

**CONTRIBUCIÓN DE LOS MÉTODOS  
ELECTROQUÍMICOS AL ESTUDIO  
DE LOS METALES TÓXICOS DISUELTOS  
EN AGUAS NATURALES**

*Florencio Arce Vázquez*  
Departamento de Química-Física  
Universidad de Santiago de Compostela



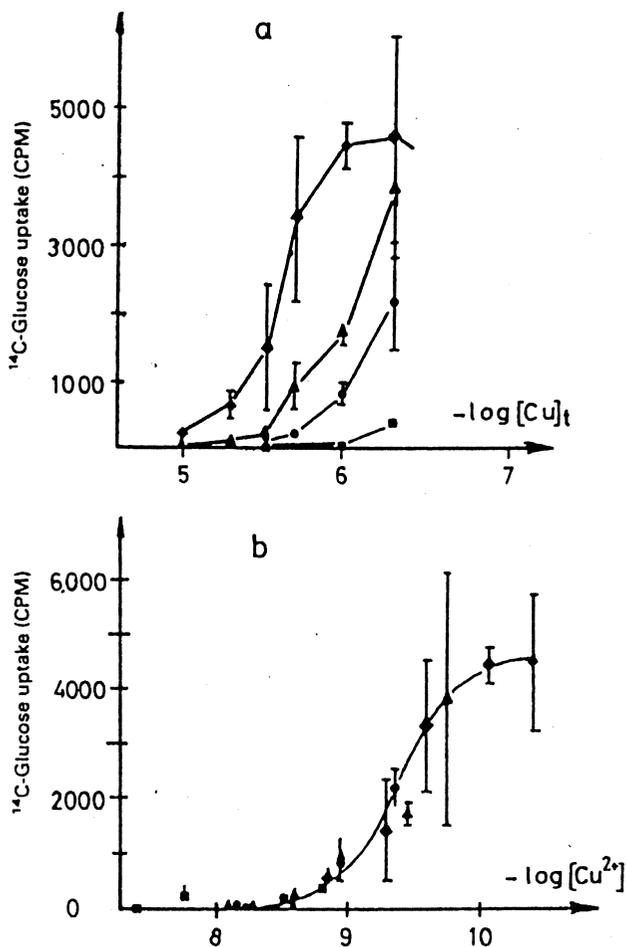
## 1. Introducción

El funcionamiento correcto de la biosfera está condicionado al mantenimiento de una secuencia infinita de reacciones dentro de límites compatibles con una actividad óptima de los organismos vivos. Ahora bien, la capacidad del hombre para traspasar dichos límites está claramente comprobada, y la posibilidad de minimizar las consecuencias adversas está ligada, en gran parte, a nuestro conocimiento de las respuestas del medio a cambios en su composición química.

Los efectos tóxicos de algunos metales son conocidos desde hace siglos (la enfermedad denominada plumbismo está descrita en Grecia hace 2000 años), pero es posible fijar como fecha de comienzo de una preocupación social por la presencia de metales tóxicos en el medio ambiente y sus efectos, el año 1959, en que se atribuye a un envenenamiento por metilmercurio el origen de la “misteriosa” enfermedad de Minamata. Los estudios, tanto teóricos como experimentales, desarrollados a partir de ese momento muestran que la naturaleza del compuesto del que se encuentra formando parte el ión metálico juega un papel central a la hora de determinar su distribución y circulación en el medio; así la biodisponibilidad, es decir la adsorción y asimilación por los organismos vivos, de los metales traza se correlaciona directamente, en la mayoría de los casos, salvo excepciones como Hg o Tl, con la actividad, o concentración, del ión libre (Figura 1).

Este hecho nos introduce en el problema de la especiación química, definida como la distribución de un elemento químico entre diferentes especies químicas o grupos de especies. En el caso de aguas superficiales (dulces, de estuario o de mar) la especiación química es un reflejo de la complejidad del medio, y el problema global (Figura 2) puede ser considerado como “la pesadilla del químico”: todos los elementos estables de la tabla periódica con un amplio intervalo de concentraciones, materia orgánica disuelta con estructura desconocida, partículas en suspensión con diferentes fases sólidas y, a menudo, con recubrimiento orgánico y coloides orgánicos e inorgánicos.

Para el estudio de la actividad biológica de los metales traza es necesario conocer la actividad, o concentración, de una especie concreta (ión libre en el caso del cobre, metilmercurio en el caso del mercurio) que pocas veces se puede medir directamente, especialmente si se encuentra en niveles traza. En la mayoría de los casos la actividad que se desea conocer ha de calcularse a partir del conocimiento de la composición química del medio, lo que hace que los modelos de especiación jueguen un papel clave en la interpretación de la interacción



— Toxicity of Cu(II) in freshwater containing different concentrations of natural organic matter. The toxicity of Cu(II) is measured by its influence on glucose uptake during 30 min. The natural organic matter is expressed as dissolved organic carbon, DOC.

◆, ● = river water: DOC = 21 and 4.4 mg/l. respectively.

▲, ■ = solutions of commercial humic acid substances: DOC = 10 and 2.0 mg/l. respectively. (a) Influence of total Cu(II) concentration. (b) Influence of Cu<sup>2+</sup> concentration. (Reprinted from [S87] by permission of the copyright holders,

Sears Foundation for Marine Research.)

Figura 1

metal-biota, además de constituir un instrumento de predicción de la especiación química.

## 2. Composición de las aguas naturales

Los distintos tipos de aguas superficiales se caracterizan por unas propiedades químicas básicas (Tabla 1). La composición del agua de mar presenta una variabilidad mucho menor que la de las aguas dulces, que presentan un menor efecto “tampón” y cuya composición depende de la localización. Las aguas de estuario, formadas por mezcla de las anteriores, se caracterizan por unos bruscos gradientes químicos.

