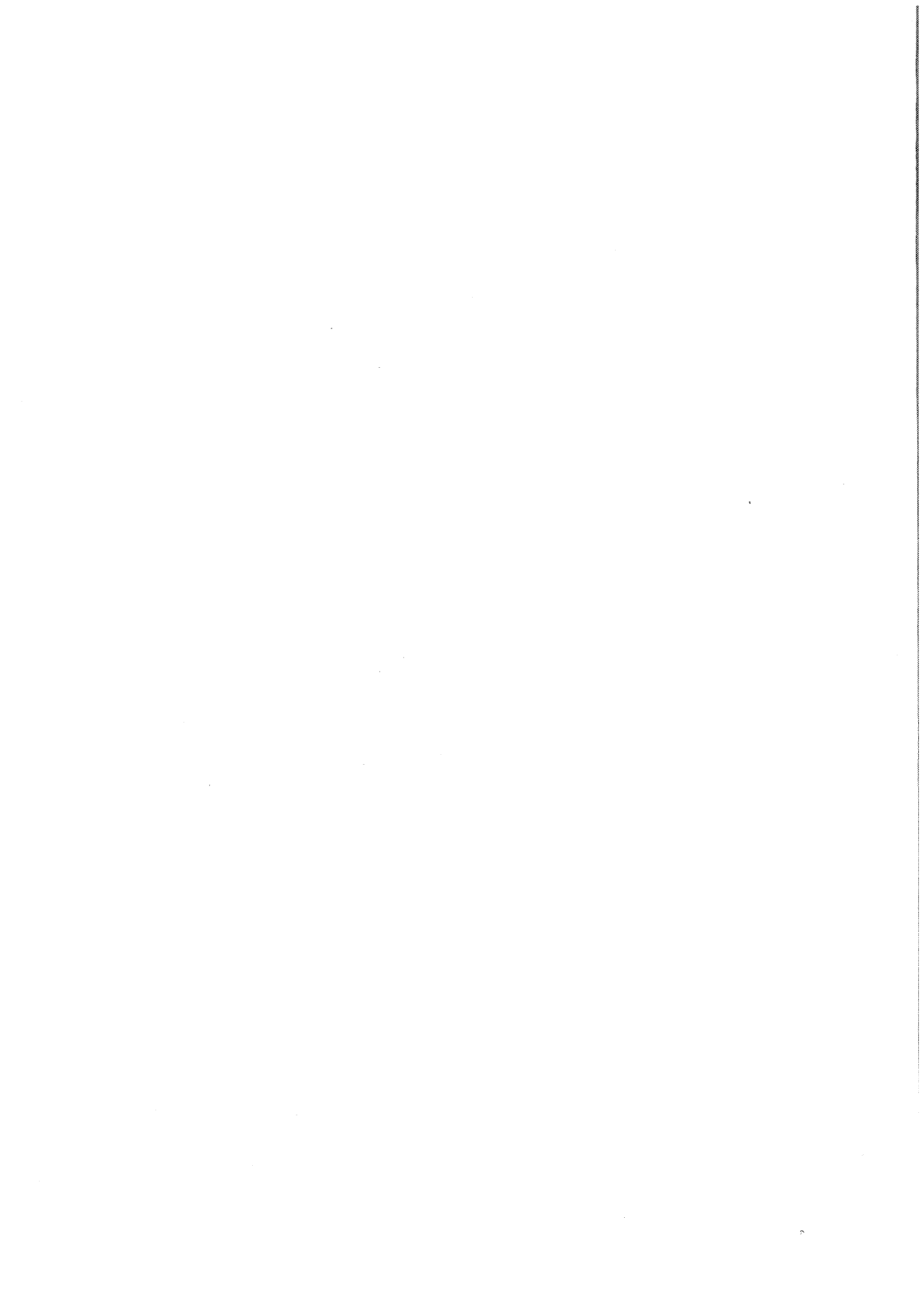


MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS DE INTERÉS EN QUÍMICA DEL MEDIO AMBIENTE

Juan Miguel López Fonseca
Departamento de Química-Física y Analítica
Universidad de Oviedo



La presencia, en las muestras medioambientales, de especies químicas tóxicas da lugar a una serie de problemas cuya solución compete a la Química del Medio Ambiente.

Puesto que la toxicidad de una especie química está determinada por su concentración y por su forma química, surgen dos problemas de importancia inmediata: la determinación de la concentración total y/o de la forma química de las especies tóxicas en las muestras medio ambientales y el control de la contaminación, es decir la disminución de la concentración de especies tóxicas hasta niveles tolerables para la salud. Otros dos problemas presentan interés a más largo plazo. Se trata, en primer lugar, de la predicción de la acción tóxica de las especies; en segundo lugar, de producirse una intoxicación por las mismas, se trata de predecir la actividad terapéutica de los fármacos utilizados en el tratamiento de las intoxicaciones originadas.

La resolución de estos problemas puede lograrse con la ayuda de la información proporcionada por un grupo de métodos electroquímicos, llamados métodos voltamperométricos o voltamétricos. Para ilustrar la potencialidad de los mismos, en la primera sección se indicará, de un modo muy general, el fundamento de los métodos voltamétricos y el carácter de la información extraíble de los mismos; en la segunda sección se mostrará, con algunos ejemplos, los distintos modos en que esta información puede ser aplicada a la resolución de los problemas medio ambientales planteados. No se hará referencia a la resolución de uno de ellos (la determinación de la forma química de las especies tóxicas) por tratarse específicamente en otra de las conferencias de este curso.

Métodos voltamperométricos

La instrumentación típica de los métodos voltamperométricos es la esquematizada en la Figura 1. La célula electroquímica consta de tres electrodos: un electrodo de referencia, cuyo potencial se mantiene constante; el electrodo indicador, donde transcurren los procesos a estudiar, y un tercer electrodo, llamado auxiliar o contra-electodo. La disolución de la célula contiene una especie, O, susceptible de ser reducida, y los iones del electrólito de soporte, que no se oxidan ni se reducen en el transcurso de la experiencia. Mediante el potencióstato, acoplado al generador de señales, se aplica una diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el indicador, que cambia con el tiempo; como el potencial del electrodo de referencia es constante, de esta forma se consigue que el potencial del electrodo indicador cambie con el tiempo de acuerdo con una función determinada por el generador de señales.

