



Universitat de Girona

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN QUÍMICA Fe³⁺ CONTAMINANTE DE LA MADERA ARQUEOLÓGICA SUBACUÁTICA IMPREGNADA CON POLIETILENGLICOL

Ma. Lluïsa ESCODA i ACERO

ISBN: 978-84-694-3056-9

Dipòsit legal: GI-425-2011

<http://hdl.handle.net/10803/7712>

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei [TDX](#) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio [TDR](#) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the [TDX](#) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



Universitat de Girona

Departament de Física

Joan Saurina i Canals, Professor Titular de Física Aplicada del Departament de Física de la Universitat de Girona.

CERTIFICA:

Que la present memòria, de títol **“Contribución al estudio de la extracción química del Fe^{3+} contaminante de la madera arqueológica subacuática impregnada con polietilenglicol”**, ha estat desenvolupada sota la meua direcció i la del professor Josep Arnau i Figuerola, Professor Catedràtic del Departament d'Enginyeria Industrial de la Universitat de Girona, per M^a Lluïsa Escoda i Acero, Doctora en Ciències Químiques, i que consisteix la seva Tesi per optar al Grau de Doctor en Enginyeria Industrial.

I per a que així consti a tots els efectes oportuns, signo el present certificat.

Girona

Dr. Joan Saurina i Canals

Dr. Josep Arnau i Figuerola



Universitat de Girona

ESCOLA POLITÈCNICA SUPERIOR

Departament d'Enginyeria Industrial

**CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN
QUÍMICA DEL Fe^{3+} CONTAMINANTE DE LA MADERA
ARQUEOLÓGICA SUBACUÁTICA IMPREGNADA CON
POLIETILENGLICOL**

M^a Lluïsa Escoda i Acero



Universitat de Girona

ESCOLA POLITÈCNICA SUPERIOR

Departament d'Enginyeria Industrial

**CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN
QUÍMICA DEL Fe^{3+} CONTAMINANTE DE LA MADERA
ARQUEOLÓGICA SUBACUÁTICA IMPREGNADA CON
POLIETILENGLICOL**

Memoria presentada por M^a Lluïsa Escoda Acero para optar al grado de doctor

M^a Lluïsa Escoda i Acero

A la meva mare

Als meus estimats fills Àlex i Meritxell

Al meu estimat company Ramon

En primer lloc, vull expressar el meu sincer agraïment a totes les persones que han fet possible el present treball. Sense llur suport, consell i col·laboració, aquest estudi no hauria estat possible.

Vull remarcar, especialment, el meu agraïment a la Dr. Joan Saurina, professor del Departament de Física de la Universitat de Girona, per la confiança dipositada en mi al proposar-me aquest interessant repte. La seva direcció i assessorament, dels quals he gaudit en tot moment, n'han fet possible la seva execució.

Al Dr. Josep Arnau, professor de l'Escola Politècnica Superior de la Universitat de Girona i codirector del treball pel seu constant suport i consell, posant en tot moment a la meva disposició els medis necessaris per portar a terme aquest projecte.

Als meus companys de la Secció de Física de l'Escola Politècnica Superior, especialment als doctors, Jordi Farjas, Joan Josep Suñol, Quim Fort y Rosa Berlanga pel seu constant suport i consell, aportant, amb la seva experiència, els coneixements necessaris per portar a terme el present treball.

Un agraïment especial al Dr. Pere Roura, Cap del Departament de Física, per les hores que hem passat plegats davant la Microscòpia Electrònica.

No voldria oblidar la col·laboració rebuda per part dels companys de la Secció de Materials del Departament de Física, quan he estat treballant en els seus laboratoris, així com l'interès que han demostrat envers la meva persona i el meu treball.

A les meves companyes i amigues Assumpció Quintana i Meritxell Pilar per la seva col·laboració en el servei de fotocopies i el seu constant suport en els moments més escaients en els que el desànim s'apoderava del meu esperit.

A la meva mare per la seva ajuda en les tasques familiars. Als meus fills Àlex i Meritxell i al meu estimat company Ramon pel seu suport moral i per la paciència que han tingut durant aquest llarg camí, essent de tot fonamental en els moments difícils i imprescindible per poder continuar endavant en aquesta tasca.

A tots aquells que directa o indirectament han contribuït a la realització d'aquesta memòria

ÍNDICE

RESUM**SUMMARY****CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

1.1.-Introducción	1
1.2.- Estructura de la matriz orgánica	12
1.3.- Comportamiento químico de los componentes de la madera	17
1.4- Interacción química entre el Fe y la matriz orgánica (revisión bibliográfica).....	23
1.5- Interacción química Fe-Polietilenglicol (PEG) (revisión bibliográfica).....	25
1.6.- Objetivo	27

CAPÍTULO 2.- ANÁLISIS QUÍMICO DEL PBTC EN MEDIO ACUOSO.**COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL**

2.1.- Información bibliográfica del comportamiento químico del sistema H^+-Fe^{3+}	30
2.2.- Información bibliográfica del comportamiento químico del sistema H^+-PBTC	36
2.3.- Información bibliográfica del comportamiento químico del sistema $Fe^{3+}-PBTC$	38
2.4.- Comprobación analítica del sistema $H^+-Fe^{3+}-PBTC$	41

CAPÍTULO 3.- DISEÑO DEL PROCESO EXPERIMENTAL

3.1.- Diseño estadístico de experimentos	48
3.2.- Justificación y control analítico de las variables. Diseño de ensayos previos.....	52
3.2.1.- Control de la muestra.....	53

3.2.2.- Control del pH.....	54
3.2.3.- Control de la agitación térmica.....	55
3.2.4.- Relación de concentraciones Fe/PBTC	57
3.2.5.- Tiempo de inmersión de la muestra	58
3.3.- Representación de ensayos previos para la determinación de variables.....	58
3.4.- Técnicas analíticas utilizadas en el proceso experimental de los ensayos previos.....	67
3.5.- Resultados de los ensayos previos sobre la interacción química PBTC-PEG-Fe.....	68
3.6.- Conclusiones de los ensayos previos.....	70
3.7.- Esquema de trabajo.....	71
3.8.- Resumen i conclusiones de las figuras correspondientes a los ensayos previos.....	72
 CAPÍTULO 4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
4.1.- Proceso experimental.....	87
4.2.- Resultados y conclusiones de las experiencias en las condiciones óptimas.....	92
 CAPÍTULO 5.-CONCLUSIONES	
5.1.- De la caracterización química del sistema H^+ - Fe^{3+} -PBTC	122
5.2.- Del diseño experimental del proceso de extracción del Fe^{3+}	124
5.3.- De las modificaciones estructurales de la matriz	126
5.4.- De la aplicabilidad del PBTC en el proceso de extracción.....	127
5.5.- Proyecto de futuro en el estudio del proceso de extracción	128

CAPÍTULO 6.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6.1.- Bibliografía 130

ANEXO 1.- TÉCNICAS DE CONTROL ANALÍTICO

1.- Potenciometría..... 138
 2.- Espectroscopía de Absorción Atómica..... 146
 3.- Microscopía Electrónica de Barrido..... 148
 4.- Espectroscopía de Infrarrojo 152
 5.- Resonancia Magnética Nuclear..... 152
 6.- Calorimetría Diferencial de Barrido 153

APÉNDICE 1.- SISTEMA AUTOMÁTICO DE ADQUISICIÓN DE DATOS

Apéndice 157

APÉNDICE 2.- PROGRAMAS DE CÁLCULO Y CONTROL AUTOMÁTICO

Programa de rutina que regula la adquisición de información potenciométrica..... 165
 Cálculo del diagrama de distribución de las especies en disolución..... 171
 Programa de cálculo para la estandarización ácido-base..... 179

PRESUPUESTO DEL ESTUDIO

Presupuesto 186

RESUM

RESUM

Atès la gran quantitat de mostres arqueològiques impregnades amb PEG que es troben contaminades per sals de ferro, es planteja la possible extracció i formació de complexos Fe-L (L=PBTC) i els seus efectes sobre (i) l'estructura de la matriu orgànica, (ii) l'estructura i propietats físiques del PEG i (iii) el comportament de la mostra en l'etapa posterior d'emmagatzematge.

Aquest treball és un projecte per l'estudi de formació de complexos i possibles modificacions estructurals en el procés d'extracció de les sals de ferro i consisteix en un estudi sistemàtic d'un sistema químic y la seva influència en el processos de precipitació del Fe^{3+} en medi aquós. Aquest, inclou tres aspectes importants. El primer consisteix en la verificació bibliogràfica de la interacció química entre els sistemes: Fe-matriu orgànica i Fe-lligand. El segon correspon en desenvolupar un procés experimental que optimitzi l'extracció de les sals contaminats i finalment en trobar les tècniques analítiques més adients que permetin apreciar modificacions estructurals del diferents sistemes.

Un factor important, que influeix en l'estudi, consisteix en la poca informació bibliogràfica relacionada amb el procés d'extracció i formació de complexos de Fe(III) en les fustes arqueològiques subaquàtiques impregnades amb polietilenglicol.

Per dissenyar el procés, es porta a terme un conjunt d'assatjos previs seguint un mètode estadístic determinat. Aquest, ens permet determinar quines són les variables fonamentals del procés d'extracció del ferro(III) i quins són els paràmetres derivats o de soroll per tal d'optimitzar els resultats.

Un cop determinades les condicions òptimes d'extracció del Fe^{3+} , mitjançant els assatjos previs, es defineix el protocol del procés amb les condicions termodinàmiques més favorables (pH, temperatura, concentracions metall/ligand...).

<i>Paràmetres fonamentals i de soroll obtinguts en els assatjos previs</i>	
<i>Fe/PBTC</i>	1:2
<i>pH</i>	6
<i>Temperatura</i>	25 °C
<i>Velocitat d'agitació</i>	15 U/min
<i>Profunditat en la matriu</i>	<2 cm

Per determinar la quantitat de ferro extret, de la matriu orgànica, s'utilitza la tècnica analítica d'absorció atòmica. Les interaccions entre el PBTC i PEG es determinen per Espectroscòpia d'Infraroig i per Ressonància Magnètica Nuclear. Les modificacions de determinades propietats físiques es determinen mitjançant la tècnica Calorimètrica Diferencial i les modificacions estructurals emprant la Microscòpia Electrònica.

En les condicions termodinàmiques òptimes s'obté una extracció superficial del ferro (30-35% en ppm) que en comparació a la obtinguda en la bibliografia (0,1-0,3 %) es considera un resultat acceptable. La part negativa del procés consisteix en la dissolució del polímer consolidant ja que aquest fet provoca una modificació de les magnituds físiques (massa y volum) de la mostra.

La reducció de les dimensions de la mostra i l'escassa difusió del complexant en l'interior de la matriu, no aconsellen emprar l'àcid de 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílic com agent extractor de les sals contaminants de ferro, en les fustes arqueològiques subaquàtiques impregnades amb PEG en condicions àcides-neutres. En aquest treball no s'analitza la possibilitat d'emprar-lo com agent inhibidor de la corrosió, abans d'impregnar la fusta amb PEG, però el fet de què el PBTC actui sobre l'estructura cristal·lina del polímer no ho fa aconsellable.

SUMMARY

SUMMARY

Due to the large quantity of contamination by Fe in the waterlogged wood and the composites previously processed with polyethilenglycol, PEG , we have thought the possible extraction and formation of complexes Fe-L (L= 2-Phosphonobuta-1,2,4-tricarboxylic acid, (PBTC)) and their effect on (i) structure of the wood, (ii) structure and physiques characteristics of PEG and (iii) post-treatment contamination by Fe coming from atmospheric agents. This work is a project for to study the formation of these complexes and possible modifications in structures.

The work, carried out in a systematic manner, includes the choice of ligand, a detailed study of chosen system and specific investigation of influence of ligand on precipitation processes of Fe³⁺ in aqueous solution. This systematic study includes three important aspect. The first consists in the bibliographic verification of the chemical interaction of Fe-wood and Fe-PBTC systems. The second consists in to design experimental process, and the third consists in the search of analytical techniques for structures modifications determination.

Important facts to remark in this project is that the scarce bibliography concerning on extraction and formation of complexes of Fe in waterlogged wood previously processed with PEG.

A set of preliminary tests is carried out according to a statistical approach. This approach allows us to determine the main parameters of the extraction of iron (III) and those that originate from the experimental noise.

Once the optimum conditions for the extraction of Fe^{3+} have been determined from the previous tests, the final procedures is defined with the most suitable thermodynamic conditions (pH, temperature, ratio Fe/ligand, agitation speed...).

The main parameters of the extraction of iron (III) and those that originate from the experimental noise

<i>Fe/PBTC</i>	1:2
<i>pH</i>	6
<i>Temperature</i>	25 °C
<i>Agitation</i>	15 U/min
<i>Depth (matrix)</i>	<2 cm

The Atomic Absorption technique, in order to determine the amount of iron extracted, is used. Infrared Spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance are used to determine the interaction between PBTC and PEG. The evolution of physical properties is monitored by Differential Calorimetry whereas the structural changes are studied by electron microscopy.

Within the optimum thermodynamic conditions, an superficial extraction of (30-35% ppm) is obtained, which is acceptable as compares to the figures reported in the literature. The drawback of the process is the solution of the polymer binder. This fact causes the alterations of physicals magnitudes of the sample (mass and volume).

The shrinkage of the sample and the low diffusivity of the ligand in the matrix do not recommend the use of 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylic acid as extractive agent of the contaminant iron salts in the wood in the conditions of ours.

In this study the possibility of using it as corrosion inhibitor agent is not taken into account. Nevertheless, the facts that PBTC causes an alteration of the crystalline structure of the polymer do not recommend it.

CAPÍTULO 1.-

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1.-Introducción:

El presente trabajo se ciñe en el estudio de unas muestras de madera arqueológica procedentes del Centre Arqueològic Subaquàtic de Catalunya (C.A.S.C), impregnadas éstas con el polímero polietilenglicol (PEG) para darles consistencia. Todas las maderas habían perdido las propiedades estructurales de la matriz orgánica debido a una contaminación por sales de hierro.

Esta pérdida de las propiedades físicas de la madera que pueden parecer poco relevante a pequeña escala, se dramatiza cuando el problema aparece en una pieza arqueológica restaurada y expuesta en un museo.

En el mundo existe una gran cantidad de museos que exponen en sus galerías piezas arqueológicas procedentes del mar. Estas piezas, en el momento en que fueron encontradas y extraídas de su entorno, recibieron un proceso de conservación que, obviamente, les permitiera estar expuestas en las condiciones del microclima del recinto.

Las técnicas de conservación han sufrido una evolución histórica, basándose en el estudio de diferentes parámetros fisico-químicos de actualidad en su época. Todos estos procesos están diseñados para extraer el agua y la humedad de la muestra en estudio.

Los técnicos que se dedicaron, a finales del siglo XIX y en las primeras décadas de éste, a la conservación y exposición de madera arqueológica no pudieron prever las modificaciones físico-químicas y estructurales que originaría la contaminación de las muestras por sales hierro, en el tiempo.

Los diferentes métodos empleados actualmente evolucionan en el sentido de adaptarse al estado de degradación del objeto recuperado. Una de las técnicas más utilizadas en la conservación de la madera con un alto contenido de agua “waterlogged wood” en sus fibras, consiste en impregnar la madera con polietilenglicol (PEG) de diferente peso molecular. El peso molecular del polímero utilizado depende del grado de deterioro que presenta la muestra. La infiltración está precedida, normalmente, de un proceso de extracción y eliminación del hierro y de sus incrustaciones. En este último aspecto las posturas de los investigadores han sido contradictorias en las últimas cinco décadas.

Algunos científicos recomiendan ignorar los compuestos insolubles de hierro atendiendo a su estabilidad. Otros autores sugieren que para controlar este proceso de contaminación es necesario: (i) eliminar completamente este metal antes del tratamiento de conservación por considerar que estos compuestos impiden la penetración del polímero en la madera y (ii) controlar las condiciones ambientales de humedad y temperatura en los periodos de exposición museística [Jespersen,1989].

En el proceso de conservación de algunos objetos arqueológicos formados por madera y piezas de hierro “composites”, muchas de las técnicas de conservación empleadas que sugieren la separación de ambos materiales son inviables [Cook, 1984] [MacLeod et al., 1989]. En determinadas circunstancias la separación es imposible, debido a la acción de los productos derivados de la corrosión del hierro y la fragilidad de los objetos. En estas circunstancias es donde la dificultad aumenta en dos aspectos: (i) encontrar la mejor técnica para el tratamiento conjunto de conservación y inhibición de la corrosión y/o (ii) evitar las modificaciones fisico-químicas y estructurales del objeto cuando aparece la corrosión y contaminación de la madera por sales de hierro.

Las muestras de madera que contienen piezas de hierro extraídas del fondo del mar, presentan una estructura caracterizada por: (i) el material de hierro se encuentra recubierto de óxidos debido a la acción del medio. Este proceso de oxidación, está, a menudo, muy avanzado originando una gran fragilidad al material.(ii) Los óxidos y sales procedentes de la corrosión del metal provocan incrustaciones importantes en la superficie de contacto entre los materiales. Estas sustancias atacan químicamente a la madera originándole modificaciones en su composición estructural.

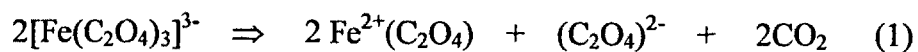
Estas características se originan como consecuencia de que los restos de materiales orgánicos sumergidos en medios acuosos se deterioran debido a procesos químicos, físicos y/o biológicos. El grado de deterioro depende de las condiciones medioambientales (temperatura, fuerza iónica...) y de la propia materia orgánica, no

obstante se consigue un estado de equilibrio con el tiempo. El proceso de degradación continúa cuando el material orgánico es separado de su entorno habitual. Este mecanismo es acelerado por la presencia de determinados agentes contaminantes. La extracción de estos compuestos químicos es una tarea complicada y difícil, que tiene como objetivo la preservación de la matriz orgánica de la madera.

Una de las técnicas que se encuentran en la bibliografía para la disolución y extracción de los productos resultantes de la oxidación del Fe en la superficie del waterlogged wood consiste en la disolución fotoquímica a base de una mezcla de ácido oxálico y oxalato. En este método se realiza la extracción del contaminante de la matriz previamente a la impregnación de esta con polietilenglicol.

El ácido oxálico es particularmente efectivo en la disolución de los óxidos de hierro tanto por formación de complejos como por proceso de reducción [Sellars,1984]. La presencia de la radiación ultravioleta facilita la formación de complejos de oxalato de hierro procedente de la matriz formada por los óxidos de este metal [Cornell,1987], de la misma forma en que actúa un aumento de la temperatura [Sellars,1984].

La subsiguiente formación de Fe^{2+} procedente de la descomposición fotoquímica del oxalato de hierro (III) es un proceso que puede resumirse de acuerdo con la ecuación química:



Cuando se ha formado suficiente oxalato de hierro (II) tiene lugar un proceso de disolución reductora. Parece existir una transferencia de electrones entre el adsorbido oxalato de hierro(II) y los iones Fe(III) existentes en la matriz. Esta transferencia origina la reoxidación de las especies adsorbidas a oxalato de hierro(III) . Al modificarse la estructura de esta última especie es desadsorbida de la matriz de los óxidos. El Fe^{3+} es reducido simultáneamente y desadsorbido de la matriz. Este proceso es favorecido por la presencia de H^+ y $(C_2O_4)^{2-}$. De acuerdo con este mecanismo la luz ultravioleta es responsable de la producción del agente activo de la disolución, $(C_2O_4)^{2-}$, pero no se sabe si actúa directamente sobre el proceso de transferencia de electrones. La reacción que tiene lugar en la superficie de la matriz en la que se origina el oxalato de hierro(II) necesita la transferencia de un electrón, dando lugar a una concentración de Fe^{3+} y Fe^{2+} parecida en la disolución, apareciendo una reacción autocatalítica [Cornell,1987].

Fischer [Fischer,1973] indica que la presencia de Fe(II) en disolución favorece la solubilidad de los hidróxidos de hierro(III) a un pH=7. A pH bajos la adsorción del Fe(II), en la matriz de los óxidos, es pequeña dando lugar a que la especie predominante sea el oxalato de hierro (II). Esta especie es la que acelera el proceso de formación de la disolución reductora de los óxidos de hierro en ácido oxálico. Todos los factores que faciliten la formación de esta especie favorecen el proceso de disolución del Fe en ácido oxálico. Este mecanismo puede intervenir en entornos naturales donde el Fe^{2+} adsorbido en ácidos orgánicos coexista con los óxidos insolubles del hierro [Cornell,1987]. Es importante remarcar que este método se aplica a muestras que no

están infiltradas con polietilenglicol, sino como tratamiento previo a la infiltración. En el presente trabajo la situación es más compleja debido a que las piezas arqueológicas se encuentran impregnadas previamente al proceso de eliminación del hierro.

El proceso de extracción de un agente contaminante de la matriz orgánica como es el hierro, requiere un conocimiento previo de los productos resultantes del proceso de oxidación del metal en el entorno marino de la muestra y de la composición de la matriz orgánica.

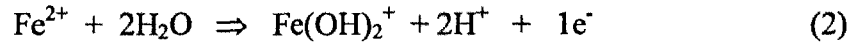
Para poder determinar la naturaleza exacta de los productos resultantes de la oxidación del hierro es necesario considerar diferentes etapas o periodos en la evolución histórica de la muestra. Estos periodos se pueden clasificar en: (a) proceso inicial de inmersión. (b) Periodo de incrustación sobre el metal y sobre la matriz orgánica. (c) Periodo de post-excavación.

En los periodos (b) y (c) la caracterización química de los productos resultantes de la oxidación del metal es complicada debido a la gran afinidad de estos productos con determinados agentes atmosféricos. Esta dificultad obliga a utilizar técnicas analíticas y de muestreo específicos, con el objetivo de evitar el contacto con el oxígeno atmosférico.

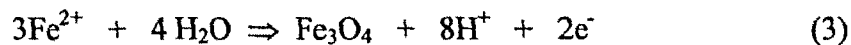
La naturaleza de los productos resultantes de la oxidación del hierro depende del tiempo de inmersión de la muestra y de las propiedades físico-químicas del agua de mar. Desde el punto de vista químico las modificaciones que tienen lugar en la caracterización química de estos compuestos se pueden agrupar en una evolución periódica en el tiempo. Esta evolución se puede dividir en cuatro etapas:

1.- **Inmersión inicial:** Corresponde al tiempo que transcurre entre que el metal se pone en contacto con el mar hasta que aparece recubierto de una incrustación. El tiempo necesario depende de las características físico-químicas del agua marina de la zona. En este periodo, la oxidación tiene lugar en la superficie del metal. El potencial de reducción del Fe es de $-0,46V$ respecto al electrodo estándar de hidrogeno. Este potencial es pequeño, pero aumenta rápidamente a medida que nos alejamos de la superficie del metal. El potencial del agua marina es de $+4V$. Estas condiciones electroquímicas originan que el Fe^{2+} formado en proceso anódico, se oxide rápidamente a Fe^{3+} . Este último catión es mucho más móvil que el anterior, pudiéndose alejar de la superficie del metal. Pero, el hecho de que la mayoría de las sales del Fe(III) son insolubles en disolución acuosa origina, simultáneamente, incrustaciones de óxidos e hidróxidos de Fe(III) [Peev et al., 1978]. M. Gilberg [Gilberg, M., et al, 1981] ha llevado a cabo un estudio detallado de este proceso: el Fe oxidado a Fe^{2+} , interviene en un nuevo proceso de oxidación, formando el $Fe(OH)_2^+$ en la superficie

de contacto entre el Fe metálico y la madera:



Este equilibrio puede modificarse por pequeños cambios de pH. En la matriz de las sustancias resultantes de la corrosión aparece un segundo equilibrio representado por la ecuación química:



La actividad del Fe^{2+} y del Fe^{3+} depende del pH y del contenido en agua, por lo tanto los intervalos correspondientes de corrosión dependerán de estos parámetros.

2.- Oxidación y solidificación: En este periodo de tiempo, prácticamente, todo el hierro se encuentra oxidado y formando incrustaciones, pero existe, una pequeña fracción en forma de metal que puede continuar el proceso de oxidación en la matriz de la incrustación. En esta etapa existen diferencias importantes entre el proceso de oxidación y el proceso de formación de las sales insolubles de Fe^{3+} . Desde el punto de vista físico, los productos resultantes de la oxidación ocupan el espacio donde se encontraba inicialmente el metal, mientras que las sales insolubles se forman en la superficie donde se encontraba el metal. Desde el punto de vista químico la composición es diferente. En el proceso de conservación de la muestra, los productos resultantes de la incrustación son extraídos prácticamente en su totalidad, mientras que todos o una gran parte de los productos resultantes

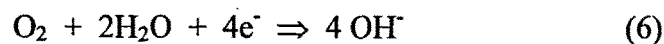
de la oxidación permanecen en la estructura de la matriz de la muestra [Nort, N.A., 1982]. Medidas de pH y de potenciales redox, E, "in situ", muestran unas condiciones ácidas y reductoras en el entorno de los productos resultantes de la insolubilidad de las sales de Fe en contacto con el Fe oxidado. Los valores obtenidos por diferentes investigadores corresponden a pH=4,8 y E=-0,247V [Nort, N.A, 1982] y [MacLeod,I.D., 1981]. Estas condiciones indican que tanto el hierro disuelto como el precipitado se encuentran en forma de Fe²⁺ [Nort, N.A., 1982]. El único mecanismo que permite explicar la disminución del pH consiste en separar el proceso anódico del catódico [Nort,1982]. Así la reacción anódica, que tiene lugar en la superficie del metal, corresponde a:



El proceso de hidrólisis que tiene lugar a continuación es el responsable de las condiciones ácidas del proceso. Este proceso de acidificación tiene lugar en toda la superficie del metal y corresponde a:



En la reacción catódica, que tiene lugar en la superficie de la capa originada por los productos insolubles del Fe, se forman los iones OH⁻. La reacción se puede definir por:



O bien por:



3.- Estado de equilibrio: Cuando todo el hierro metálico remanente en el interior de la matriz de la incrustación se encuentra oxidado, desaparece el proceso que obliga a disminuir el pH. En este momento los valores de pH y de E en el interior de la incrustación se equilibran con los del agua marina existente en su entorno, estableciéndose un equilibrio termodinámico. No se encuentra demasiada información bibliográfica sobre este estado de equilibrio [Nort, 1982].

4.- Proceso de excavación: Este periodo empieza cuando el entorno del objeto es modificado. Los productos resultantes de la oxidación y de la formación de incrustaciones son muy reactivos y tienden a reaccionar con la mayoría de agentes atmosféricos motivando modificaciones en su composición química. Estas variaciones son más importantes en el proceso de conservación de la pieza arqueológica de madera y hierro; por ejemplo, cuando una muestra de hierro parcialmente oxidada y recubierta de incrustaciones se sumerge en NaOH 0,5M aparece rápidamente un E muy negativo entre $-0,6$ y $-0,72V$ y una baja resistencia a la corriente eléctrica en todas las áreas del objeto, incluso en el hierro metálico residual para un determinado potencial aplicado. El pH inicial de la muestra corresponde al $pH=4,8$ que corresponde al pH de oxidación. Estas características químicas se pueden explicar considerando la reacción catódica que tiene lugar en la superficie del metal y definida por [Nort, 1982]:



Las consecuencias de esta última reacción se pueden resumir en: (i) el Fe no es oxidado. (ii) El gas hidrogeno envuelve toda la muestra. (iii) El OH^- , formado en el interior de la matriz resultante de los productos de oxidación incrementa más rápidamente el pH que el originado por la difusión del NaOH. Los iones hidroxil se continúan formando hasta llegar a un pH=10 en la disolución. A este pH el hierro se encuentra envuelto en un medio altamente reductor evitándose la oxidación. La naturaleza de la reacción anódica no es muy conocida, pero si existe Fe^{2+} en los productos resultantes de la oxidación, este catión actuará como un poderoso agente reductor a pH altos [Mellor, 1934]. La oxidación del Fe^{2+} , en estas condiciones, puede originar la formación de una gran variedad de compuestos que contienen Fe^{3+} y $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, dependiendo del grado de oxidación y del pH [Nort, 1982].

El proceso de post-excavación sugiere que todas las técnicas de pretratamiento y conservación se fundamenten en los conocimientos de pE, pH y porcentaje de humedad del “composite” o del waterlogged wood, así como, su evolución histórica con el objetivo de asegurar la completa eliminación de los contaminantes derivados de la oxidación del hierro en la matriz orgánica. Esta eliminación es facilitada por: (i) un aumento de la temperatura, (ii) por la agitación, y (iii) la utilización de determinados agentes que permitan la formación de complejos en determinados intervalos de pH [MacLeod,1990]

1.2.-Estructura de la matriz orgánica

Es necesario conocer el comportamiento tanto físico como químico de la matriz orgánica para poder determinar el método más operativo que permita la extracción del hierro, para ello se requiere el conocimiento previo de los diferentes componentes estructurales y la forma en que se organizan en el interior de la matriz. Esta organización permite definir sus funciones características: (i) proporcionar consistencia mecánica, (ii) almacenamiento de nutrientes y (iii) conducción de la savia. Cada función es realizada por un determinado tipo de células y éstas varían dependiendo de si provienen de un árbol de madera dura (angiosperma) o de madera blanda (gimnosperma).

En las angiospermas la conducción y el soporte se realizan por diferentes tipos de células. La savia fluye por vasos. Éstos consisten en células tubulares cortas de extremos abiertos que forman un sistema de conducción con origen en las raíces y finaliza en las hojas. Las células que actúan como soporte son las fibras, éstas son células aciculares cortas, de pared más o menos gruesas, dependiendo de la especie.

Tanto en las angiospermas como en las gimnospermas el almacenamiento de las sustancias nutritivas tiene lugar en el **parénquima**, El parénquima consiste en pequeñas células cúbicas de paredes delgadas que ocasionalmente en las angiospermas se encuentran dispuestas cruzando las fibras en bandas axiales llamadas radios.

La madera nueva se forma en el **cambium**, capa unicelular situada entre la corteza y la médula del árbol. Cuando las células cambiales se dividen, una de las células resultantes permanece en el cambium mientras que la otra se transforma en **xilema** o madera si permanece en la parte interior del cambium o en **floema** (corteza interior) si es la célula que se encuentra en el exterior. Las células cambiales crecen muy rápidamente, durante el periodo de crecimiento y se desplazan hacia la zona externa del árbol; situándose siempre entre el xilema y el floema, originando así el crecimiento del tronco.

La albca, que es la madera de más reciente formación, tiene dos funciones importantes: (i) la conducción de la savia y (ii) el almacenamiento de nutrientes . Con el tiempo la capa más interna de la albca queda alejada de la zona de crecimiento activo, provocando cambios físicos y químicos importantes. Las capas de células muertas de la albca sirven como almacén de componentes orgánicos (sustancias extraíbles), y son capas más oscuras que forman la médula o **duramen**.

Las células vivas del árbol localizadas en el cambium, producen sustancias químicas orgánicas que se pueden clasificar dependiendo si forman parte de la pared celular o como componentes externos a ella (extraíbles). Los componentes de la pared celular otorgan la estructura de la célula y gobiernan las propiedades físicas de la madera. Los componentes externos se encuentran en la cavidad celular o bien en estructuras anatómicas especializadas.

Organización de la pared celular: Las moléculas de celulosa se encuentran agrupadas formando fibras elementales. Cada fibra elemental contiene una formación paralela de 50 a 80 moléculas de celulosa alineadas con el eje de la fibra. Estas fibras elementales se unen entre sí mediante uniones de puente de hidrogeno, obteniéndose unidades más grandes llamadas microfibras. Cada fibra presenta dos regiones, una cristalina y otra amorfa unidas por moléculas de celulosa, de forma que una molécula puede formar parte simultánea de las dos regiones.