PROPIEDAD	MAR	RIO	
		ALTA ALCALINIDAD	BAJA ALCALINIDAD
FUERZA IONICA	0,7	0,004	0,001
SALINIDAD	35	0,144	0,041
COD/mgL <sup>-1</sup>	0,4-2,5		2-100
MPS	20-50µgL <sup>-1</sup>		0,08-38 gL <sup>-1</sup>

COD: Carbono Orgánica Disuelto

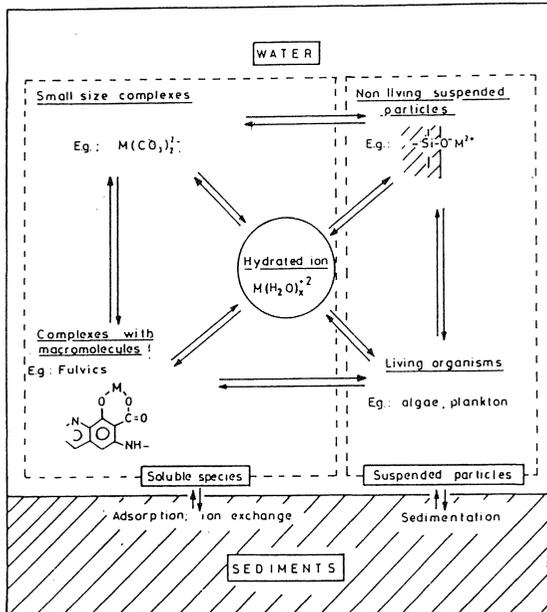
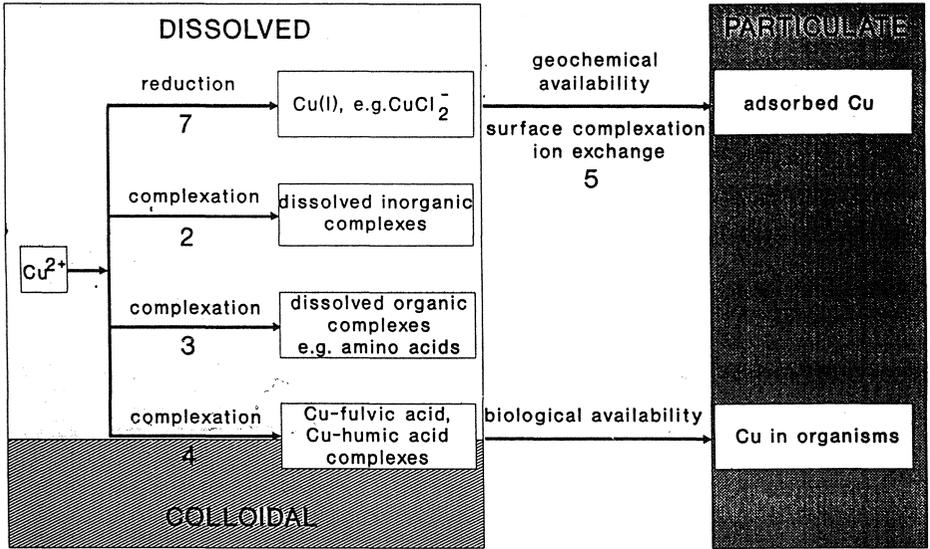
MPS: Materia Particulada en Suspensión

Tabla 1

Los metales presentes en un medio acuático se clasifican siguiendo dos criterios diferentes, ambos directamente dependientes de su reactividad química:

- abundancia: mayoritarios,  $[M] > 10^{-3}M$ ,  
(Figura 3) minoritarios,  $10^{-3} > [M] > 10^{-6}$   
traza,  $[M] < 10^{-6}M$
- función biológica: esenciales,  
(Figura 4) tóxicos.

La gran mayoría de las reacciones químicas en que participan los metales presentes en el medio ambiente acuático son reacciones de complejación. Como



Schematic representation of the reaction of a metal ion  $M$  with the different types of aquatic system constituents. From Buffle, (1987).

Figure 2

resultado un metal se puede encontrar bajo una serie de formas fisicoquímicas que incluyen:

- el ión hidratado, o ión libre,
- complejos con ligandos “simples”, inorgánicos y orgánicos,
- complejos con ligandos heterogéneos.

Los ligandos “simples”, y en consecuencia los compuestos que forman son aquellos para los que (Figura 5):

- la estructura molecular está definida,
- la cantidad de ligando, y de compuesto, se puede expresar en unidades de concentración molar,
- se conoce la estequiometría de los compuestos que forman,
- la energía libre de Gibbs de formación de cada complejo tiene un valor único y definido.

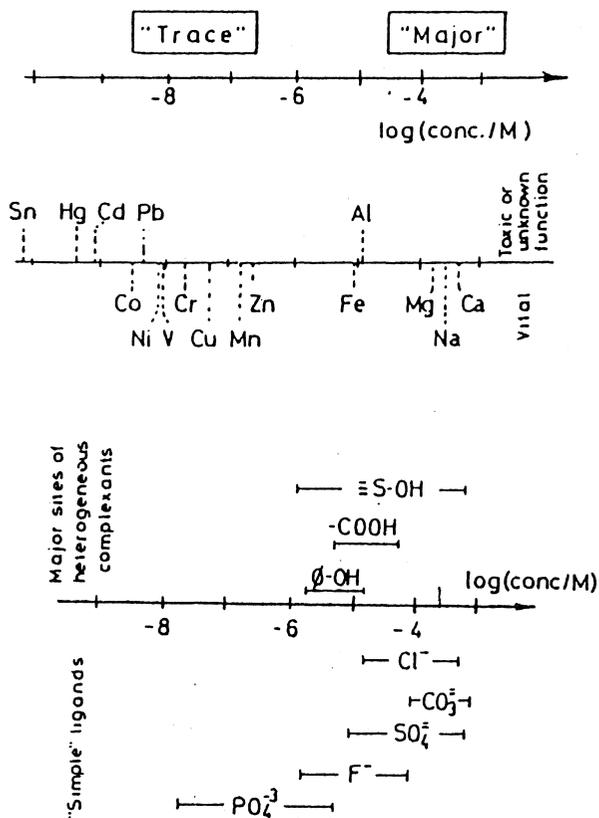
Para ligandos de este tipo la composición de equilibrio del sistema se puede calcular a partir de las constantes termodinámicas de formación y las concentraciones totales de cada uno de los metales y ligandos presentes en el medio.

Con el término ligandos “heterogéneos” se designa a todas aquellas estructuras, presentes en el medio, que contienen grupos complejantes pero que no cumplen alguno, o algunos, de los criterios empleados para caracterizar a los ligandos simples. Este tipo de ligandos, del que se hablará más adelante, incluye ácidos húmicos y fúlvicos y óxidos hidratados que forman la superficie de las partículas en suspensión.

### **3. Desarrollo de un modelo de especiación**

La modelación de la especiación química se basa en la suposición de que el sistema a estudiar está en equilibrio. La validez de esta suposición depende de los procesos que se incluyan en el modelo, y su comprobación de la comparación con resultados experimentales, pudiendo considerarse la no concordancia como identificadora de condiciones de no-equilibrio.