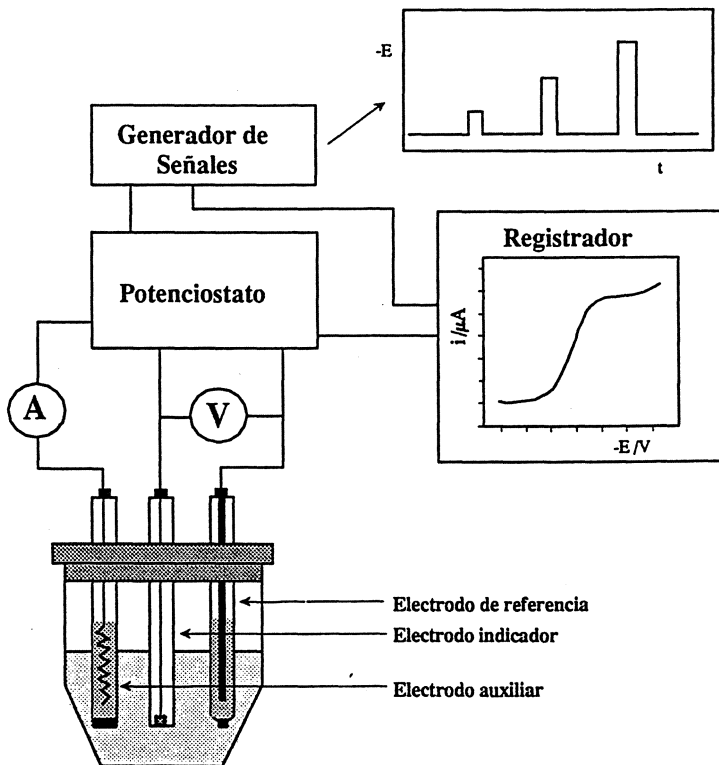


Figura 1. Instrumentación para voltamperometría

Una función de potencial típica es la mostrada en la figura: el potencial se mantiene constante durante un intervalo de tiempo apreciable, y, en un instante determinado, adquiere bruscamente un valor más negativo, que se mantiene constante durante un tiempo mucho más reducido; a continuación el potencial retorna a su valor inicial durante otro intervalo de tiempo apreciable y ello va seguido de una nueva etapa o pulso de potencial a un valor más negativo que el de la primera, repitiéndose esta variación un cierto número de veces. Se mide la corriente que fluye entre el electrodo indicador y el auxiliar en un instante correspondiente al final de cada pulso y, mediante un registrador, se representan estas corrientes frente a los potenciales de los extremos superiores de los pulsos, obteniéndose una curva corriente-potencial como la también mostrada en la Figura 1.

Analicemos la curva i - E resultante de la función de potencial aplicada al electrodo indicador. La corriente que fluye a cada potencial es el resultado de

los procesos que transcurren en el electrodo indicador, que pueden ser de dos tipos (Figura 2).

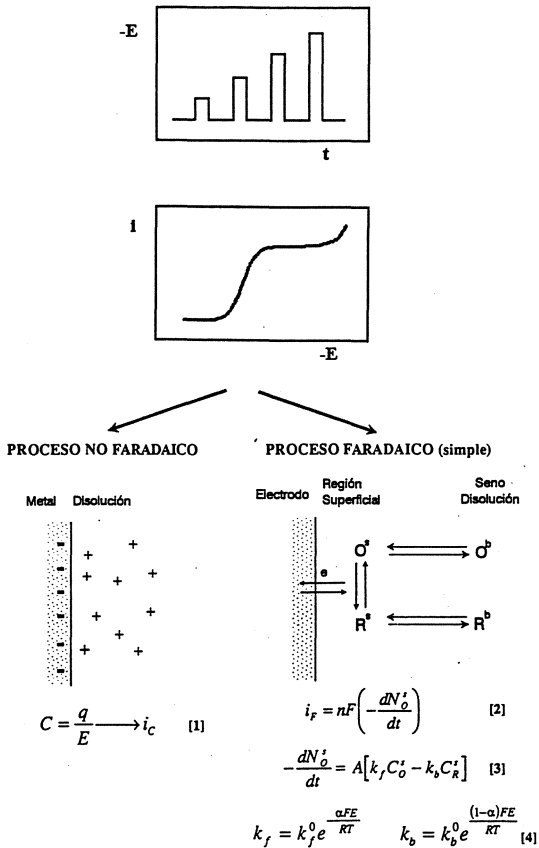


Figura 2

Hasta un potencial determinado la corriente es pequeña, pero no nula. ¿Qué proceso la produce?. Si, por ejemplo, a los potenciales del electrodo indicador, la superficie de este electrodo presenta un exceso de electrones, en la capa de disolución adyacente a la misma deben predominar los iones positivos. Esta distribución de cargas eléctricas en la interfase electrodo/disolución es la denominada doble capa eléctrica. A estos potenciales, no hay transferencia de electrones a través de la interfase, por lo que ésta se comporta como un condensador eléctrico, con una capacidad definida por la relación entre la carga eléctrica de la superficie del electrodo indicador y el potencial del mismo (ec. [1]). Al cambiar

el potencial de este electrodo con el tiempo, de acuerdo con la función aplicada, debe de cambiar su carga eléctrica superficial. La velocidad del cambio de esta carga es la corriente eléctrica que fluye, la denominada corriente de capacidad. El tipo de proceso que origina esta corriente se designa como proceso no faradaico.

A un potencial determinado, la corriente aumenta exponencialmente como consecuencia de un segundo tipo de proceso, que, por motivos que pronto parecerán obvios, se denomina proceso faradaico. La modalidad de proceso faradaico más simple se ha esquematizado en la Figura 2. A medida que el potencial del electrodo indicador adquiere valores más negativos, aumenta la energía de los electrones presentes en su superficie, hasta el punto de que un electrón puede ser transferido desde el electrodo a una partícula de la especie O situada en la región superficial (región de la disolución adyacente a la superficie del electrodo), convirtiéndola en la correspondiente forma reducida, R, en esta misma región. La velocidad de la transformación de O en R está regida por las leyes de la electrólisis de Faraday, y de ahí el nombre del proceso. De acuerdo con estas leyes, la corriente (faradaica) que fluye es igual al número de electrones transferidos a cada partícula (n), uno en este caso, por la constante de Faraday (F), y por el cambio del número de moles de O en la región superficial por unidad de tiempo (ec. [2]). Ahora bien, la transferencia de electrones puede tener lugar en el sentido directo (del electrodo a O) y en el sentido inverso (de R al electrodo), por lo que el cambio del número de moles de O por unidad de tiempo y por unidad de área de la superficie electródica es igual a la diferencia entre el producto de la constante de velocidad de la transferencia directa por la concentración de O en la región superficial y el producto de la constante de velocidad de la transferencia inversa por la concentración de R en dicha región (ec.[3]). Además, ambas constantes de velocidad dependen del potencial del electrodo indicador. La constante de velocidad de la transferencia directa aumenta exponencialmente a medida que el potencial adquiere valores más negativos; por el contrario, la constante de velocidad de la transferencia inversa aumenta exponencialmente cuando los valores del potencial son más positivos (ec. [4]). Por ello, cuando el potencial de los pulsos toma valores más negativos, la constante de velocidad de la transferencia directa aumenta, mientras que la constante de velocidad de la transferencia inversa disminuye, y, consiguientemente, aumenta la velocidad de la conversión de O en R, lo que se traduce en un aumento de la corriente faradaica neta.

Un último aspecto a considerar es el derivado del efecto de la transformación de O en R sobre la concentración de ambas especies en la región superfi-

cial. Como resultado de dicha transformación, la concentración de O en la región superficial es menor que la concentración de esta especie en la región de la disolución suficientemente alejada de la superficie electródica, por lo que tiene lugar el transporte de O por difusión desde el interior de la disolución a la región superficial. Cuando el potencial es más negativo, aumenta la velocidad de la conversión de O en R y, por tanto, disminuye la concentración de O en la región superficial. A partir de un potencial determinado, el valor de esta concentración es prácticamente cero, y la corriente faradaica está determinada exclusivamente por la velocidad de difusión de O hacia la región superficial, alcanzando un valor constante (independiente del potencial); dicha corriente es la corriente límite de la curva i-E.

Las características de las curvas i-E (es decir, su forma, tamaño, pendiente o amplitud y posición en el eje de potenciales) dependen de varios factores : el tamaño y la forma (y a veces el material) del electrodo indicador, la función de potencial aplicada, el tipo de la reacción electródica y la velocidad de las reacciones elementales que componen la reacción electródica global.