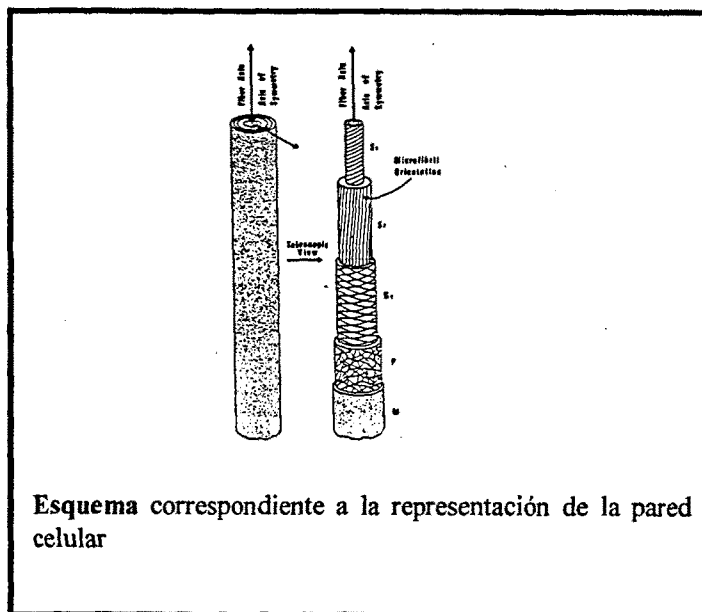
Las fibras elementales de celulosa se encuentran rodeadas de moléculas de hemicelulosa. En el exterior y en el interior de la capa de hemicelulosas se deposita la lignina una vez finalizado el proceso de formación de las fibras. La lignina da consistencia a la fibra y su efecto es parecido al de la cimentación.

Cuando la lignina y otros componentes se depositan en la pared celular, una diversidad de sistemas capilares y cavidades permanecen sin recubrir entre las fibras y microfibras. Este sistema capilar constituye aproximadamente un 40% del volumen de la pared celular. Esta zona corresponde a la superficie interna de la pared celular. En los árboles vivos esta zona se encuentra completamente llena de agua manteniendo la madera hinchada.

Cada tipo de célula presenta una organización de la pared celular diferente, pero en cada distribución, las microfibras y los otros componentes se encuentran organizados en

láminas. Éstas, a su vez, se encuentran agrupadas en unidades más grandes llamadas capas de la pared celular.

La primera capa, lamela media (M), no es una parte integrante de la pared celular sino que actúa de unión entre las diferentes células. La lamela media y la pared primaria (P) forman una unidad. La pared secundaria está formada por tres capas (S₁, S₂, S₃). Finalmente el lumen celular constituye la última capa y que a diferencia de las otras capas anteriores no contribuye en las propiedades físicas de la madera. Una representación esquemática de las diferentes partes de la pared celular se indica a continuación:



En el esquema puede observarse la dirección de las microfibras. En las angiospermas la savia fluye de una célula a otra mediante perforaciones de la membrana que separa dos vasos consecutivos. En las gimnospermas el flujo de la savia se controla mediante válvulas o punteaduras de las paredes. Estas estructuras interrumpen la organización de la pared celular modificando la orientación de las microfibras en sus proximidades.

Los componentes básicos de la madera (lignina, celulosa...) no se distribuyen uniformemente en la organización celular en capas ni en la propia célula. La lamela mediana está formada fundamentalmente por lignina. La celulosa se encuentra en todas las capas siendo su concentración mínima en la lamela mediana y máxima en la S₂. Las hemicelulosas se encuentran en todas las capas en porcentajes inferiores a los de la celulosa.

La madera arqueológica subacuática se diferencia de la madera nueva por la pérdida de sus propiedades mecánicas, pérdida que está relacionada con la degradación de los componentes químicos de la pared celular.

La pérdida de la rigidez y de la resistencia de la madera está relacionada con la disminución en el porcentaje de lignina de la lamela mediana. Esta degradación origina una destrucción de la estructura interna debido a una desunificación de las fibras y una desprotección de las otras capas de la célula.

La degradación de la celulosa debilita las fibras de la pared celular, especialmente a la S₂ que es la responsable de las propiedades mecánicas de la madera. La cantidad de lignina junto con el contenido en agua son parámetros importante para determinar el grado de deterioro de la madera.

De todos los componentes de la madera, la lignina es el más resistente a la degradación. La lignina es en consecuencia, el componente mayoritario de la madera arqueológica. La disminución del contenido de celulosa y de lignina origina cavidades que en la madera arqueológica subacuática están recubiertas por agua. El agua ocupa los espacios presentes entre las células, fibras, microfibras y incluso en el interior de éstas, actuando como soporte de la pared celular. En los procesos de conservación, el agente estabilizante ha de sustituir el agua del interior del sistema capilar de la pared celular.

1.3.-Comportamiento químico de los diferentes componentes que integran la matriz orgánica.

La madera esta formada fundamentalmente por polisacáridos, siendo la celulosa el componente mayoritario. Éste se identifica químicamente, respecto los otros polisacáridos, debido a que produce únicamente D-glucosa en su hidrólisis. La celulosa se encuentra acompañada de otros polisacáridos llamados comúnmente hemicelulosas que originan en su hidrólisis hexosas (L-manosa, D-galactosa y D-glucosa) y pentosas (D-xilosa y L-arabinosa). Estos azúcares se encuentran presentes en la hidrólisis de

todos los tipos de madera. La lignina es una sustancia aromática y generalmente insoluble en los disolventes comunes. Se diferencia de los polisacáridos por su resistencia a la hidrólisis ácida y por su alta reactividad con determinados agentes oxidantes. En general, todos los componentes de la madera son insolubles en la mayoría de disolventes sin un tratamiento químico previo.

El procedimiento de separación de los diferentes componentes se fundamenta en extraer primeramente la lignina, utilizando agentes oxidantes ácidos o básicos. En la deslignificación completa solo quedan retenidos en el proceso los polisacáridos (Holocelulosa). Éstos se separan de la lignina mediante tratamiento con disoluciones alcalinas. El residuo sólido que se obtiene está formado principalmente por celulosa (α -celulosa) que es resistente a los álcalis.

La hemicelulosa está formada por una gran variedad de polímeros. La separación en fracciones homogéneas de la disolución alcalina de hemicelulosa y la determinación cuantitativa de sus componentes es una tarea imposible de llevar a término. En general existe una gran dificultad en el análisis y separación en fracciones homogéneas de los diferentes componentes de la madera.

La mayor parte de los componentes solubles en agua caliente corresponden a los polisacáridos. Una considerable cantidad de productos aromáticos de la lignina aparecen también en el extracto. La acción del agua sobre la madera a 150-175°C

origina la hidrólisis y degradación de los carbohidratos. La celulosa es más resistente pero puede ser hidrolizada y parcialmente disuelta en agua a una temperatura de 200-225 °C con una cinética que depende de las condiciones ácidas del medio.

Los alcoholes y fenoles disuelven la lignina a temperaturas entre 150-170 °C. La acción de estos disolventes es potenciada por la presencia de catalizadores.

La madera es considerablemente resistente a la hidrólisis ácida a temperaturas ordinarias, no obstante los ácidos concentrados (37% HCl) provocan la hidrólisis de los polisacáridos en estas condiciones. A la temperatura de 100°C incluso los ácidos diluidos (3% HCl) hidrolizan rápidamente a las hemicelulosas. La celulosa es más resistente debido a su estructura cristalina.

La degradación de la madera por la acción del agua es pequeña en el medio natural, corresponde a 2,54 cm x año. Normalmente el deterioro de la madera tiene lugar en su superficie y es atribuible a la acción oxidativa sobre la celulosa y la lignina. Acción que es potenciada por el efecto de la luz y la humedad. Este proceso de deterioro se acentúa por la presencia en el medio de metales y sales metálicas [Farber,1956].

El oxígeno atmosférico no produce ningún efecto sobre la madera en su estado natural. A temperaturas elevadas origina la pirólisis de ésta. La oxidación por otros agentes oxidantes (Cl , ClO^- y ClO_2) tiene lugar especialmente sobre la lignina obteniéndose

diferentes productos –clorados- solubles en agua. La premetilación de la madera con diazometano inhibe las reacciones de oxidación de esta. A temperaturas elevadas determinados agentes oxidantes (MnO_4^- , CrO_4^{2-} , HCl , H_2O_2 , NaO_2 , HNO_3) provocan la oxidación parcial de los carbohidratos a grupos carbonil y carboxil. A altas concentraciones de estos mismos agentes oxidantes y temperaturas más elevadas se origina la degradación de la madera obteniéndose: C , CO_2 y C_2O_4 .

Los grupos OH^- de los componentes de la madera se pueden esterificar por la acción de los ácidos orgánicos. la madera acetilada es soluble en disolventes orgánicos.

La celulosa es un material fibroso formado por fibras individuales que pueden subdividirse en microfibras que consisten en cadenas de celulosa que conectan la celulosa cristalina con la celulosa amorfa. Cada cadena esta formada por un gran numero de uniones de anhidroglucopiranososa con tres grupos hidroxilo. Es evidente que la formación de derivados de la celulosa depende de la accesibilidad y disponibilidad de estos grupos OH^- . Para obtener compuestos de adición de la celulosa es necesario separar previamente las fibras mediante ruptura de las uniones de puente hidrogeno entre las fibras adyacentes con el objetivo de que el reactivo pueda ponerse en contacto con los grupos activos. Los compuestos de adición no son estables excepto en presencia del agente separador que puede ser un ácido o una base diluida.

Algunas disoluciones de determinados metales también pueden actuar en el proceso de separación de las fibras debido a la interacción de sus cationes metálicos fuertemente hidratados con los grupos OH⁻ de la celulosa. Una de las reacciones más importantes de degradación de la celulosa consiste en el proceso de autoxidación por oxígeno molecular en presencia de álcali. Esta última reacción es catalizada por determinados metales de transición (Co, Fe y Mn) y catalizada negativamente por la Ag y antioxidantes orgánicos.

No existe un modelo determinado que indique la estructura de la lignina pero el modelo más aceptado es el que la considera como un derivado del polímero del fenilpropano. Las estructuras más frecuentes derivadas del anillo fenólico consisten en Guaiacil y Siringil. El responsable de la formación de la macromolécula de lignina corresponde a un monómero derivado del fenilpropano que se une a otro por uniones de tipo éter o de tipo C-C. Esta última unión es muy resistente a todo tipo de degradación química. La caracterización de la lignina y sus derivados por medio de análisis cuantitativos es dificultosa debido a su poca solubilidad y a la posibilidad de formación de reacciones secundarias. El grupo metoxi es el grupo funcional más característico de la lignina, siendo su origen probablemente aromático. La presencia de grupos OH⁻ (fenólicos y alifáticos) se encuentran en una proporción de 1,4 –1,47 por cada grupo metoxi, de estos entre un 0.30-0.35/metoxi son fenólicos. Una gran parte de los grupos OH⁻ alifáticos son primarios.

Los grupos carbonil se encuentran en una proporción aproximada de 0.20/metoxi. La determinación química cuantitativa de estos grupos funcionales se puede llevar a cabo por el estudio de las bandas de absorción en espectros de infrarojo [Jones,1948].

La acetona, el dioxano y la piridina son buenos agentes disolventes de la lignina debido a que destruyen las uniones de puente de hidrogeno. La lignina a altas temperaturas, se hidroliza en medio ácido obteniéndose productos derivados del guaiacilglicerol- β -aril eter.

En el proceso de hidrólisis la cantidad de monómeros originados se reduce a trazas debido a reacciones secundarias de condensación especialmente en las que intervienen sustancias aromática que contienen en su estructura grupos hidroxil fenólicos libres.

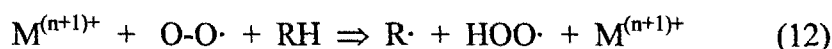
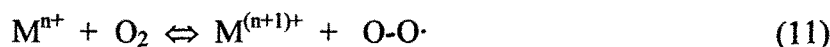
La acción degradativa de las disoluciones ácidas sobre las uniones C-C es pequeña excepto cuando se utilizan ácidos concentrados. Esta unión puede alterarse no obstante en condiciones básicas. Una gran parte de la lignina empieza a ser soluble en álcalis a temperaturas superiores a 160°C apareciendo simultáneamente procesos de degradación.

1.4.- Interacción química entre el hierro contaminante de la madera y la matriz orgánica:

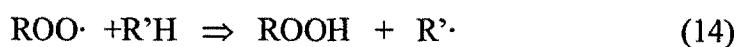
Existe una incompatibilidad entre la química de los diferentes componentes de la madera y las sales de hierro en contacto con ella. Las condiciones ácidas favorecen la formación de sales de Fe^{2+} . Las sustancias orgánicas son oxidadas simultáneamente en el proceso de oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} [Abel, 1955]. La oxidación de algunos iones metálicos, en solución acuosa, repercute con la formación de una especie $M^{n+}OO\cdot$ que puede originar la formación de radicales en presencia de materia orgánica [Scott, 1965]. El mecanismo general de este proceso se resume en las siguientes ecuaciones químicas:



o alternativamente:

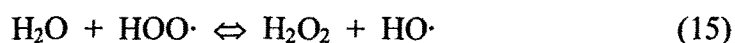


En estas reacciones M representa un metal que puede tener la valencia n^+ y la valencia $(n+1)^+$, RH representa un compuesto orgánico con hidrógeno en su estructura molecular. Los radicales formados pueden intervenir en reacciones en cadena como agentes oxidantes en presencia de oxígeno molecular [Uri, 1956].



Un camino parecido se plantea para poder explicar la degradación térmica de la madera [Kosik et al,1969] y la fotodegradación de la celulosa [Desai,1968], donde la formación de los radicales libres es potenciada por el calor y la luz respectivamente.

La reacción (8) puede seguir otra vía e intervenir en la formación de radicales libres:



El peróxido de hidrógeno formado puede descomponerse al reaccionar con Fe^{2+} para formar $\text{HO}\cdot$ adicionales [Weiss, 1953].



La ecuación (10) forma la base de las reacciones de Fenton que intervienen en procesos de oxidación y polimerización en cadena a través de radicales libres [Larson,1967]. El $\text{HO}\cdot$ es un oxidante extremadamente fuerte capaz de atacar a la mayoría de las sustancias orgánicas.

Si se considera las reacciones anteriores en muestras de madera que contiene restos de sales de hierro, es de esperar una degradación de esta y de sus componentes por la aparición de radicales libres a través de dos mecanismos diferentes:

- (i) La formación directa de radicales libres orgánicos y su posterior oxidación en un proceso en cadena,

(ii) La oxidación por los radicales $\text{HO}\cdot$ i $\text{HOO}\cdot$ [Emery, 1974]. Debido a que la mayoría de radicales orgánicos son inmóviles, es de esperar que el primer camino contribuya poco en la degradación de la madera. Asumiendo que las reacciones tipo Fenton intervienen, se puede explicar la degradación de los diferentes componentes de la madera. Así la oxidación de la celulosa en condiciones ácidas provoca la formación de grupos carbonilos, mientras que en condiciones alcalinas favorece la formación de grupos carboxilos [Pigman, 1970]. La presencia de Fe^{2+} favorece la formación de grupos carbonilos debido a su carácter reductor.

Toda esta información bibliográfica sugiere una importante actividad química del hierro en el interior de la madera, actividad que puede deteriorar las propiedades físicas y estructurales de la matriz.

1.5.- Interacción química entre el hierro contaminante y el polietilenglicol:

Para completar la información es necesario el conocimiento de la posible interacción entre el polietilenglicol y el agente contaminante. El polietilenglicol está constituido por una mezcla de cadenas poliméricas con diferente grado de polimerización. Estas cadenas se obtienen por adición del monómero 1,2-dietanol. Se puede simplificar su fórmula molecular correspondiente a la del polímero de

concentración mayoritaria en $\text{HO}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{H}$, donde n corresponde al grado de polimerización. Así para el PEG 4000 $n=90$.

El polietilenglicol es susceptible a las reacciones de oxidación en cadena, proceso que está favorecido por la temperatura y las condiciones aeróbicas. A temperaturas elevadas existe una interacción química entre el polietilenglicol y el hierro que puede atenuarse trabajando en condiciones ligeramente ácidas. Por otro lado, el polietilenglicol es un polímero orgánico susceptible, a temperaturas elevadas y en determinadas condiciones medioambientales, a que intervengan procesos degradativos de depolimerización oxidativa. Estos procesos podrían justificarse, por extrapolación teórica, en la formación de radicales libres en presencia de sales de Fe^{2+} .

No se encuentra en la bibliografía una información más amplia del comportamiento del PEG en procesos de oxidación en presencia de hierro, el desconocimiento de estas reacciones dificulta el diseño experimental del presente trabajo.

1.6. Objetivo:

La acción del hierro como agente activador del deterioro de la madera se encuentra ampliamente documentada en la bibliografía [Macleod,1990] [Macleod, 1993]. Sin embargo no existe, prácticamente, información bibliográfica sobre el mecanismo de disolución y extracción de las incrustaciones de las sales de hierro que aparecen en la madera una vez impregnada con polietilenglicol (PEG).

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo consiste en el estudio y diseño experimental del proceso de extracción de las sales de hierro insolubles que actúan como contaminantes de la madera impregnada con un agente consolidante. Se emplea como agente quelante el ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (HPBTC).

Para conseguir este objetivo se realizan diferentes líneas de estudio:

- (i) Información bibliográfica de diversos sistemas ternarios $H^+-Fe^{3+}-L$ (L= agente quelante).
- (ii) Analizar un agente quelante que actúe sobre las incrustaciones de hierro, en medio acuoso, provocando su disolución y solubilidad en un amplio intervalo de condiciones termodinámicas.
- (iii) Experimentar su comportamiento químico junto al agente contaminante, en disolución acuosa y en las condiciones termodinámicas del proceso experimental.
- (iv) Comprobar y analizar la capacidad del agente quelante en la disolución y extracción del Fe(III) de la madera impregnada con PEG.
- (v) Analizar la interacción química entre el agente HPBTC y PEG.
- (vi) Encontrar las condiciones termodinámicas más favorables para el proceso de disolución y extracción, minimizando así las posibles interacciones químicas.
- (vii) Comprobar las posibles modificaciones fisico-químicas y estructurales de la madera conservada al utilizar el agente quelante en las mismas condiciones experimentales que en el apartado anterior.

El trabajo de investigación consiste en realizar análisis químicos de muestras con sales de Fe^{3+} de madera arqueológica subacuática tratada con PEG 4000. En cada uno de los análisis se controla diferentes parámetros fisico-químicos (pH, temperatura, tiempo...). Las técnicas analíticas empleadas dependen de la variable a determinar.

CAPÍTULO 2.-

**ANÁLISIS QUÍMICO DEL PBTC EN MEDIO
ACUOSO. COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL**

Para poder cumplir los objetivos fijados es necesario una información previa que permita diseñar una metodología científica. Esta información se obtiene tanto por referencias bibliográficas como por experimentos previos realizados en nuestro laboratorio.

Se encuentra en la bibliografía una gran cantidad de agentes químicos que permiten mantener el Fe^{3+} en disolución acuosa dentro de un intervalo de pH característico de cada sustancia [Salvadó,1990].

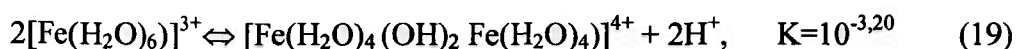
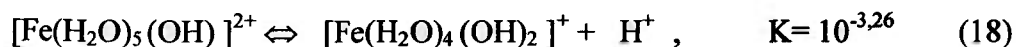
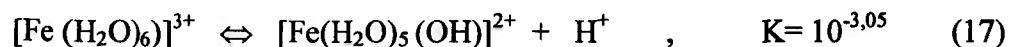
2.1.- Información bibliográfica del comportamiento químico del Fe^{3+} en disolución acuosa

El hierro es un elemento químico que pertenece a la primera serie de transición. Debido a que sus orbitales d se estabilizan respecto a los s cuando los átomos tienen carga, origina un predominio del estado de oxidación (III) o valencias superiores.

La esteoquímica del Fe(III) se diversifica en tres líneas: (i) compuestos de número de coordinación cuatro de geometría tetraédrica; (ii) compuestos con número de coordinación seis de geometría octaédrica y (iii) compuestos con número de coordinación siete de geometría pentagonal-bipiramidal.

Forma sales con la mayoría de los aniones, a excepción de aquellos que por su carácter reductor son incompatibles.

Una de las características más importantes del Fe(III), en solución acuosa, es su tendencia a la hidrólisis y/o formación de complejos. Se considera que la hidrólisis es gobernada en sus fases iniciales por los siguientes equilibrios:



Los valores de las constantes de equilibrio correspondientes [Cotton,1980] indica que para medios muy ácidos, el grado de hidrólisis es elevado. Para $\text{pH}>3$ se forman especies más condensadas que $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2 \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ dando lugar a especies de carácter coloidal. Finalmente precipita en forma de diferentes óxidos hidratados del tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$.

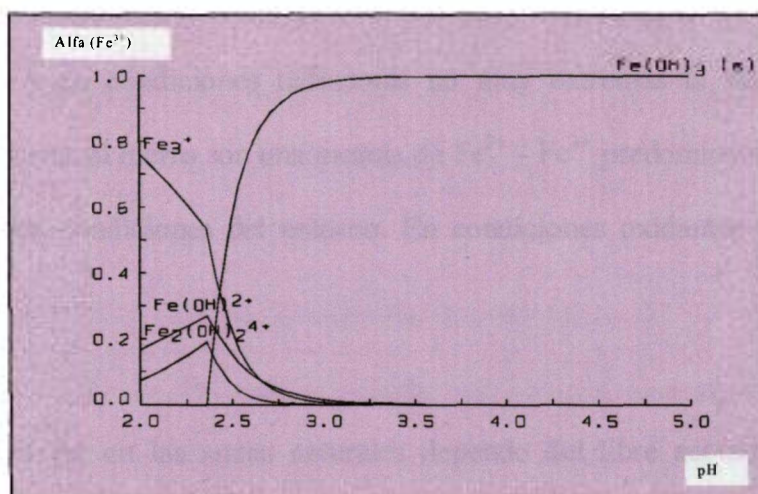


Figura 1.- Representación del diagrama de especiación del cation Fe(III), en medio acuoso, en función del pH [Salvadó,1987].

Estos óxidos hidratados son solubles en ácidos, pero poco solubles en medios moderadamente alcalinos (**Figura 1**). En presencia de bases fuertes puede formar el $\text{Fe}(\text{HO})_6^{3-}$.

En solución acuosa, el ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es fácilmente reducido por muchos agentes reductores. Oxida al ion S^{2-} de forma que es imposible obtener el sulfuro de hierro(III). Al añadir sulfuro de hidrogeno a una disolución de Fe(III) se obtiene un precipitado de FeS y S en estado coloidal.

El Fe^{3+} forma gran cantidad de complejos, la mayoría de geometría octaédrica. Manifiesta una gran afinidad por los ligandos que coordinan mediante átomos de oxígeno, especialmente con polifosfatos, grupos carboxólicos y polioles.

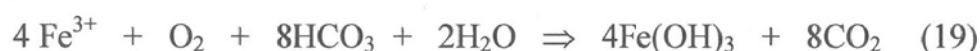
En la naturaleza y en condiciones reductoras no muy extremas la mayoría de los compuestos que forma el hierro son una mezcla de Fe^{2+} - Fe^{3+} predominando uno u otro dependiendo de las condiciones del entorno. En condiciones oxidantes predomina el Fe^{3+} .

La solubilidad del Fe, en las aguas naturales depende del libre acceso del oxígeno atmosférico. Si este es limitado, se forma principalmente sales de Fe^{2+} . En condiciones reductoras y ácidas el Fe(II) es transportado, como catión o como complejo, a grandes distancias. No obstante, no es posible encontrar el hierro en forma divalente en

disolución acuosa debido a tres factores importantes. (i) presencia de oxígeno molecular disuelto en el agua que origina la formación de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, (ii) aumento del pH y (iii) existencia de materiales en el flujo del agua capaces de adsorber cationes.



o bien:



La información sobre el comportamiento de los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} en presencia de ligandos orgánicos es muy extensa [Cavasino,1971] y [Pearson,1968]. Estos autores observan tres puntos fundamentales:

(i) una mayor información sobre el comportamiento químico del Fe(III) frente al Fe(II) debido a su gran tendencia a la formación de complejos como consecuencia de ser un ácido duro, de acuerdo con la clasificación de Pearson, mientras que el Fe(II) es clasificado como ácido "bordeline" [Pearson, 1968].

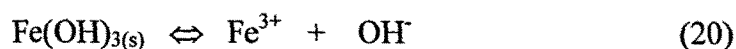
(ii) La mayor estabilidad de los complejos que forma el Fe(III) con la mayoría de los ligandos orgánicos, en especial por aquellos que son clasificados como bases duras por el propio Pearson, debido a la preferencia de donadores por aceptores de las mismas características.

(iii) La gran dispersión sobre los modelos de comportamiento químico encontrados en la bibliografía para un mismo sistema. Este hecho se

atribuye a diferentes causas: la indeterminación de los productos resultantes de la hidrólisis y a su cinética lenta.

A $\text{pH} > 5$ el Fe(III) no puede encontrarse en forma cinéticamente estable a concentraciones superiores a 0,01 ppm, excepto formando complejos con ligandos orgánicos o en forma de Fe(OH)_3 coloidal [Hem et al,1960].

La gran insolubilidad del Fe(OH)_3 provoca que el transporte y el movimiento del Fe^{3+} en medio acuoso sean dificultosos. El equilibrio de solubilidad de este hidróxido depende del pH, del pE y de la temperatura.



El investigador J.J. Shapiro [Shapiro,1964] afirma en su trabajo que el Fe(III) de las disoluciones acuosas se puede estabilizar por la presencia de la materia orgánica formando partículas coloidales, el Fe(III) . Es de esperar que la movilidad y el transporte del Fe(III) estén favorecidos por todos aquellos factores que facilitan la formación de coloides (carga eléctrica y pH).

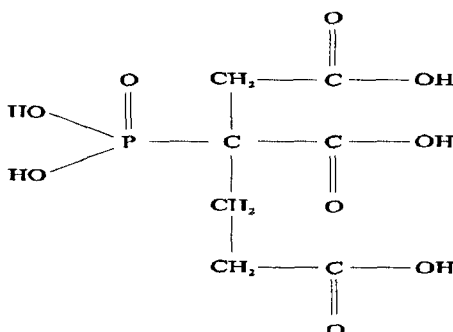
En resumen podríamos decir que la acidez del Fe(III) es un factor determinante en la formación de complejos en solución acuosa, propiedad que se utiliza en este estudio para potenciar el proceso de solubilidad y extracción de las incrustaciones de los óxidos de hierro que aparecen en la madera impregnada con PEG. El comportamiento químico

del Fe(III) en disolución acuosa tiene dos factores importantes, a considerar, en cualquier diseño experimental:

1. Elevada insolubilidad de sus hidróxidos, característica que dificulta, limita y condiciona todo el proceso experimental.
2. Indeterminación de los productos de hidrólisis y la cinética lenta de estas reacciones para conseguir el estado de equilibrio provocando que unas situaciones metaestables sean consideradas como estados de equilibrio [Cotton,1980]

2.2.- información bibliográfica del comportamiento químico, en solución acuosa, del sistema binario H-PBTC

El ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) presenta una estructura molecular definida por:

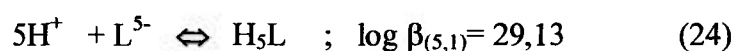
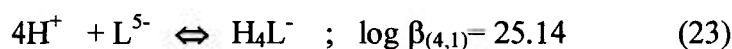
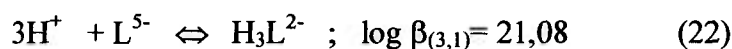
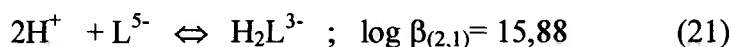
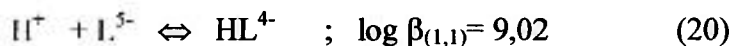


La información bibliográfica revisada hace referencia a la importancia industrial del PBTC. Un resumen de esta información nos permite agrupar sus aplicaciones industriales en tres tipos:

- a.- Como agente estabilizador de la dureza (Efecto Threshold).
- b.- El PBTC reduce o inhibe la formación de cristales de CaCO₃, CaSO₄ y de otras sales alcalinotérreas.
- c.- Efecto dispersante y inhibidor de la corrosión.

Este amplio espectro de propiedades se fundamenta químicamente en que el PBTC forma, en función del pH, especies aniónicas de cuatro o cinco cargas que pueden (i) ser adsorbidas por superficies polares inorgánicas y (ii) formar complejos con cationes polivalentes.

El carácter ácido-base, en disolución acuosa, del ácido PBTC se pueden expresar mediante las siguientes ecuaciones de formación:



En la **Figura 2** se representa el diagrama de distribución de este sistema dentro del intervalo de pH considerado.

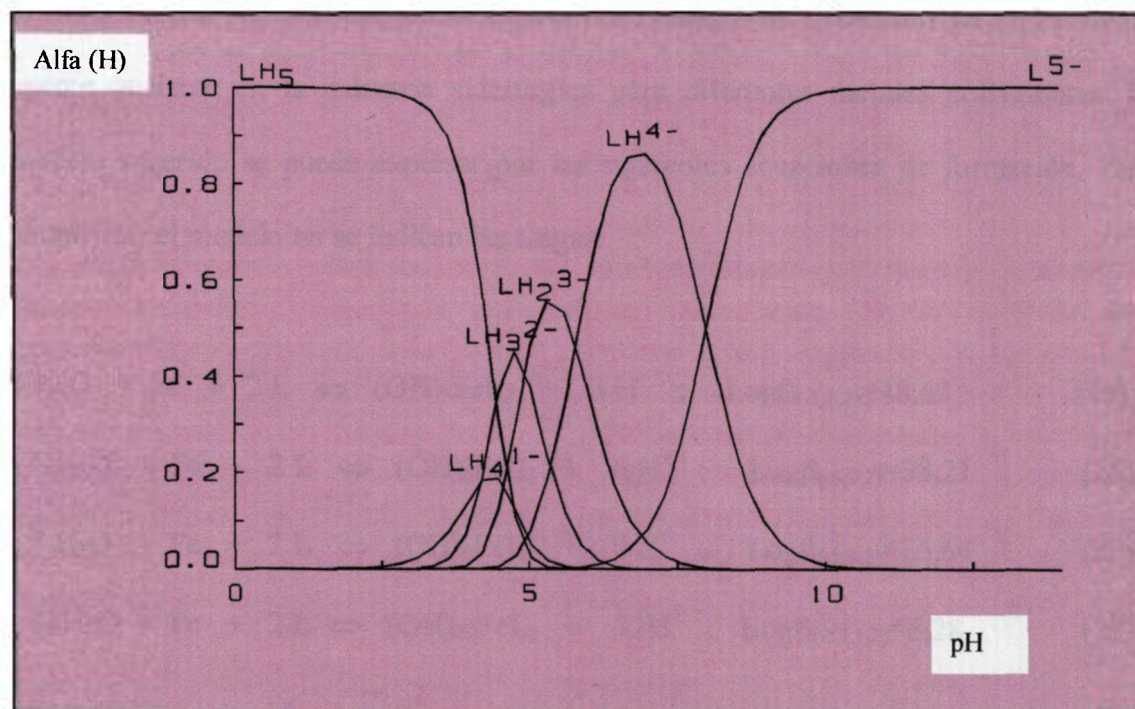
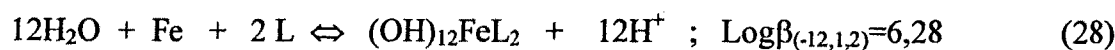
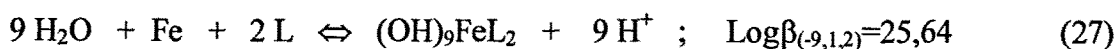
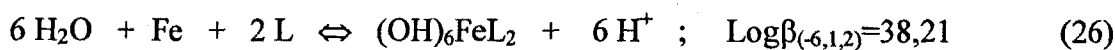
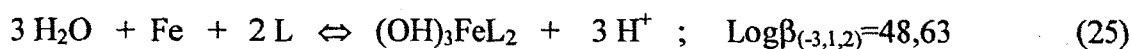


Figura 2.- Diagrama de especiación del ácido HPBTC en función del pH [Salvadó, 1998].

2.3.- información bibliográfica del comportamiento químico del sistema Fe-PBTC en disolución acuosa

La elección de utilizar el PBTC como agente quelante en este trabajo puede justificarse por: (i) la gran afinidad del Fe^{3+} por los ácidos carboxílicos polihidroxilados, (ii) su tendencia a la formación de complejos mixtos con PO_4^{3-} [Arp et al, 1985] y (iii) su capacidad de inhibir la formación de precipitados de cationes polivalentes en disolución acuosa.