El desarrollo de un modelo predictivo incluye la adquisición de información experimental, la formulación de una teoría matemática para representar los datos y su comprobación para condiciones diversas. En la Figura 6 se indican una serie de etapas comunes en el desarrollo de cualquier modelo de especiación. En primer lugar, todos los modelos se basan en medidas experimentales



Average values of total concentration of metals and ranges of concentrations of ligands or complexing sites in natural fresh waters.  $\equiv\text{S-OH}$ , inorganic solid surface sites.  $-\text{COOH}$  and  $\phi\text{-OH}$ , total concentration of  $-\text{COOH}$  and phenolic sites, respectively, of natural organic matter. Adapted from Bufile (1987).

Figura 3

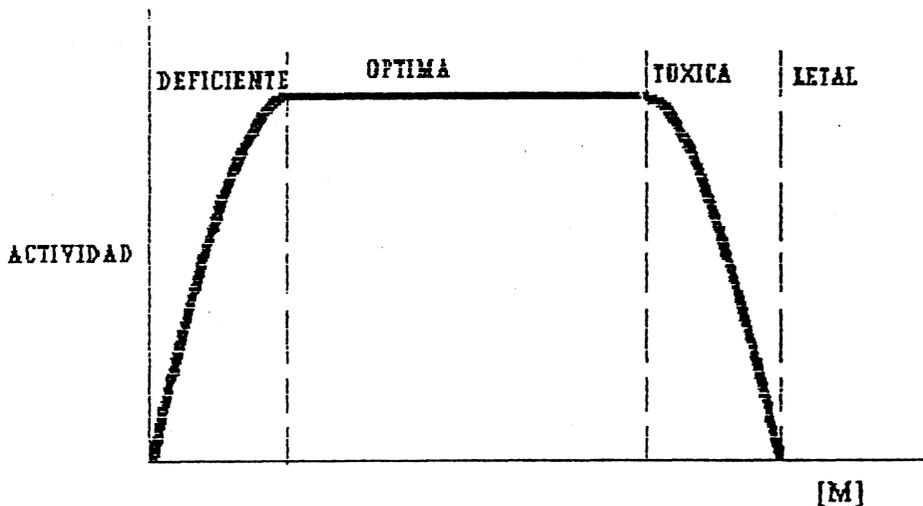


Figura 4

Group of compounds	"SIMPLE" COMPLEXING AGENT	"HETEROGENEOUS" COMPLEXING AGENTS	
		HOMOLOGOUS COMPOUNDS	COMPLETE SYSTEMS
properties described by	True thermodynamic constants	Empirical parameters	?
E X A M P L E S	amino acids $\text{OH}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ crystalline $\text{SiO}_2$	amorphous $\text{SiO}_2$  Silicates other metal oxides clays Fulvic/Humic compounds Polysaccharides	<p>purely inorganic "soil"</p> <p>"inert soil"</p> <p>Organisms</p> <p>"living soil"</p>
		<p>three basic properties</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- polyfunctional</li> <li>- polyelectrolytic</li> <li>- conformational (gel, aggregates, surfaces)</li> </ul>	

Figura 5

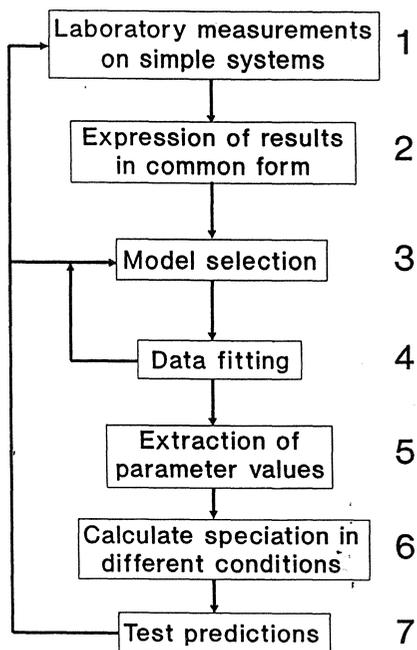


Figura 6

realizadas bajo condiciones cuidadosamente controladas y en sistemas más sencillos que los que se pretende modelar; los resultados nunca serán mejores que los datos en que están basados. En segundo lugar, hay una diferencia fundamental entre la normalización de los datos experimentales (etapa 2) y su ajuste a un modelo matemático (etapa 4); esta distinción es de particular importancia al tratar la complejación con la materia orgánica natural. En tercer lugar, el poder de predicción de un modelo (etapa 6) y la confianza que se puede depositar en estas predicciones depende del intervalo de condiciones para el que se ha comprobado su validez (etapa 7); las desviaciones entre predicción y comportamiento experimental indican que se necesita nueva información (etapa 1), o bien que el modelo matemático ha de ser revisado (etapa 3).

Es obvio que la selección del modelo matemático (etapa 3) es de gran importancia, pero es necesario tener presente que no existe un modelo único ni inequívoco. Los modelos de especiación química son de base termodinámica y la condición de equilibrio requiere que la energía libre del sistema sea mínima, pero no establece ninguna condición sobre las especies existentes y no permite obtener ninguna conclusión de tipo estructural.

## **4. Complejación con ligandos inorgánicos**

Los ligandos inorgánicos son ligandos simples, por lo que el conocimiento de las concentraciones totales y de las constantes de equilibrio, junto con la suposición (o conocimiento) de las especies complejas existentes, permite el cálculo de la composición de equilibrio del sistema. No obstante, incluso en esta situación aparentemente sencilla subsiste un problema central en el desarrollo de una especiación inorgánica exacta: el cálculo de los coeficientes de actividad.

### **4.1. Elementos Mayoritarios y Minoritarios**

Los elementos mayoritarios y minoritarios constituyen el electrolito de fondo en agua de mar y otros medios salinos. Este electrolito no sólo controla la fuerza iónica del medio, si no que proporciona ligandos inorgánicos que complejen los metales traza. Por ello, para modelar de modo correcto la especiación de los metales traza, es imprescindible disponer de una modelación exacta del electrolito de fondo, para lo cual el problema básico lo constituye la predicción de los coeficientes de actividad de iones individuales en disoluciones de composición y fuerza iónica variables.

Si bien en aguas dulces es suficiente el empleo de una expresión extendida de la ecuación de Debye-Huckel, en el estudio del medio marino, en el que la fuerza iónica llega hasta 0,7, es necesario incluir de modo explícito las interacciones específicas entre iones en el cálculo de los coeficientes de actividad.

