muestra con el metal en estudio (Zn^{+2}), obteniendo una curva típica en la que se observan dos tramos : el primero correspondiente a la existencia de ligando/s libre/s, y el segundo, lineal,

una vez que todo el/los ligando/s han sido saturado por el metal [3, 7]. El número de adiciones realizadas varió entre 9 y 20 según la muestra, asegurando siempre que se alcanzaba la linealidad de la parte final de la valoración (Figura 2). La concentración de metal libre (lábil) presente en la muestra original, y después de cada adición, es calculada como la relación entre la intensidad de pico y la pendiente del tramo lineal de la parte superior de la curva de valoración, es decir la sensibilidad. Para asegurar que se alcanza el equilibrio después de cada adición y evitar distorsiones en la gráfica transformada [8], se dejó transcurrir un tiempo apropiado de 10 min. antes de realizar las medidas.

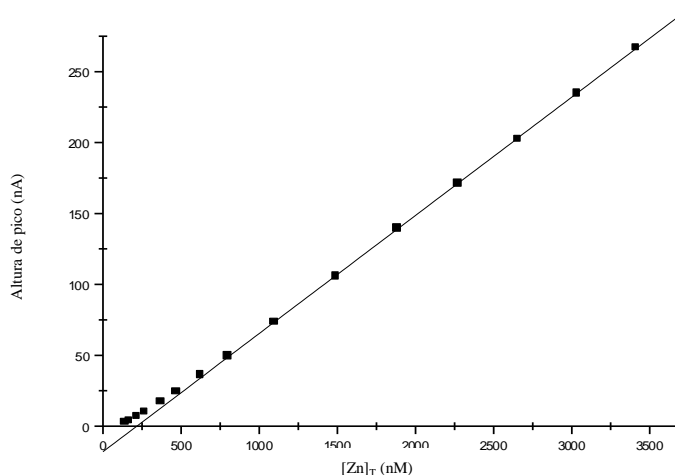


Figura 2. Valoración de la muestra Portela con Zn^{+2} . La línea recta representa el tramo lineal, una vez que todos los ligandos han sido saturados

Una vez obtenidas la concentración total de metal y los datos de la valoración, los parámetros *metal lábil* $[M']$, *metal total* $[M]_T$, *concentración de ligando/s* $[L]_T$, *constante/s condicionales de estabilidad* K_{ML}^{cond} fueron calculados utilizando los métodos de linealización de Langmuir y Scatchard.

El método de Langmuir, desarrollado para las valoraciones de ligandos orgánicos con metales en medio marino por Ruzic y van den Berg [4, 9], consiste en la representación del cociente $[M']/[ML]$ frente a $[M']$. Si se obtiene una línea recta, se puede concluir con la existencia de una única clase de ligando complejante del metal. Los parámetros $[L]_T$ y K_{ML}^{cond} pueden ser obtenidos a partir de la siguiente relación :

$$\frac{[M']}{[ML]} = \frac{[M']}{[L]_T} + \frac{1}{K_{ML}^{cond} \cdot [L]_T} \quad (1)$$

En el método de Scatchard, la relación $[ML]/[M']$ es representada frente a $[ML]$. Para la presencia de un número i de ligandos complejantes, se obtiene :

$$\frac{\sum_i [ML_i]}{[M']} = \sum_i (-K_{ML_i}^{cond} \cdot [ML_i] + K_{ML_i}^{cond} \cdot [L_i]_T) \quad (2)$$

A partir de la morfología de las gráficas transformadas de los métodos propuestos, podemos conocer el número de ligandos presentes en la muestra; a continuación se pueden calcular los parámetros de complejación anteriormente indicados.

RESULTADO DE LA ESPECIACIÓN DE Zn^{+2} .

Para determinar el contenido total de zinc disuelto se le añadió a las muestras 10 μ L H_2O_2 30% / 10 mL muestra y posteriormente se digirieron las muestras por medio de radiación ultravioleta durante 23 min [], resultando en una completa oxidación de la materia orgánica complejante. Debido al alto contenido de las muestras en zinc, la cuantificación del contenido total de metal se llevó a cabo diluyendo con agua Milli-Q⁵⁰ las muestras digeridas.

Los valores de $[Zn]_T$ encontrados (Tabla I) varían desde 126 nM en la estación de Pontevedra hasta los 395 nM en la estación de Placeres-Lourizán; estos valores son más altos que los encontrados para otros metales en las mismas estaciones (83-128 nM para el Cu^{+2} y 41-90 nM para el Pb^{+2} []).

La concentración de zinc lábil ($[Zn']$) varió entre 21.7 y 133 nM para las mismas estaciones. Como puede observarse en la Tabla I, porcentaje de metal orgánicamente complejoado ($\frac{\sum_i [ZnL_i]}{[Zn]_T} \cdot 100$) varió entre el 82.7 y el 66.3%, poniendo de manifiesto que cuanto menor es la cantidad de metal total mayor es la cantidad de metal orgánicamente complejoado.