Existe en la bibliografía muy poca información sobre el comportamiento químico del sistema ternario H^+ - Fe^{3+} -PBTC en disolución acuosa [Escoda,1998]. Los artículos referentes a este sistema son, fundamentalmente, trabajos de aplicación del PBTC como agente quelante en la industria siderúrgica para diferentes metales polivalentes. El modelo sugerido se puede expresar por las siguientes ecuaciones de formación. Para simplificar el modelo no se indican las cargas:



En la **Figura 3** se representa el diagrama de distribución del modelo propuesto. En esta figura se aprecia la inexistencia de óxidos hidratados insolubles del Fe^{3+} en todo el intervalo de pH analizado.

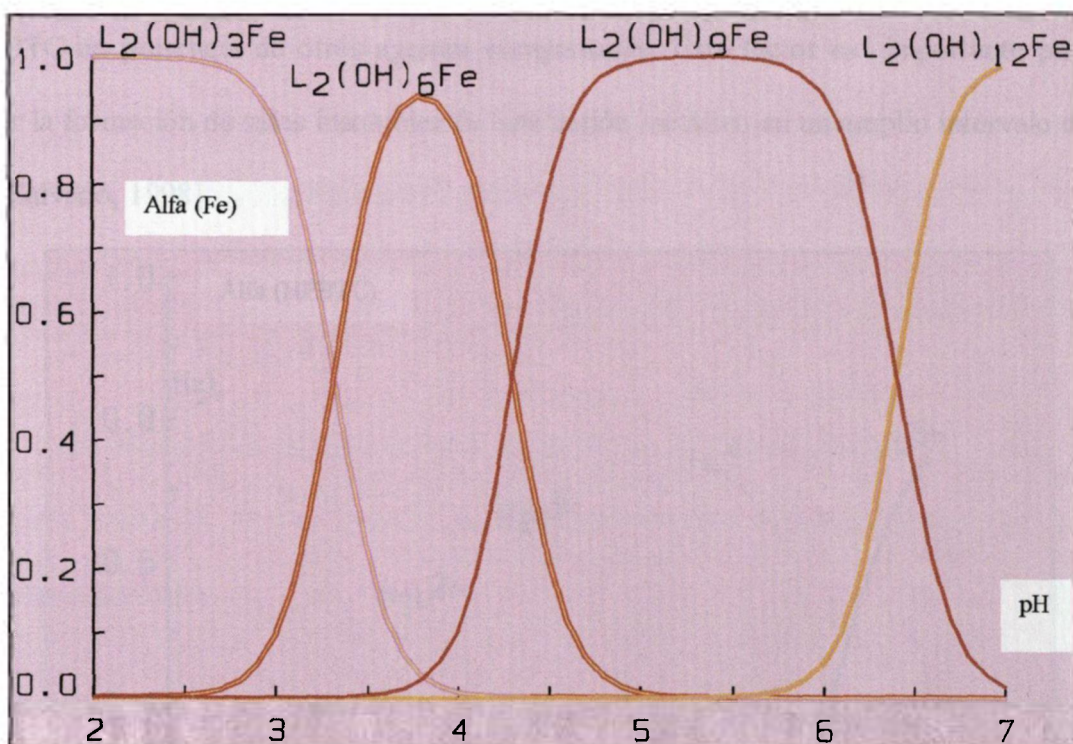


Figura 3.- Diagrama de especiación del sistema $\text{H}^+\text{-Fe}^{3+}\text{-PBTC}$ en función del pH. Relación de concentraciones Fe^{3+} /ligando:1/10. [Salvadó,1998].

En un medio acuoso generalizado existen determinados agentes que pueden unirse al Fe^{3+} formando diferentes compuestos. Es importante conocer el comportamiento químico del sistema $\text{H-Fe}^{3+}\text{-PBTC}$ en presencia de otros agentes quelantes en disolución acuosa. Estos pueden modificar la afinidad del Fe(III) por el PBTC y originar la formación de óxidos o sales insolubles. En la **Figura 4** se representa el

comportamiento del PBTC en presencia de diferentes cationes polivalentes, calcio, hierro y aluminio, juntamente con otros ligandos aniónicos, fosfatos y carbonatos, con el objetivo de observar la competitividad entre estas especies. La figura sugiere un predominio del sistema H^+-Fe^{3+} -PBTC como resultado de la gran afinidad del Fe^{3+} por el PBTC en presencia de otros agentes competitivos. Este factor es importante para evitar la formación de sales insolubles de este catión metálico en un amplio intervalo de pH [Salvadó, 1998].

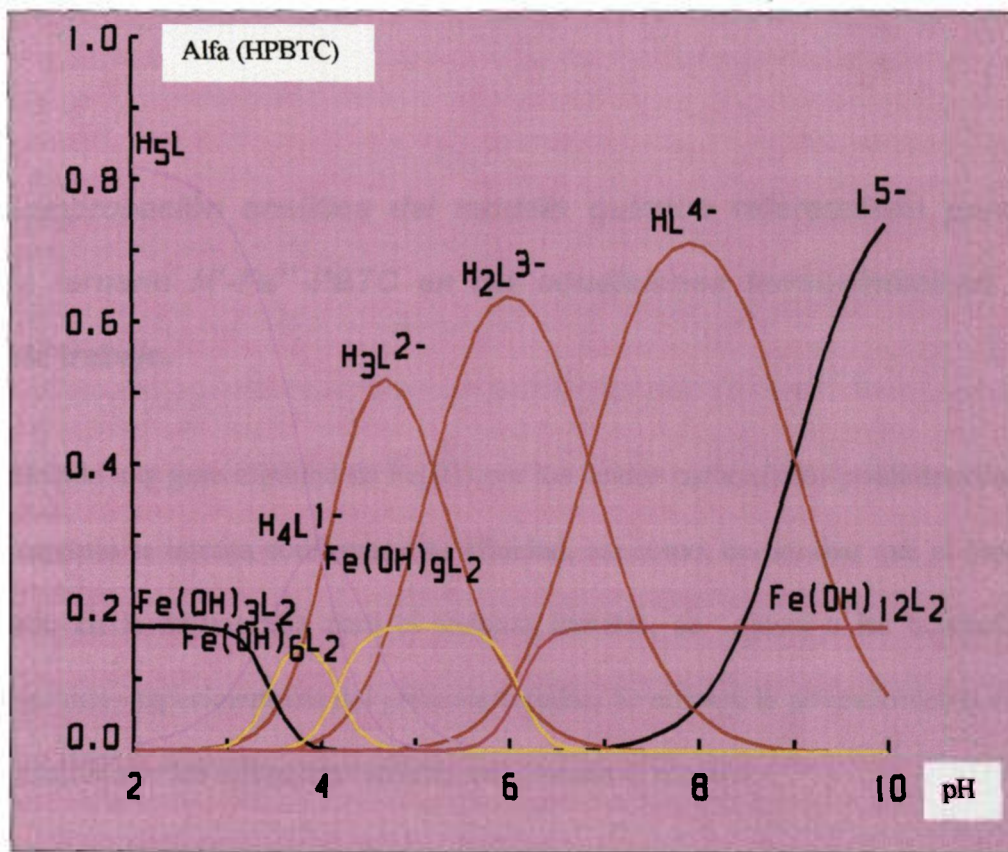


Figura 4.- Representación del diagrama de distribución del PBTC en presencia de cationes metálicos (Fe, Al y Ca) y aniones (fosfatos y carbonatos). Las concentraciones representadas son $[Fe]=0,39$ mM; $[Carbonato]=[Al]=0,5$ mM; $[Ca]=2$ mM; $[PBTC]=4,5$ y $[Fosfato]=3$ mM [Salvadó,1998].

El hecho de que químicamente se confirma la afinidad del Fe(III) por el PBTC en disolución acuosa para un amplio intervalo de pH ($\text{pH} > 10$), nos induce a considerar la posibilidad de ampliar las propiedades industriales del PBTC: (i) como posible agente que permita disolver las sales de este catión metálico que contaminan la madera impregnada con PEG. (ii) como inhibidor de las incrustaciones de Fe en la madera arqueológica conservada con objetos de hierro. No existe ninguna información bibliográfica sobre el comportamiento químico del sistema H-Fe^{2+} -PBTC en disolución acuosa.

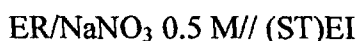
2.4.- Comprobación analítica del modelo químico referenciado para el sistema ternario $\text{H}^{\text{+}}$ - Fe^{3+} -PBTC en las condiciones termodinámicas del presente trabajo.

Debido a la gran afinidad de Fe(III) por los ácidos carboxílicos polihidroxilados, en este capítulo se intenta confirmar esta afinidad, así como, comprobar que el modelo encontrado en la bibliografía para el sistema ternario, se ajusta a las condiciones termodinámicas experimentales del presente estudio. Se emplea la potenciometría como técnica analítica de las diferentes especies que forman el modelo.

Las valoraciones potenciométricas se realizan en un intervalo de pH comprendido entre 2 y 10, temperatura de 25 °C y medio iónico de 0,5 M en NaNO_3 .

La calibración del par de electrodos (electrodo de vidrio - electrodo de calomelanos) y la determinación de las constantes de formación se llevan a cabo mediante programas de ordenador específicos.

La concentración de protones en el equilibrio se determina a partir de disoluciones preparadas a partir de patrones preparados con ácido nítrico, nitrato de hierro (III), HPBTC y nitrato de sodio. La determinación potenciométrica se realiza con un sistema de control automático de los valores experimentales. Se mide la fuerza electromotriz de la celda:



- ST= corresponde a la disolución problema de composición:

B mols dm⁻³ Fe³⁺ (32 mM a 46 mM); **L** mols dm⁻³ PBTC (64 mM a 130 mM);

H mols dm⁻³ H⁺; (0.5-3**B**-**H**) mols dm⁻³ NO₃⁻; 0,5 mols dm⁻³ Na⁺

- EI= electrodo de vidrio (Orion: pH Half Cell, 0-14 glass body tipo 81-01).
- ER= electrodo de referencia de composición.

Ag,AgCl/1mM Ag⁺, (0.5-0.001)M Na⁺, 0.5 M NO₃⁻ /0.5 M NaNO₃

La variación de la concentración de protones de ST tiene lugar por adición de una disolución de concentración perfectamente conocida de NaOH 0.5M. Para la adición del valorante se utiliza una microbureta automática (Micro Bu 2030) conectada a un ordenador vía RS-232C . Las señales procedentes de los electrodos son recogidas como señal eléctrica por un voltímetro Orion EA 940 conectado al ordenador. Cuando la desviación estándar de la f.e.m es inferior a 0.02 mV/min, en un periodo de tiempo

determinado (alrededor de 5 minutos), el ordenador da la orden a la microbureta de adicionar una nueva alícuota de valorante.

La concentración de protones libres se determina para cada punto por la ecuación:

$$\text{pH}=(K-E_{\text{exp}})/0.0591 \quad (29)$$

donde K se define como $K=(E^0 + E_j(h))$.

Los valores del potencial estándar del electrodo y el potencial de unión líquida se determinan en cada valoración por el método de Gran [Gran,1952] cuando en la disolución ST no contiene Fe^{3+} ni PBTC. La concentración de Fe(III) y PBTC se mantiene constante a lo largo de la valoración.

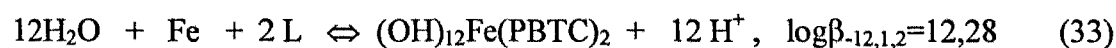
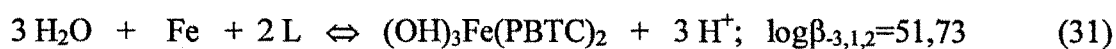
En cada punto de la valoración se conoce la concentración total de PBTC, la concentración total de iones hidrogeno (H^+) y la concentración de protones libres.

La estequiometría de las especies que forman el modelo juntamente con los valores de sus constantes de formación, β_{pqr} , se determina por análisis numérico de los datos potenciométricos mediante el programa de cálculo LETAGROP-NYTIT [Meloun,1988]. Este programa se fundamenta en la minimización de una función, U , definida por:

$$U=\sum_{N_p} (E_{\text{cal}} - E_{\text{exp}})^2 \quad (30)$$

Donde E_{exp} representa los valores obtenidos experimentalmente, E_{cal} es el correspondiente valor calculado por el programa con las correspondientes constantes de formación y N_p corresponde al número de puntos experimentales. En el programa se introducen, también, las constantes de formación de los sistemas binarios: H^+ -PBTC [Salvadó,1998] y H^+ - Fe^{3+} [Salvadó,1987].

El modelo encontrado en el presente estudio puede ser representado por las siguientes reacciones y sus correspondientes constantes de formación:



Este modelo encontrado, en el presente trabajo, difiere ligeramente del encontrado en la bibliografía [Salvadó,1998]. No aparece la especie $(OH)_9Fe(PBTC)_2$ y el valor de las constantes de formación, de las especies concordantes, son ligeramente superiores.

La **Figura 5** representa el diagrama de predominio de las sustancias en función del pH, obtenido por el programa de cálculo SED [Puidómelech,19--].

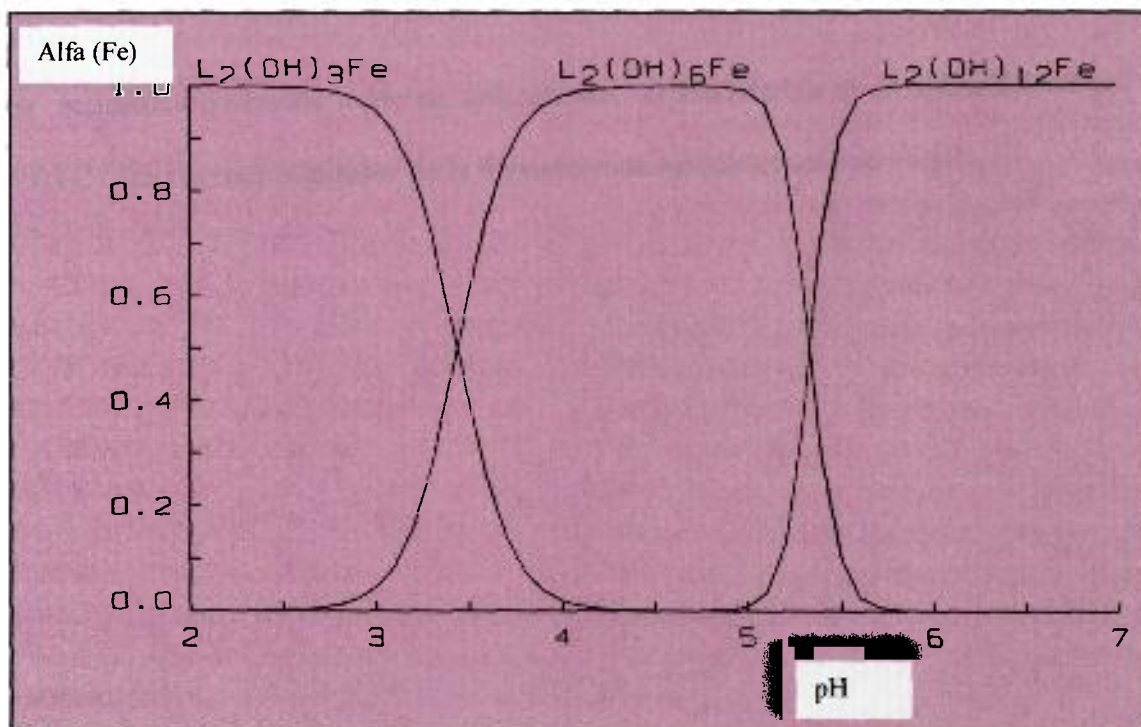


Figura 5.- Diagrama de predominio del sistema $H^+ - Fe^{3+}$ -PBTC en función del pH. La relación de concentraciones Fe/ligando corresponde a 1/10.

El modelo propuesto corresponde a especies con estequiometría 1:2 (metal-ligando). El modelo presenta especies hidroxiladas con una secuencial desprotonación cuando el pH incrementa. Se observa, así mismo, que la afinidad del Fe^{3+} por el grupo OH aumenta por la presencia de los iones del ácido PBTC. Se aprecia en la ilustración que en las condiciones termodinámicas experimentales (pH=6; T=298 K, rev ...), todo el Fe^{3+}

Análisis químico del PBTC en medio acuoso

forma especies solubles en la disolución acuosa. Este estudio no indica la capacidad del HPBTC como agente que permite eliminar las incrustaciones de hierro una vez formadas sobre cualquier matriz.

Los resultados obtenidos sugieren, únicamente, un incremento de la aplicabilidad del APBTC como agente **inhibidor** de la formación de incrustaciones de Fe(III).

CAPÍTULO 3.-

DISEÑO DEL PROCESO EXPERIMENTAL

El objetivo de un diseño consiste en obtener la máxima información empleando el mínimo de recursos y de tiempo. El problema fundamental del diseño de un experimento consiste en definir una hipótesis o conjunto de hipótesis que, posteriormente, es necesario comprobar, mediante ensayos experimentales. El proceso de extracción y posterior disolución de las sales de hierro (III) depende, hipotéticamente, de varios parámetros independientes y que actúan de forma simultánea. El analizar la dependencia del proceso de cada uno de estos parámetros, conlleva irremediablemente a un número muy elevado de ensayos previos.

El presente trabajo opta por un diseño estadístico de experimentos que permita optimizar resultados y minimizar el número de ensayos previos necesarios.

3.1.- Diseño estadístico de experimentos.

Existen diferentes métodos estadísticos, en la bibliografía, que permiten diseñar experimentos optimizando los resultados. En el presente estudio se utiliza el método factorial fraccionada. Este método considera el tipo de variables en dos niveles (-1, +1), es decir, dos variables interaccionan cuando el efecto de una de ellas sobre la respuesta depende del nivel de la otra variable.

El proceso de extracción y disolución del hierro depende de diversos parámetros, pero, como cualquier proceso experimental, pocas variables son fundamentales (x_1, x_2). Éstas actúan como modelo. El grupo restante de parámetros, ε , originan, fluctuaciones en la respuesta.

Se puede considerar la ecuación de respuesta estadística, Y , como:

$$Y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (34)$$

En el grupo de parámetros de ruido se recogen todos aquellos factores que en un principio se considera como factores secundarios del proceso experimental. En muchas ocasiones es necesario realizar una serie de ensayos para determinar las variables que afectan en un mayor grado al nivel de respuesta. Estos ensayos tienen como finalidad el planteamiento de un nuevo modelo estadístico:

$$Y = f(z_1, z_2) + \varepsilon' \quad (35)$$

En otras ocasiones es necesario plantear un nuevo modelo en que la parte estructural corresponda a un número mayor de variables, reduciendo el factor de ruido.

$$Y = f(x_1, x_2, z_1, z_2) + \varepsilon'' \quad (36)$$

La importancia del efecto de las variables fundamentales sobre la respuesta, se acentúa en función de su número respecto las del grupo de ruido. Este proceso es iterativo hasta conseguir la optimización del proceso experimental. El resultado final consiste en

conocer las variables fundamentales y las de ruido que favorecen al experimento (Principio de Pareto) [Montgomery,1991].

Otra vía alternativa del método factorial fraccionado, consiste en identificar previamente las variables fundamentales mediante hipótesis y su nivel correspondiente. Posteriormente se realizan ensayos previos que permiten corroborar la hipótesis o rechazarla hasta optimizar el resultado (Principio de Taguchi) [Prat,1994].

En un método u otro la señal de respuesta corresponde a la cantidad de Fe^{3+} extraída de una matriz determinada. Esta respuesta se determina cuantitativamente empleando la técnica analítica más idónea.

Para encontrar la respuesta óptima, en el presente trabajo, se consideran diferentes variables tanto fundamentales como de ruido. Algunos de estos parámetros iniciales con sus valores y niveles correspondientes se indican en la **Tabla 1**.

Tabla 1.- Resumen de algunas variables consideradas en el diseño del proceso experimental de extracción del Fe^{3+} por un agente quelante, de una matriz orgánica sólida.

FACTORES DE CONTROL	NIVEL		
	+(+1)	-(-1)	Tipo
1.- pH	6	4	Fundamental
2.- metal/ligando	1:10	1:5	Fundamental
3.- temperatura	60 °C	25 °C	Ruido
4.- tiempo	10 horas	2 horas	Ruido
5.- agitación mecánica	25 rev/min	10 rev/min	Ruido
6.-profundidad en la matriz orgánica	> 2 cm	< 2 cm	Ruido

3.2.-Justificación y control analítico de las variables consideradas en el proceso experimental. Diseño de ensayos previos.

Si se considera las siguientes premisas químicas:

a.- la susceptibilidad de los componentes de la matriz orgánica (madera arqueológica impregnada con un agente consolidante determinado = waterlogged wood) al proceso de hidrólisis química se favorece por la acidez del medio.

b.- La característica química del Fe^{3+} a formar $\text{Fe}(\text{OH})_x$ insolubles en función del pH. Esta característica puede modificarse por un agente quelante y por la relación de concentraciones metal/quelante.

c.- La eliminación de las incrustaciones de sales de hierro de un matriz es un proceso favorecido por la acidez del medio, la temperatura y la agitación.

Inicialmente se plantea la hipótesis de las variables que afectan, fundamentalmente, al proceso de extracción para conseguir la optimización en la respuesta. Se definen como variable modelo al pH, relación metal/ligando y temperatura. Las otras variables, como agitación, profundidad de la matriz orgánica..., se consideran, en un inicio, del grupo de ruido

3.2.1.- Control de la muestra

Para poder determinar los cambios verificados en la señal de respuesta es necesario considerar procesos de hidrólisis química de los componentes orgánicos de la madera, así como, del agente consolidante. Este proceso de hidrólisis química depende de variables fijadas como fundamentales (pH, temperatura...).

Para obtener la relación entre hidrólisis química de los componentes de la matriz y las variables fundamentales se sigue el siguiente procedimiento:

- Se obtiene diferentes probetas de la matriz orgánica de muestra. Estas probetas tienen una forma y un tamaño determinado para controlar los parámetros de tiempo y profundidad.
- Se ubica la probeta dentro de la muestra, dibujándola y relacionándola con su entorno del interior de la matriz.
- Se realiza un análisis estructural de la matriz mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) antes (blanco) y después del proceso de extracción.
- Se analiza la disolución antes (blanco) y después del proceso de inmersión de la probeta en su interior con el objetivo de determinar productos químicos resultantes del proceso de hidrólisis.

- La disolución de inmersión de la probeta se ajusta a variaciones de nivel de diferentes parámetros fundamentales:

- pH
- Temperatura
- Concentraciones diferentes de PBTC (agente quelante)

Se comparan los resultados obtenidos con los blancos correspondientes para optimizar los niveles de los parámetros fundamentales para evitar el deterioro de la matriz orgánica. Por absorción atómica de la disolución de inmersión se puede obtener la señal de respuesta correspondiente a la cantidad de Fe^{3+} extraído de la madera.

3.2.2.- Control de la variable: pH (pE)

El control del pH de las disoluciones de PBTC en las que se sumerge la muestra a analizar es importante por diferentes aspectos:

- (i) es necesario reducir a un mínimo la hidrólisis de la lignina y de restos de celulosa, y la posterior conversión de las hemicelulosas en azúcares,
- (ii) Evitar la solubilidad y hidrólisis del agente consolidante de la madera en la disolución acuosa para evitar las modificaciones físico - estructurales de la matriz y la pérdida de sus propiedades mecánicas originales.

- (iii) Aumenta la solubilidad de las sales de Fe^{3+} , debido a que las condiciones ácidas favorecen la solubilidad del catión metálico.

Un intento de encontrar un equilibrio entre estos tres aspectos obliga a fijar dos niveles para esta variable (-1= pH=4) y (+1=pH=6). El control se lleva a cabo con un electrodo combinado de pH de la casa CRISON.

3.2.3.- Control de las variables: Agitación Térmica

La agitación térmica favorece el proceso de solubilidad y extracción de las incrustaciones de las sales de hierro de la matriz orgánica y facilita el proceso de infiltración del PBTC en la madera.

Una agitación continuada y controlable de la muestra, conjuntamente con la disolución de trabajo, permite garantizar:

- (i) uniformidad en la concentración de la disolución y de pH.
- (ii) Gradiente mínimo de concentración entre la superficie y el interior de la madera.
- (iii) Evitar el deterioro de la probeta.

Las modificaciones producidas en la señal de respuesta debido a la mayor o menor (no nula) agitación de la muestra se puede considerar como una variable de ruido, debido a que su nivel depende únicamente del grado de deterioro de la matriz orgánica.

El proceso de impregnación de la madera con PEG se realiza a una temperatura de 60 °C. En estas condiciones, el polímero es lo suficientemente fluido como para penetrar en el interior de las fibras de la madera sin alterar sus propiedades químicas ni la de esta.

Debido a que la temperatura aumenta la solubilidad de las sales de hierro (III) en determinadas condiciones termodinámicas, los ensayos previos se llevan a cabo en un baño termostático digital con agitación (modelo SW20 JULABO) a una temperatura controlable fijando dos niveles (-1= 25 °C , +1= 60 °C).

Es importante considerar la modificación de diferentes magnitudes físicas del agente consolidante (PEG), debido a interacciones físico y químicas, durante el proceso de extracción. La modificación de estas magnitudes puede alterar las propiedades mecánicas finales de la muestra. Se realizan determinaciones de los puntos de fusión de diferentes disoluciones PEG-H₂O, en las proporciones utilizadas en los procesos de impregnación, y con relaciones PEG-PBTC variables con el objetivo de obtener la temperatura óptima de trabajo que permita simultáneamente:

- (i) evitar la fusión del PEG impregnado en la madera.
- (ii) Optimizar la solubilidad del Fe^{3+} . En la determinación de los puntos de fusión de las diferentes relaciones PBTC-PEG- H_2O se utiliza la técnica “Diferencial Scanning Calorimetry” (DSC).

3.2.4.- Control de la variable fundamental: relación de concentraciones Fe/PBTC.

El contenido de hierro en una muestra de madera, impregnada con PEG, depende de su grado de contaminación. La concentración media, expresada por Kg de madera seca, oscila alrededor de 20.000 ppm.

El modelo obtenido para el sistema ternario H^+ - Fe^{3+} -PBTC en el presente trabajo tiene una estequiometría metal-ligando de 1:2, para unas determinadas condiciones termodinámica experimentales. Las especies que forman este modelo se indican en las ecuaciones [31-33].

Las relaciones de concentración Fe/PBTC experimentadas en los ensayos previos coinciden con las utilizadas en el estudio del modelo químico (-1= 1:5 y +1=1:10).

La relación Fe/PBTC óptima tiene que garantizar:

- a.- la disolución y extracción total del Fe^{3+} .
- b.- Mantener el punto de fusión del polietilenglicol por encima de la temperatura del proceso de extracción y disolución.

3.2.5.- Control de la variable: tiempo de inmersión de la muestra.

En los ensayos previos, las muestras de madera son introducidas durante 48 horas en las disoluciones de trabajo. Simultáneamente se mantiene un control de otras variables, tanto fundamentales como de ruido (el pH, la temperatura y la velocidad de agitación).

3.3.- Representación de algunos ensayos previos para la determinación de variables.

De acuerdo con el método estadístico se fijan unas variables que, en un principio, son fundamentales y de ruido. Seguidamente se comprueban experimentalmente para corroborar o rechazar las variables. Todos los ensayos se realizan por duplicado y dos blancos (matriz y disolución).

A continuación se reseñan algunos ensayos previos necesarios para obtener el proceso definitivo.

Experiencia 1.- Indica un único ensayo realizado por duplicado:

Ensayo previo 1	Muestra				Blanco
	A		B		A/B
60 °C					
Variable	pH	T(°C)	PH	T(°C)	PH/T
Código	+	+	+	+	+/+
Inicio	6,9	27	6,9	27	6,9/27
24 horas	6,39	55	6,5	55	6,95/55
48 horas	6,6	58	6,6	56	7,04/55
pH _f - pH _o	-0,3		-0,3		+0,4

Características

Fe/PBTC	1/5
[PBTC]	0,1 M
Velocidad de agitación	25 U/min

Resultados

- Hidrólisis del Polietilenglicol.

- Reducción del volumen de la matriz orgánica (1-2 mm).

Experiencia 2.- Ensayo único por duplicado:

Ensayo previo 2	Muestra				Blanco	
60 °C	A		B		A/B	
Variable	pH	T(°C)	PH	T(°C)	PH/T	pH/T
Código	-	+	-	+	-/+	
Inicio	4,06	27,3	4,04	27	4,05/27	4,05/ 27
24 horas	4,23	55	4,25	55	4,05/55	4,07/ 55
48 horas	4,38	56	4,4	56	4,14/55	4,14/ 55
pH _f - pH _o	+0,3		+0,3		+0,09	

Características	
Fe/PBTC	1/10
[PBTC]	0,2 M
Velocidad de agitación	25 U/min

Resultados

- Hidrólisis del Polietilenglicol.

Experiencia 3.- Indica un único ensayo realizado por duplicado:

Ensayo previo 3	Muestra				Blanco
	A		B		A/B
45 °C					
Variable	pH	T(°C)	PH	T(°C)	PH/T
Código	+	-	-	-	-/-
Inicio	6,24	24	6,24	27,4	6/25
24 horas	3,6	45	3,33	43	6,07/45
48 horas	3,4	45	3,18	45	6,12/45
pH _f - pH _o	-2,7		-2,93		+0,04

Características

Fe/PBTC	1/5
[PBTC]	0,1 M
Velocidad de agitación	25 U/min

Resultados

- ❑ Hidrólisis **elevada** del Polietilenglicol.
- ❑ Reducción del volumen de la matriz orgánica (1-2 mm) en dirección radial.

Experiencia 4.- Indica un único ensayo realizado por duplicado:

Ensayo previo 4		Muestra				Blanco
45 °C		A		B		A/B
Variable	pH	T(°C)	PH	T(°C)	PH/T	
Código	-	-	-	-	-	-/-
Inicio	4,09	24	4,03	24	4,13/25	
24 horas	3,19	44	3,22	45	4,05/45	
48 horas	2,97	44	3,14	45	4,07/45	
pH _f – pH _o	-1,06		-0,8		-0,06	

Características	
Fe/PBTC	1/10
[PBTC]	0,2 M
Velocidad de agitación	25 U/min

Resultados

- Hidrólisis del Polietilenglicol.
- Reducción del volumen de la matriz orgánica (1-2 mm) en dirección radial.

Experiencia 5.- Indica un único ensayo realizado por duplicado:

Ensayo previo 5	Muestra				Blanco
	A		B		A/B
45 °C					
Variable	pH	T(°C)	PH	T(°C)	PH/T
Código	+	-	+	-	+/-
Inicio	6,08	24	6,08	25	6,04/25
24 horas	4,99	43	4,9	44	6,04/43
48 horas	4,57	43	4,8	44	6,04/43
pH _f - pH _o	-1,51		-1,3		0

Características

Fe/PBTC	1/10
[PBTC]	0,2 M
Velocidad de agitación	15 U/min

Resultados

- Hidrólisis del Polietilenglicol.
- Reducción del volumen de la matriz orgánica (1-2 mm).

Experiencia 6.- Indica un único ensayo realizado por duplicado:

Ensayo previo 6	Muestra				Blanco
	A		B		A/B
25 °C					
Variable	pH	T(°C)	PH	T(°C)	PH/T
Código	+	-	+	-	+/-
Inicio	6,07	26	6,43	27	6,25
24 horas	6,09	24	6,3	24	6,3/24
48 horas	5,59	24	6,04	24	6,07/24
pH _f - pH _o	-0,48		-0,39		+0,07

Características

Fe/PBTC	1/5
[PBTC]	0,1 M
Velocidad de agitación	25 U/min

Resultados

- Hidrólisis del Polietilenglicol.
- Reducción del volumen de la matriz orgánica (1-2 mm).
- Formación de precipitados blancos identificados por IR como ésteres.

Experiencia 7.- Indica un único ensayo realizado por duplicado:

Ensayo previo 7 25 °C	Muestra				Blanco
	A		B		A/B
Variable	pH	T(°C)	PH	T(°C)	PH/T
Código	+	-	+	-	+/-
Inicio	6,09	26	6,47	27	6/25
24 horas	6,09	24	6,3	24	6,3/24
48 horas	5,79	24	6,04	24	6,07/24
pH _f - pH _o	-0,30		-0,43		+0,07

Características

Fe/PBTC	1/10
[PBTC]	0,2 M
Velocidad de agitación	25 U/min

Resultados

- ❑ Hidrólisis del Polietilenglicol.
- ❑ Reducción del volumen de la matriz orgánica (1-2 mm).
- ❑ Formación de precipitados blancos identificados por IR como ésteres.