Durante los últimos 30 años se han desarrollado una serie de modelos para el cálculo de coeficientes de actividad, que generalmente se clasifican en modelos de asociación iónica y modelos de interacción iónica. Dentro del segundo tipo, los modelos iniciales incluían tan sólo interacciones entre iones de carga opuesta (las más fuertes), pero los desarrollos posteriores culminaron en el modelo de Pitzer, que incluye interacciones entre iones de la misma carga, así como interacciones triples. El resultado es un modelo aplicable tanto a medios salinos diluidos como a agua de mar, y que incluso puede extenderse a sales fundidas. No obstante, la aplicación a medios naturales no ha sido revisada hasta muy recientemente.

### **4.2. Elementos Traza**

Dos razones aconsejan el análisis separado de los elementos traza. En primer lugar, porque las interacciones entre los metales traza y los ligandos inor-

gánicos son lo suficientemente fuertes como para que haya que tratar de modo explícito la formación de pares iónicos; en segundo lugar, porque la base de datos termodinámica de que se dispone es en general mucho menos amplia, y en ocasiones limitada o inexistente. Por otra parte, las técnicas empleadas en el estudio experimental de la complejación inorgánica, basadas en la medida del metal libre y no de los complejos formados, no proporciona evidencia inequívoca de la existencia de una especie compleja determinada, por lo que el desarrollo de un modelo de especiación inorgánica para metales traza sigue el esquema indicado en la Figura 7.

#### **4.2.1. Compilaciones de constantes de estabilidad**

La literatura sobre valores de constantes de estabilidad es extensiva, orientándose los mayores esfuerzos a la compilación y el análisis crítico de los datos bibliográficos. Resulta obvio que tan sólo las Tablas Críticas, en las que los valores recogidos se han seleccionado de acuerdo con un conjunto definido de criterios, proporcionan una base fiable para la modelación inorgánica, pero a pesar de ello subsisten una serie de problemas. Las constantes de estabilidad a diferentes fuerzas iónicas han sido obtenidas por separado, con el resultado de que mientras algunas constantes varían suavemente con la fuerza iónica, otras muestran una variación casi al azar, lo que pone en duda la exactitud de los valores críticos propuestos. Esta incertidumbre proviene de dos motivos fundamentales; el primero, y más evidente, reside en la exactitud y fiabilidad de las medidas experimentales, pero tampoco hay que desdeñar las suposiciones que se hayan hecho para calcular las constantes a partir de las medidas experimentales, lo que, a menudo, solo se revela después de un cuidadoso estudio de la publicación original.

Otro problema importante lo constituye la identificación de los complejos presentes, ya que la mayoría de las técnicas no proporcionan información sobre la estequiometría de las especies individuales formadas.

#### **4.2.2. Selección del modelo de coeficientes de actividad**

La constante termodinámica de formación (de estabilidad) de un complejo ML viene dada por

$$K_{ML} = a_{ML} / a_M a_L$$

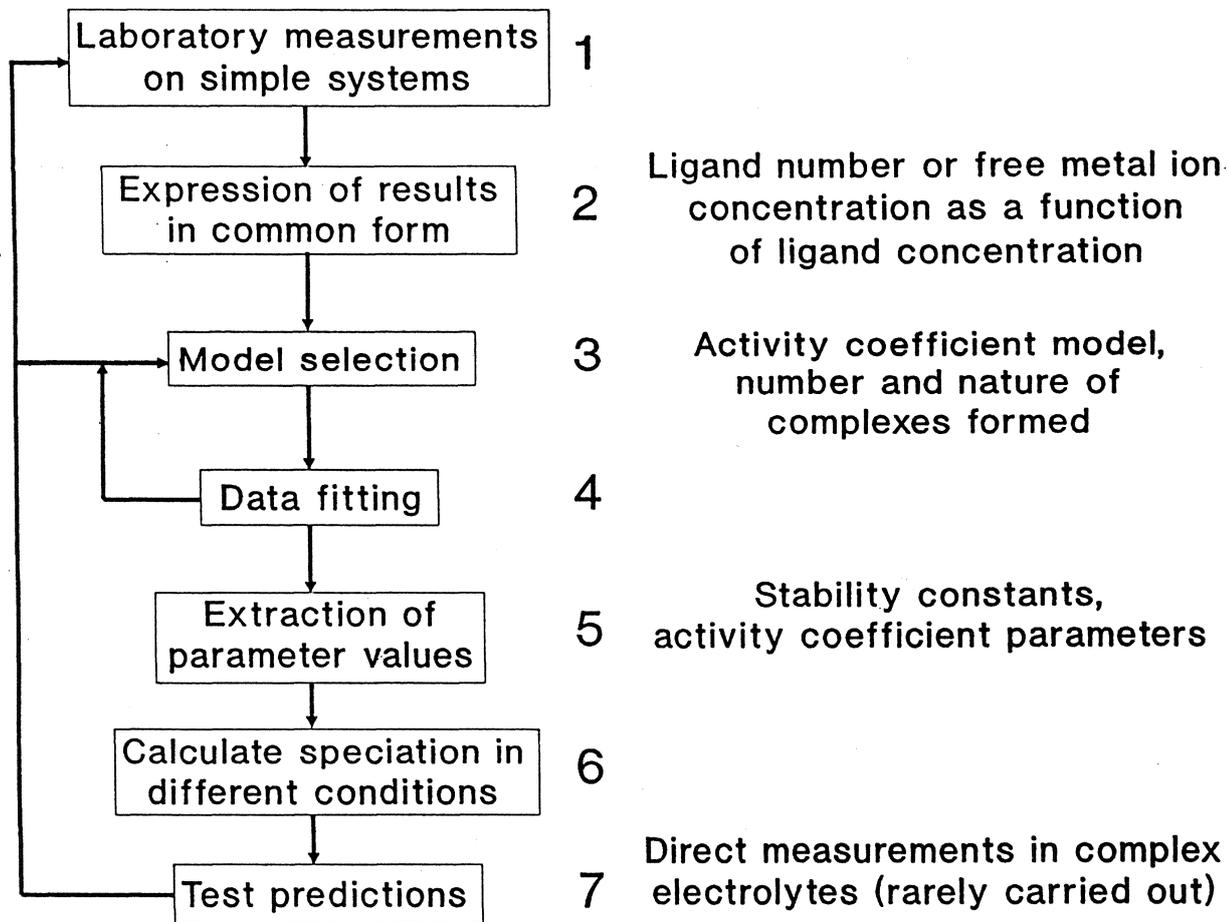


Figura 7

donde  $a_x$  es la actividad del componente X. La constante condicional  $Q_{ML}$  viene dada por

$$Q_{ML} = [ML]/[M][L] = K_{ML} \gamma_M \gamma_L / \gamma_{ML} = K_{ML} \Gamma_{ML}$$