El tamaño y la forma del electrodo indicador determinan el carácter de la difusión a (desde) la región superficial. En la Figura 3 se muestran los electrodos indicadores utilizados con mayor frecuencia en los distintos métodos voltamétricos. Si el electrodo es un disco inmóvil y de radio apreciable, metálico o de carbono, rodeado de un material aislante (electrodo de disco estacionario), la difusión de O a la región superficial tiene lugar en la dirección perpendicular a la superficie electródica (difusión lineal) . Al aumentar el tiempo de conversión de O en R, aumenta el espesor de la región en que la concentración de O es inferior a la concentración de esta especie en el interior de la disolución, o dicho de otra forma, al aumentar el tiempo de electrólisis aumenta indefinidamente el espesor de la capa de difusión.

Si el electrodo es un disco inmóvil de radio muy pequeño (el llamado ultramicroelectrodo de disco), además de la difusión lineal resulta significativa la difusión producida en los bordes de la capa de difusión en las direcciones de los radios del disco. Como resultado de esta última, después de un tiempo muy corto, el espesor de la capa de difusión deja de aumentar con el tiempo de electrólisis, alcanzando un valor estacionario.

Si el electrodo indicador es una gota de mercurio que se mantiene estática en el extremo de un capilar (electrodo de gota de mercurio estacionaria), la difusión de O tiene lugar en las direcciones de los radios de la esfera (difusión esférica).

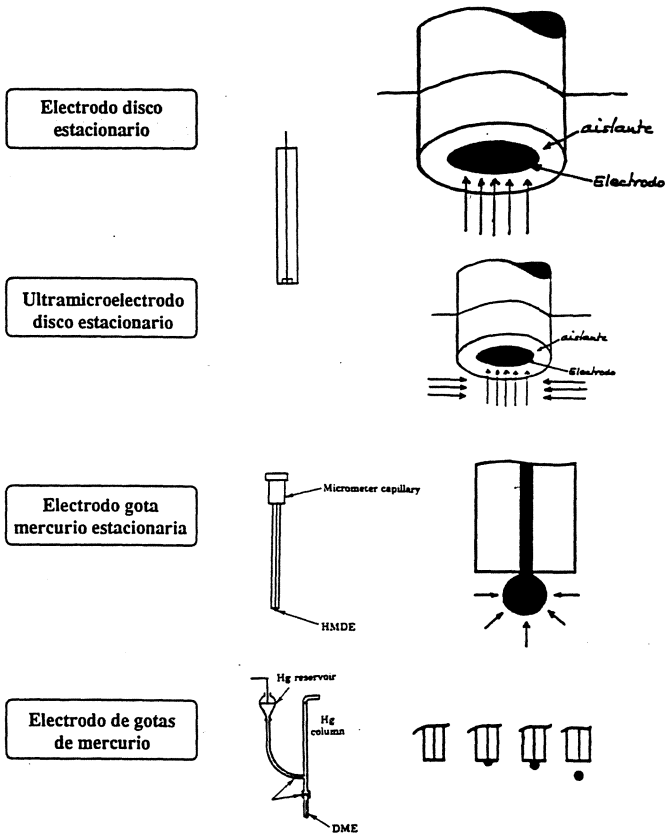


Figura 3. Tamaño y forma del electrodo indicador

Por último, el electrodo indicador puede estar constituido por las gotas de mercurio que fluyen de un capilar (electrodo de gotas de mercurio). El área de cada gota aumenta desde el instante en que empieza a formarse al de su caída. Durante este intervalo de tiempo la gota se expande hacia la disolución, lo que posibilita el acceso de O a la región superficial; además tiene lugar el transporte difusional de O en las direcciones de los radios de la esfera. La capa de difusión así formada desaparece al desprenderse la gota. Inmediatamente después se forma una nueva gota, en la que se crea la capa de difusión correspondiente, repitiéndose esta secuencia.

Considérense conjuntamente los efectos del tipo de electrodo indicador y de la función de potencial aplicada al mismo sobre la forma de las curvas i-E correspondientes al proceso faradaico más simple, antes descrito.

Como se muestra en la Figura 4a, cuando la función de potencial es la considerada hasta este momento, la curva i - E tiene la forma anteriormente señalada, tanto si el electrodo es el de gotas de mercurio (en cuyo caso se aplica un pulso de potencial creciente a cada gota), como si se trata de un electrodo estacionario de disco o de gota de mercurio, o de un ultramicroelectrodo. Si el electrodo es el de gotas de mercurio, la técnica voltamétrica se denomina polarografía de impulsos normal; si el electrodo indicador es cualquier tipo de electrodo estacionario, la técnica resultante es la voltametría o voltamperometría de impulsos normal. La curva i - E se llama onda polarográfica o voltamétrica, respectivamente, y está caracterizada por su corriente límite, i_l , y por el potencial al que la corriente es la mitad de la límite, denominado potencial de semionda, $E_{1/2}$.

En contraste, cuando el generador de señales determina que el potencial del electrodo indicador varíe lineal y lentamente con el tiempo (Figura 4b), la forma de la curva se modifica drásticamente al cambiar el tipo de electrodo utilizado. Si el electrodo es el de gotas de mercurio, el potencial, al cambiar muy lentamente con el tiempo, se mantiene prácticamente constante durante el intervalo de tiempo de duración de cada gota (1-3 s). Por tanto, a cada gota se le aplica una etapa de potencial constante y el valor de este potencial se modifica en las sucesivas gotas. El efecto de esta sucesión de etapas de potencial será muy semejante al de los pulsos de la función anterior, por lo que la curva i - E será de nuevo una onda. La técnica voltamétrica es la llamada polarografía convencional o de corriente continua. Si la misma función de potencial se aplica a un electrodo estacionario (disco, gota de mercurio) ejerce dos efectos opuestos. Por una parte, al aumentar el potencial aumenta la constante de velocidad de la transferencia directa, lo que tiende a aumentar la corriente faradaica; por otra, el aumento del potencial implica un aumento del tiempo de electrólisis, lo que se traduce en un aumento del espesor de la capa de difusión y, consiguientemente, en una disminución de la velocidad de difusión de O, por lo que, a través de este efecto indirecto, el aumento del potencial tiende a disminuir la corriente faradaica. Como resultado de estos efectos opuestos, al variar el potencial hacia valores más negativos, la corriente faradaica primero aumenta y después disminuye, pasando por un máximo. La curva i - E resultante se llama pico voltamétrico, y está caracterizado por su potencial de pico y por su corriente de pico. La técnica es la voltametría con variación lineal de potencial. Finalmente, si la misma función de potencial se aplica a un ultramicroelectrodo, como el espesor de la capa de difusión de este electrodo adquiere rápidamente un valor estacionario, no se manifiesta el efecto ejercido por la variación de potencial a través del aumento del espesor de la capa de difusión. Por tanto, al variar el potencial

aumenta la corriente faradaica hasta alcanzar el valor límite controlado por difusión, obteniéndose de nuevo una onda voltamétrica.