Experiencia 8.- Indica un único ensayo realizado por duplicado:

Ensayo previo 8 25 °C	Muestra				Blanco
	A		B		A/B
Variable	pH	T(°C)	PH	T(°C)	PH/T
Código	-	-	-	-	-/-
Inicio	4,67	26	4,03	27	4/25
24 horas	4,84	24	4,2	24	4,1/24
48 horas	4,81	24	4,24	24	4,1/24
pH _f - pH _o	+0,14		+0,2		+0,1

Características

Fe/PBTC	1/10
[PBTC]	0,2 M
Velocidad de agitación	25 U/min

Resultados

- ❑ Hidrólisis del Polietilenglicol.
- ❑ Reducción del volumen de la matriz orgánica (1-2 mm).
- ❑ Formación de precipitados blancos identificados por IR como ésteres.

3.4.- Técnicas analíticas utilizadas en el proceso experimental de los ensayos previos.

Se determina la concentración total de Fe presente en la disolución extractora mediante absorción atómica. A las muestras de madera, previamente sumergidas en la disolución extractora, se les determina las modificaciones estructurales de éstas y del polímero que las impregna mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Como alternativa, a ésta última técnica no destructiva, se puede utilizar la Tomografía Axial Computarizada (TAC).

De los resultados obtenidos por absorción atómica se determina la concentración de Fe presente en la disolución extractora, esta información orienta sobre:

- ◆ la disolución de las sales de hierro que contaminan la superficie y el interior de la matriz orgánica.
- ◆ La capacidad de quelación del ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) en el tiempo de inmersión y en las condiciones experimentales fijadas.
- ◆ La relación Fe/PBTC más idónea para optimizar el proceso y el correspondiente pH.

Las imágenes obtenidas por SEM, antes y después del tratamiento, informan sobre:

1. La presencia de restos de sales de Fe insolubles.
2. Modificaciones en la estructura del PEG impregnado en la muestra.
3. Modificaciones en las propiedades estructurales de la matriz orgánica.

3.5.- Resultados de los ensayos previos sobre la interacción química entre el PBTC-PEG-Fe

Los grupos terminales hidroxilo y etoxi del polietilenglicol se hidrogenan fácilmente en disolución acuosa [MacLeod, 1989]. Se desconoce la interacción química entre este polímero y el ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico en presencia de sales de Fe(III). En la mayoría de ensayos previos que se realizan para optimizar los resultados se aprecia la disolución del polietilenglicol superficial existente en la matriz orgánica. Esta solubilización origina un gel que, posteriormente, es analizado por espectroscopia de infrarrojo y se compara con un blanco para comprobar su naturaleza química (**Figura 6**). Este proceso de disolución puede ser provocado por procesos físico y químicos independientes:

1. disolución favorecida por la temperatura.
2. Hidrólisis relacionada con el pH.
3. Determinadas relaciones metal/ligando [1/5 y 1/10] modifican el punto de fusión y la formación de cristales del agente consolidante(DSC).

En otros ensayos previos se comprueba la interacción química entre los grupos carboxilo del PBTC y los grupos hidroxilo dando lugar a la formación de precipitados blancos en la disolución acuosa.. La naturaleza de este precipitado se determina por Espectroscopia de Infrarrojo (IR) (**Figura 7**). Los resultados obtenidos indican la formación de ésteres en la cadena carbonada del polímero.

El grado de interacción química se determina por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) (**Figuras 8-17**). En principio los resultados indican que no depende de la relación de concentración metal/ligante de la disolución extractora.

Se realizan ensayos previos para detectar modificaciones en algunas propiedades físicas del PEG (temperatura de fusión y grado de cristalización), utilizando la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) (**Figuras 18-21**). Los ensayos con el DSC se realizan sobre muestras de PEG utilizado y un blanco, antes y después del proceso de extracción, con el objetivo de observar las modificaciones en los puntos de fusión del consolidante.

En **la tabla 2** se detalla un resumen de las diferentes técnicas analítica utilizadas en el diseño del proceso experimental de extracción de las sales de hierro de la madera arqueológica subacuática impregnada con polietilenglicol y en **la tabla 3** se indica un resumen de las características experimentales del proceso.

Tabla 2.- Resumen de las técnicas analíticas empleadas y de sus aplicaciones en el presente trabajo.

TÉCNICA	APLICACIÓN
Espectroscopía de Absorción Atómica	Determina cuantitativamente el Fe presente en la disolución extractora.
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	Análisis topográfico de la muestra. Visualiza la modificaciones estructurales de la matriz.
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	Analiza las modificaciones de los puntos de fusión. Permite obtener la temperatura óptima de trabajo.
Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	Utilizada como técnica auxiliar para identificación de especies. Se emplea en este estudio para identificar el gel como polietilenglicol. Permite determinar interacciones entre el PBTC-PEG (Formación de ésteres).
Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	Técnica auxiliar en el presente trabajo para identificar interacciones entre grupos funcionales.

3.6.- Conclusiones de los ensayos previos

Estos ensayos previos indican que los parámetros fundamentales, íntimamente relacionados entre sí, del modelo estadístico son:

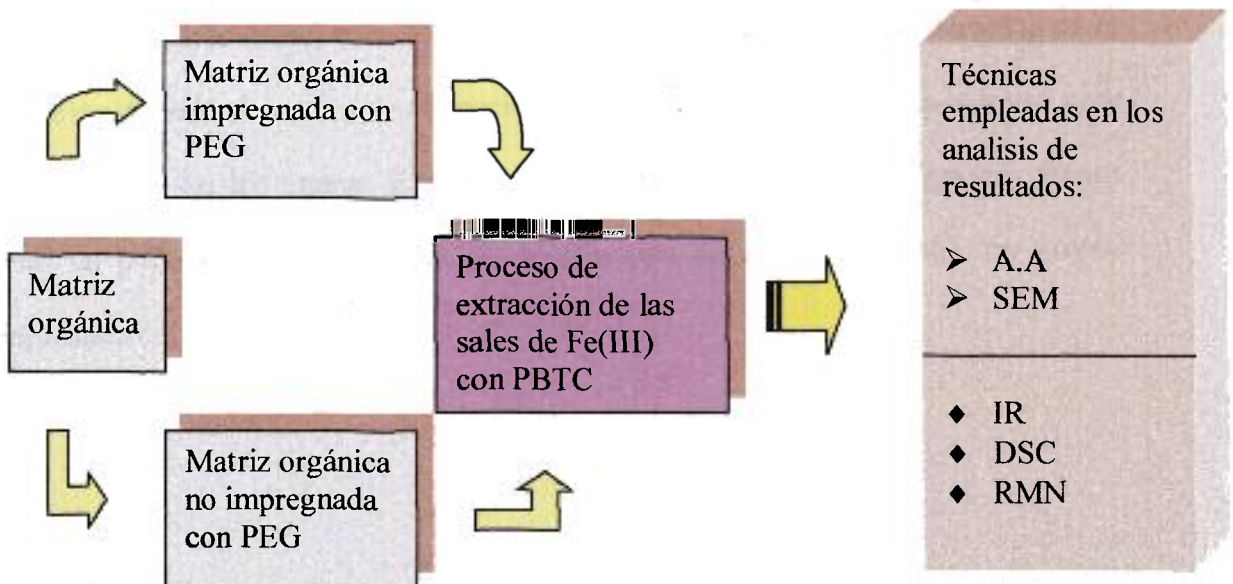
- pH.
- Relación metal/ligando.
- Temperatura.

Los otros parámetros se confirman como de ruido.

Tabla 3.- Características de las variables para el diseño del proceso de disolución y extracción de las sales de hierro de la matriz orgánica.

Conclusiones de los parámetros fundamentales y de ruido obtenidos de los ensayos previos	
Fe/PBTC	1:2
pH	6
Temperatura	25 °C
Velocidad de agitación	15 U/min
Profundidad en la matriz	<2 cm

3.7.- Esquema de trabajo



3.8.- Resumen y conclusiones de las figuras correspondientes a los ensayos previos.

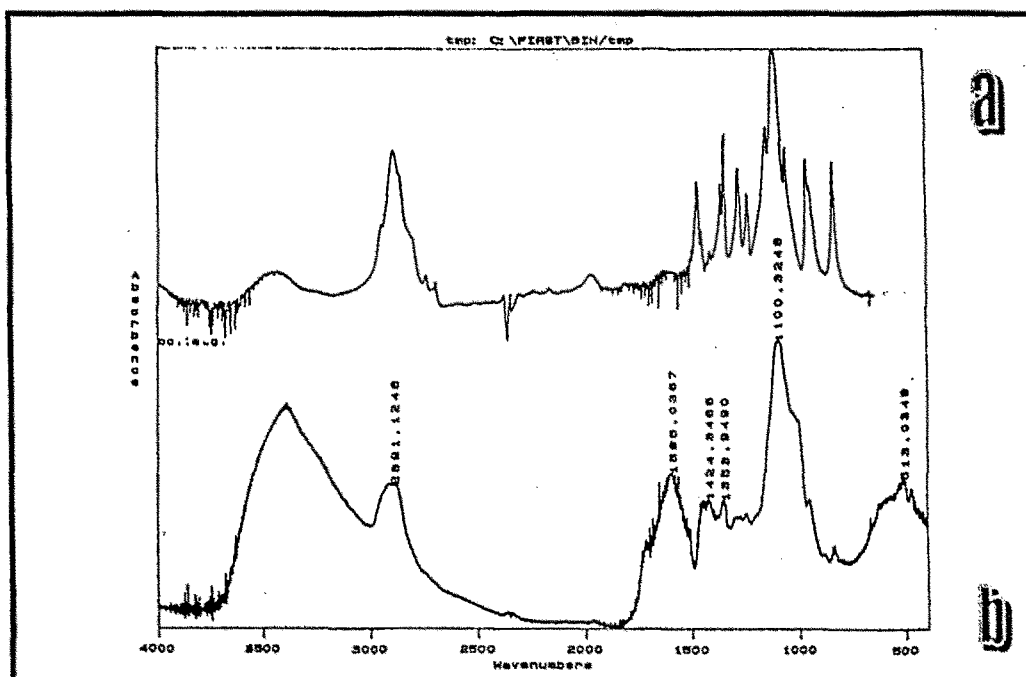


Figura 6.-Representación gráfica del análisis de infrarrojo correspondiente al PEG: (a) puro y (b) del polímero disuelto.

En la Figura 6 se aprecia dos gráficos. El gráfico (a) corresponde a una muestra de agente consolidante (PEG) puro. El gráfico (b) corresponde a los geles obtenidos en la disolución durante el proceso de extracción del Fe^{3+} con el PBTC. Se observa una gran similitud entre las dos figuras. Esta concordancia permite identificar el gráfico inferior como un polietilenglicol hidratado sin ningún tipo de interacción entre los grupos funcionales del PEG y del PBTC.

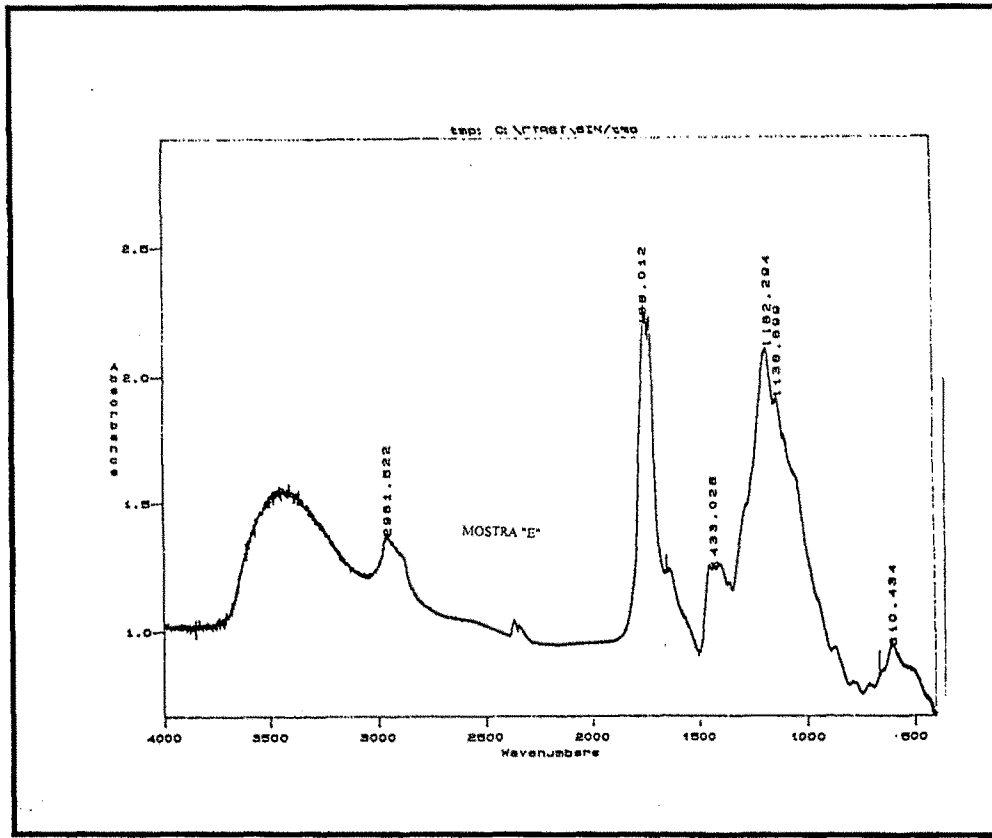


Figura 7.- Representación gráfica del análisis de infrarrojo de los ésteres procedentes del PEG.

El precipitado blanco que aparece en determinados ensayos previos (**Experiencias 6-8**) se analiza por IR, tal como se muestra en la **Figura 7**. Los resultados indican que, fundamentalmente, corresponden a picos de ésteres. Las señales características del polietilenglicol quedan enmascaradas por las correspondientes a estos grupos funcionales tal como puede apreciarse si se compara esta figura con el infrarrojo del polietilenglicol puro (**Figura 6-a**).

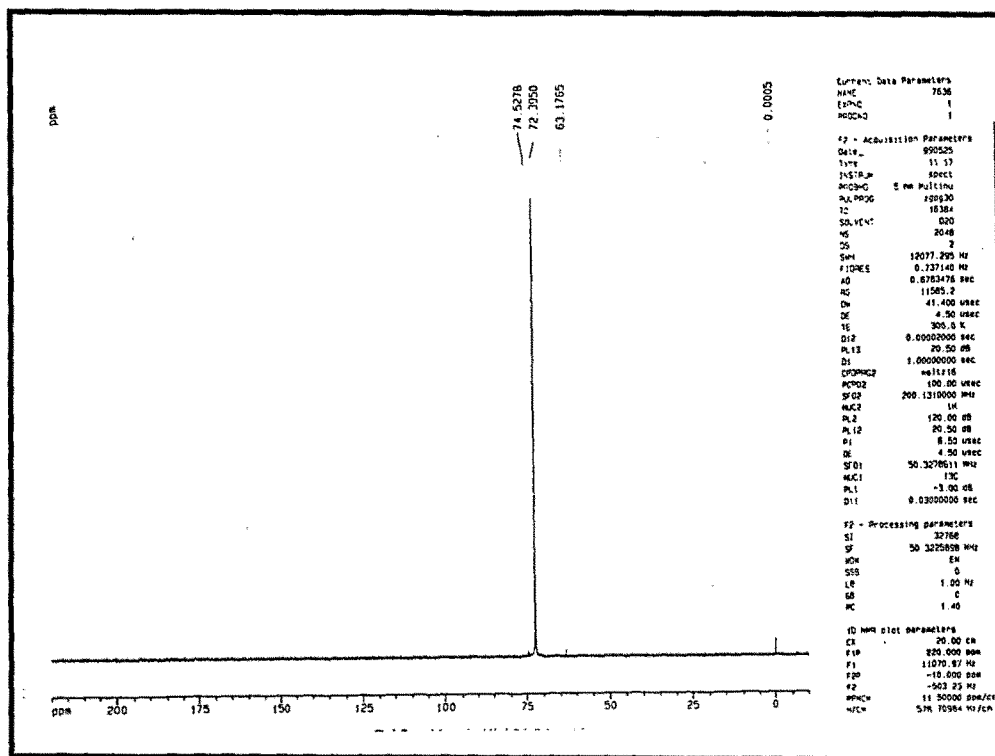
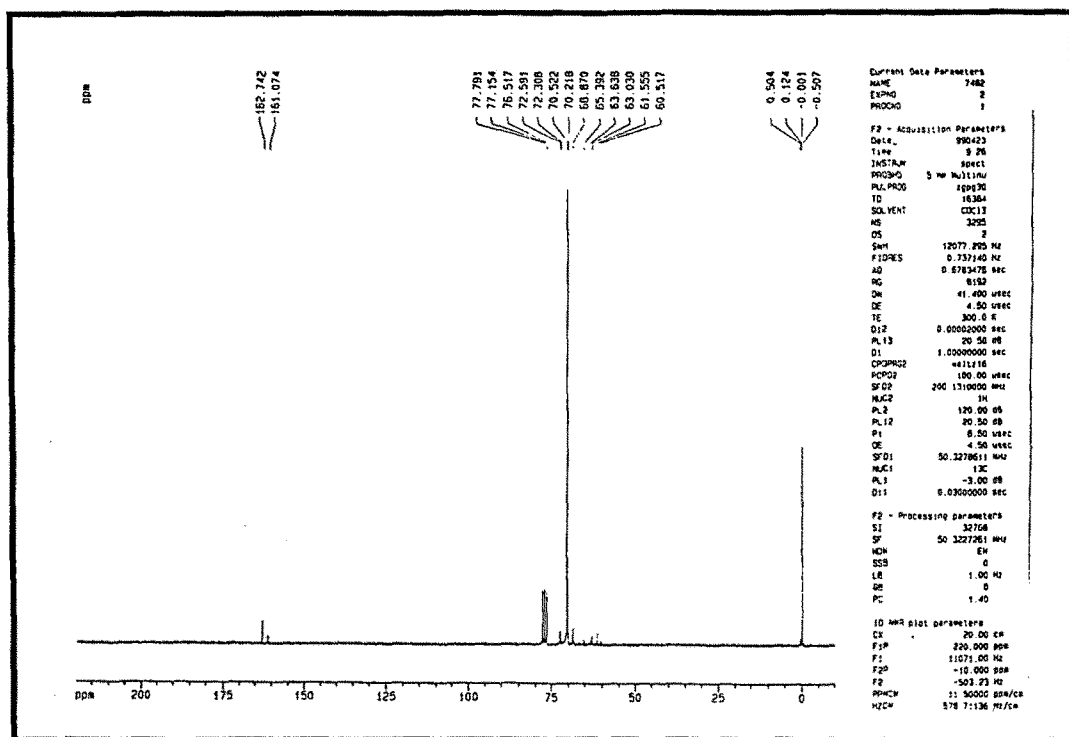


Figura 8.- Representación gráfica de los resultados analíticos de PEG puro obtenidos por RMN

Los resultados analíticos que se obtienen mediante la técnica anterior indican una posible interacción química entre los grupos funcionales del polímero y del ácido PBTC. Para confirmar este resultado se utiliza una técnica analítica diferente: la Resonancia Magnético Nuclear. Se prepara patrones de PEG puro, PEG envejecido, PBTC puro y en disolución. Se analiza el espectro correspondiente. En la Figura 8 se representa el espectro RMN del PEG puro, al comparar este gráfico con los RMN de las muestras es posible determinar la formación de nuevos grupos funcionales.

Figura 9.- Representación gráfica de los resultados analíticos de PEG puro envejecido obtenidos por RMN.



La Figura 9 representa el espectro de PEG utilizado y recuperado del el proceso de impregnación de la madera. Si se compara este espectro con el del PEG puro se observa una señal de respuesta entre 160-165 correspondiente al un grupo funcional aldehído. La lectura de este análisis indica la oxidación de algún grupo hidroxilo, OH, del polietilenglicol en el proceso de impregnación y almacenamiento del polímero recuperado. Este espectro junto al anterior se utiliza como patrones para observar posibles interacciones entre el PEG del interior de la madera y el PBTC.

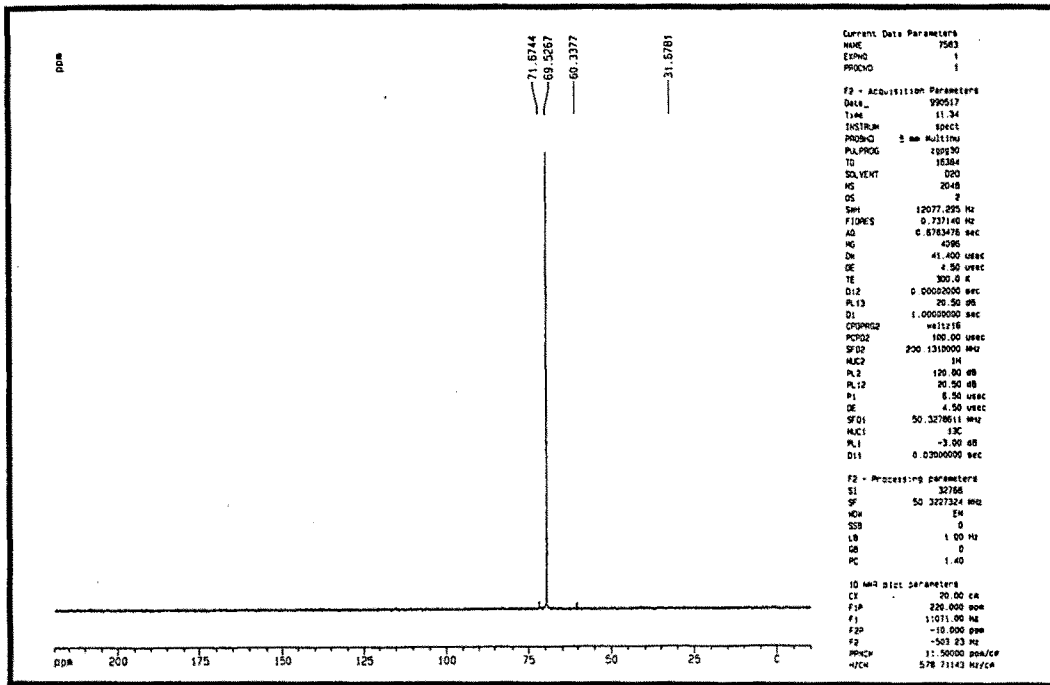


Figura 10.- Representación gráfica de los resultados analíticos del PEG, solubilizado por las condiciones ácidas del medio, obtenidos por RMN.

En la Figura 10 se representa un análisis de una disolución de PEG procedente de la madera y extraído a pH=4,5. El objetivo de este análisis consiste en observar la influencia de la acidez del medio, por este motivo, la disolución extractora no contiene el agente quelante (PBTC). La acidez del medio corresponde al agua miliQ y es suficiente para disolver el polímero superficial de la madera. La disolución y posterior hidrólisis del PEG originan un descenso brusco del pH de la disolución en el orden de 2 unidades. Si comparamos las figuras [8-10] obtenidas por RMN no aparecen cambios apreciables entre sí.

Seguidamente se analiza el ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico mediante RMN, tanto en estado puro (Figura 11) como en una disolución 0.2 M a pH=4 (Figura 12). El objetivo de estos análisis corresponde a la obtención de las señales características del PBTC y del sistema H^+ -PBTC para utilizarla posteriormente como patrones.

Figura 11.- Representación gráfica de los resultados analíticos de PBTC puro obtenidos por RMN.

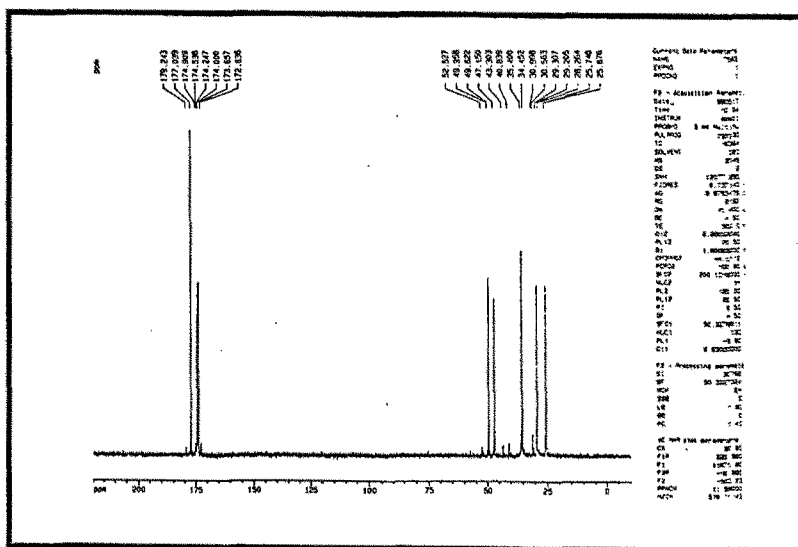
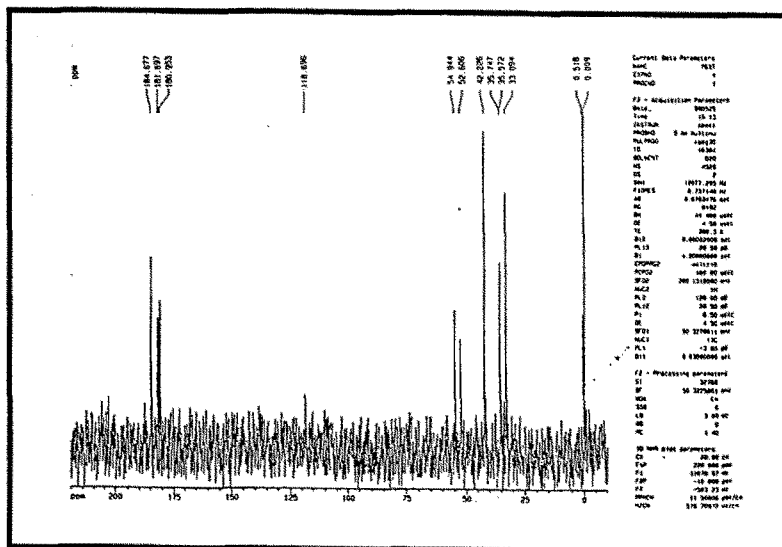


Figura 12.- Representación gráfica del RMN de una disolución de PBTC



Una vez obtenidos los espectros de los diferentes patrones se analizan muestras de las disoluciones sobrenadantes del proceso de extracción y se comparan con los espectros anteriores con el fin de identificar alguna interacción entre los diferentes grupos funcionales del PEG y PBTC. En la **Figura 13** se representa el espectro de RMN procedente del análisis de una disolución extractora de concentración 0.1 M en PBTC y pH=6. La **Figura 14** representa el análisis RMN de otra disolución en condiciones diferentes de acidez y de concentración de PBTC. Las dos disoluciones sobrenadantes se obtienen a la temperatura de (40°C). Al comparar estos dos espectros entre si y con los patrones se puede obtener información sobre la influencia de la acidez del medio y de la concentración de PBTC en la interacción de los grupos funcionales

Figuras 13; 14 y 15- Corresponde a espectros RMN en diferentes condiciones de acidez y concentración de PBTC. La temperatura se mantienen constante (40°C).

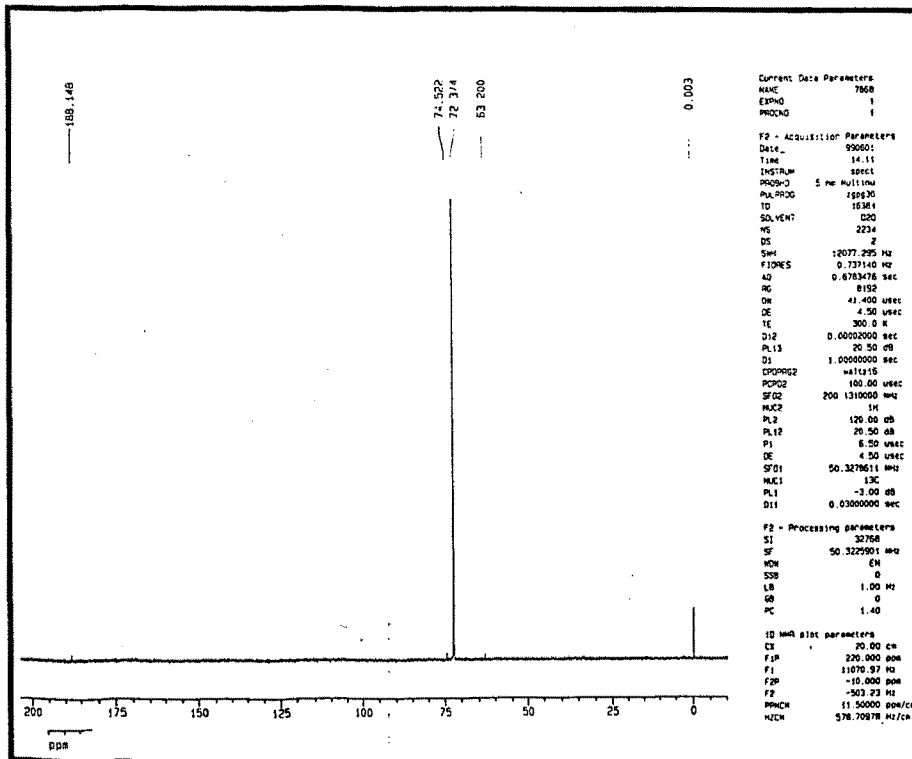


Figura 13
(pH=6; [PBTC]=0.1M)

Diseño del proceso experimental

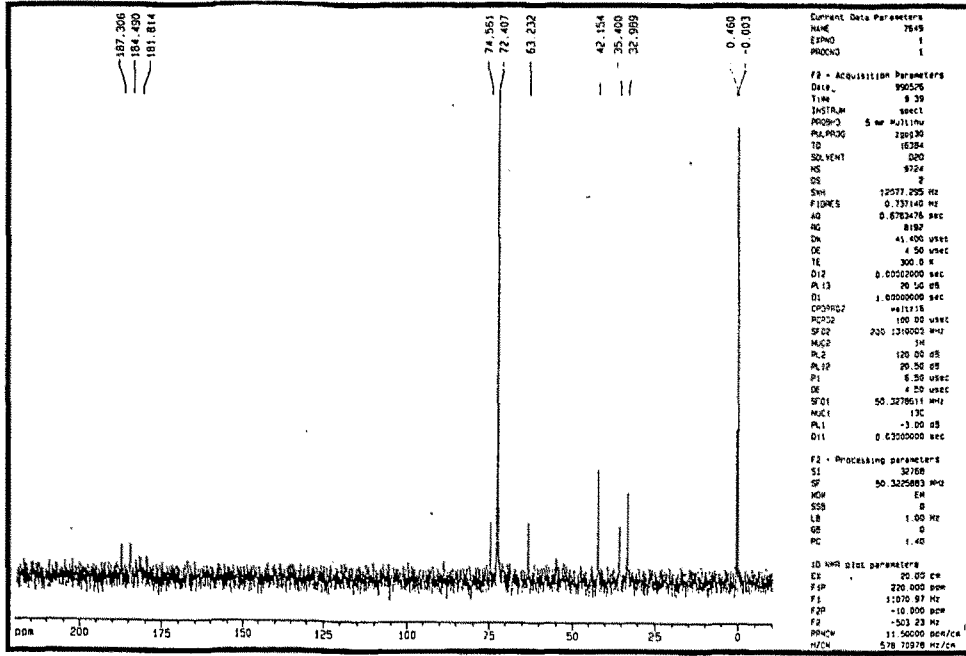


Figura 14
(pH=6;[PBTC]=
0.04 M)

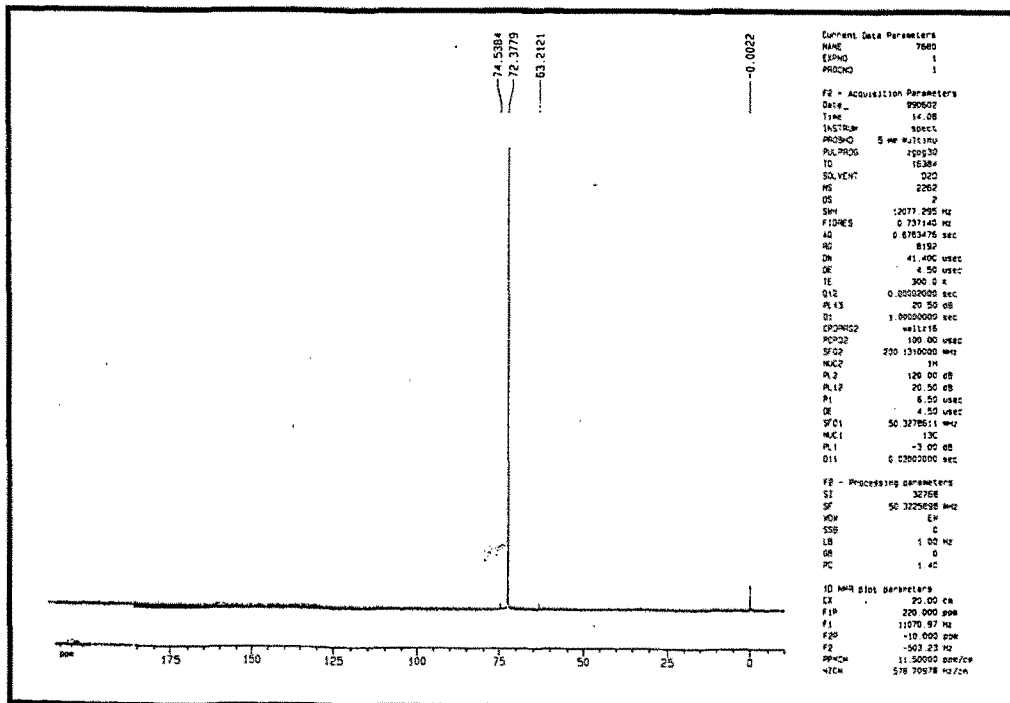


Gráfico 15
(pH=4;[PBTC]=
0.2 M)

Si se comparan las figuras [13–15] no se observa la señal de respuesta del PBTC debido a la gran cantidad de PEG extraído de la matriz orgánica. Este hecho, mayoritario, marca la pauta de una situación general encontrada prácticamente en todos los ensayos previos. El proceso de disolución del PEG enmascara la posible interacción de los grupos funcionales para $[PBTC] \geq 0.04 \text{ M}$ y a diferentes condiciones de pH.