siendo  $\gamma_x$  el coeficiente de actividad del componente X. En la especiación de elementos traza se trabaja, generalmente, en concentraciones y con constantes condicionales, considerándose los coeficientes de actividad de modo conjunto ( $\Gamma_{ML}$ , o simplemente dependencia de  $Q_{ML}$  de la fuerza iónica) y no como coeficientes de actividad individuales. El tratamiento más sencillo es el basado en una forma extendida de la ecuación de Debye-Huckel, en la que se introduce, por analogía, el cociente de coeficientes de actividad

$$\log \Gamma = -A \Delta z^2 I^{1/2} / (1 + B I^{1/2}) + CI$$

Al aplicar esta expresión se pueden tomar valores fijos para los coeficientes, o bien haciendo uso de la Teoría de Interacciones Específicas sustituir el término CI por uno más complejo  $\epsilon_{jk} m_k$  (para  $\log \gamma_j$ ), en donde  $m_k$  es la molalidad de un ión k y  $\epsilon_{jk}$  es un coeficiente de interacción, el cual, a su vez, puede ser función de la fuerza iónica. Este método, si bien es más exacto que una forma extendida de la ecuación de Debye-Huckel, requiere la definición de un número mayor de parámetros; en un electrolito mixto, como es el agua de mar, cada coeficiente de actividad necesita varios coeficientes  $\epsilon_{jk}$ .

Recientemente han aparecido una serie de estudios en los que se aplican las ecuaciones de Pitzer a la modelación de la especiación de metales traza, si bien en electrolitos simples, no en mezclas. No obstante, parece evidente que a medida que se vaya disponiendo de más información sobre la complejación de metales traza el modelo de Pitzer será de aplicación más frecuente, y en un futuro próximo la única elección.

## 5. Complejación con ligandos orgánicos pequeños

En este contexto se hace uso del término “pequeño” para distinguir de manera clara los ligandos orgánicos de bajo peso molecular y con una estructura molecular definida, como son los aminoácidos, de la materia orgánica heterogénea, que analizaremos en la sección siguiente. Los problemas que plantea la modelación de las reacciones de complejación de metales traza con ligandos orgánicos “pequeños” son análogos a los encontrados en la modelación inorgánica. Tan sólo señalar la mayor limitación a la hora de disponer de datos de constantes de estabilidad y la prácticamente nula aplicación de las ecuaciones de Pitzer a este tipo de ligandos.

## 6. Materia orgánica natural

### 6.1. Naturaleza y Estructura

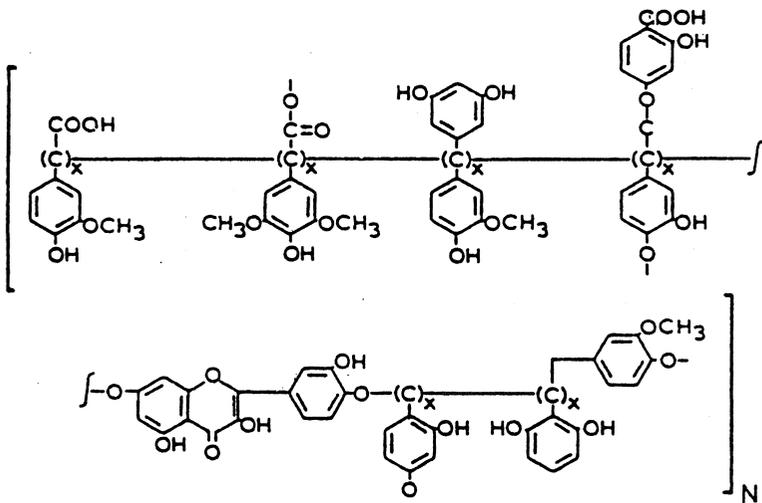
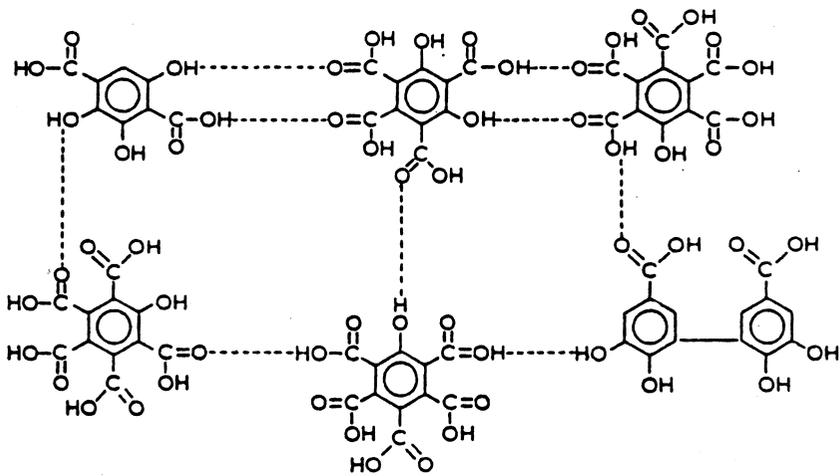
La materia orgánica natural disuelta en las aguas superficiales se sitúa en el grupo de ligandos heterogéneos, debido a que incumple alguno, o algunos, de los criterios empleados en la caracterización de los ligandos simples. Estos agentes complejantes no pueden aislarse en estado puro, es decir con una estructura molecular única, pero pueden ser extraídos de las muestras naturales y separados en fracciones caracterizadas por unas propiedades fisicoquímicas análogas, si bien definidas operacionalmente. Estas fracciones acostumbran a denominarse “grupos homólogos”, para indicar que están constituidos por un gran número de sustancias estructuralmente diferentes pero con comportamiento operacional análogo.

Las sustancias húmicas constituyen el componente mayoritario y dominante de la materia orgánica natural disuelta en las aguas superficiales. Las sustancias húmicas se dividen tradicionalmente en tres fracciones operacionales, o grupos homólogos: Ácidos Fúlvicos, fracción soluble en medio ácido y en medio básico, Ácidos Húmicos, fracción soluble en medio alcalino y que precipita a  $\text{pH}=2$ , y Humina, o fracción insoluble. La información de que se dispone hasta el momento indica que las tres fracciones son estructuralmente análogas, si bien difieren en el peso molecular y en el contenido en grupos funcionales, correspondiendo a la fracción fúlvica el menor peso molecular ( $<1000$ ) pero el contenido más alto en grupos oxigenados.