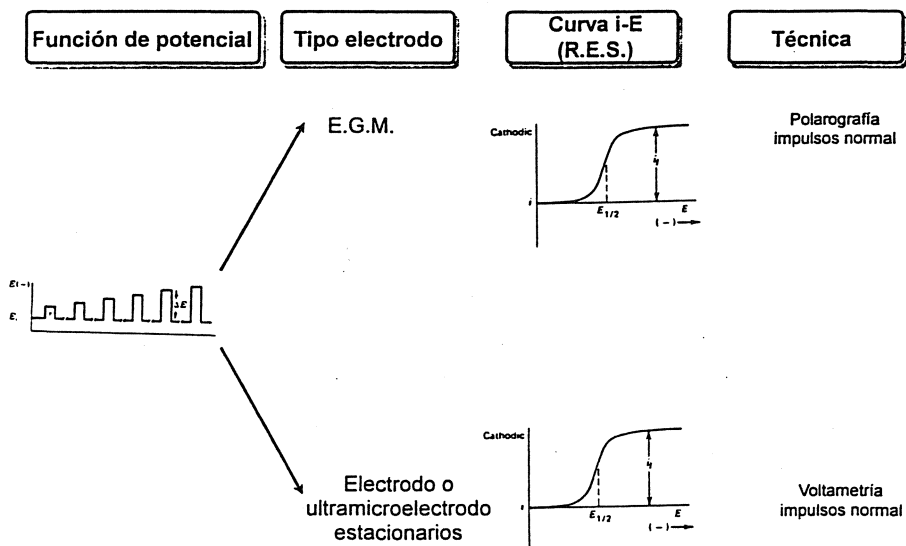


Figura 4a

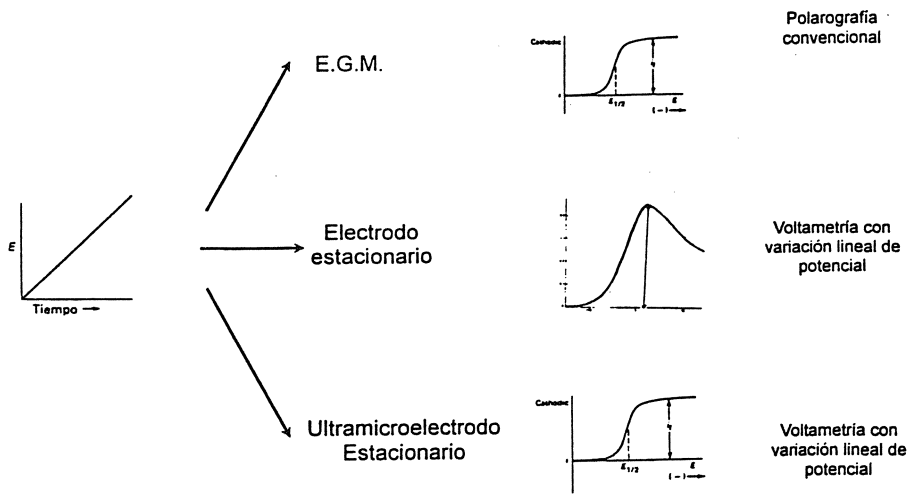


Figura 4b

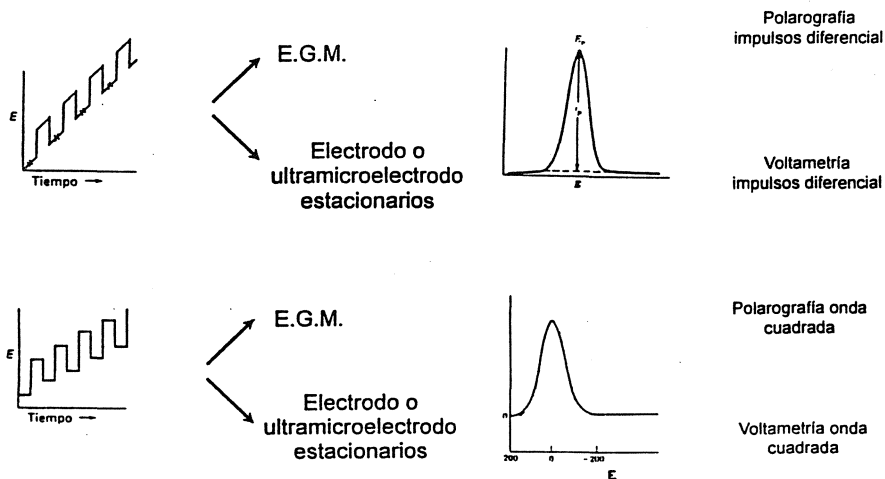


Figura 4c

Considérese ahora la función de potencial mostrada en la parte superior de la Figura 4c: sobre una base de potencial que varía linealmente con el tiempo, se introducen pulsos de la misma amplitud; se mide la corriente inmediatamente antes de aplicar cada pulso y al término del mismo, y la diferencia de corrientes se representa en función del potencial en la base de los pulsos. Con independencia de que el electrodo sea el de gotas de mercurio (en cuyo caso cada pulso se aplica a cada una de las gotas) o cualquier electrodo o ultramicroelectrodo estacionario se obtiene una curva i - E en forma de máximo, que es esencialmente la derivada de la onda obtenida en voltametría de impulsos normal. El máximo está caracterizado por el potencial de pico y por la corriente de pico. La técnica resultante es la polarografía (si se emplea el electrodo de gotas de mercurio) o la voltametría (si se utilizan electrodos estacionarios) de impulsos diferencial, quizá la técnica voltamétrica más utilizada con fines analíticos.

Por último, si se aplica la función de potencial mostrada en la parte inferior de dicha figura, de modo que dos pulsos de potencial de distinta amplitud se introducen sobre una base que se va incrementando en un valor constante, se miden las corrientes al término de dos pulsos sucesivos y la diferencia de corrientes se representa frente al potencial de la base, se obtiene de nuevo un

máximo o pico, caracterizado por el potencial y la corriente de pico, con independencia del tipo de electrodo utilizado. La técnica es la polarografía o la voltametría de onda cuadrada.

Para una función de potencial y un tipo de electrodo determinados, las características de las curvas i - E dependen del tipo de reacción electroquímica (Figura 5). Hasta ahora hemos considerado las reacciones faradaicas más simples, consistentes en una sola reacción elemental de transferencia de un electrón, que denominaremos reacciones E (inicial de electroquímica). Adicionalmente, una reacción puede consistir en dos transferencias sucesivas de un electrón, en cuyo caso sería una reacción EE. Por otra parte, una reacción E puede originar un radical-anión que a continuación es protonado por un ácido presente en la disolución, es decir, en general, una transferencia electrónica puede ir seguida de una reacción elemental química y la reacción global resultante se denomina reacción EC (esta última inicial de química en inglés). Por el contrario, una reacción global puede constar de una reacción química en la que se origina la especie O, a la que se transfiere un electrón en una etapa electroquímica ulterior, y sería una reacción CE. Son posibles otros tipos de reacciones electroquímicas.

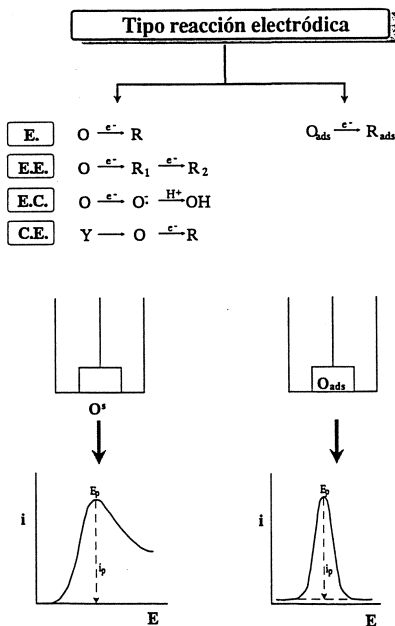


Figura 5

En los esquemas de reacción anteriores, se considera que los reactivos, productos o intermedios se encuentran en la región superficial, es decir, en la región de la disolución adyacente a la superficie del electrodo. Alternativamente, existe la posibilidad de que alguna de estas especies participe en la reacción electroquímica una vez adsorbidas sobre la superficie del electrodo indicador.