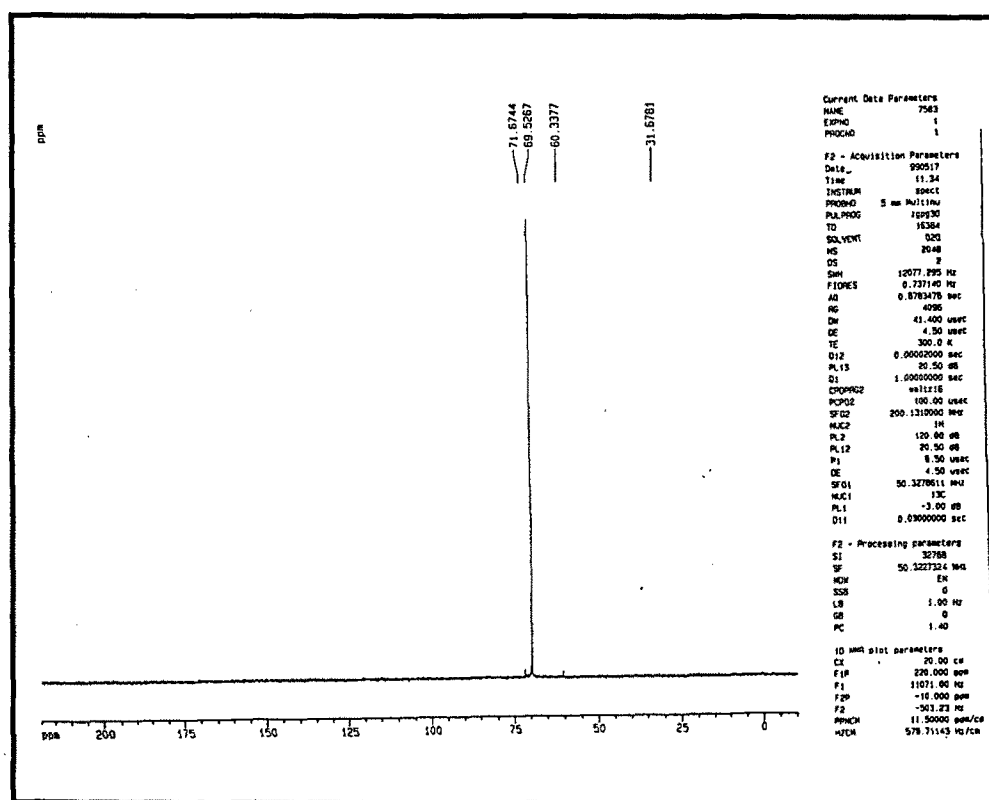


Figura16.- (Análisis Resonancia Magnética Nuclear) Corresponde a un análisis de una disolución extractora a pH=6; $[PBTC]= 0.04 \text{ M}$ y $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 16 se observa una respuesta nítida del PEG. Aparecen unas ligeras señales que pueden ser de PBTC, y podrían corresponder a un proceso de solvatación. Es conveniente indicar que este análisis procede de una disolución extractora a una

temperatura de 60°C, cercana a la temperatura de fusión del PEG puro, es de esperar que la cantidad de PEG disuelto sea apreciable en comparación con los otros análisis de RMN procedentes de ensayos a temperaturas inferiores (40°C). Se puede concluir los análisis de RMN indicando que no se puede apreciar ningún tipo de interacción química debido a la solubilidad del PEG en condiciones ácidas, este hecho puede enmascarar los resultados obtenidos mediante RMN.

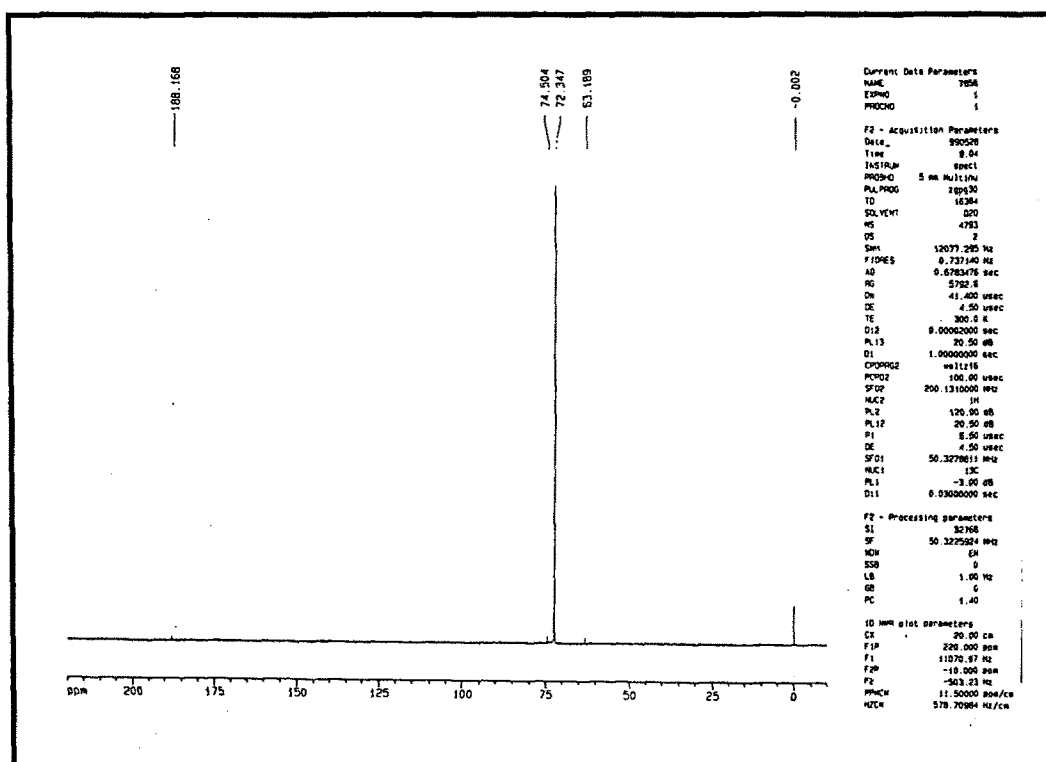


Figura 17.- (Análisis Resonancia Magnética Nuclear) Corresponde a un análisis de una disolución extractora a pH=6 ; [PBTC]= 0.04 M y 40°C.

Sí se comparan las figuras 16 y 17, se observa que el efecto de la temperatura consiste en incrementar el proceso de disolución del polímero y en consecuencia su señal enmascara, aun más, la señal del PBTC y las posibles interacciones químicas.

El proceso de disolución del polietilenglicol parece ser un proceso gobernado, básicamente por la temperatura y la acidez del medio. Logicamente cuanto más se aproxime la temperatura del proceso de extracción del catión metálico a la temperatura de fusión del PEG más se solubiliza éste y enmascara todo proceso químico diferente a la disolución. Mediante la calorimetría diferencial de barrido se analiza las interacciones térmicas entre el polímero y el ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico. Para observar estas posibles interacciones se lleva a cabo análisis calorimétricos del PEG y del PBTC puros. En las Figuras 18 y 19 se visualizan los resultados correspondientes a estos análisis.

Figura 18.- Representación de la curva calorimétrica del PEG puro.

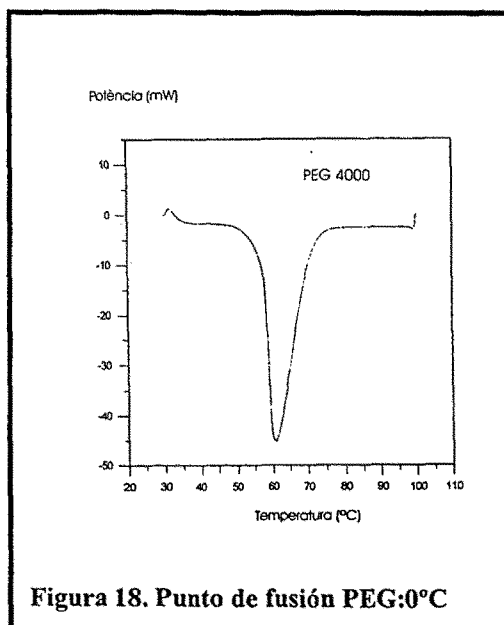


Figura 18. Punto de fusión PEG:0°C

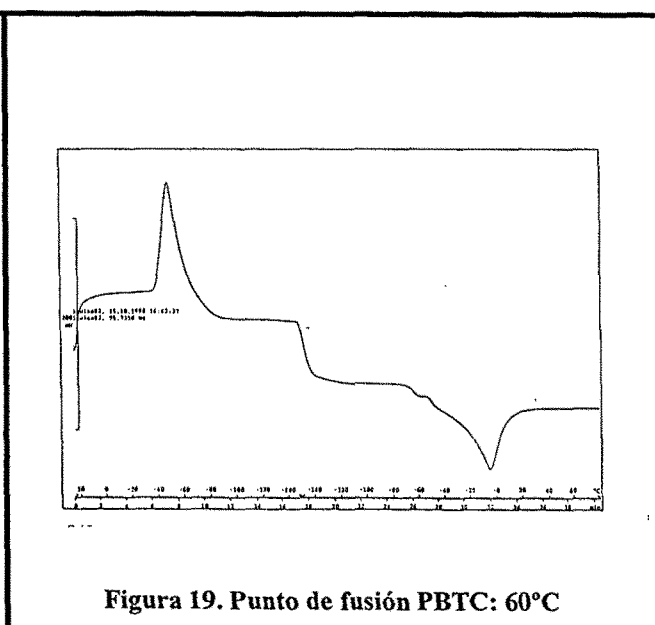


Figura 19. Punto de fusión PBTC: 60°C

Figura 19.- Representación de la curva calorimétrica del PBTC puro.

En estas gráficas se aprecia que los puntos de fusión de las dos sustancias puras son muy diferentes. El punto de fusión del PEG corresponde a 65°C (**Figura 18**) mientras que el del PBTC se encuentra a 0°C (**Figura 19**).

Se analiza mediante el DSC diferentes disoluciones que contienen relaciones H₂O/PBTC/PEG en distintas proporciones con el objetivo de obtener posibles interacciones al comparar con las curvas calorimétricas de los componentes puros.

La **Figura 20** representa la curva calorimétrica correspondiente a una relación H₂O-PBTC-PEG (3:6:4). Esta curva indica un marcado predominio del ácido 2-fosfonbutano-1,2,4-tricarboxílico reduciéndose el punto de fusión de la mezcla a 0°C.

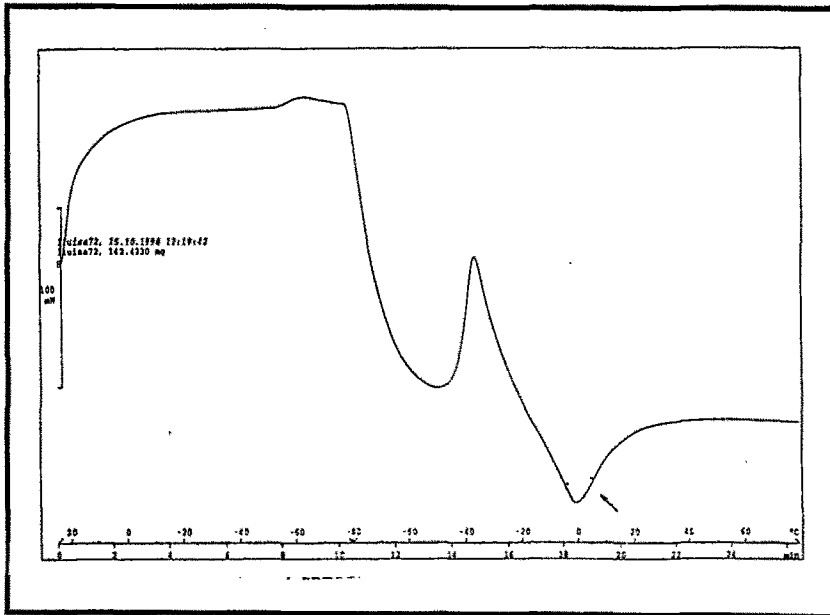
Si se disminuye la cantidad de PBTC respecto a la del PEG, el punto de fusión aumenta, para una relación 1:6:4, el efecto del PBTC es menos apreciable, aproximándose el punto de fusión al del PEG puro (**Figura 21**).

Estos resultados indican que un aumento en la concentración de PBTC con relación a los otros componentes origina una disminución del punto de fusión de la mezcla, y por tanto un aumento de la disolución del polímero procedente de la matriz orgánica. Es necesario encontrar aquella relación que mantenga un equilibrio simultáneo entre:

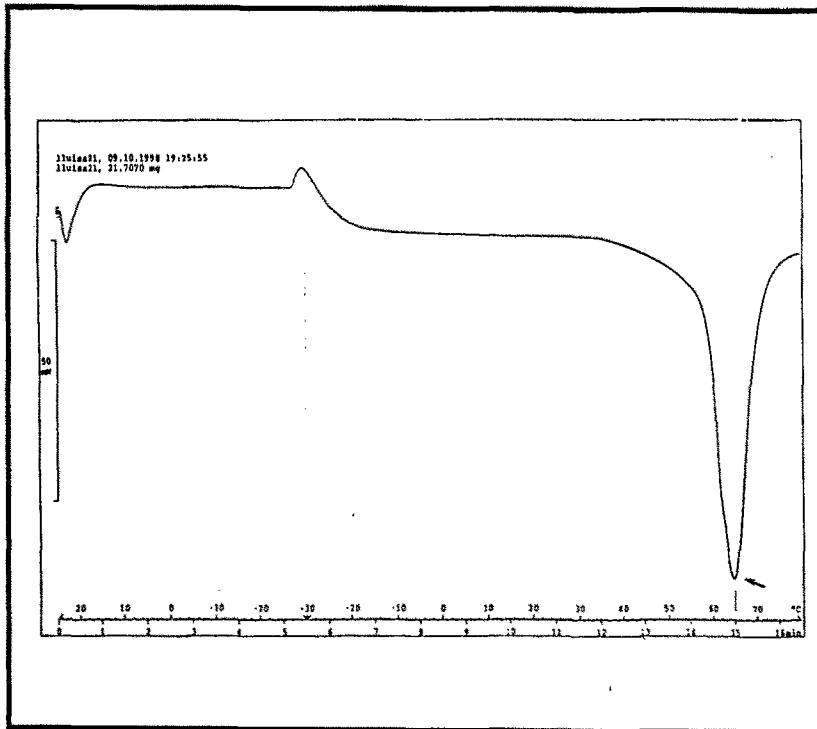
- La relación estequiométrica Fe/ligando=1/2.
- La reducción del punto de fusión de la mezcla PEG/PBTC.

Figura 20.- Representa la curva calorimétrica correspondiente a una relación H₂O-PBTC-PEG (3:6:4).

Figura 21.- Representa la curva calorimétrica correspondiente a una relación H₂O-PBTC-PEG (1:6:4).



3:6:4



1:6:4

Como resultado de los ensayos previos realizados con el DSC se obtiene:

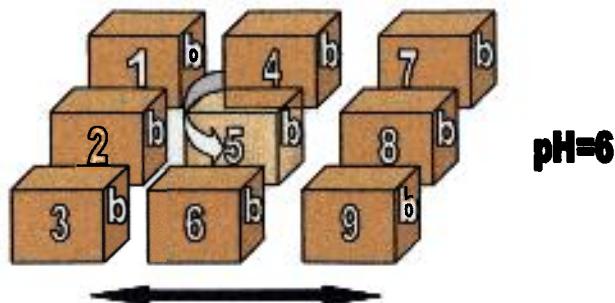
- ◆ utilizar en el proceso de extracción de relaciones Fe/PBTC de forma que el punto de fusión del PEG no sea inferior a 25 °C y simultáneamente garantice la extracción del Fe^{3+} [relación 1/2].
- ◆ Trabajar a temperatura ambiente.

CAPÍTULO 4.-

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1.- Metodología experimental

- Se seleccionan muestras de madera arqueológica subacuática contaminadas con sales hierro.
- Seguidamente, cada muestra, se corta en dados ($2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$) datándose cada dado (probeta). El **esquema 2** muestra la localización de las secciones y su designación. La flecha curvada indica el sentido de giro antihorario en el nombramiento de los planos laterales de cada dado.



Esquema 2.- Representación del corte de una muestra y datación de las correspondientes probetas. Sumergidas a pH=6.

- Para determinar el estado de degradación, el grado de impregnación y la distribución de Fe(III) de la matriz orgánica, se analiza las caras de la probeta central mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las probetas de observación por SEM se recubren, previamente, con una película continua de metal conductor, consiguiendo así una caja de Faraday. Para obtener esta película se une la superficie de la muestra con el porta-objetos mediante un hilo de plata coloidal antes de metalizarla con una película de oro.

- Se recuperan las probetas eliminando los residuos metálicos procedentes de la preparación para el SEM.
- De estas probetas se cortan dos finas películas para la determinación analítica de la cantidad de hierro (Fe^{3+} - Fe^{2+}) por absorción atómica. Esta información permite preparar patrones indicativos de la cantidad del agente complejante necesaria para trabajar en las condiciones óptimas de extracción observadas en los ensayos previos.
- Se preparan disoluciones, a $\text{pH}=6$, del ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico de concentración perfectamente conocida. A $\text{pH}=6$ la especie predominante del ácido corresponde a $(\text{OH})_{12}\text{FeL}_2$ ($\text{L}=\text{PBTC}$). La relación de concentración mínima metal/PBTC, que satisface el modelo estequiométrico, es de 1:2 y está en concordancia con la relación obtenida en las experiencias iniciales. Este cociente de concentraciones permite mantener el punto de fusión del PEG alrededor de los 60°C de acuerdo con los termogramas obtenidos para diferentes relaciones H_2O -PBTC-PEG (Figuras 18-21).

- Seguidamente se colocan las probetas en el interior de vasos de precipitados y se recubren con un volumen determinado de disolución de PBTC, y ajustándose el pH a 6. El conjunto de probetas es agitado de forma automática en un baño termostático (25°C y 25 U/min) durante un tiempo de dos horas o hasta que se estabilice el pH de la disolución problema.

Del conjunto de experiencias colocadas en el baño termostático una de ellas corresponde a un blanco que contiene únicamente las características termodinámicas y de concentración del medio extractor. Éste contiene la disolución problema a excepción de la matriz orgánica.

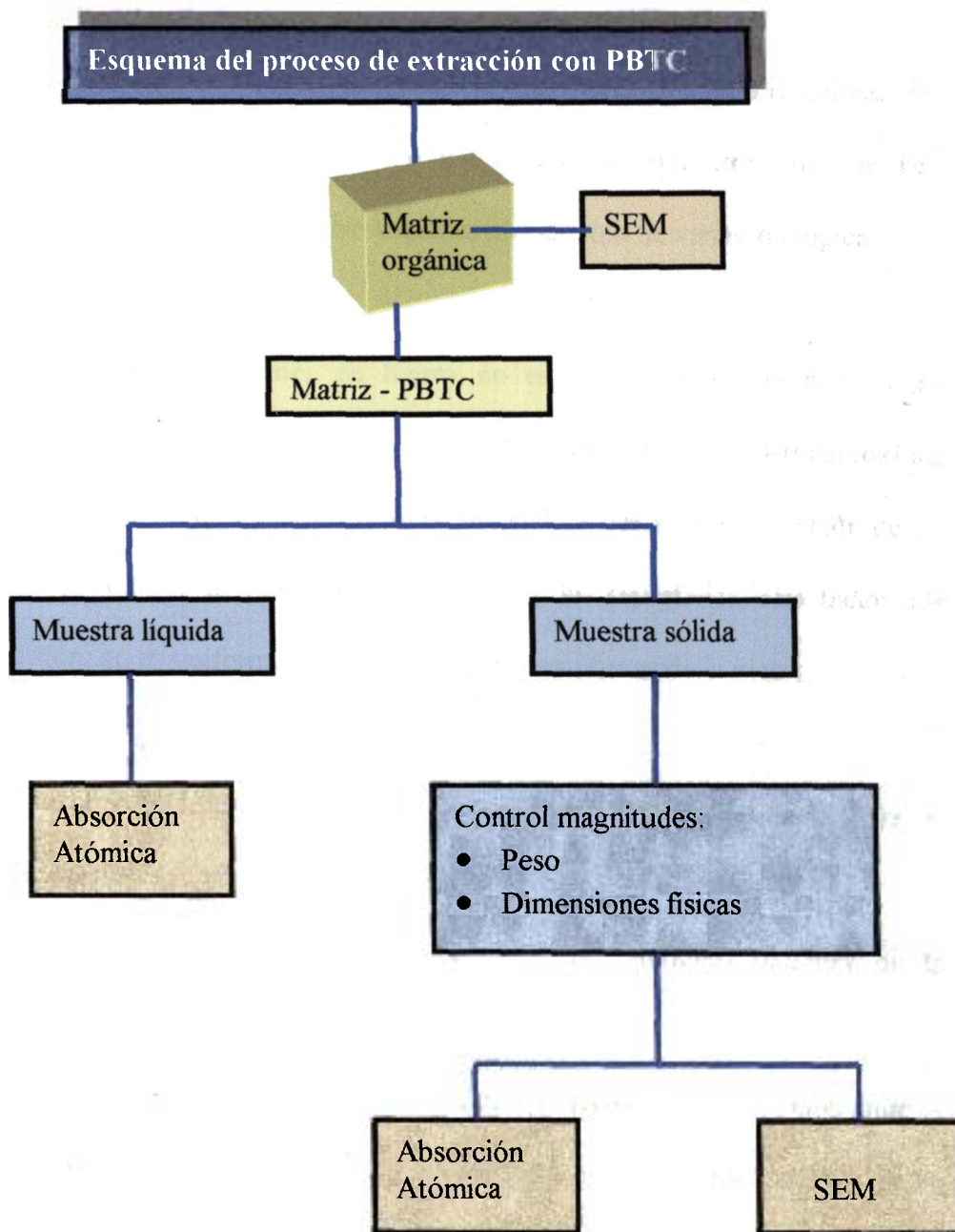
- La concentración de Fe^{3+} extraído se determina por absorción atómica. La longitud de onda empleada depende de la concentración de hierro ($\lambda = 248,3$ nm y $372,2$ nm) . La curva de calibrado del espectrofotómetro se realiza de forma automática, introduciendo patrones de matriz acuosa con concentraciones idénticas de las sustancias presentes en la disolución problema. La concentración conocida de Fe(III) de los patrones indica la longitud de onda necesaria para los análisis [3-10 ppm o 20-100 ppm].
- Se secan las probetas a temperatura ambiente hasta obtener un peso aproximadamente constante y se observan, de nuevo, por SEM para apreciar las modificaciones estructurales de la matriz orgánica y del agente consolidante.

Se realiza en la probeta una calcinación seguida de una digestión ácida para determinar por absorción atómica la presencia de Fe^{3+} residual.

- Se analizan los resultados cuantitativos de extracción y se comparan los resultados de las posibles modificaciones estructurales a través de las microfotografías obtenidas por SEM.

A continuación se representa un esquema del proceso de extracción empleado en el presente trabajo.

Esquema 3.- Representación de la metodología utilizada en el presente estudio.



4.2.- Resultados y conclusiones de las experiencias realizadas en las condiciones óptimas de extracción

Las primeras observaciones obtenidas de las disoluciones problemas, por absorción atómica, muestran marcadas diferencias en las concentraciones de Fe^{3+} extraído de las probetas (Tablas 4-5). No sugieren ningún tipo de variación lógica.

La disolución de las concreciones de hierro no es un proceso superficial y no homogéneo. Parece no existir difusión del ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico hacia el interior de la matriz orgánica, aún favoreciéndola por la normalización de las superficies geométricas de las muestras. La textura de las superficies, otro factor que afecta a la difusión, no es uniforme debido a la naturaleza fibrosa de la matriz.

Las posibles causas de la dificultad aparente del proceso de difusión del PBTC a través de la madera impregnada se pueden resumir en:

- a) una textura irregular debido a la naturaleza orgánica de la muestra.
- b) Tiempo de inmersión insuficiente. Existe una correlación entre la concentración de hierro y el tiempo (en horas) que depende de la naturaleza del agente quelante [MacLeod,1987]. Esta correlación no se estudia en el presente trabajo sino que se determina

experimentalmente en función de la estabilidad del pH.

c) Interacción química y/o solvatación entre el PBTC y el PEG disuelto, factor que disminuye la concentración efectiva del quelante en disolución.

d) El tamaño y peso de la molécula de PBTC.

Este último factor actúa favoreciendo la ruptura de los enlaces de la red cristalina del polietilenglicol por interacción de los grupos funcionales de ambos compuestos químicos en el interior de la matriz orgánica. Esta propiedad origina la disolución del polímero y la consiguiente modificación de determinadas propiedades físicas y estructurales de la madera arqueológica subacuática impregnada con PEG.

En las **experiencias 9-10** se detallan las condiciones experimentales que permiten optimizar los resultados de extracción del hierro contaminante. Estas condiciones corresponden a los resultados obtenidos de los ensayos previos. Estos ensayos permiten discernir los parámetros de modelo de los de ruido. Así como el nivel más adecuado de cada uno de ellos. Se demuestra también que los parámetros de modelo están íntimamente relacionados con el factor negativo de disolución del polímero, que es el problema que condiciona todo el proceso experimental. Este problema supera en creces al proceso de hidrólisis del Fe^{3+} y la consiguiente formación de sales insolubles del tipo $\text{Fe}(\text{OH})_x$

Sin embargo se obtiene una solubilidad de 35 ± 5 % (% en ppm) del hierro total existente en la muestra en un periodo de tiempo de 4 horas. Este valor numérico depende de diferentes puntos.

- Composición química de las sales insolubles de Fe.
- Localización de la concreción (superficial o interna).
- Contenido y solubilización del PEG.

Este resultado es aceptable si se compara con el obtenido en la bibliografía [MacLeod,1987]. Este autor utiliza el polietilenglicol como agente quelante y su metodología requiere un periodo de tiempo largo (>15 días) para una extracción parcial (0,1-0,3% en peso) de las concreciones en madera no impregnada.

Experiencia 9.- Representación de las condiciones experimentales optimas

ensayadas en dos probetas independientes.

Experiencia 9 25 °C; pH=6	Muestra			Blanco	
		2B	5D	B/D	
Variable	pH	T(°C)	PH	T(°C)	PH/T
Código	+	-	+	-	+/-
Inicio	6,07	24	6,35	23,5	6,15/23
2 horas	5,67	25	6,31	25	6,2/24
4 horas	5,69	25	6,31	25	6,24/24
pH _f - pH _o	-0,38		-0,04		+0,08

Características

Fe/PBTC	1 a 2
[PBTC]	0,04 M
ml adicionados de PBTC 0.3 M	6,7
Volumen de disolución (ml)	50
Velocidad de agitación	25 U/min

Resultados :

- Hidrólisis del Polietilenglicol sin formación de precipitados.

Experiencia 10.- Representación de las condiciones experimentales optimas ensayadas en dos probetas independientes.

Experiencia 10		Muestra		Blanco	
25 °C, pH=6		6B	9D	B/D	
Variable	pH	T(°C)	PH	T(°C)	PH/T
Código	+	-	+	-	+/-
Inicio	6,65		6,46	23,5	6/25
2 horas	23,7				
4 horas	6,63	24	6,06	24	6,3/24
pH _f - pH _o	6,66	24	6,06	24	6,07/24
	-0,02		-0,4		+0,07

Características

Fe/PBTC	1 a 2
[PBTC]	0,04 M
ml adicionados de PBTC 0.3 M	6,7
Volumen de disolución (ml)	50
Velocidad de agitación	25 U/min

Resultados

- Hidrólisis del Polietilenglicol responsable de la disminución del pH.

Tabla 4.- Resumen de algunas determinaciones cuantitativas de Fe³⁺ por absorción atómica de una muestra formada por varias probetas.

Muestra líquida	ppm	Muestra sólida	ppm
1	1500	1	3400
2	1200	2	8700
3	6100	3	2100
4	600	4	3000
5	1200	5	1500
6	200	6	1800
7	650	7	1200
8	1200	8	1900

Tabla 5.- Resumen de algunas determinaciones cuantitativas de Fe³⁺ por absorción atómica de una muestra formada por varias probetas.

Muestra líquida	ppm	Muestra sólida	ppm
1	750	1	1200
2	800	2	1900
3	1100	3	1400
4	600	4	700
5	800	5	540
6	200	6	600
7	650	7	800
8	1100	8	1460

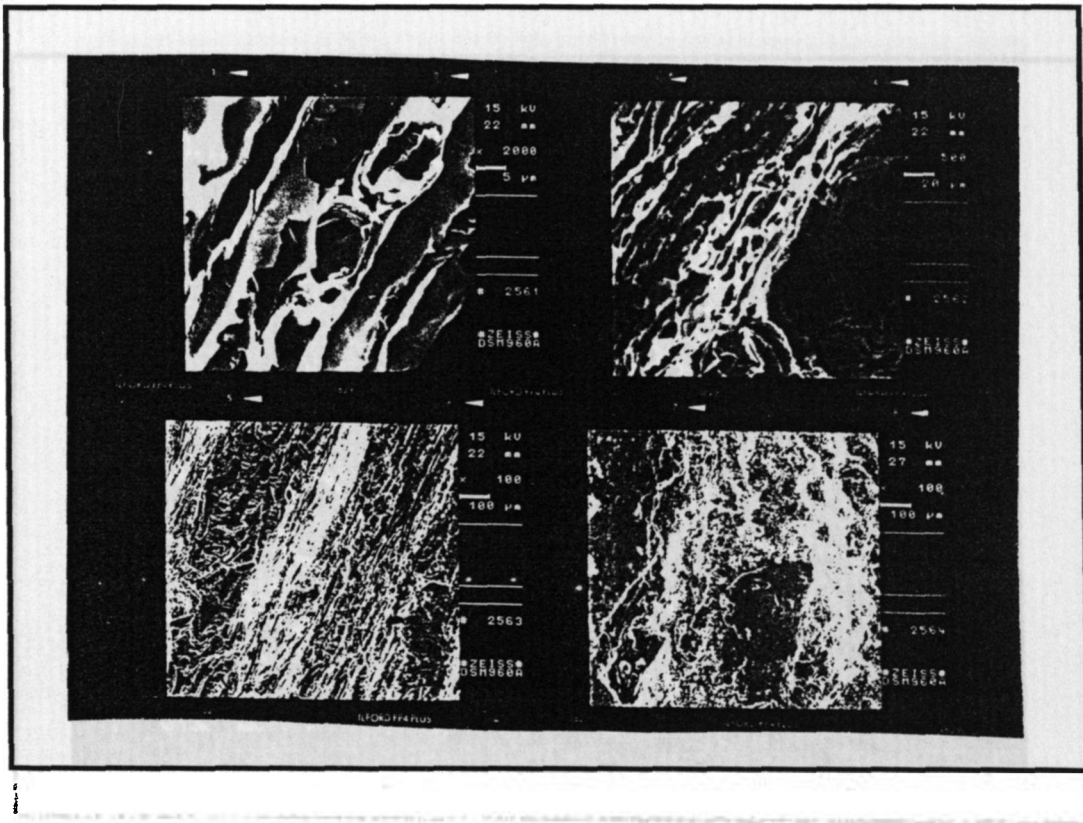
El PBTC actúa de forma superficial eliminando, simultáneamente concreciones de hierro y polímero. El resultado corresponde a una probeta de características:

- superficies completamente lisas i de cantos redondeados.
- Aumento de la tenacidad.
- Reducción de sus dimensiones.