Los ácidos fúlvicos y los ácidos húmicos constituyen grupos homólogos polidispersos en los que se incluyen moléculas con tamaños y estructuras moleculares diversas (Figura 8). Las propiedades que definen su comportamiento son:

- su polifuncionalidad, es decir cada molécula incorpora varias posiciones de complejación de distinta naturaleza,
- su carácter polielectrolítico, cada molécula presenta una alta densidad de carga, variable con las condiciones del medio, debido a la presencia de un elevado número de posiciones ionizables,
- la importancia de factores conformacionales, como pueden ser cambios en la estructura o formación de agregados.

Como consecuencia a la hora de analizar la formación de complejos con cationes metálicos nos encontraremos con un número prácticamente infinito de posiciones de complejación, no de moléculas de ligando, cuyas propiedades de



Proposed structure of humic substances from Schnitzer (1971) (top) and Christman and Ghassemi (1966) (bottom).

Figura 8

enlace variarán de modo continuo. Se han identificado dos tipos mayoritarios de posiciones de complejación: grupos carboxílicos, ionizables en la región de pH ácido, y grupos fenólicos, que se ionizan a pHs más altos. Sus concentraciones tipo son 5-6 mmol g<sup>-1</sup> (carboxílicos) y 2 mmol g<sup>-1</sup> (fenólicos).

## 6.2. Estudio Experimental

La incorporación de las sustancias húmicas en los modelos de especiación constituye un reto importante debido a su naturaleza polidispersa. La mayoría de la información experimental en que se basan estos modelos de especiación se obtiene del análisis de las curvas de valoración con iones metálicos. Las técnicas de valoración se pueden agrupar en tres clases, según cual sea la magnitud que se mide al variar la cantidad total de metal añadido en el curso de la valoración: el ión libre, los complejos lábiles o los complejos inertes.

La actividad del ión metálico libre se mide por medio de un electrodo selectivo. Esta técnica resulta especialmente adecuada, ya que las constantes de estabilidad se expresan convencionalmente en términos de la concentración de ión libre y, por otra parte, su escala logarítmica permite que el intervalo de concentraciones estudiado sea de varios ordenes de magnitud. Su limitación más evidente es la sensibilidad, ya que se encuentra en el límite de las concentraciones presentes en medios no polucionados.

La fracción denominada metal lábil viene definida operacionalmente para cada técnica experimental; no obstante se considera que, idealmente, corresponde a la suma de todas las especies que forma el ión metálico excepto los complejos metal-materia orgánica de interés. Dentro de este grupo la voltametría de redisolución anódica (ASV) dadas su sensibilidad y adecuación es, con mucho, la técnica más ampliamente utilizada. Sin embargo, subsiste un problema aún no totalmente resuelto, derivado de que no esté totalmente esclarecido que especies metálicas son electroquímicamente estables y cuales son “lábiles” y se descomponen al potencial negativo que se aplica en la etapa de deposición.

Puesto que la concentración de ligando (posiciones de complejación) no está definida, los datos de valoración se expresan como funciones de formación que muestran la concentración de metal complejado por unidad de masa de la sustancia húmica. Estas representaciones son, generalmente, no definidas (Figura 9 y Figura 10) y el esfuerzo más importante se ha orientado a su análisis y a la obtención de la información necesaria para el desarrollo de modelos de complejación metal-sustancias húmicas.