Tabla I. Concentraciones de zinc total disuelto y zinc lábil.

Estación	$[Zn]_T$ (nM)	$[Zn']$ (nM)	% $Zn_{Orgánico}$
Pontevedra	126 ± 9	21.7 ± 0.6	82.7
Portela	141 ± 5	33 ± 4	76.5
Ponte Tren	217 ± 2	47 ± 2	78.4
Placeres-Lourizán	395 ± 15	133 ± 4	66.3

La obtención de los parámetros de complejación se llevó a cabo utilizando tanto el método de Langmuir como el de Scatchard. En la representación tipo Langmuir (Figura 3) se

observó en todas las muestras una curvatura a bajos valores de $[Zn']$, lo cual denotaba la presencia de más de un ligando (Figura 3B). Sin embargo, debido a que el ligando más fuerte se encuentra prácticamente saturado en todas las muestras, el número de datos disponibles en la región de bajos valores de $[Zn']$ son escasos, haciendo muy difícil la estimación de $[L_i]$ y K_i^{cond} a partir de esta representación.

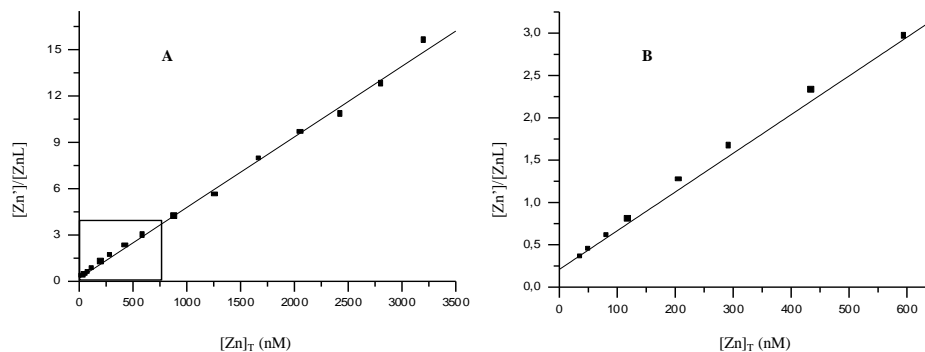


Figura 3. Transformación vía Langmuir de la valoración de la figura 2. (A) Ajuste de todos los puntos de la gráfica transformada a una línea recta, de la que se obtiene un $[L]_T$ y $K_{ZnL, Zn'}$ expresados en la tabla II. (B) Representación de los primeros puntos de la transformada en los que se observa una curvatura que pone de manifiesto la presencia de más de un tipo de ligando.

Utilizando la representación de Scatchard (Figura 4) se observó en todas las muestras una gráfica que presentaba dos distintas regiones : una a bajos valores de $[ZnL]$ y otra a altos, lo cual es típico de la presencia de dos clases de ligandos orgánicos complejantes. A partir de dicha representación se calculó $[L_i]$ y K_i^{cond} asumiendo la presencia de dos tipos de ligando y utilizando para dichos cálculos los métodos iterativos presentes en la bibliografía []. La gráfica transformada de Langmuir se utilizó para obtener los datos de complejación suponiendo un único ligando complejante ajustando los datos a una línea recta (Figura 3^a). Los resultados de dicho parámetros obtenidos se encuentran en la tabla II.

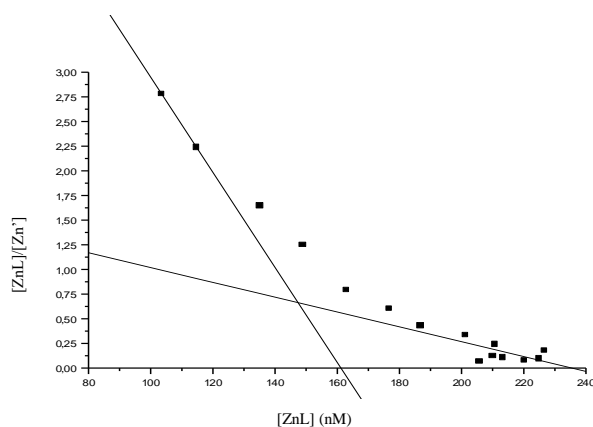


Figura 4. Representación vía Scatchard de los datos de la valoración de la figura 2, en la que se observan dos tramos diferentes (líneas rectas) a partir de los cuales se puede calcular $[L_i]$ y K_i^{cond} .