La distribución del polietilenglicol en el interior de la matriz orgánica tiene lugar por capilaridad pudiendo aparecer enlaces adicionales entre las fibras de la madera y el polímero. Las muestras que tienen dimensiones longitudinales superiores a la de la fibra presentan una impregnación anómala [Young,1987]. El estado de impregnación y la mayoría de las modificaciones micro-estructurales que tienen lugar en el proceso de extracción, se pueden visualizar por SEM.

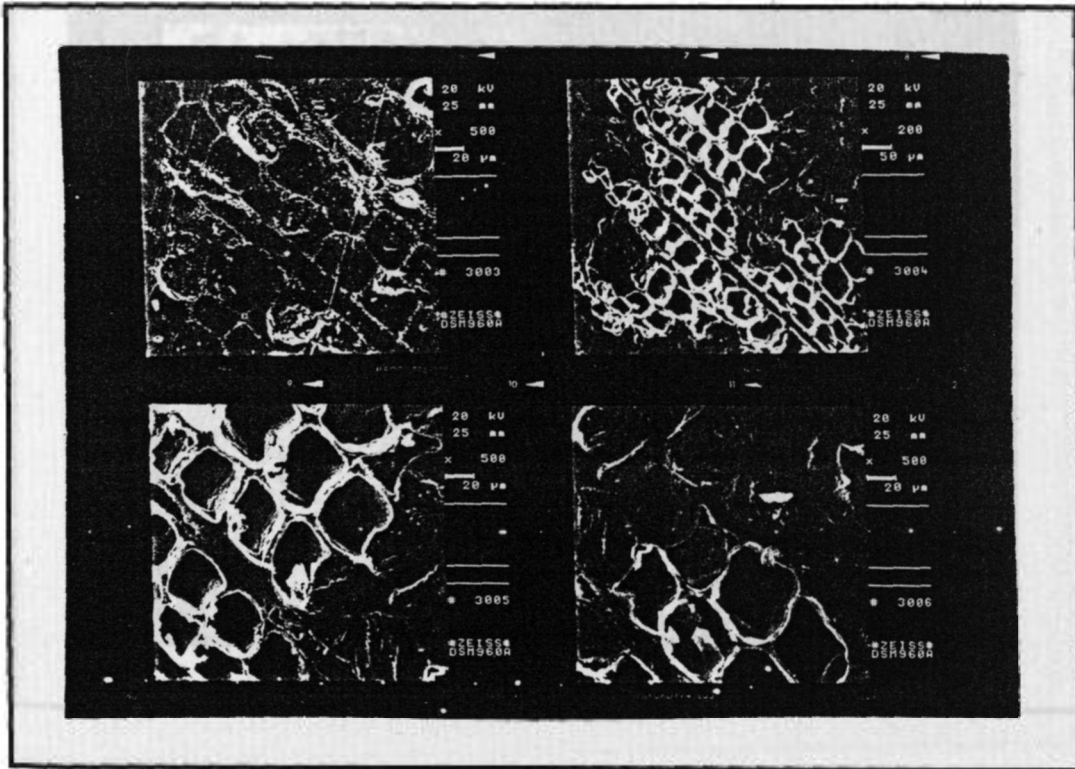
De las probetas tratadas y del blanco de madera (madera arqueológica subacuática impregnada y contaminada con sales de hierro) se cortan películas de 6x6x10 mm (radial, tangencial y longitudinal) con el objetivo de explorar y comparar los efectos de la extracción del Fe y los efectos estructurales al eliminar en parte al agente consolidante de la matriz. De cada una de las probetas se realizan microfotografías con el SEM para determinar su micro-estructura y la presencia de sales de hierro residuales. En el primer caso se utilizan detectores de electrones secundarios y para el segundo de retrodispersados.

En la **Microfotografía 1** se observa un contacto de cuatro microfotografías correspondientes a una misma probeta de madera arqueológica impregnada con PEG y sometida a un proceso de extracción, en las condiciones optimas, de Fe^{3+} con PBTC. Esta microfotografía indica un estado de degradación apreciable de las fibras que forman la matriz orgánica. Las imágenes de todo el contacto corresponden a una misma zona fotografiada a diferentes aumentos.



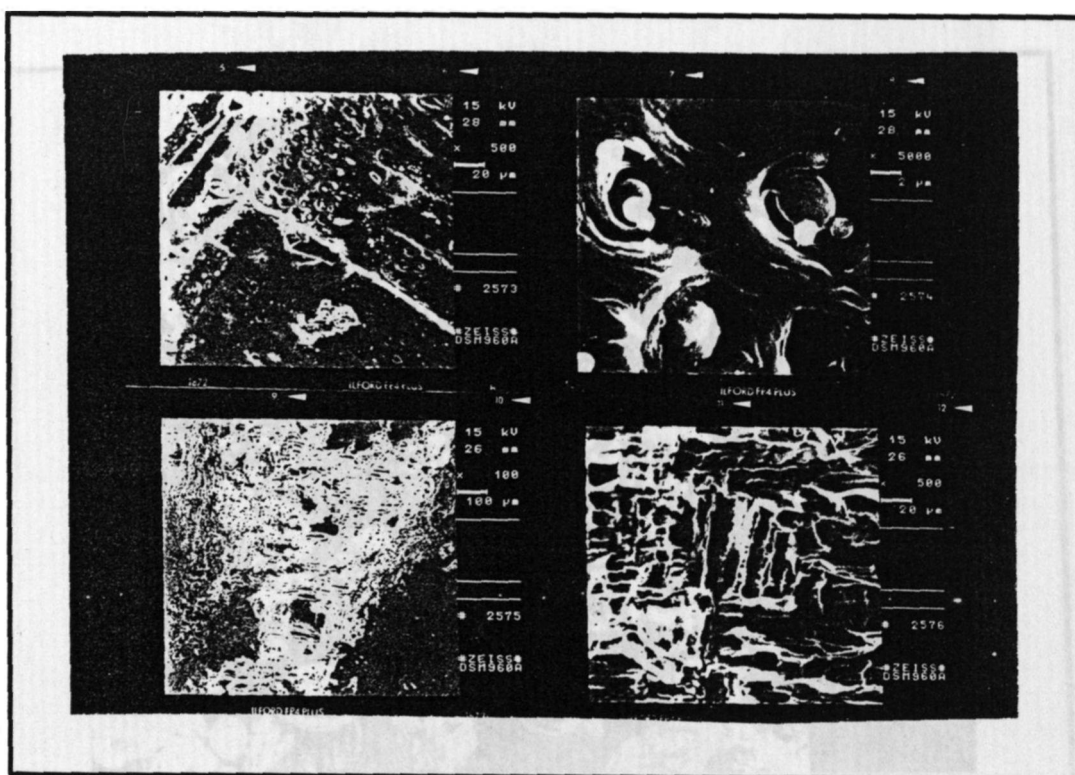
MICROFOTOGRAFÍA
1

En la **Microfotografía 2** todas las imágenes del contacto fotográfico corresponden a una probeta de madera arqueológica impregnada con PEG y sometida a un proceso de extracción de Fe^{3+} con PBTC. Indica un conjunto de fibras en diferente grado de deterioro. La pared de las células está ligeramente degradada. No se observa impregnación en el interior de las fibras, pero sí, en las paredes celulares secundarias. Las imágenes del contacto corresponden a una misma zona fotografiada a diferentes aumentos.



MICROFOTOGRAFÍA
2

En la **Microfotografía 3** todas las imágenes del contacto fotográfico corresponden a una probeta de madera arqueológica impregnada con PEG y sometida a un proceso de extracción de Fe^{3+} con PBTC. En la figura se aprecia un conjunto de fibras y vasos con una buena impregnación en su interior. En la imagen se observa, también, unos gránulos esféricos que son analizados posteriormente mediante micro-análisis con detectores de rayos X (**Figuras 22-25**).



MICROFOTOGRAFÍA
3

La imagen fotográfica (**Microfotografía 4**) corresponde a una probeta de madera arqueológica impregnada con PEG con una elevada contaminación no sometida al proceso de extracción con PBTC. Muestra un conjunto de granos de sales de hierro. Obsérvese la forma redondeada del grano y el crecimiento helicoidal de éste. Su composición se determina por micro-análisis de rayos X, detallándose el resultado en la **Figura 26**.



MICROFOTOGRAFÍA

4

La **Microfotografía 5** corresponde a la probeta anterior per tomada a 3000 aumentos.

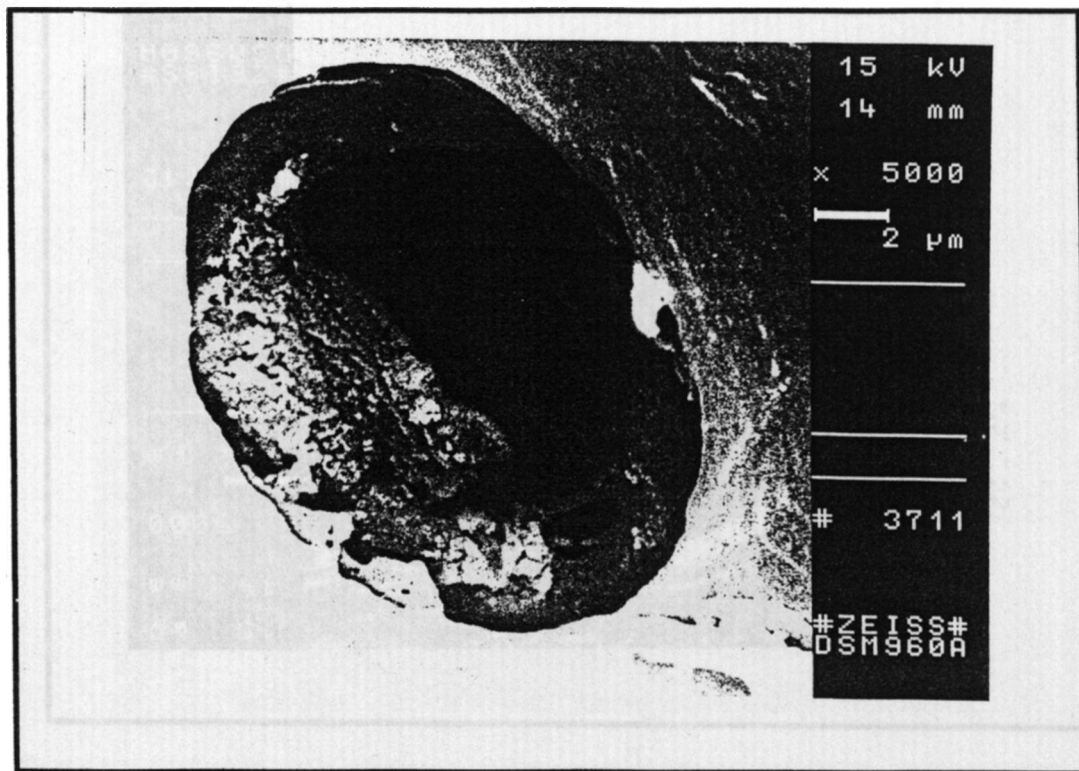
Obsérvese la forma de los gránulos de hierro.



MICROFOTOGRAFÍA

5

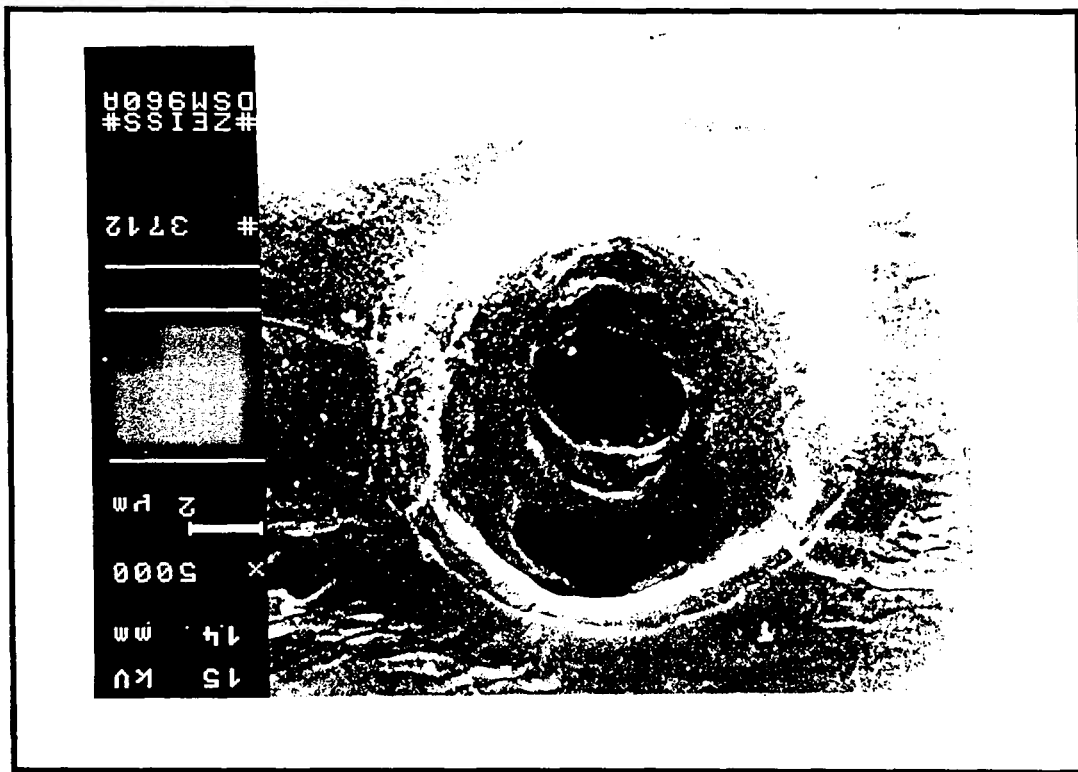
La siguiente imagen fotográfica (**Microfotografía 6**) corresponde a una probeta de madera arqueológica impregnada con PEG y con una elevada contaminación en sales de hierro antes del proceso de extracción. Muestra una fibra con una pared celular bastante deteriorada. Se aprecia en el interior de la fibra un depósito de sales de hierro en proceso de crecimiento. La composición química de estas sales se determina por micro-análisis mediante SEM (**Figura 27**).



MICROFOTOGRAFÍA

6

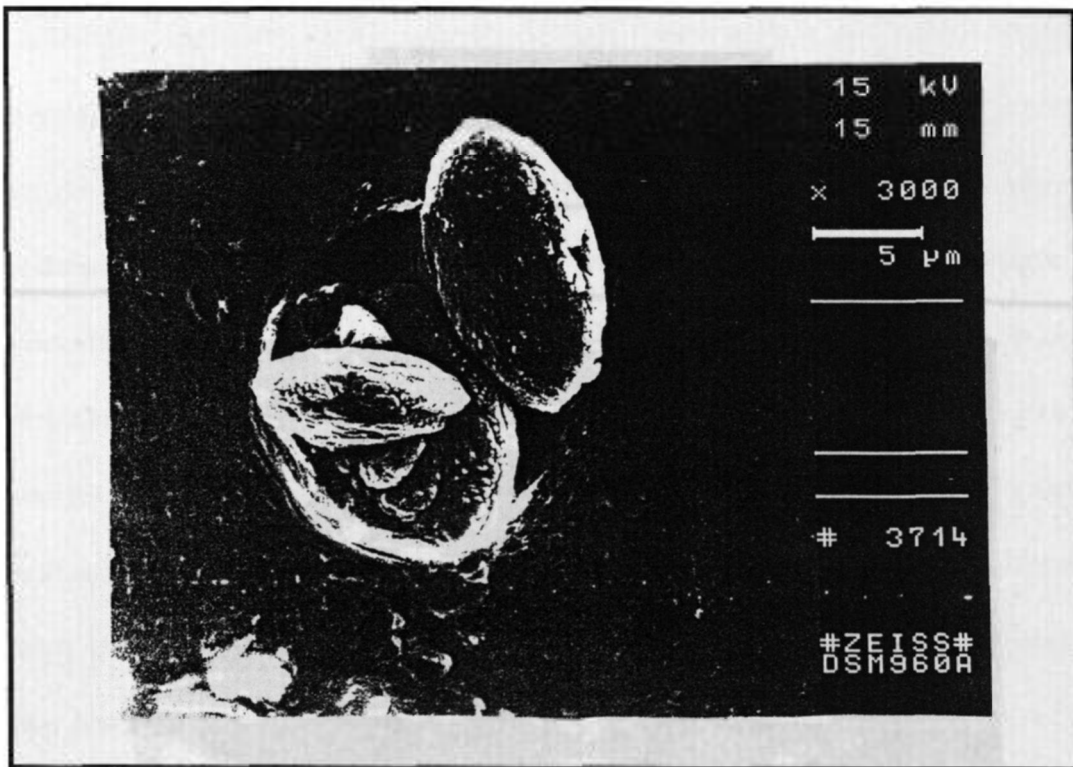
La imagen fotográfica (**Microfotografía 7**) corresponde a una probeta de madera arqueológica impregnada con PEG y con una elevada contaminación. Muestra una fibra, inicialmente, impregnada con polietilenglicol. Se puede observar en la imagen como los granos de las sales de hierro se introducen en el interior de la fibra y desplazan, en su crecimiento, a los cristales del polímero. La muestra no está tratada con PBTC. La composición química se representa en la **Figura 28**



MICROFOTOGRAFÍA

7

Por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se obtiene la imagen fotográfica (**Microfotografía 8**) de una probeta de madera arqueológica impregnada con PEG y con una elevada contaminación no sometida al proceso de extracción con PBTC. Representa una fibra altamente contaminada por granos de hierro en proceso de expansión.



MICROFOTOGRAFIA

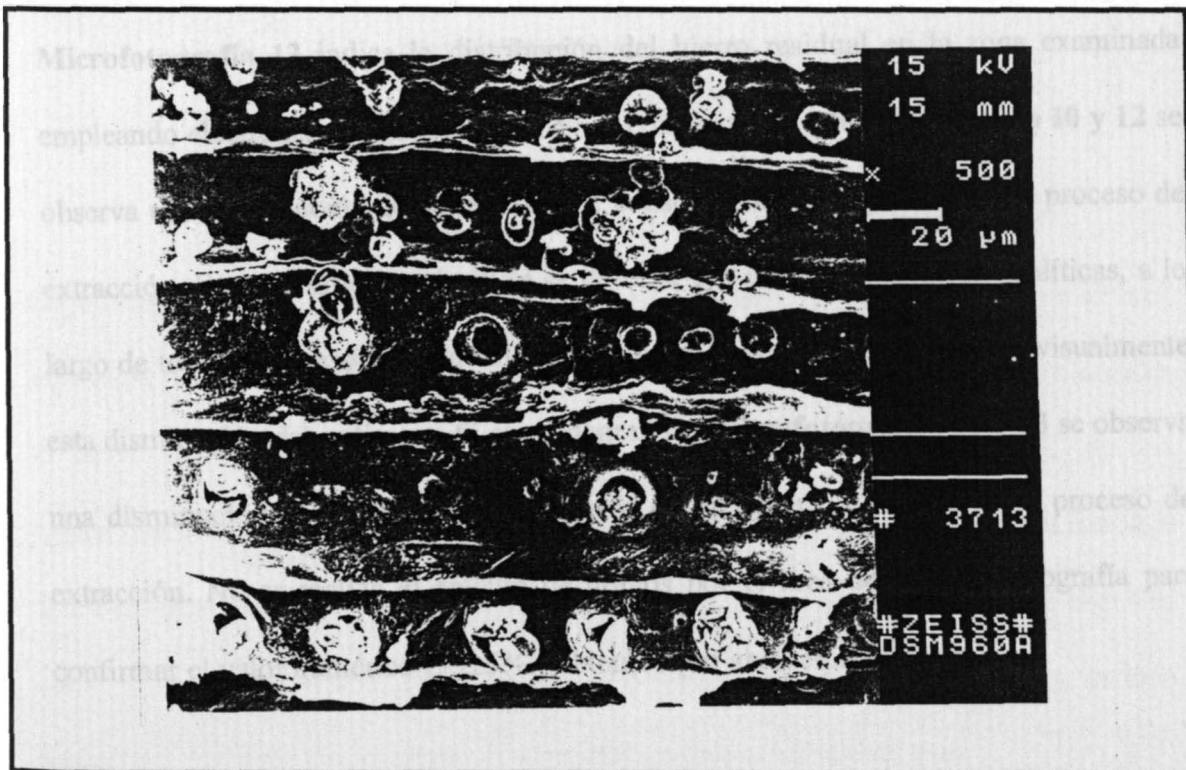
8

En la **Microfotografía 9** se obtiene una imagen fotográfica que corresponde a la misma probeta anterior. Representa un conjunto de fibras en las que aparecen las etapas de:

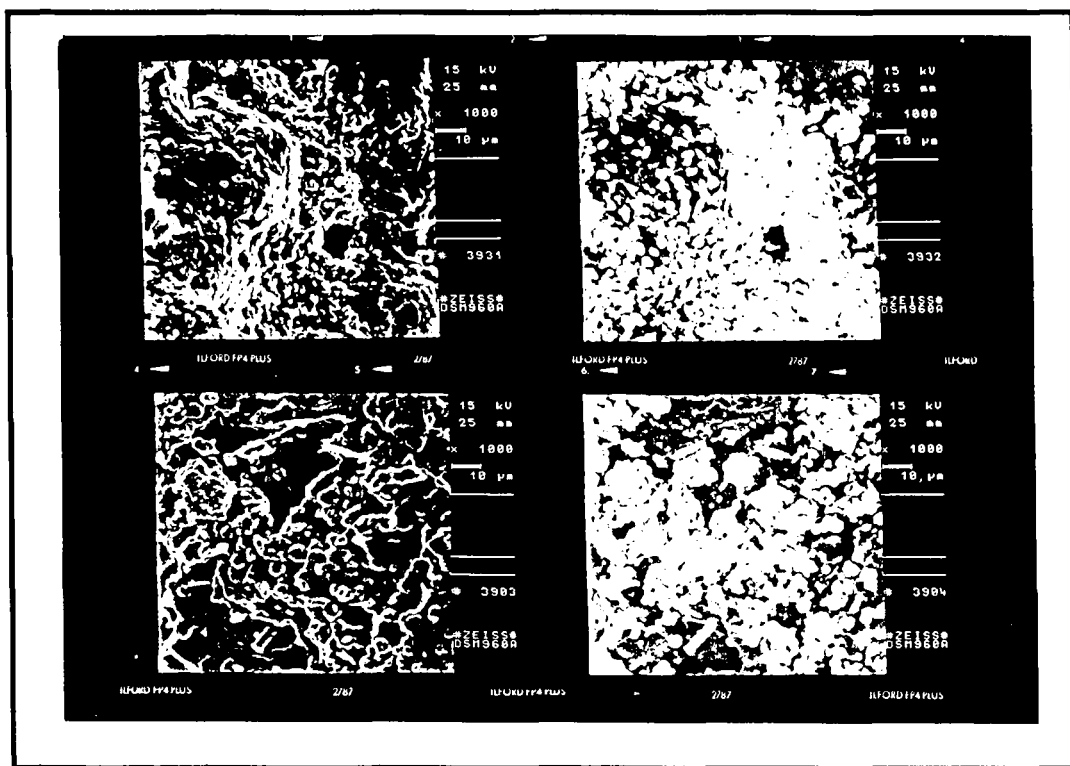
- Sedimentación del grano de hierro sobre el polímero que impregna la fibra.
- El crecimiento del grano que origina el desplazamiento de los cristales de PEG en el interior. El polietilenglicol se “perfora”.
- Expansión de los granos de hierro obturando la fibra.

MICROFOTOGRAFIA 9

9



La imagen fotográfica del contacto que recoge diferentes microfotografías corresponde a una probeta de madera arqueológica impregnada con PEG y sometida al proceso de extracción de Fe^{3+} con PBTC. La microfotografía muestra la distribución del polímero en la zona examinada. Las **Microfotografías 10 y 11** corresponden a la probeta de madera arqueológica impregnada con PEG antes de la extracción de Fe^{3+} con PBTC. La **Microfotografía 11** muestra la distribución de los gránulos de hierro en la zona examinada mediante electrones retrodispersados. Las imágenes fotográficas de las **Microfotografías 12 y 13** corresponden a la misma probeta de madera arqueológica impregnada con PEG utilizada en la imagen anterior pero **sometida** al proceso de extracción de Fe^{3+} con PBTC. La **Microfotografía 12** muestra la distribución del polímero en la zona examinada y la imagen fotográfica correspondiente a la **Microfotografía 13** indica la distribución del hierro residual en la zona examinada empleando electrones retrodispersados. Si se comparan las **Microfotografías 10 y 12** se observa una disminución de la cantidad de consolidante en la probeta en el proceso de extracción. Esta disminución de PEG se detecta, por diferentes técnicas analíticas, a lo largo de todo el proceso experimental. En estas microfotografías se aprecia visualmente esta disminución del polímero. Si se comparan las **Microfotografías 11 y 13** se observa una disminución de la cantidad de gránulos de hierro en la probeta en el proceso de extracción. No se realiza el cálculo de granos por el área de la microfotografía para confirmar el valor numérico [$35 \pm 5\%$] obtenido por absorción atómica.

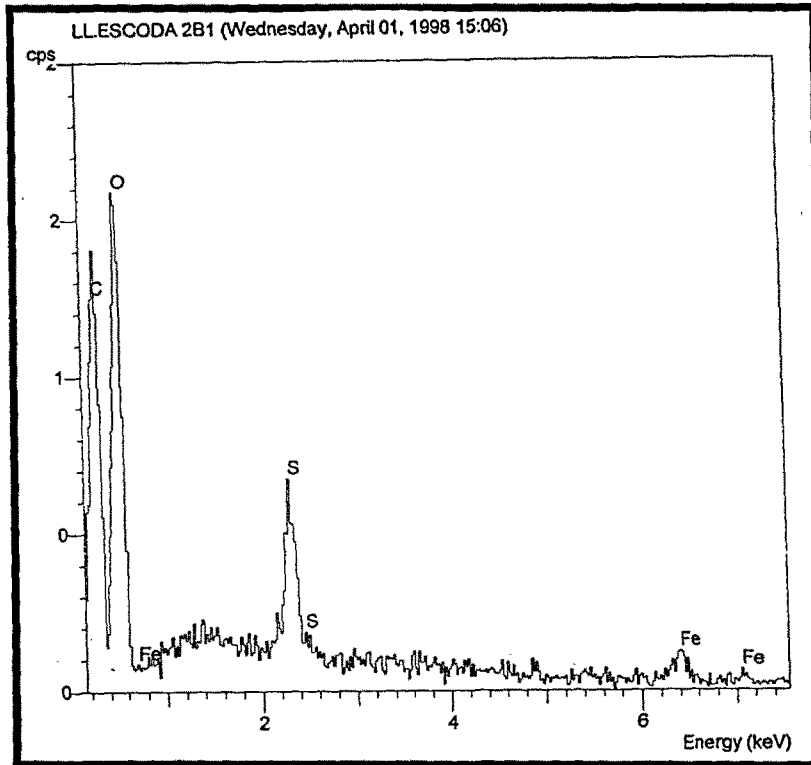


MICROFOTOGRAFÍA

10	11
12	13

Seguidamente se representan las figuras correspondientes a los resultados analíticos obtenidos por detección de rayos X procedentes de la muestra mediante micro-análisis de SEM. Las **Figuras 22-25** corresponden a diferentes probetas (**Esquema 2**) de una misma muestra de madera sometida al proceso de extracción. Indican una ligera cantidad de Fe residual que oscila entre el 2.95 al 0.02 % en. Aparece también materia orgánica como se observa en los picos de carbono y oxígeno correspondiente al análisis cualitativo, así como su porcentaje en peso del análisis semi-cuantitativo.

Figura 22.- En estas figuras se muestra el micro-análisis correspondiente a la probeta 2 en la superficie B (Rayos X).



Client: University of Girona
 Job: Standard
 Spectrum label: LL.ESCODA 2B1

Calibration data: Energy Resn. Area
 Strobe: -7.2 51.84 24014
 Calib. element: 8030.5 154.94 30503
 Gain factor = 49.978
 Livetime = 66.2 seconds

Sample data: Energy Resn. Area
 Strobe: -1.9 102.75 63098
 Total spectrum counts = 10905
 Livetime = 200.0 seconds

System resolution = 110 eV

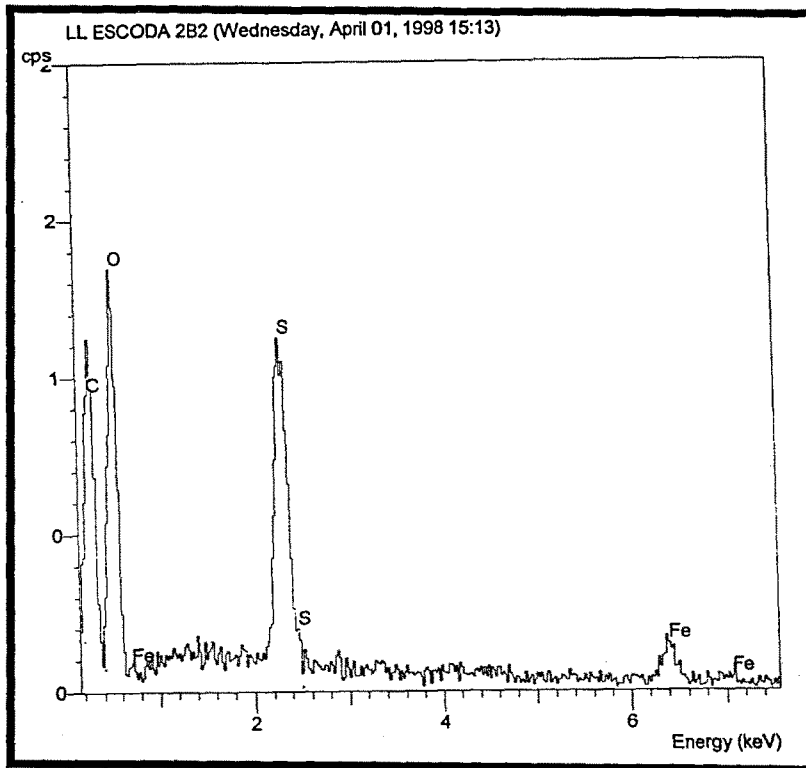
Geometry (degrees):
 Tilt = 0.00
 Elevation = 35.00
 Azimuth = 0.00
 Entry angle = 0.00

Accelerating voltage = 20.00 kV

Quantitative method: ZAF (4 iterations).
 Analysed all elements and normalised results.