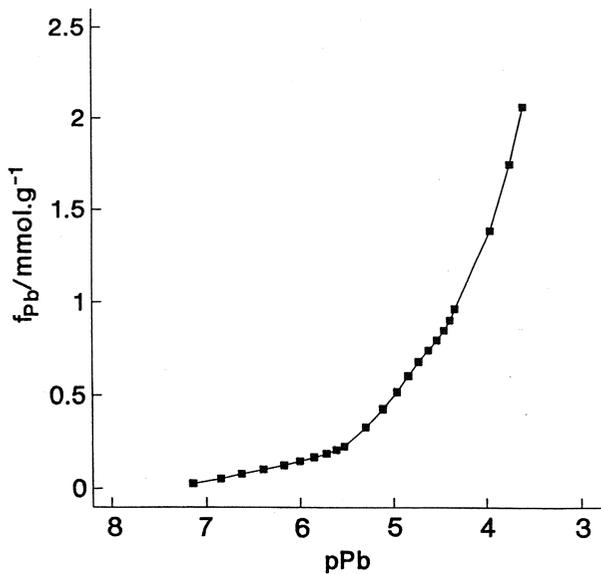


Figure 9

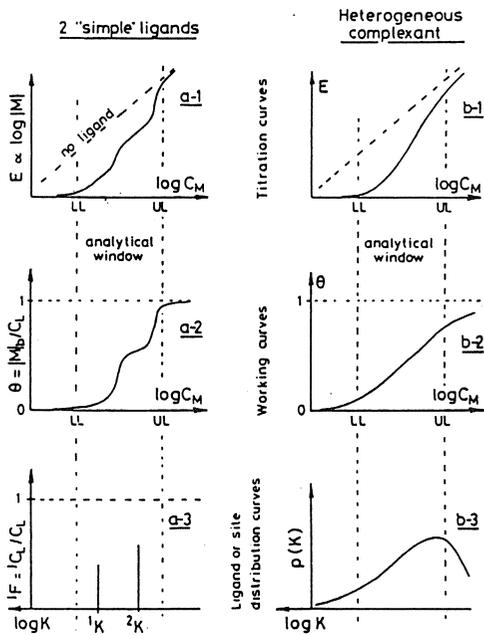


Figure 10

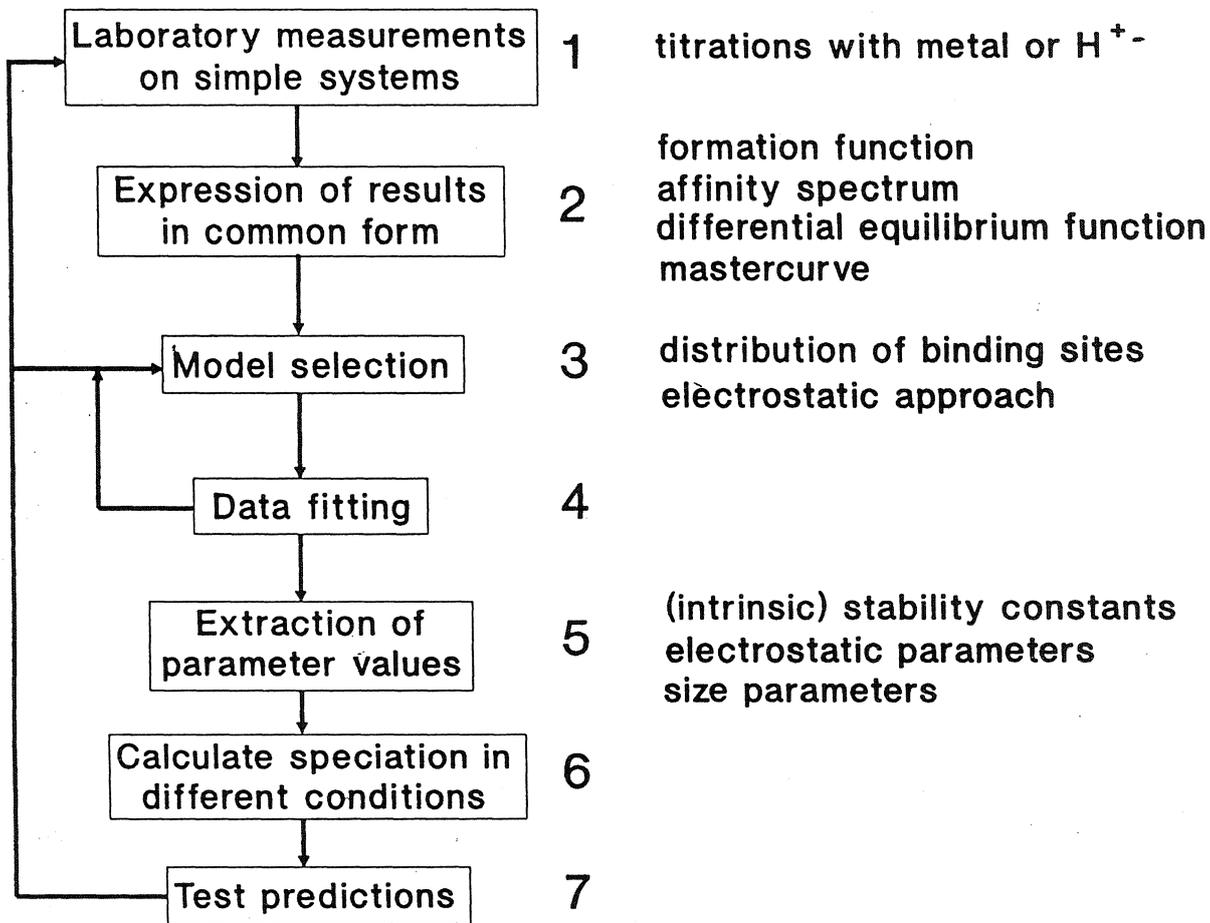


Figura 11

En este punto del desarrollo es importante distinguir de una manera clara lo que son descripciones normalizadas de los datos de lo que constituye un modelo (Figura 11). Una descripción normalizada es una técnica empleada para transformar los datos expresándolos de una forma que haga posible la comparación de diferentes conjuntos de datos experimentales y, además, su empleo como una guía para establecer los modelos. Los modelos se basan en suposiciones concretas sobre la naturaleza de las reacciones que tienen lugar durante la valoración, y tienen como objetivo encontrar valores para los parámetros de enlace (constante de estabilidad).

### 6.3. Descripción Normalizada de los Datos

La necesidad de comparar sistemas muy diversos y muy complejos implica la búsqueda de un método que permita normalizar la información experimental de una manera racional que sea independiente de la naturaleza del complejante.

Esta etapa quizá resulte “nueva” puesto que estamos habituados a tratar con ligandos simples, para los que la interpretación molecular se hace suponiendo a priori la naturaleza de los complejos formados entre M y L, y comprobando si las correspondientes constantes de equilibrio justifican las curvas experimentales de valoración. En cambio, para un complejante heterogeneo, debido a su gran complejidad estructural, no se puede hacer ninguna suposición a priori sobre la naturaleza de la reacción que tiene lugar en cada posición de complejación. Es más, la normalización no sólo se ha de hacer sin ninguna suposición química previa, si no que ha de ser la herramienta a emplear en la determinación de la naturaleza de las reacciones químicas. Por otra parte, la gran variedad y número de posiciones de complejación existentes lleva a que la normalización esté basada en consideraciones estadísticas.

#### (a) Función de equilibrio diferencial.

La función de equilibrio diferencial,  $K^*$ , representa un valor medio ponderado de la constante condicional de estabilidad en cada punto de la curva de valoración:

$$K^* = \frac{\sum_i K_i \Theta_i (1 - \Theta_i) \Delta X_i}{\sum_i \Theta_i (1 - \Theta_i) \Delta X_i}$$

Se supone que el complejante presenta una serie de posiciones de complejación,  $i$ , cada una caracterizada por una constante,  $K_i$ , y constituyendo una fracción,  $\Delta x_i$ , del número total de posiciones. En cada punto de la curva de valoración una fracción  $\Theta_i$  de cada tipo de posición  $i$  está ocupada por el metal, conduciendo a la correspondiente función de equilibrio diferencial.  $K^*$  se puede calcular por diferenciación numérica de la curva de valoración, y una representación log-log de la función de formación vs  $K^*$  conduce a una relación lineal, lo que la hace especialmente aconsejable dadas las posibilidades de extrapolación que permite (Figura 12).

#### 6.4. Modelos No-Electrostáticos

Los modelos de este tipo no consideran, de modo explícito, la aparición de cargas sobre las sustancias húmicas. La variante más sencilla considera que el ligando heterogeneo posee un número pequeño de tipos de posiciones de complejación independientes, cada uno de ellos caracterizado por una concentración y una constante de estabilidad. Este modelo se basa en el ya clásico método de Scatchard, pero realiza un análisis numérico y no gráfico. Haciendo uso de criterios estadísticos se ha establecido que el número óptimo de tipos de posiciones que es necesario considerar se puede calcular dividiendo por 1,5 el intervalo de pM (logaritmo negativo de concentración de M) estudiado experimentalmente. Con criterios puramente pragmáticos es el modelo ideal: es de aplicación sencilla, conduce a excelentes ajustes de los datos experimentales y es compatible con los paquetes de programas estandar existentes para cálculos de especiación. Sin embargo, un modelo con estas características, es decir totalmente empírico, no puede ser extrapolado más allá de las condiciones experimentales para las que fué obtenido.

Un modelo alternativo es el de distribución normal, en el que se reconoce que la fuerza de enlace (constante de estabilidad o variación de energía libre) de las distintas posiciones de complejación, dado su gran número y diversidad, varía de modo continuo, y supone que los valores de  $\log K$  están distribuidos normalmente en torno a un valor medio,  $\mu$ , con una desviación estandar,  $\sigma$ . Los problemas de este modelo surgen del hecho de que no hay ninguna evidencia que apoye la suposición central de que las posiciones de complejación estén normalmente distribuidas en el espacio  $\log K$ .