Tabla II. Parámetros de complejación obtenidos a partir de dos métodos y dos suposiciones diferentes

Localización	Ajuste a un único lugar complejante (vía Langmuir)		Ajuste a dos tipos de lugares complejantes (vía Scatchard)			
	$[L]_T$ (nM)	$\log K_{ZnL, Zn'}$	$[L_1]$ (nM)	$\log K_{ZnL_1, Zn'}$	$[L_2]$ (nM)	$\log K_{ZnL_2, Zn'}$
Placeres-Lourizán	577 ± 3	6.7 ± 0.1	288 ± 4	7.41 ± 0.06	329 ± 10	6.54 ± 0.07
Pontevedra	174 ± 12	7.9 ± 0.1	121 ± 7	8.26 ± 0.08	65 ± 11	7.5 ± 0.2
Portela	196 ± 11	7.5 ± 0.3	142 ± 8	7.9 ± 0.3	104 ± 10	6.90 ± 0.06
Ponte Tren	271 ± 6	7.5 ± 0.3	193 ± 12	8.1 ± 0.2	103 ± 27	7.04 ± 0.05

La variación de la concentración total de zinc ($[Zn]_T$) con respecto a la concentración de ligando/s complejante puede observarse en la Figura X. A bajos valores de $[Zn]_T$, la concentración del ligando fuerte ($[L_1]_T$) es prácticamente coincidente con la concentración de metal. A valores mayores de metal, la concentración de ligando fuerte va disminuyendo con respecto a la concentración de metal. La concentración de ligando total ($[L_1]+[L_2]$) es siempre superior a la concentración de metal, especialmente en los casos en los que se observa mayor diferencia entre $[L_1]$ y $[Zn]_T$. A partir de los datos obtenidos se puede considerar que la concentración de zinc disuelto varía con la concentración de ligando complejante, lo cual ya había sido mostrado en trabajos previos [].

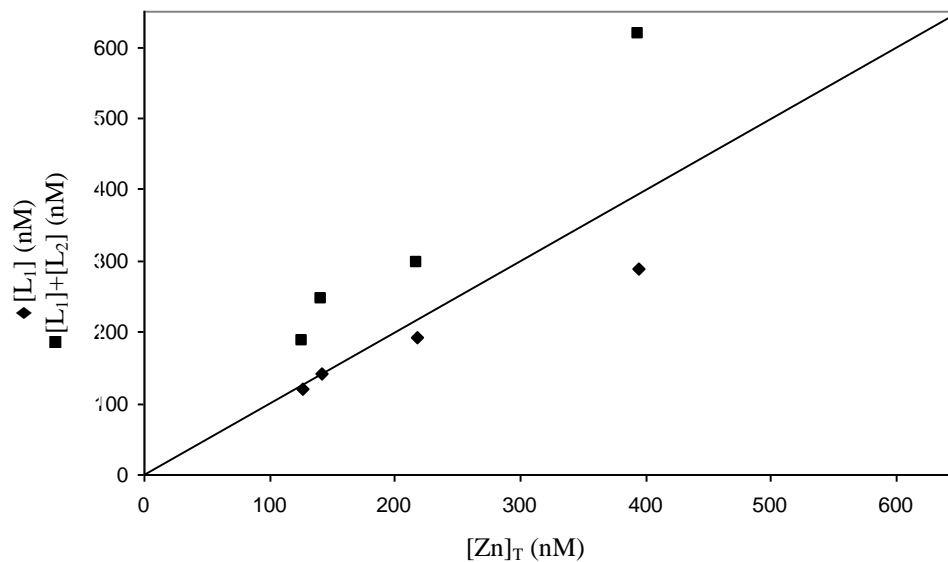
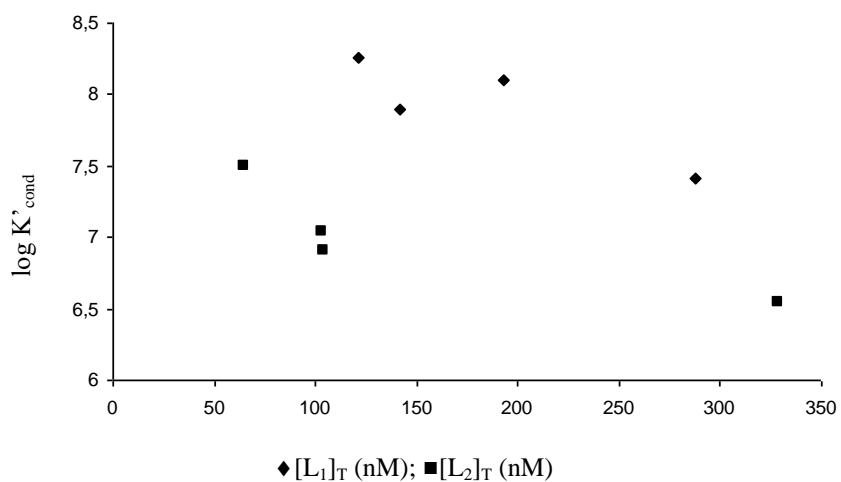


Figura X. Variación de la concentración de ligando/s con la concentración de zinc total disuelto. La línea recta indica el punto donde las concentraciones de ligando y metal son iguales.



También hay que señalar que existe una correlación negativa entre los logaritmos de las constantes condicionales de estabilidad y la concentración de ligando complejante (Figura X). Esta misma correlación negativa fue encontrada para el caso del cobre en las mismas muestras [] y otros estudios han puesto de manifiesto que dicha correlación es una característica general, incluso en técnicas diferentes a la DPASV [], indicando que esto no es una consecuencia de la utilización de dicha técnica.