Elmt	Apparent	Stat.	Inten.	Element	Std.	Atomic
	Concn.	Error	Corrn.	%	Corrn.	%
C K	3.172	0.720	0.826	31.28	7.11	38.50
O K	6.532	0.241	0.819	65.00	2.40	60.05
S K	0.298	0.027	1.023	2.37	0.22	1.09
Fe K	0.141	0.035	0.857	1.34	0.33	0.36
Total				100.00		

Figura 23.- En estas figuras se muestra el micro-análisis correspondiente a la probeta 2 en la superficie C (Rayos X).



```

Client: University of Girona
Job: Standard
Spectrum label: LL ESCODA 2B2

Calibration data:  Energy Resn. Area
Strobe:             -7.2 51.84 24014
Calib. element:    8030.5 154.94 30503
Gain factor = 49.978
Livetime = 66.2 seconds

Sample data:       Energy Resn. Area
Strobe:           -3.5 100.29 64333
Total spectrum counts = 10161
Livetime = 200.0 seconds

System resolution = 110 eV

Geometry (degrees):
Tilt = 0.00
Elevation = 35.00
Azimuth = 0.00
Entry angle = 0.00

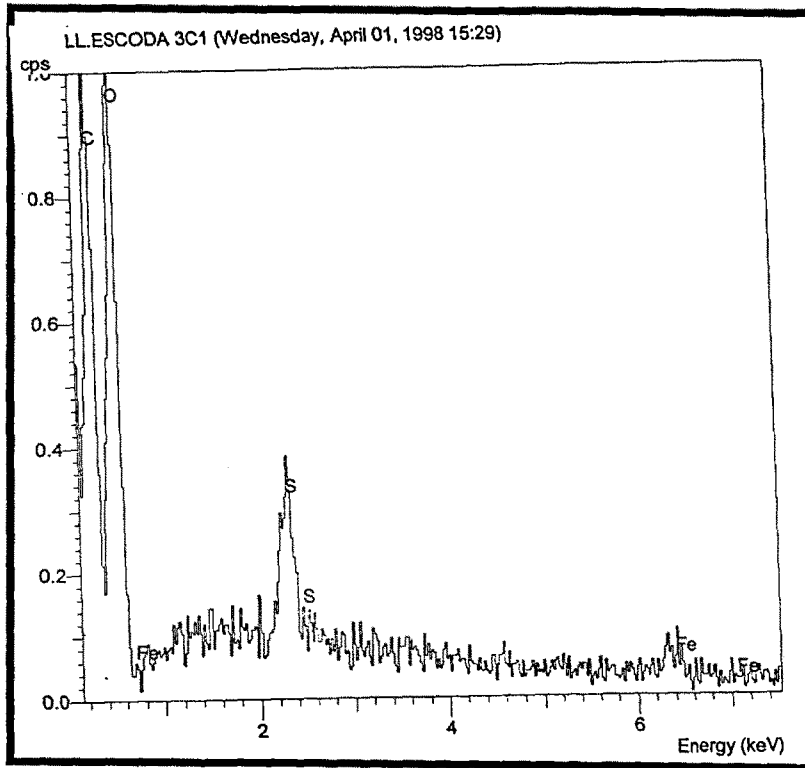
Accelerating voltage = 20.00 kV

Quantitative method: ZAF ( 5 iterations).
Analysed all elements and normalised results.

```

Elmt	Apparent	Stat.	Inten.	Element	Error	Std.	Atoml
	Conc.	Error	Corrn.			Corrn.	
C K	1.089	0.650<2sd	0.528	23.43	13.99	0.27	30.61
O K	5.109	0.212	0.873	66.20	2.75	0.47	64.93
S K	0.663	0.035	1.013	7.42	0.39	0.92	3.63
Fe K	0.222	0.038	0.854	2.95	0.50	1.00	0.83
Total				100.00			

Figura 24.- En estas figuras se muestra el micro-análisis correspondiente a la probeta 3 en la superficie B (Rayos X).



```

Client: University of Girona
Job: Standard
Spectrum label: LL.ESCODA 3C1

Calibration data:   Energy Resn. Area
Strobe:             -7.2  51.84  24014
Calib. element:    8030.5 154.94 30503
Gain factor = 49.978
Livetime = 66.2 seconds

Sample data:        Energy Resn. Area
Strobe:             1.4 105.69 60574
Total spectrum counts = 8259
Livetime = 200.0 seconds

System resolution = 110 eV

Seometry (degrees):
Tilt = 0.00
Elevation = 35.00
Azimuth = 0.00
Entry angle = 0.00

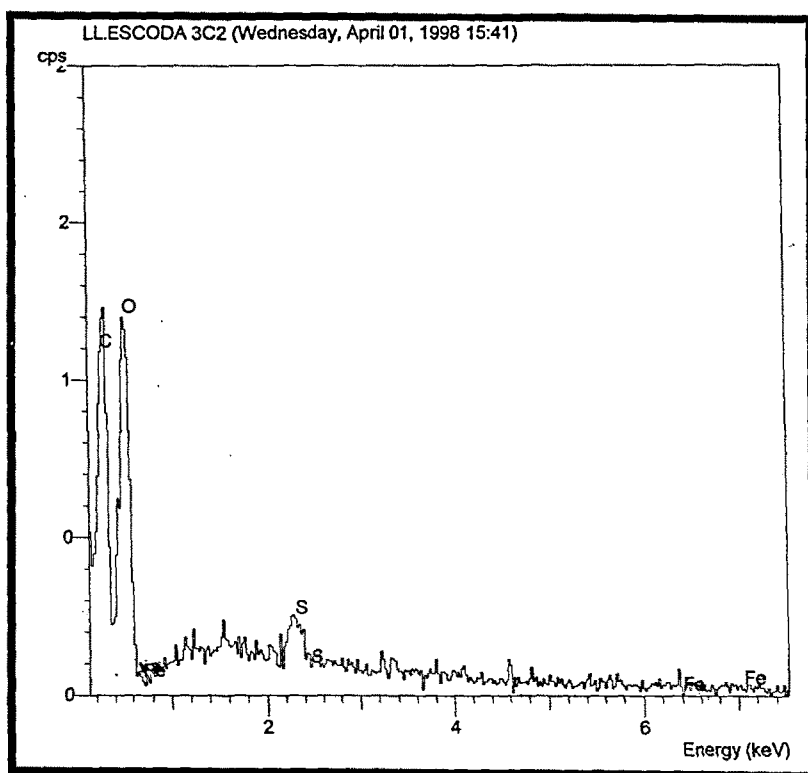
Accelerating voltage = 20.00 kV

Quantitative method: ZAF ( 4 iterations).
Analysed all elements and normalised results.

```

Elmt	Apparent	Stat.	Inten.	Element	Error	Std.	Atomi
	Conc.	Error	Corrn.	%		Corrn.	%
C K	1.848	0.615	0.838	29.91	9.94	0.27	36.92
O K	4.191	0.200	0.853	66.64	3.19	0.47	61.75
S K	0.158	0.022	1.020	2.10	0.29	0.92	0.97
Fe K	0.086	0.031<3sd	0.857	1.36	0.49	1.00	0.36
Total				100.00			

Figura 25.- En estas figuras se muestra el micro-análisis correspondiente a la probeta 3 en la superficie C (Rayos X).



```

Client: University of Girona
Job: Standard
Spectrum label: LL.ESCODA 3C2

Calibration data: Energy Resn. Area
Strobe: -7.2 51.84 24014
Calib. element: 8030.5 154.94 30503
Gain factor = 49.978
Livetime = 66.2 seconds

Sample data: Energy Resn. Area
Strobe: 0.9 105.03 60728
Total spectrum counts = 9176
Livetime = 200.0 seconds

System resolution = 110 eV

Geometry (degrees):
Tilt = 0.00
Elevation = 35.00
Azimuth = 0.00
Entry angle = 0.00

Accelerating voltage = 20.00 kV

Quantitative method: ZAF ( 3 iterations).
Analysed all elements and normalised results.

```

Elmt	Apparent	Stat.	Inten.	Element	Error	Std.	Atom%
	Concn.	Error	Corrn.	%		Corrn.	%
C	K	3.626	0.674	1.006	35.20	6.55	42.13
O	K	5.086	0.216	0.781	63.98	2.71	57.50
S	K	0.084	0.020	1.030	0.80	0.19	0.36
Fe	K	0.002	0.026<lsd	0.858	0.02	0.30	0.01
Total					100.00		

La Figuras 26 corresponde al análisis mediante detección de rayos X procedentes de una probeta altamente contaminada con unos gránulos de composición química desconocida. Estos gránulos tienen forma redondeada y un crecimiento compacto y helicoidal (Microfotografías 4-5).

El análisis cualitativo pone de manifiesto, que estos granos están formados por azufre, S, potasio, K, y un alto contenido en hierro, Fe. La composición semi-cuantitativa de hierro oscila alrededor de un 69%. No se observan restos de materia orgánica procedente de la matriz. Si se analiza la composición química se obtiene que los gránulos corresponden a sales de hierro, posiblemente sulfuros. No se puede determinar la estequiometría de estas sales debido a que su cuantificación es relativa a un patrón geológico incorporado en el SEM.

La lectura adecuada de estos micro-análisis (Figuras 22-28) corresponde a una identificación de los elementos presentes y a una cuantificación en peso más o menos elevada respecto a los otros elementos presentes en la probeta. No obstante, de las microfotografías realizadas por SEM se obtiene una buena información sobre:

- Estado de degradación de las fibras de la matriz orgánica.
- Estado de impregnación de las fibras por el PEG.
- Identificación de gránulos contaminantes de la madera arqueológica.
- Variaciones estructurales producidas por la extracción del Fe.

Figura 26.- (a). En estas figuras se muestra el micro-análisis cualitativo correspondiente al gránulo identificado en las microfotografías [4-5]. La imagen se obtiene mediante SEM.

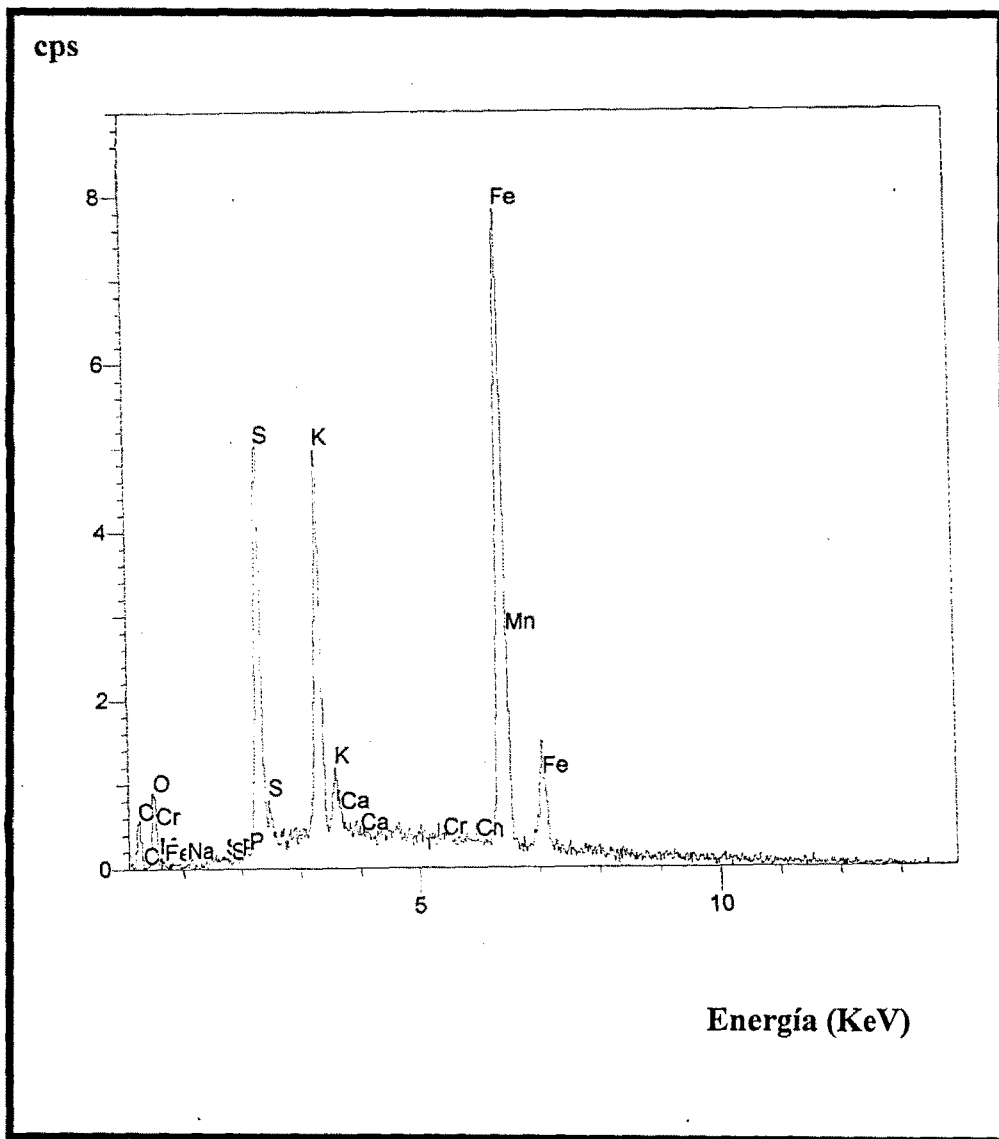


Figura 26.- (b)Análisis semi-cuantitativo del gránulo correspondiente a la figura 26(a).

```

Calibration data:  Energy Resn. Area
Strobe:           -7.1  46.65  36026
Calib. element:  5885.7 129.60  52564
Gain factor = 49.979
Livetime   = 100.0 seconds

Sample data:      Energy Resn. Area
Strobe:         -7.1  60.10  34917
Total spectrum counts = 36813
Livetime       = 100.0 seconds

System resolution = 65 eV

Geometry (degrees):
Tilt           = 0.00
Elevation      = 35.00
Azimuth        = 0.00
Entry angle    = 0.00

Accelerating voltage = 20.00 kV

Quantitative method: ZAF ( 2 iterations).
Analysed all elements and normalised results.
6 peaks possibly omitted: 0.02, 0.28, 0.52,
0.74, 1.48, 1.74 keV
    
```

Elmt	Apparent Conc.	Stat. Error	Inten. Corr.	Element %	Error %	Std. Corr.	Atomic %
S K	7.731	0.108	1.022	53.38	0.75	0.92	53.35
K K	1.254	0.062	0.926	9.56	0.47	0.99	9.30
Ca K	0.972	0.056	0.876	7.83	0.45	1.00	7.43
Fe K	3.558	0.141	0.859	29.24	1.16	1.00	19.92
Total				100.00			

La Figura 26 corresponde al análisis de una zona altamente contaminada en sales de hierro. Se “pincha” el grano microfotografiado, previamente, (Microfotografías 4-5) con el objetivo de determinar los elementos químicos que lo componen. Se observa un alto contenido en azufre (S) y hierro (Fe).

Figura 27- (a) Esta figura muestra el micro-análisis cualitativo correspondiente al gránulo en crecimiento identificado en las microfotografías [6]. La imagen se obtiene mediante SEM.

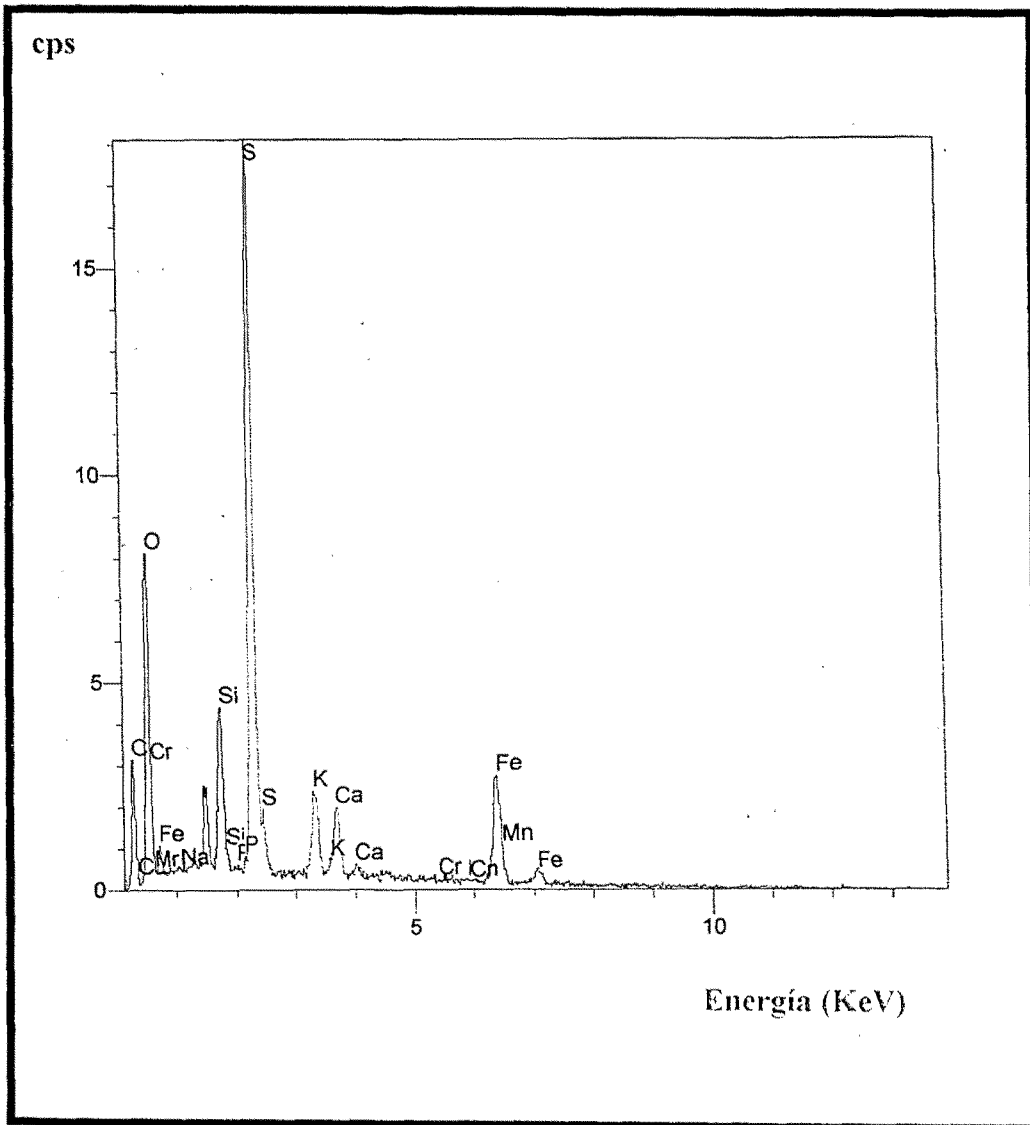


Figura 27.- (b) Análisis semi-cuantitativo del gránulo correspondiente a la figura 27(a).

```

Calibration data:   Energy Resn. Area
Strobe:            -7.1  46.65  36026
Calib. element:    5005.7 129.68  52564
Gain factor = 49.979
Livetime   = 100.0 seconds

Sample data:       Energy Resn. Area
Strobe:          -7.0  60.49  34863
Total spectrum counts = 25856
Livetime        = 100.0 seconds

System resolution = 65 eV

Geometry (degrees):
Tilt           = 0.00
Elevation      = 35.00
Azimuth        = 0.00
Entry angle    = 0.00

Accelerating voltage = 20.00 kV

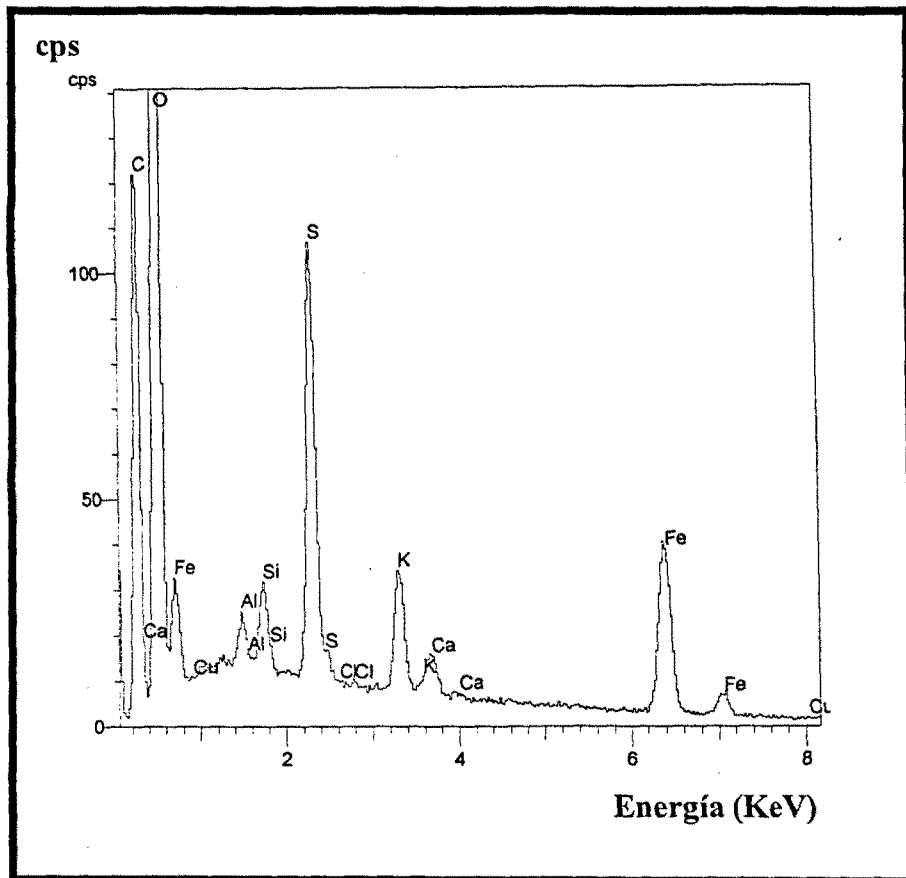
Quantitative method: ZAF ( 2 iterations).
Analysed all elements and normalised results.
 3 peaks possibly omitted: 0.02, 0.28, 0.52 keV

Elmt Apparent Stat.      Inten. Element Error   Std.  Atomic
     Conc.  Error      Corr.   %      0.40 0.92  %
S K    2.136  0.059  0.936  14.41  0.40 0.92  21.37
K K    1.756  0.081  1.106  15.73  0.46 0.99  19.14
Ca K   -0.011 0.047<1sd 1.002  -0.07  0.29 1.00  -0.09
Fe K   10.391 0.224  0.938  69.93  1.51 1.00  59.57
Total                                100.00

```

La Figura 27 corresponde al análisis de una zona contaminada en sales de hierro. Se elige una fibra que contiene un depósito de sales en crecimiento. Se “pincha” el grano micro-fotografiado, previamente, con el objetivo de determinar los elementos químicos que lo componen. Se observa un alto contenido en azufre, (S=53.38%) y hierro (Fe=29.24%). Se confirma que es un depósito de sales de hierro pero de estequiometría no identificable.

Figura 28.- En esta figura se muestra el micro-análisis cualitativo correspondiente al grano identificado en las microfotografías [7]. La imagen se obtiene mediante SEM.



La Figura 28 corresponde al análisis de una zona altamente contaminada en sales de hierro. Se “pincha” el grano microfotografiado, previamente, con el objetivo de determinar los elementos químicos que lo componen. Se observa un alto contenido en azufre (S) y hierro (Fe).

No se obtiene, en el presente trabajo, información exacta de la composición y estequiometría química de estas sales de hierro, debido a la relatividad de los resultados del análisis semi-cuantitativo. Se identifica carbono y oxígeno de la matriz orgánica y se aprecia la presencia de azufre y hierro, como contaminantes mayoritarios, en prácticamente todas las figuras representadas. La información obtenida por SEM se puede resumir en (i) que no existe un proceso de extracción total del Fe contaminante por el PBTC. (ii) Se aprecia una importante disolución del PEG, hecho que afecta a determinadas magnitudes físicas de la matriz orgánica. (iii) Se observa como se deposita los gránulos de hierro en el interior de la fibra y su posterior crecimiento.

Las Figuras 22-28 se realizan mediante un detector de Rayos X. El procedimiento se basa en recoger los impulsos detectados mediante un espectrofotómetro detector de energía [EDS] incorporado en el SEM. Se clasifican las emisiones por energías durante un periodo de tiempo determinado (100-300 segundos). El método permite obtener un espectro de energías procedentes de la irradiación de los electrones en sus saltos energéticos. El resultado consiste en un conjunto de picos más o menos gaussianos dispuestos sobre una base que corresponde al ruido. Los picos coinciden con las líneas espectrales y corresponden a rayos X generados por la transición de electrones en el interior del átomo. Existe una relación entre la energía característica y el número atómico. Una vez identificado el elemento químico se determina semi-cuantitativamente respecto a un patrón estándar.

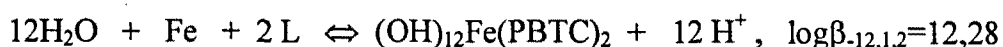
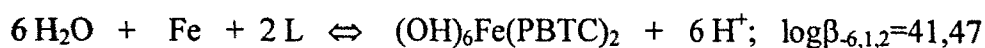
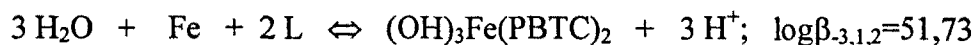
CAPÍTULO 5.-

CONCLUSIONES DEL PROCESO

Los resultados que recoge el estudio descrito en la presente memoria, suponen una aportación sobre los temas analizados que pueden resumirse de acuerdo con las siguientes conclusiones:

5.1.- Conclusiones de la caracterización del comportamiento químico del sistema H^+ - Fe^{3+} -PBTC en medio acuoso.

- El estudio de quelación entre el Fe^{3+} i el ácido 2-Fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico en las condiciones experimentales del presente trabajo (25 °C y 0.5 M en $NaNO_3$) pone de manifiesto el efecto de la quelación en el intervalo de pH=2 y pH=7. El resultado obtenido difiere de la información bibliográfica encontrada para el mismo sistema ternario. Este hecho es consecuencia de la dificultad de analizar el comportamiento químico del Fe(III) en medio acuoso debido a la formación de compuestos insolubles.
- El estudio exhaustivo del sistema ternario H^+ - Fe^{3+} -PBTC da como resultado una descripción cuantitativa del comportamiento de este sistema en disolución. El sistema evidencia especies hidroxiladas con estequiometría 1:2 en todo el intervalo de pH analizado. El modelo de comportamiento desde pH=2 hasta pH=7, es representado por las siguientes ecuaciones:



Este modelo no concuerda exactamente con el encontrado en la bibliografía debido a que no se encuentra la especie $(OH)_9Fe(PBTC)_2$. Ambos modelos presentan especies hidroxiladas y no contienen sustancias polinucleares.

- La formación de complejos Fe^{3+} -PBTC se ve afectada por reacciones de precipitación relacionados con el pH y el envejecimiento de la disolución acuosa. Es posible que se formen especies diferentes con la edad de la muestra debido a varios factores, entre ellos se puede considerar que, los compuestos encontrados sufren procesos de hidrólisis dando lugar a la formación de especies insolubles o bien a otras de estequiometría más sencilla.

- De acuerdo con los resultados del trabajo de investigación se pueden resumir, los factores que afectan a la caracterización química del sistema ternario en medio acuoso en dos; a saber:
 - modificación del comportamiento químico del Fe^{3+} en medio acuoso debido a la presencia de sustancias que actúan como agente quelantes de estos iones.

 - La formación de complejos que aumenta la solubilidad del sistema H^+ - Fe^{3+} -PBTC en un intervalo de pH.

- De acuerdo con el diagrama de especiación del sistema ternario, se extraen un conjunto de conclusiones importantes hacia la aplicación del PBTC como agente inhibidor de las incrustaciones y agente dispersante en medio acuoso:
 - se confirma la afinidad del Fe(III) por los quelantes que tienen en su estructura grupos carboxílicos.
 - Los complejos H^+ -Fe³⁺-PBTC se pueden emplear como agentes dispersantes de las especies insolubles del hierro(III) en las condiciones experimentales analizadas.

5.2.- Conclusiones del diseño experimental del proceso de disolución y extracción de las sales de Fe³⁺ en la madera arqueológica subacuática impregnada con polietilenglicol.

El estudio sistemático del sistema químico y su influencia en los procesos de precipitación incluye el desarrollo de un método experimental que optimice la extracción de las sales contaminantes.

El presente trabajo opta por un diseño estadístico de experimentos que permita optimizar resultados y minimizar el número de ensayos previos necesarios. Estos ensayos previos permiten fijar el valor óptimo de las variables fundamentales y de los parámetros de ruido. El resultado se resume en el siguiente cuadro informativo:

Parámetros fundamentales y de ruido obtenidos, estadísticamente, en los ensayos previos (Principio de Taguchi)

Fe/PBTC	1:2
PH	6
Temperatura	25 °C
Velocidad de agitación	15 U/min
Profundidad de la matriz	<2 cm

De acuerdo con los resultados del trabajo de investigación, se pueden resumir en tres puntos los factores negativos que afectan al proceso de extracción con PBTC:

- disolución del polietilenglicol de la madera por acción del medio ácido de la solución. El agente consolidante mantiene su estructura molecular en disolución acuosa. Esta característica es concordante en las dos técnicas analíticas empleadas (IR, RMN).
- Una situación diferente se encuentra en las disoluciones preparadas con un exceso de PBTC (Fe/PBTC=1/10). En estos ensayos se forma un precipitado blanco, como resultado de la interacción química entre los sistemas PBTC - PEG. Mediante Espectroscopía de Infrarrojo se determina la formación de ésteres insolubles como resultado de la hidrólisis y reacción química de los grupos funcionales de ambos componentes.

- Modificaciones del comportamiento físico del polietilenglicol en presencia de PBTC. Mediante el DSC se observa una disminución del punto de fusión del polietilenglicol que depende de la relación Fe/PBTC. Este hecho afecta a su posterior utilización como agente consolidante de la madera.

Los ensayos sistemáticos y el estudio exhaustivo de la metodología de extracción aportan un resultado cuantitativo del proceso que oscila entre un 30-35%. Este resultado numérico difiere con el obtenido en la bibliografía que oscila entre el 0.1-0.3%, y en el que, se utiliza el polietilenglicol como agente quelante antes del proceso de impregnación. La analítica – SEM- evidencia que la extracción no es uniforme en toda la probeta sino únicamente superficial, debido a la dificultad de difusión del ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico en el interior de la matriz orgánica.

5.3.- Conclusiones de las modificaciones estructurales en el proceso de extracción del Fe^{3+} .

La disolución del agente consolidante de la madera arqueológica impregnada durante el proceso de extracción originada por las condiciones ácidas del presente trabajo (25 °C y PH=6). Este hecho origina una contracción de las fibras de la madera, 1-2 mm en la dirección radial, en las zonas superficiales o en contacto con la solución extractora. Las modificaciones estructurales se resumen en:

- reducción del volumen de la muestra.
- Aumento de la dureza. No se cuantifica esta magnitud en el presente trabajo.

- Disminución de la masa dependiendo de la cantidad de PEG disuelto.
En condiciones muy ácidas, la disminución de masa puede llegar a ser de un 50%.

5.4.- Conclusiones de la aplicabilidad del PBTC como agente quelante en el proceso de disolución y extracción del Fe^{3+} contaminante de la madera arqueológica subacuática impregnada con polietilenglicol.

- el estudio de quelación entre el Fe^{3+} y el ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico en las condiciones experimentales del presente trabajo pone de manifiesto el efecto de una solubilización del catión metálico, superficial, en el pH analizado.
- El PBTC no tiene suficiente capacidad de difusión hacia el interior de la matriz orgánica.
- Aparecen modificaciones estructurales importantes que impiden la posterior utilización de la muestra debido a su contracción volumétrica.
- Una extracción de un 35%. Éste es un dato aceptable si se compara con la obtenida en la bibliografía. Este resultado indica que se puede utilizar el PBTC como agente extractor del hierro superficial, antes del proceso de impregnación con polietilenglicol, y eliminarlo posteriormente para evitar su interacción sobre la estructura cristalina del polímero.

5.5.- Proyecto de futuro en el estudio del proceso de extracción del Fe^{3+} de la madera arqueológica subacuática impregnada con PEG.