#### 6.5. Modelos Electroestáticos

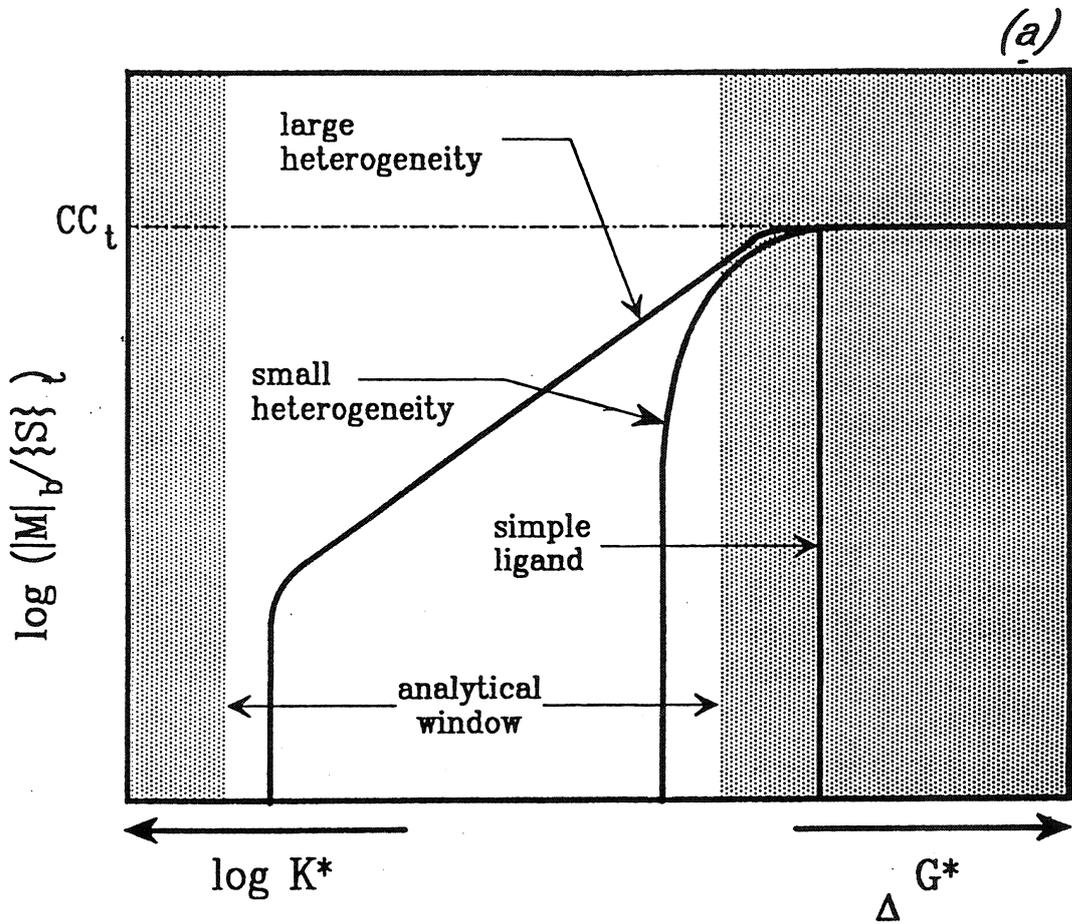


Figura 12

En este tipo de métodos los datos experimentales son corregidos para tener en cuenta los efectos de la carga existente sobre las moléculas húmicas, con lo que se obtiene una distribución de las fuerzas de enlace independiente de la distribución de carga. Como en todos los tratamientos electrostáticos, se admite que el enlace de los iones metálicos con las sustancias húmicas se puede separar en una contribución electrostática y una contribución covalente (o intrínseca). En términos de constante de estabilidad se puede escribir

$$K = K_{\text{int}} K_{\text{elect}}$$

en donde  $K_{\text{int}}$  representa las interacciones de carácter específico, independientes de la carga, que existen entre el ión metálico y las posiciones de complejación, mientras que  $K_{\text{elect}}$  da cuenta de la interacción entre el ión y el potencial electrostático existente en la posición de complejación.

Los distintos modelos se caracterizan por el método empleado para calcular  $K_{\text{elect}}$  y para expresar la distribución de los valores de  $K_{\text{int}}$ , y explícita o implícitamente, están basados en la teoría de la doble capa. Por ejemplo, algunos de los modelos propuestos consideran que  $K_{\text{elect}}$  puede expresarse en función de la concentración de ión en la posición de complejación,  $[M]_s$ , que a su vez se relaciona con la concentración en el seno de la disolución,  $[M]_b$ , de acuerdo con la distribución de Boltzmann

$$[M]_s = [M]_b \exp(-F\Psi/RT)$$

en donde  $\Psi$  es el potencial electrostático en la superficie. La relación carga/potencial viene definida por el modelo de capa difusa que se adopte, para lo cual se requiere hacer suposiciones previas del tamaño y la forma de los ligandos húmicos.

## REFERENCIAS

- 1.- BUFFLE, J. Complexation Reactions in Natural Systems: an Analytical Approach, Ellis Horwood, Chichester, 1988.
- 2.- PITZER, K.S. Ion interaction approach: theory and data correlation, in Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Pitzer, K.S. Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991.
- 3.- CLEGG, S., WHITFIELD, M. Activity coefficients in natural waters, in Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Pitzer, K.S. Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991.
- 4.- MARTELL, A.E., MOTEKAITIS, R.J. The Determination and Use of Stability Constants, VCH Publishers, New York, 1988.
- 5.- SMITH, R.M., MARTELL, A.E. Critical Stability Constants, Plenum Press, New York, Varios Volumenes.
- 6.- KRAMER, C.J.M., DUINKER, J.C. EDS. Complexation of Trace Metals in Natural Waters, Nijhoff/Junk, The Hague, 1984.
- 7.- JENNE, E.A. ED. Chemical Modelling in Aqueous Systems, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
- 8.- STUMM, W. ED. Aquatic Surface Chemistry, John Wiley, New York, 1987.
- 9.- TIPPING, E., HURLEY, M.A. A unifying model of cation binding by humic substances. Environ.Sci.Technol., 26, 284, 1992.
- 10.- DE WIT, J.C.M., NEDERLOF, M.N., VAN RIEMSDIJK, W.H., KOOPAL, L.K. Determination of proton and metal ion affinity distributions for humic substances. Water Air Soil Pollut., 57, 339, 1991.