Un ejemplo del efecto del tipo de reacción electroquímica sobre las curvas i - E lo constituyen los picos obtenidos mediante voltametría con variación lineal de potencial para una reacción E en la que participan las especies situadas en la región superficial o las adsorbidas sobre la superficie del electrodo. Si participan las especies situadas en la región superficial se obtiene el pico ya mostrado, de acuerdo con lo discutido anteriormente. Si participan las especies adsorbidas, el pico es simétrico, decayendo la corriente hasta el nivel de la corriente de capacidad. La causa de esta forma es bastante obvia: la corriente faradaica está determinada por la velocidad de la transformación de Oads en Rads; al aumentar el valor negativo del potencial, aumenta la constante de velocidad de la transferencia directa, por lo que disminuye la concentración superficial de Oads; eventualmente se consume la totalidad de Oads y, consiguientemente, la corriente faradaica decae a cero.

Las características de la curva i - E dependen, por último, de la velocidad de las reacciones elementales involucradas en la reacción electroquímica global. Consideremos la curva correspondiente a una reacción simple $O + 1e \rightarrow R$, registrada mediante polarografía de impulsos normal (Figura 6). Si, a potenciales próximos al formal del sistema O/R , la reacción es tan rápida que se alcanza el equilibrio para las especies presentes en la región superficial, el potencial de semionda de la curva coincide con el potencial formal (prácticamente igual al estándar) del par redox, lo que posibilita la determinación de este parámetro termodinámico. Decimos que la reacción es reversible. Si, a los potenciales referidos, la velocidad de la reacción es lenta, la onda aparece a potenciales más negativos, con menor pendiente: su potencial de semionda depende del potencial formal del par y de la constante de velocidad de la transferencia directa a este potencial, lo que permite la determinación de este parámetro cinético. Decimos que la reacción es totalmente irreversible. Del mismo modo, para las reacciones electroquímicas que incluyen etapas químicas, el análisis de las curvas i - E posibilita la determinación de las constantes de equilibrio de estas etapas, si son rápidas, o de las constantes de velocidad de las mismas, si son lentas.

Toda la discusión anterior ha puesto de manifiesto que, a partir de las curvas i - E obtenidas mediante los métodos voltamétricos, puede extraerse una información de naturaleza muy diversa. Dependiendo del tipo de la reacción

electrónica y de la velocidad de sus etapas elementales, puede obtenerse información termodinámica (potenciales formales, constantes de equilibrio de las reacciones químicas,...) o cinética (mecanismo de la reacción global, constantes de velocidad de las reacciones elementales,...). En cualquier caso, puesto que, en general, la corriente característica de una onda o pico voltamétrico (es decir, la corriente límite o la corriente de pico) es proporcional a la concentración de especie electroactiva en la disolución, las curvas i - E constituyen, adicionalmente, una importante fuente de información analítica.

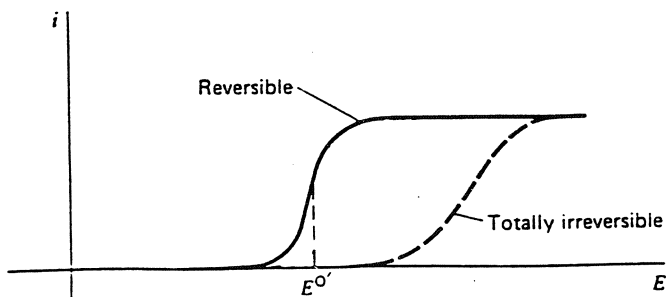
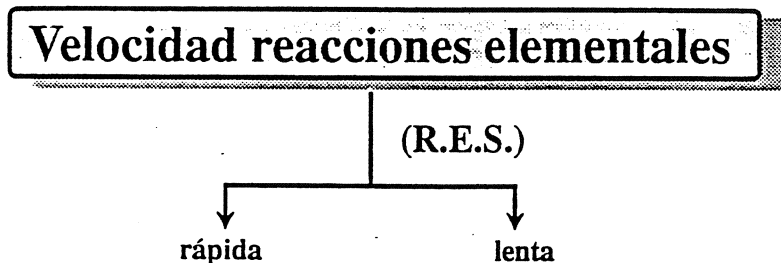


Figura 6

Aplicaciones medio ambientales

Determinación de especies tóxicas

A) Tiabendazol

El tiabendazol es un compuesto utilizado como fungicida, por lo que su acumulación en cereales y frutas puede llegar a ser nociva para la especie humana. El compuesto, en una disolución que contiene, adicionalmente, iones $Ni(II)$ origina una onda polarográfica a potenciales menos negativos que los necesari-

rios para la reducción del ión acuoso-Ni(II) en el electrodo de gotas de mercurio (Figura 7) [1]. El análisis de esta onda permite concluir que la reacción electroquímica que la origina incluye una etapa química de formación de un complejo, a partir del Ni(II) y del tiabendazol desprotonado adsorbido sobre la superficie del electrodo (representado por L_{ads}), seguida de la reducción del Ni(II) complejado a Ni(0), con liberación del tiabendazol que participa de nuevo en la reacción. En determinadas condiciones, la corriente límite de esta onda es proporcional a la concentración de tiabendazol, por lo que puede utilizarse para la determinación de este compuesto.

Puesto que la corriente límite está controlada por la velocidad de formación del complejo, la sensibilidad de las determinaciones puede incrementarse aumentando la concentración superficial del tiabendazol adsorbido. Como la especie adsorbida procede de la presente en la región superficial de la disolución, el aumento de la concentración superficial puede lograrse utilizando un electrodo estacionario y agitando la disolución para facilitar el transporte del compuesto a la región superficial. Las curvas obtenidas mediante voltametría de impulsos diferencial en un electrodo de gota estacionaria de mercurio, para distintos tiempos de agitación de la disolución (figura 7b) confirman este planteamiento. La figura 7c) pone de manifiesto que un tiempo de agitación de la disolución de sólo 20 s es suficiente para determinar el pesticida hasta niveles de concentración de $10^{-8}M$.

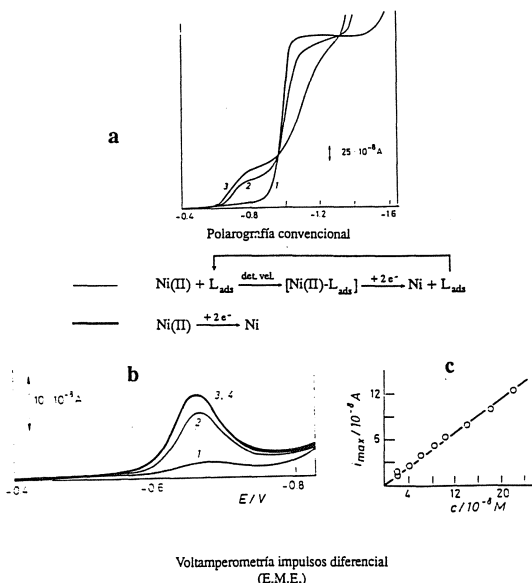


Figura 7. Determinación de tiabendazol

B) Dimetil-amina

La dimetil-amina formada en las plantas de producción de determinados polímeros puede contaminar las aguas freáticas próximas; en estos medios, puede reaccionar con el ión nitrito presente originándose la N-nitroso-dimetil-amina, uno de los compuestos carcinogénicos más potentes. Por lo tanto, la determinación analítica de la amina en aguas freáticas tiene la máxima importancia desde el punto de vista de la Química del medio ambiente.

Como la dimetil-amina no es electroactiva en un intervalo de potenciales adecuado, su determinación voltamétrica se basa en su reacción con la forma aniónica del ácido 1,2-naftoquinona-4-sulfónico (Figura 8) para producir la 4-N,N-dimetil-amino-1,2-naftoquinona, que se determina por voltametría [2]. La disolución a analizar contiene, por tanto, este último compuesto junto al exceso del derivado sulfonado utilizado en su formación.

La línea de trazos en la Figura 8a es la curva i-E obtenida mediante voltametría con variación lineal de potencial, utilizando un electrodo de pasta de carbono: la curva muestra dos picos, cuyo origen se discute a continuación. Al potencial inicial (-0,2V), ambas quinonas se reducen a las correspondientes hidroquinonas. Al variar el potencial, el derivado dimetil-amino se oxida a +0,15V, produciendo el primer pico voltamétrico, cuya corriente de pico es proporcional a la concentración de dimetil-amino-naftaquinona y, por tanto, a la concentración inicial de dimetil-amina. De forma similar, el segundo pico es consecuencia de la oxidación de la naftohidroquinona-sulfonato, situándose a +0,3V en el electrodo de carbono utilizado. Los dos picos están bien separados a la concentración de dimetil-amino-naftoquinona presente en la disolución (10^{-4} M). Sin embargo, para concentraciones de este compuesto mucho menores, el segundo pico impide la medida de la corriente de pico del primero, por lo que el método voltamétrico utilizado no permite la determinación de concentraciones de dimetil-amina potencialmente tóxicas.

Una solución a este problema lo proporciona el empleo de electrodos modificados químicamente. Si a la disolución a analizar se le incorpora el tensoactivo aniónico lauril-sulfato sódico, éste se acumula en el electrodo, introduciendo cargas negativas adicionales en su superficie. Al utilizar este electrodo de carbono modificado con lauril-sulfato sódico como electrodo indicador, la curva correspondiente a la disolución a analizar es la mostrada como línea a trazos en la Figura 8a: no se aprecia una modificación sustancial en el pico correspondiente al derivado dimetil-amino; sin embargo las cargas negativas adicionales de la superficie del electrodo modificado repelen electrostáticamente al derivado sulfonado, con lo que su oxidación es totalmente irreversible y el pico corres-

pondiente aparece a un potencial mucho más positivo (+0,4V). La separación de los picos conseguida en el electrodo modificado permite la determinación de concentraciones de dimetil-amina en aguas freáticas del orden de 10^{-7} M, como se muestra en la Figura 9.

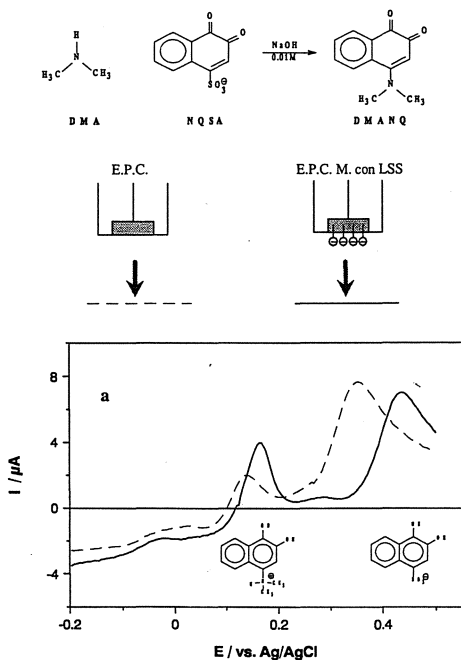


Figura 8. Determinación de dimetil-amina

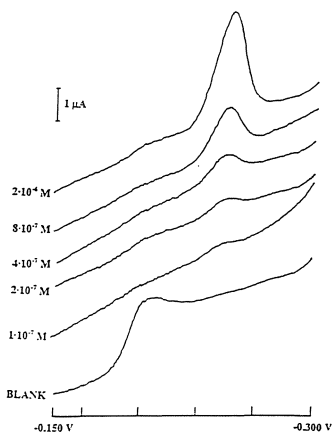


Figura 9. Voltamperogramas de onda cuadrada del derivado dimetil-amino

más, se encuentran frecuentemente especies tan tóxicas como el ión cianuro a concentraciones muy elevadas (Figura 11a). La pieza metálica procesada se somete a un tratamiento por lavado, con lo que el agua utilizada contiene el ión metálico a una concentración del orden de 100 mg/l, altamente tóxica. ¿Cómo reducir esta concentración hasta niveles tolerables?

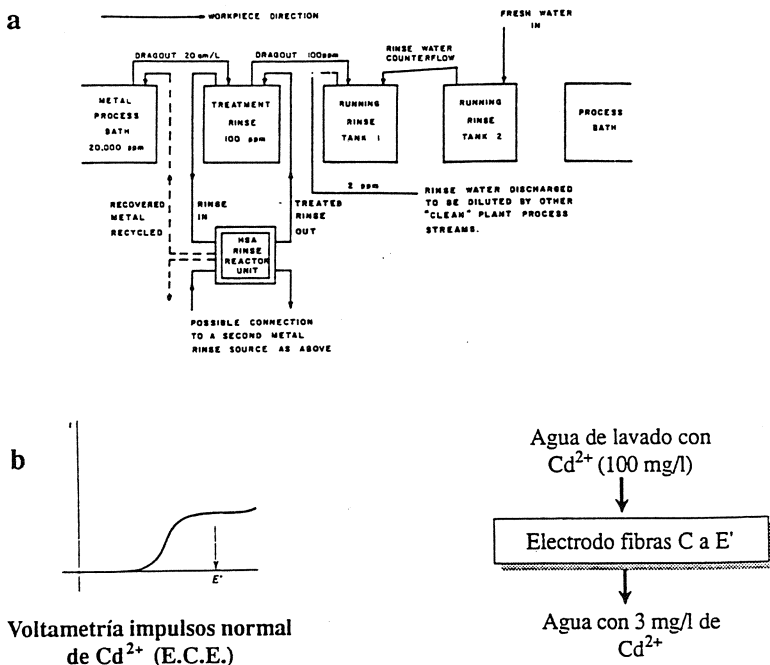


Figura 11. Control de contaminaciones industriales

Supóngase que el ión metálico presente es el Cd(II). Mediante voltametría de impulsos normal utilizando un electrodo de carbono, se constata que el Cd(II) en la disolución procedente del lavado da lugar a la curva i-E mostrada en la Figura 11b. La onda revela que, aplicando al electrodo un potencial de valor E' , tiene lugar la reducción del Cd(II) a Cd(0), que se deposita sobre el electrodo, con una velocidad controlada por el transpote difusional del Cd(II) a la superficie del electródica.

Esta información es la clave para la construcción de un reactor electroquímico, diseñado para disminuir la concentración de Cd(II) en el agua de lavado al operar en circuito cerrado con la cámara correspondiente [4]. En el reactor, el

agua de lavado con alta concentración de Cd(II) se hace pasar a través de un lecho de fibras de carbono, de gran área superficial, al que se aplica el potencial E'; en este electrodo el Cd(II) se reduce a Cd(0), con lo que la concentración de Cd(II) en el agua que lo atraviesa disminuirá significativamente. Mediante este reactor se consigue que el agua de lavado llegue a contener tan sólo 3 mg/l de Cd(II), por lo que, después de una nueva dilución con efluentes "limpios" de otras plantas, podría ser vertida al exterior. El Cd(0) depositado en el electrodo, una vez disuelto, puede utilizarse de nuevo en el baño de procesamiento superficial de las piezas.

En la Tabla I se muestra la eficacia de los reactores electroquímicos utilizados en circuito cerrado con las cámaras de lavado: entre el 95 y el 99 % de las concentraciones de los iones cadmio(II), cianuro, cobre(II), cromo(VI), cinc(II) y plomo(II) se han eliminado mediante este reactor.

Plating Line	Species Removed	Operating Current(A)	Input Concentration	Output Concentration	Percent Removal
Cadmium	Cd(II)	400	158	3.1	98.0
	CN ⁻	400	2,180	72.5	96.6
Copper	Cu(II)	350	121	0.7	99.4
	CN ⁻	350	270	3.3	98.7
Nickel	Ni(II)	400	132	14.5	89.0
Chromium	Cr(VI)	400	2,310	71.5	96.9
Zinc	Zn(II)	400	352	0.7	99.8
	CN ⁻	400	258	12.0	95.3
Lead	Pb(II)	350	1,180	26.4	97.7

Performance of HSA Reactor System for treatment of metal finishing effluent in a closed loop mode.

Tabla I

El procedimiento descrito permite obtener efluentes finales, en los que las concentraciones de los iones, como se muestra en la Tabla II, alcanzan niveles aceptables. Adicionalmente, estos efluentes pueden ser sometidos a otro tratamiento electroquímico del mismo tipo, con lo que se obtienen concentraciones tan extremadamente bajas que los vertidos pueden considerarse absolutamente inocuos.

<u>Species</u>	<u>Before Electrochemical Treatment (mg/L)</u> <u>(Currently discharged to sewer)</u>	<u>After Electrochemical Treatment (mg/L)</u>
Cyanide	7.5	0.1
Lead	0.1	0.1
Zinc	2.7	0.3
Cadmium	0.3	0.1
Chromium	2.1	0.1
Nickel	2.3	0.1
Copper	0.4	0.1

Final Plant Effluent Characteristics Before and After Electrochemical Treatment

Tabla II

Predicción de la acción tóxica de las especies

Consideremos la aportación de los métodos voltamétricos a la predicción de la secuencia de toxicidades de especies relacionadas estructuralmente. Para racionalizar dicha aportación tengamos presente un mecanismo general responsable de la toxicidad de numerosas especies, incluidas muchas de las asociadas a la contaminación ambiental (Figura 12) [5].

Cuando una de estas sustancias, de fórmula R-X, llega a las células de un organismo puede captar un electrón, mediante una reacción bioquímica redox, convirtiéndose en un radical-anión. Este puede ceder el electrón incorporado al oxígeno presente en el medio celular (a causa de la elevada afinidad electrónica de este elemento) transformándolo en el radical superóxido. Este radical puede intervenir en distintas reacciones químicas: la más común consiste en la dismutación conducente a la formación de peróxido de hidrógeno y oxígeno. A su vez, el peróxido de hidrógeno puede descomponerse en oxígeno y agua por acción de la catalasa o reaccionar con la forma reducida del glutathion formando glutathion oxidado y agua. Desgraciadamente, existe una tercera alternativa. Si un ión metálico de transición, frecuentemente el Fe(II), se encuentra presente en

el medio celular, puede reaccionar con el peróxido de hidrógeno, reduciéndolo a radical hidroxilo y a ión hidroxilo. Además, el Fe(III) formado puede ser reducido por el radical superóxido, regenerándose el Fe(II) necesario para la reacción anterior. Estas dos últimas reacciones dan como resultado global la transformación de radical superóxido y peróxido de hidrógeno en oxígeno, ión hidroxilo y radical hidroxilo.

El radical hidroxilo es responsable de numerosos tipos de transtornos celulares. Existe suficiente evidencia de que el radical hidroxilo interacciona con alguna base del DNA, preferentemente con la timidina, formando un aducto radical base-OH, y, por tanto, causando la alteración de dicha base. Si este aducto, neutro, cede un electrón al oxígeno, se convierte en un aducto catiónico, con lo que la alteración de la base queda fijada, es decir, no puede ser eliminada mediante una reacción bioquímica. El aducto catiónico hidroxil-base puede experimentar dos transformaciones químicas que lo convierten en una base hidroxilada o en un derivado glicol. Las bases así alteradas son rápidamente reconocidas por las enzimas reparadoras del DNA; consiguientemente, son eliminadas de la macromolécula, lo que implica la ruptura de las cadenas del DNA. El resultado final es, por tanto, la ruptura de las cadenas del DNA celular, lo que, a su vez, se traduce en citotoxicidad, en efectos mutagénicos y/o carcinogénicos y, probablemente, en la muerte de las células.

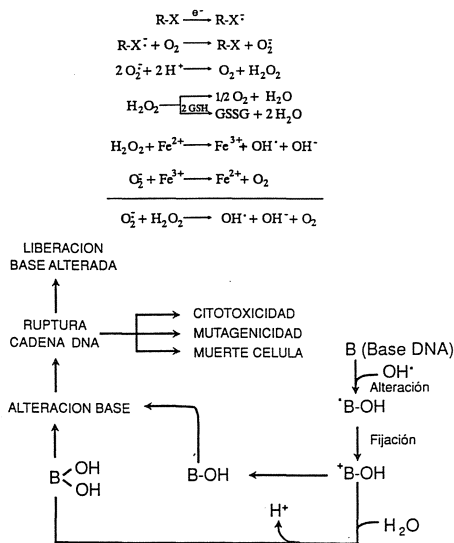


Figura 12. Mecanismo no específico de toxicidad

De acuerdo con este mecanismo, el factor desencadenante de la toxicidad de una especie lo constituye, por tanto, su afinidad electrónica. Una medida de esta afinidad la proporciona el potencial estandar (prácticamente igual al potencial formal) del sistema $R-X / R-X^{\cdot-}$. Cuanto más positivo sea este potencial, más fácilmente se produce la captación del electrón por la especie, y, por tanto, más tóxica será dicha especie si actúa a través del mecanismo descrito.

La estrategia para establecer voltaméricamente la toxicidad de una serie de sustancias descansa, por lo tanto, en la obtención de las curvas i-E correspondientes a la reacción electroquímica: $R-X + 1e^- \rightarrow R-X^{\cdot-}$, para el conjunto de sustancias involucradas. Si la reacción fuera reversible, los potenciales de semionda darían directamente los valores de los potenciales estandar requeridos. Si la reacción es irreversible, los potenciales de semionda reogen los efectos de los potenciales estandar y de las constantes de velocidad de la transferencia electrónica directa; como los valores de estas últimas suelen ser muy semejantes para una serie de compuestos relacionados estructuralmente, la secuencia de potenciales de semionda refleja la de potenciales estandar, lo que permite predecir la toxicidad relativa de los compuestos. En concordancia con este planteamiento, se ha constatado la relación existente entre los potenciales de semionda y la actividad carcinogénica para un conjunto de hidrocarburos aromáticos policíclicos: cuanto más positivo es el potencial de semionda mayor es el efecto carcinogénico [6].

Predicción de la actividad terapéutica de fármacos en el tratamiento de intoxicaciones

Consideremos el caso de las intoxicaciones producidas por especies metálicas. Para que estas especies puedan ejercer sus efectos, previamente han de interactuar con los ligandos biológicos (L) presentes en la sangre (como la cisteína y algunos péptidos que la contienen); mediante la formación del complejo ligando biológico-especie metálica, ésta es retenida por el organismo, causando la intoxicación correspondiente, puesto que, de lo contrario, sería excretada por la orina (Figura 13).

Una de las terapias utilizadas en el tratamiento de estas intoxicaciones se basa en la administración de un fármaco (X), susceptible de complejar fuertemente la especie metálica. El acoplamiento de las dos reacciones de complejación determina la disminución de la concentración del complejo metal-ligando biológico, reduciendo la fijación del metal por el organismo; el complejo metal-fármaco (no biológico) es excretado. En resumen, la actividad terapéutica del

fármaco está determinada por la constante de estabilidad del complejo resultante de la interacción del mismo con la especie metálica: cuanto mayor sea esta constante, mayor será la actividad terapéutica del fármaco. La predicción de la actividad de un fármaco, X, en el tratamiento de la intoxicación causada por la especie M^{n+} descansa en la determinación de la constante de estabilidad del complejo M-X, y precisamente los métodos voltamétricos constituyen una de las metodologías de elección para la determinación de constantes de estabilidad de complejos.

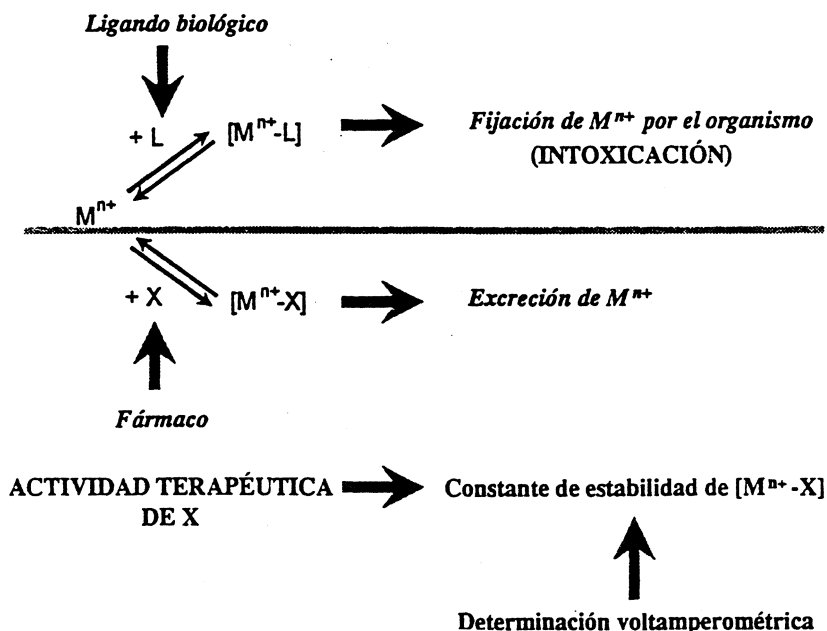


Figura 13. Tratamiento de intoxicaciones con especies metálicas

El fundamento de la determinación voltamétrica de estas constantes se muestra en la Figura 14. A es la onda voltamétrica correspondiente a la reducción reversible de M^{n+} a $M^{(0)}$ y se obtiene al incorporar la especie metálica a una disolución no complejante. B, C y D son las ondas obtenidas al añadir cantidades crecientes del ligando X a la disolución anterior, si el complejo M-X formado se disocia rápidamente: la reacción electródica correspondiente implica la etapa química, en equilibrio, de disociación del complejo y la reducción reversible del ión metálico resultante, es decir, se trata de una reacción CE. El cambio en la reacción electródica se traduce en un desplazamiento del potencial de

semionda hacia valores más negativos, tanto más acusado cuanto mayor es la concentración de ligando. La diferencia entre el potencial de semionda de la curva asociada a la reducción del complejo y el potencial de semionda de la correspondiente al ión no complejado depende de la constante de estabilidad del complejo, lo que posibilita su determinación.

Este planteamiento se ha implementado con miras a la predicción de la actividad terapéutica de ligandos susceptibles de utilización en el tratamiento de las intoxicaciones producidas por el metil-mercurio [7]. La Tabla III muestra que, de los ligandos ensayados, la 2-mercaptopiridina y la 2-mercapto-4-metilpirimidina son las que forman complejos más fuertes con el metil-mercurio (de hecho, los valores de las constantes de estabilidad son muy próximos a los de las constantes de los complejos de esta especie con la cisteína y el glutatión, dos de sus ligandos biológicos), por lo que son los candidatos más firmes para el tratamiento de las intoxicaciones provocadas por el metil-mercurio.

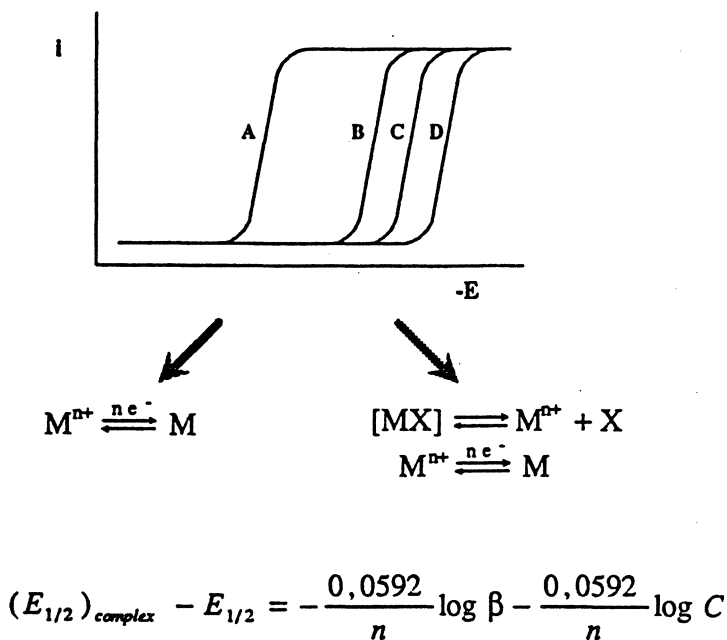


Figura 14. Determinación voltamperométrica de constantes de estabilidad de complejos

Ligando	Log β
2-mercaptopiridina	15,81
2-mercaptopirimidina	15,29
2-mercapto-1-metilimidazol	14,24
2-mercaptobenzimidazol	14,69
2-mecapto-2-tiazolina	13,93
2-mercaptopiridina-N-óxido	15,08
2-mercapto-4-metilpirimidina	15,89

Tabla III. Logaritmos de las constantes de estabilidad de los complejos de metilmercurio $\mu = 0,1M$ y $20^{\circ}C$

REFERENCIAS

- 1.- J. GARCÍA-CALZÓN, J.L. MUÑÍZ, A.J. MIRANDA, J.M. LÓPEZ FONSECA. Resultados pendientes de publicación (1994).
- 2.- E. LAGO, M.J. GONZÁLEZ, A.J. MIRANDA, P. TUÑÓN, Proc. 5th European Conference on Electroanalysis, Venecia, 1994, pág. 103.
- 3.- E. LORENZO, H.D. ABRUÑA, J. Electroanal. Chem.,328, 111 (1992).
- 4.- S. DAS GUPTA, B. FLEET, I.F.T. KENNEDY, en “Electroanalysis in Hygiene, Environmental, Clinical and Pharmaceutical Chemistry”. Ed. W.F. Smyth. Elsevier, Amsterdam, 1980, pág.373.
- 5.- D.I. EDWARDS, en “Comprehensive Medical Chemistry”, vol. 2. Ed. C. Hanch, P.G. Sammes, J.B. Taylor. Pergamon, Londres, 1990, pág. 725.
- 6.- V. PODANY, A. VACHALKOVA, Neoplasma, 20, 631 (1973).
- 7.- J.C. GARCÍA MONTEAGUDO, J.M. LÓPEZ FONSECA, J. Chim. Phys., 84, 1003 (1987).