Debido a la aplicabilidad del tema sugerido en el presente trabajo, sería interesante efectuar, en sucesivos estudios, la investigación del comportamiento químico de un agente quelante que permita:

- una gran afinidad entre el grupo funcional y el Fe^{3+} . Es necesario recordar que el catión metálico es un ácido de acuerdo con la clasificación de Pearson.
- La extracción y solubilización del hierro en condiciones de $pH > 7$.
- La no-existencia de interacciones físicas y químicas con la matriz orgánica y el polímero.
- Una óptima difusión en el interior de la matriz

CAPÍTULO 6-

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. -Bibliografia:

Abel, E., Z., *Elektrochem.*, **59**, 903-906 (1955)

Arp, P.A., *Can. J. Chem.*, **63**, 3357-3363 (1985)

Browning, B.L., *The Chemistry of Wood*. Interscience Publishers, New York (1963)

Browning, B.L., *Methods of Wood Chemistry (Vol:II)*. Interscience Publishers, New York (1967)

Cavasino, F.O. and Di Dio, E., *J. Chem. Soc.*, (a) 3176 (1971)

Cook, C., Grattan, D.W. and Adair, N., "Experiments With Aqueous Treatments for Waterlogged Wood Metal Objects" in *Waterlogged Wood: Study Conservation*. Proceedings of the 2nd ICOM Waterlogged Wood Working Group Conference, Grenoble 1984, 147-159

Cook, C., *Test of Resins for The Treatment of Composite Objects*, ICOM Committee for Conservation Working Group On Wet Organic Archaeological Materials Newsletter, No 14 (1986)

Cornell, R.M. and Schindler, P.W., *Clays and Clays Minerals*, **35**, 5, 347-352 (1987)

Cotton, F.A., *Advanced Inorganic Chemistry*, Edit: John Wiley and Sons, New York (1980)

Desai, R.L., *Pulp and Paper Mag. Can.*, **59**, 8, 53-61 (1968)

Emery, J.A. and Shroeder, H.A., *Wood Science and Technology*, **8**, 123-137 (1974)

Farber, E., *Industrial and Engineering Chemistry*, **46**, 9, 1968-1972 (1954)

Fischer, R.B., *Quantitative Chemical analysis*, W.E. Saunders Co. Philadelphia, Pa (1961)

Gans, P., Sabatini, A. and Vacca, A., *Talanta*, **43**, 17-35 (1996)

Gilberg, M., Grattan, D. and Rennie, D., *Treatment of iron /wood composite materials, Conservation of Wet Wood and Metal-Proceedings of The ICOM Conservation Working Groups on Wet Organic Archaeological Materials and Metals, Fremantle (1987)*
Ed: Western Australian Museum p-265-287

Gilberg, M. and Seeley, N.J., *Studies in Conservation*, 26, 50-56 (1981)

Hem, J.D., *U.S. Geol. Survey Water Supply Paper*, 1459-A 31 (1959)

Janet, H.K., *A Synopsis of current treatments for waterlogged wood and metal composite object*, Conservation of Wet Wood and Metal-Proceedings of The ICOM Conservation Working Groups on Wet Organic Archaeological Materials and Metals, Fremantle (1987) Ed: Western Australian Museum p-223-243.

Jespersen, K., *Precipitation of iron corrosion products on PEG-treated wood*, Conservation of Wet Wood and Metal-Proceedings of The ICOM Conservation Working Groups on Wet Organic Archaeological Materials and Metals, Fremantle (1987) Ed: Western Australian Museum, p-141-152.

Kosik, M. Micko, M. and Domansky, R., *Wood Science*, 1, 3, 167-171 (1969)

Larsen, B. and Smidsrod, D., *Acta Chem. Scand.*, 21, 2, 552-554, (1967)

MacLeod, I.D. and Richards, V., *Iron Corrosion Products and their Interaction with Waterlogged Wood and Peg*, Proceedings of the 4th ICOM-Group on Wet Organic Archaeological materials Conference, Bremerhaven (1990) Edited: Per Hoffmann

(Deutsches Schiffahrtsmuseum) p-141-152.

MacLeod, I.D., *The Peg-Water System: Effects of Composition on Extraction of Chlorid and Iron From Wood and Concretion*. Conservation of Wet Wood and Metal-
Proceedings of The ICOM Conservation Workin Groups on Wet Organic Archaeological
Materials and Metals, Freamantle (1987) Ed:Western Australian Museum p-245-262

MacLeod,I.D., *Hygroscopicity of Archaeological Timber: Effects of Molecular Weight
of Impregnant and Degree of Degradation*. Conservation of Wet Wood and Metal-
Proceedings of The ICOM Conservation Workin Groups on Wet Organic Archaeological
Materials and Metals, Freamantle (1987) Ed:Western Australian Museum 211-213.

MacLeod, I.D., *J. Electroanal. Chem.*, 118, 291-303 (1981)

Mascort, J., *Aplicacions del PEG a la Conservació de la Fusta Arqueològica
Empapada amb aigua*” Trabajo de Investigación. Escola Politècnica. Universitat de
Girona (1995)

Meloun,M., Havel, J. and Höggfeldt,F., *Computation of Solution Equilibria. A Guide to
methods in Potentiometry, Extraction and Spectrophotometry*. Edi: Ellis Harwood
Limited. John Wiley and Sons (1988)

North, N.A. and Pearson, C., *Studies in Conservation*, **23**, 174-186 (1978)

North, N.A., *Int. J. Naut. Arch.*, **5**, 253-258 (1976)

North, N.A., *Studies in Conservation*, **27**, 75-83, (1982)

Pearson, R.G., *J. Chem. Ed.*, **45**, 581 (1968)

Peev, T., Nagss, S., and Vertes, A., *Radiochem. Radioanal. Letters*, **33**, 265-272 (1978)

Pigman, W. and Horton, D., *The Carbohydrates-chemistry and biochemistry*. Academic Press., New York (1970)

Puigdomènech, I., *Simple Equilibrium Diagrams*, Royal Institute of Technology, Dep. Inorganic Chemistry, S-10044 Stockholm 70, Sweden.

Salvadó, V., Ribas, X. and Blanco, M., *Inorg. Chim. Acta*, **137**, 155 (1987)

Salvadó, V., Ribas, X. and Valiente, M., *J. Chem. Res.*, (S), 332, 2675 (1989)

Salvadó, V., Ribas, X. and Valiente, M., *Polyhedron*, **9**, 22, 2675 (1990)

Salvadó, V., Ribas, X. and Valiente, M., *Talanta*, **39**, 1,73 (1992)

Salvadó, V., Ribas, X., Daniele, P.G. and Valiente, M., *Comunicación Presentada a Spanish-Italian and Mediterranean Basin Congres (SIMEC' 94)*; C-20 (1994)

Salvadó, V., De la Torre, F., Escoda, L., *Comunicación Presentada a Spanish-Italian and Mediterranean Basin Congres (SIMEC' 98)*; P-23 (1998)

Scott, G., *Atmospheric Oxidation and antioxidants*. Elsevier Publishing Co., New York (1965)

Sellars, R.M. and Williams, W.J., *Farad. Disc. Chem. Soc.*, **77**, 265-274 (1984)

Shapiro, J., *J. Amer. Water Works Assoc.*, **56**, 1062 (1964)

Sillén, L.G., *Acta Chem. Scand.*, **10**, 803-813 (1956)

Sillén, L.G. and Martell, A.E., *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*. The Chemical Society, London, (1964)

Sillén, L.G. and Martell, A.E., *Polynuclear Complexes in Solution Coordination Chemistry (Vol I)*. Edi: Van Nostrand, New York (1971)

Smith, C.A., *Anti-corrosion*, 29,3 16-17 (1982)

Starling, K., *The Conservation of Wet Metal /Organic Composite Archaeological Artefacts at The Museum of London*. Conservation of Wet Wood and Metal-Proceedings of The ICOM Conservation Working Groups on Wet Organic Archaeological Materials and Metals, Fremantle (1987) Ed:Western Australian Museum, p-215-221.

Suzuki,L., Masuko,N. and Hisamatsu, Y., *Corrosion Science*, 19, 521-534 (1979)

Uhlig, H.H., *Corrosion and corrosion control, and introduction to corrosion science and engineering*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1963)

Uri, N., *Nature*, 177, 4521, 1177-1178 (1956)

Waters, W.A., *Mechanism of Oxidation of Organic Compounds*. John Wiley and Sons, Inc., New York (1964)

Weiss, J.,*Experimentia*, 9,61-62 (1953)

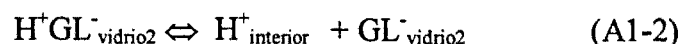
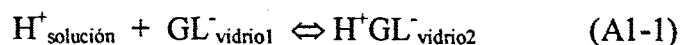
ANEXO 1-

TÉCNICAS DE CONTROL ANALÍTICO

1.- Potenciometría

Una parte del estudio que se desarrolla en el presente trabajo se fundamenta en el comportamiento ácido-base del sistema considerado. El seguimiento de este comportamiento requiere la generación de datos experimentales que se obtienen a partir de medidas potenciométricas del pH en las disoluciones de trabajo.

Una pila típica para la medida del pH consiste en un electrodo indicador de vidrio y un electrodo de referencia de Ag/Ag/Cl sumergidos en una disolución problema. El electrodo de vidrio tiene una estructura que permite la conducción eléctrica a través de su membrana de vidrio. La conducción de esta membrana se fundamenta en el movimiento de los iones monovalentes como el sodio y el hidrogeno, los primeros en el interior seco de la membrana y los últimos en la capa de gel. La conducción a través de las interfaces gel-solución problema tienen lugar de forma:



El subíndice 1 indica la interficie entre el vidrio y la solución problema y el subíndice 2 entre la solución interna del electrodo y el vidrio. La posición de estos dos equilibrios queda determinada por la actividad del ion hidrogeno en las dos disoluciones a ambos lados de la membrana. Cuando estas dos posiciones sean diferentes, la superficie en la

que tenga lugar la disociación más alta es negativa respecto la otra. La consecuencia es la formación de un potencial de frontera a través de la membrana que depende, su valor numérico, de la diferencia de actividades del ion hidrogeno en las dos disoluciones. Esta diferencia de potencial es el parámetro analítico en las medidas potenciométricas de pH.

El potencial de frontera está formado por dos potenciales V_1 y V_2 cada uno asociado a las dos interfaces solución-gel. El potencial de frontera es la diferencia entre estos dos potenciales. Se pueden definir como:

$$V_1 = j_1 + 0.0591 \log(a_1/a'_1) \quad (A1-3)$$

$$V_2 = j_2 + 0.0591 \log(a_2/a'_2) \quad (A1-4)$$

Si las superficies de los dos geles tienen el mismo número de posiciones disponibles para ubicar los protones, j_1 y j_2 son idénticos. Si todos los iones monovalentes en las dos fronteras se encuentran sustituidos por protones, las dos actividades a' son idénticas y de aquí se obtiene:

$$E_F = V_1 - V_2 = 0.0591 \log(a_1/a_2) \quad (A1-5)$$

Para un electrodo de vidrio de pH, la actividad de los iones de hidrogeno se mantiene constante:

$$E_F = L' + 0.0591 \log(a_1) \quad (A1-5)$$

donde

$$L' = - 0.0591 \log(a_2) \quad (A1-6)$$

Así el potencial de lectura es una medida de la actividad del ion hidrogeno en la disolución de trabajo.

Cuando a ambos lados de la membrana de vidrio hay soluciones idénticas e idénticos electrodos de referencia, el potencial medido tendría que ser cero, en realidad se obtiene un pequeño potencial que varía con el tiempo. El hecho de la existencia de este potencial de asimetría se cree que es debido a diferentes factores, entre ellos la diferencia de tensión entre ambas superficies de la membrana en la fabricación del electrodo y al ataque químico de su superficie externa. El potencial del electrodo de vidrio puede escribirse como:

$$E_I = E_F + E_{Ag-AgCl} + E_{asimetria} \quad (A1-7)$$

y sustituyendo E_F por su ecuación queda:

$$E_I = L' + 0.0591 \log(a_1) + E_{Ag-AgCl} + E_{asimetria} \quad (A1-8)$$

y de aquí:

$$E_I = L + 0.0591 \log \text{pH} \quad (A1-9)$$

donde L recoge todos los términos constantes.

Las medidas potenciométricas directas se fundamentan en una técnica muy simple que compara el potencial del electrodo indicador en la solución problema con su potencial cuando se introduce en una o mas disoluciones de concentración conocida.

El potencial de una pila para medidas directas se puede escribir en función del electrodo indicador como cátodo, el electrodo de referencia como ánodo y el potencial de unión líquida. Este último potencial no tiene consecuencias en la mayor parte de los métodos analíticos y se puede despreciar, pero su existencia limita la exactitud de las medidas directas. Tienen su origen en el gradiente de concentraciones iónicas que se establecen a ambos lados de la membrana que origina velocidades de difusión diferentes, dando lugar a un pequeño campo eléctrico. Este campo tiende a contrarrestar las diferencias de movilidad y adquirir un equilibrio. El potencial que se origina se llama potencial de unión líquida, E_j .

$$\text{pH} = (-E_{\text{obs}} - E_{\text{ref}} + E_j + L)/0.0591 \quad (\text{A1-10})$$

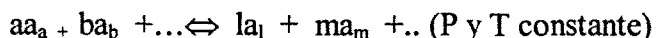
se puede escribir:

$$\text{pH} = (K - E_{\text{obs}})/0.0591 \quad (\text{A1-11})$$

La constante K recoge los términos que se evalúan experimentalmente en la operación de calibrado y se considera constante a lo largo de la valoración. Esta suposición es incorrecta debido a que varía con el tiempo en el orden de 1 mV. Todos los métodos potenciométricos directos se basan en la ecuación A1-11.

El valor de la constante K se determina automáticamente en el calibrado del potenciómetro. El hecho de mantener constante el medio iónico permite trabajar con concentraciones en lugar de actividades.

De acuerdo con la ley de acción de masas para una reacción general



y la expresión de la constante de equilibrio termodinámica de la reacción en función de las actividades:

$$K' = [(a_l)^l (a_m)^m \dots / (a_a)^a (a_b)^b \dots] \quad (A1-12)$$

también:

$$K = [(\gamma_l)^l (\gamma_m)^m \dots / (\gamma_a)^a (\gamma_b)^b \dots] K' \quad (A1-13)$$

donde K es la constante estequiométrica y γ son los coeficientes de actividad de las diferentes especies químicas. Si se considera la formación de un complejo mononuclear:



$$\beta_n = \beta_0 [\gamma_M \gamma_L^n / \gamma_{ML}] \quad (A1-14)$$

Donde β_n es la constante de formación y es un indicativo de la estabilidad del complejo ML_n . En determinadas ocasiones la formación de complejos tiene lugar en forma protonada del quelante y entonces la reacción genérica de formación de complejos $M_pL_qH_r$ se puede considerar formada por:



la constante de formación de este equilibrio se escribe como β_{pqr} .

En determinadas técnicas es necesario ajustar el medio iónico para mantener constante los coeficientes de actividad. En general se utiliza una concentración elevada de alguna sustancia que no intervenga en el equilibrio. Esta sustancia al mantener la fuerza iónica constante reduce, también, los errores producidos por las variaciones del potencial de unión líquida en la valoración. En este trabajo se utiliza $NaNO_3$ 0.5M.

Las determinaciones empíricas de las constantes de formación por potenciometría, tienen lugar mediante una combinación de la ley de acción de masas y un balance de materia para cada componente formado para cada punto de la valoración. En general las concentraciones totales de metal y de ligando son completamente conocidas y el electrodo de vidrio permite determinar la actividad de H^+ para cada punto de la valoración a través de la ecuación A1-11.

Se examina simultáneamente más de un punto de la valoración para obtener un sistema de ecuaciones que, por métodos estadísticos, permite obtener unos parámetros más ajustados. Hay diferentes programas que permiten hacer este tratamiento matemático, entre ellos LETAGROP [Brener,1989] y HYPERQUAD [Gans,1996].

El programa LETAGROP es estudiado por Sillén y sus colaboradores. La versión para datos potenciométricos NYTIBE [Meloun,1988] se aplica para minimizar errores analíticos así como para calcular el modelo de quelación que presenta un ion en un determinado medio acuoso. Este programa permite obtener, también, el valor de las constantes de formación de cada una de las especies que forman un modelo. Se fundamenta en encontrar una función minimizada sobre la base de una función no lineal de mínimos cuadrados designada para disminuir al máximo las desviaciones entre los parámetros experimentales y los calculados. Para efectuar los cálculos se introducen en el programa los puntos potenciométricos, el volumen de valorante adicionado (NaOH,0.5M), juntamente con el volumen inicial de la disolución problema y sus concentraciones de catión metálico, de acidez libre y de quelante desprotonado. Las constantes de formación correspondientes a los diferentes equilibrios conocidos del sistema [Sillén,1956] [Sillén,1964] y [Sillén,1971] son introducidas, así como un modelo de partida para iniciar el cálculo. El programa calcula los valores de las constantes de formación de las especies introducidas y minimiza la función de desviaciones escogida previamente.

El programa HYPERQUAD [Gans, P., 1996] se fundamenta en el mismo sistema de cálculo que el programa LETAGROP-NYTIT pero permite obtener los resultados en un abanico más amplio de salidas (numéricas, curvas de valoración, diagramas de predominio...). Ambos programas dan como resultados los valores óptimos de las constantes de formación β que minimizan la función de desviaciones

BIBLIOGRAFÍA ESPECÍFICA

Brenner,P., Sillén, L.G., Witeker,R., *Arkiv. Kemi.*, **31**,365, (1989).

Gans,P., Sabatini,A., Vacca., *Talanta*,**43**, 17,(1996).

Meloun,M., Havel, J. and Höggfeldt,F., *Computation of Solution Equilibria. A Guide to methods in Potentiometry, Extraction and Spectrophotometry*. Edi: Ellis Harwood Limited. John Wiley and Sons (1988)

Sillén, L.G., *Acta Chem. Scand.*, **10**, 803-813 (1956)

Sillén, L.G. and Martell, A.E., *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*.The Chemycal Society, London, (1964)

Sillén, L.G. and Martell, A.E., *Polynuclear Complexes in Solution Coordination Chemistry (Vol I)*. Edi: Van Nostrand, New York (1971)

2.- Espectroscopía de Absorción Atómica

Es una técnica de análisis instrumental que permite detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de elementos de la tabla periódica, en disolución, con un límite de detección inferior a 1 ppm.

Cuando se suministra una determinada cantidad de energía a un átomo que se encuentra en su estado fundamental origina una excitación de éste. Al pasar a su estado fundamental emite la misma cantidad de energía absorbida en forma de radiación electromagnética.

El hecho de que cada elemento presenta sus máximos de energía a muy diferentes longitudes de onda y a intensidades diferentes, permite identificar unos elementos de los otros mediante la observación del espectro.

La intensidad de emisión de cada elemento a una determinada longitud de onda está relacionada con la concentración de éste en la disolución.. Este fenómeno permite comparar intensidades de concentraciones perfectamente conocidas con otras de desconocidas para un determinado elemento. La relación entre ambas intensidades permite conocer la señal incógnita.

La fuente de radiaciones característica se obtiene, para cada elemento, mediante una lámpara que contiene un cátodo de la misma naturaleza química del átomo a determinar.

El sistema consta de un atomizador que suministra a las moléculas la cantidad de energía necesaria para romper los enlaces y llevar a los átomos a sus estados fundamentales.

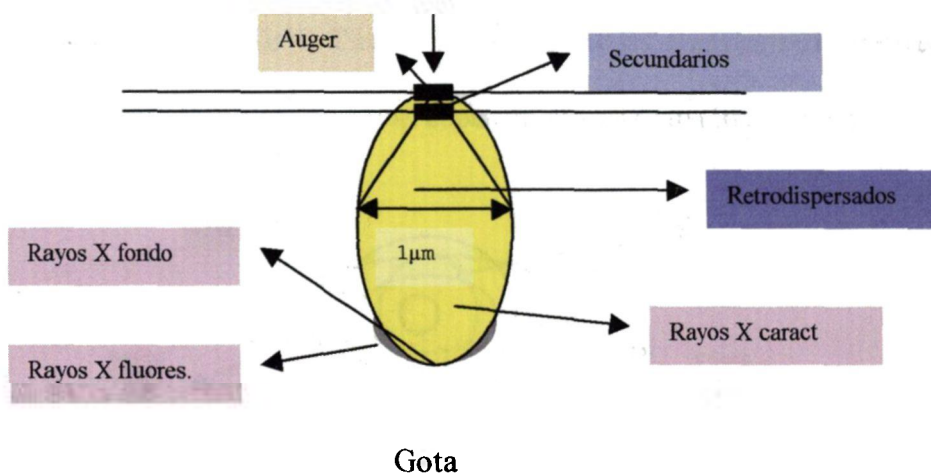
Por defecto de construcción de las lámparas, el foco emite a diferentes longitudes de onda que es necesario reducir a un rayo monocromático. Es necesario un sistema óptico formado por una red de difracción, lentes espejos y un detector electrónico:

Se define la sensibilidad como la concentración necesaria para que se detecte una señal del 1% de absorción (0,004 unidades de absorbancia). La sensibilidad se mide en ppm del Fe y corresponde a 0.04 ppm. El límite de detección se define como la concentración necesaria para detectar una señal de doble intensidad respecto a la producida por la señal de ruido; Para el Fe corresponde a 0.005 ppm.

Se analiza dentro del intervalo lineal de la curva absorbancia-concentración diseñada mediante patrones standards que reflejan con exactitud las características del medio donde se encuentra el elemento problema. Es fundamental el calibrado del espectroscopio de absorción.

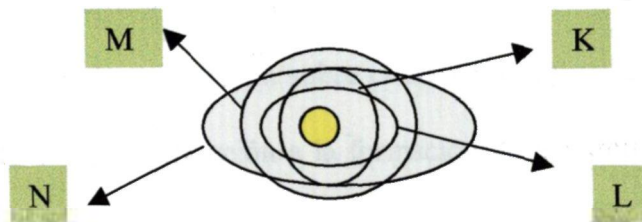
3.- Microscopía Electrónica de Barrido

Un microscopio de rastreo o barrido presenta una columna formada por dos o tres lentes condensadoras que actúan sobre un eje electrónico enfocado sobre la muestra. En la interacción del haz de electrones y la probeta intervienen dos procesos fundamentales. El primero consiste en una dispersión elástica, es decir, el electrón incidente es dispersado por la estructura atómica de la muestra sin pérdida de energía. El segundo el electrón es dispersado perdiendo energía en el proceso. Esta energía pérdida genera un intervalo de señales que se usan para producir imágenes. Para cualquier proceso de dispersión es importante la capacidad de penetración de los electrones incidentes. El esquema representa la interacción de un haz con un espécimen de grosor finito (gota) en el que se limita las regiones donde se producen los diferentes fenómenos.



La sonda electrónica en su impacto sobre la muestra puede originar:

- emisión de electrones retrodispersados (energía > 50 eV). Corresponden a haces de electrones que pierden poca energía en su interacción con la materia. Tienen una alta sensibilidad a la composición química local.
- Emisión de electrones secundarios (energía < 50 eV). Corresponden a electrones que inicialmente tienen suficiente energía para poder escapar de la muestra pero tienen un rango de escapada muy pequeño. Estos electrones también pueden ser generados en la salida por los electrones retrodispersados después de estar sometidos a varios procesos de dispersión. Estos electrones secundarios procedentes de los anteriores producen señal de ruido mientras que los originales son los que producen la imagen o señal.
- Emisión de rayos X. Corresponden a ondas electromagnéticas de longitudes de onda comprendidas entre 0.01-01 nm. Su dominio de energía oscila entre 100 eV y 100 KeV. Tienen su origen en las transiciones internas de los electrones del átomo hacia las capas interiores (capa interior: K).



Capas electrónicas de un átomo

El conjunto de estas transiciones define un espectro discreto de líneas, cada una de ellas de una longitud de onda bien definida. Estas transiciones afectan, únicamente, a los electrones más profundos y no afectan al entorno del átomo excitado. Existe una relación entre el número atómico y la longitud de onda para cada línea espectral de un elemento determinado.

- Emisión de cátodo-luminiscencia.
- Formación de una corriente inducida en la muestra

Los diferentes tipos de emisión dependen varios factores:

1. energía del haz: A más energía le corresponde más profundidad y diámetro de volumen de interacción, pero los electrones de alta energía generan menos electrones secundarios. Son típicas las energías incidentes comprendidas entre 1 – 3 keV, dependiendo del material y del ángulo de incidencia. Al contrario si se trabaja con voltajes elevados se obtiene una fuente más brillante, pero origina interacciones con la muestra de pequeño diámetro.
2. Número atómico: El número atómico influye en dos aspectos. El primero consiste en la repercusión sobre el diámetro del volumen de interacción y la segunda una contribución a la formación de electrones secundarios (átomos pesados), provenientes de los retrodispersados, en el total de electrones emitidos por la muestra. La disminución del voltaje del haz permite la realización de requerimientos analíticos que depende de la muestra analizada.

3. Geometría de la muestra y ángulo de incidencia: Hay una dependencia entre el ángulo de incidencia y la generación de electrones retrodispersados. Si definimos α como el ángulo que forma el chorro de electrones y la normal a la superficie, se confirma que al aumentar α crece la emisión de electrones retrodispersados (energía >50 eV).

4. Naturaleza de la muestra

Las imágenes procedentes de los procesos no elásticos de dispersión se pueden clasificar en dos tipos:

- señales procedentes de electrones (secundarios y retrodispersados). Se utilizan para la formación de imágenes.
- Señales no procedentes de electrones (Rayos X y cátodo-luminiscencia). Se utilizan para el análisis químico cualitativo y cuantitativo. En éste último existe una concentración aparente K_i que corresponde a la relación de intensidades características de cada elemento, considerado como patrón y las medidas experimentales sobre la muestra problema. En una muestra que contenga diversas especies atómicas, la intensidad emergente del volumen excitado depende del número total de átomos. Este efecto se denomina efecto matriz y existen métodos diferentes de corrección.

El límite de detección de la técnica oscila entre 0.01% para elementos de número atómico superior a 10 y 1% para los más ligeros.

4.- Espectroscopía de Infrarrojo

Esta técnica es imprescindible como fuente de información estructural de compuestos orgánicos. Permite identificar grupos funcionales específicos de una sustancia problema.

El espectro de infrarrojo es característico de cada compuesto orgánico. La frecuencia de absorción depende de la fuerza de enlace o bien de la masa relativa de los átomos unidos a una determinada unión química. Sus propiedades se pueden resumir en:

1. se producen procesos de absorción a las frecuencias característica de cada grupo funcional.
2. Se puede identificar mezclas de diferentes componentes orgánicos por superposición de las curvas específicas de cada uno de ellos.
3. La intensidad de las bandas permite obtener un análisis semi-cuantitativo de la muestra

5.- Resonancia Magnética Nuclear

Los núcleos de algunos isótopos tienen movimiento de giro intrínseco alrededor de su eje. Este movimiento genera un campo magnético que puede interaccionar con campos magnéticos exteriores. El proceso de absorción de energía tiene lugar cuando los núcleos que intervienen pasan de un estado alineado a otro tipo de estado entre campos.

La cantidad de energía requerida para producir la realineación depende de diferentes factores como:

- intensidad del campo aplicado.
- Configuración electrónica que rodea al núcleo.
- Anisotropía.
- Tipo de molécula y interacciones intermoleculares.

6.- Calorimetría Diferencial de Barrido

El análisis térmico se fundamenta en la velocidad de cambio de temperatura y tiene como finalidad registrar la diferencia entre el cambio de entalpía de la muestra problema y en un patrón de referencia, ambos en idénticas condiciones experimentales y analíticas.

El registro de salida consiste en un termograma en el que se representa los potenciales caloríficos (mV) en función del tiempo. El área encerrada en la gráfica informa sobre la energía entálpica de transformación. No obstante hay muchos factores que determinan el aspecto de la curva y que son difíciles de compensar con la técnica tradicional. Para afrontar estas dificultades se introduce la calorimetría diferencial de barrido o rastreo.

La diferencia principal que aporta esta técnica es que permite la medida, en función de la temperatura, de la diferencia de energía necesaria para mantener la misma temperatura entre la muestra y el material de referencia. En los modernos calorímetros ambos componentes son sometidos a un programa lineal de temperaturas (régimen dinámico) o bien a un tratamiento a temperatura constante (régimen isoterma) [Saurina, J., 1994] [Suñol, J.,1998].

El sistema se compone de dos circuitos de control. El primero controla el aumento de temperatura a una velocidad determinada. El segundo controla las diferencias de temperatura entre la muestra y el patrón debido a posibles transiciones estructurales o a una reacción específica, el sistema anula la diferencia de temperatura regulando la potencia de entrada. El patrón que se utiliza en el presente trabajo corresponde al Indio debido a que su endoterma de fusión está en el intervalo de temperaturas característico del polietilenglicol.

En un calorímetro diferencial hay tres temperaturas características, la de la muestra (T_M), la de referencia (T_R) y la del horno (T_O). Además si hay una transición termodinámica, existe una variación de calor (Q). El flujo calorimétrico de la muestra dH/dt –variación entálpica de la muestra en función del tiempo – corresponde a la diferencia entre el flujo de calor entre la muestra y la referencia. En una aproximación lineal se puede considerar como:

$$dH/dt = (T_R - T_M)/R \quad (A1-15)$$

Donde R es la resistencia térmica, idéntica, de ambos componentes. Para evitar problemas de signos, un fenómeno se define como exotérmico o endotérmico y se omite el signo. Un termopar mide la diferencia de temperaturas.

BIBLIOGRAFÍA ESPECÍFICA

Saurina, J., "*Tesis Doctoral*" Dep. de Física de UAB, (1984)

Suñol, J.J., Clavaguera, N., Mora, M.T., *Journal of Thermal Analysis*, **52**, 853, (1998)

APÉNDICE 1-

**SISTEMA AUTOMÁTICO DE ADQUISICIÓN DE
DATOS POTENCIOMÉTRICOS**

APÉNDICE

Uno de los objetivos del desarrollo experimental de la investigación propuesta no consiste, únicamente, en la elección de la técnica analítica óptima para el estudio de los procesos, sino especialmente obtener una minuciosa generación de la información experimental. Esto implica, por un lado una preparación y un control estricto de los reactivos y disoluciones y por el otro la comprobación de los datos experimentales en las diferentes situaciones de investigación. Esta verificación necesita la generación de una gran cantidad de información que cubra un amplio margen de variables.

La generación, adquisición y almacenamiento de este volumen de información están limitados por la capacidad física del experimentador. Por otro lado, la transferencia de información entre las diversas etapas de los procesos es un factor esencial para el estudio propuesto. Este aspecto viene determinado por el medio empleado en la transmisión y por la velocidad de transferencia.

Las limitaciones descritas se superan por la sustitución parcial o total de la intervención del experimentador. Este proceso se llama automatización.

La automatización es la forma por la cual un sistema resulta apto para operar con un mínimo de intervención humana y un máximo de eficiencia. Estos objetivos se

consiguen como consecuencia de realizar las medidas y observaciones apropiadas y conseguir controlar convenientemente su comportamiento.

Históricamente la automatización se desarrolla como un estado evolutivo natural que sigue al proceso de mecanización. La mecanización es el término empleado para describir aquellas situaciones en las que las máquinas se utilizan, bien para simplificar o bien para facilitar las tareas humanas.. La mecanización no implica, normalmente, la sustitución de las personas por máquinas. La tarea de los operadores humanos consiste en controlar y manipular las máquinas. En la automatización el control de las máquinas no se realiza por la intervención directa humana sino que es otra máquina –o bien la misma- mediante un programa de control la que opera y controla el proceso.

Las cualidades de la automatización son un máximo de eficiencia con un mínimo de intervención humana. Estas son las premisas de las que se parte en el momento de diseñar un sistema automático de recogida de datos, partiendo de instrumental diferente

En la mayoría de las técnicas analíticas utilizadas en el presente trabajo constan de un sistema automático de recogida de información, registro y presentación de resultados. La única técnica que se modifica para automatizarla consiste en la potenciometría.

Una valoración potenciométrica es el resultado de una sucesión de estados de equilibrio medidos puntualmente, que se obtienen variando la concentración de uno o más

reactivos por diferentes técnicas. La determinación de los sucesivos estados de equilibrio se realiza mediante el seguimiento del potencial de uno o más electrodos, sensibles a una o más de las especies presentes en el equilibrio. Se aplica un criterio de estabilidad determinado que garantiza, a criterio del investigador, el estado de equilibrio del sistema.

Para llevar a cabo el proceso de valoración potenciométrica, un sistema automatizado ha de tener las siguientes funciones:

- realiza la adquisición automática de los potenciales químicos medidos.
- Controla la adición de reactivos en la pila de trabajo mediante micro-buretas.
- Aplica el criterio de equilibrio químico establecido por el experimentador a las diferentes situaciones de los sistemas en estudio.

Con el objetivo de obtener estas funciones se utiliza en el presente trabajo un sistema automático formado por:

- potenciómetro automático de la casa Orion (Ea-940).
- Micro-bureta automática (0.5 mL).
- Un ordenador que recoge las lecturas del potenciómetro, verifica la situación de equilibrio y controla la adición de valorante.

- El funcionamiento conjunto de los tres instrumentos se regula mediante un programa informático.

El sistema que se utiliza para realizar las valoraciones potenciométricas automáticas se visualiza en el dibujo denominado **apendice1**. Consta de los siguientes elementos:

1. Vaso de reacción.
2. Electrodo: Se utilizan dos electrodos, uno de ellos de vidrio sensible al pH y el segundo de referencia Ag-AgCl que contiene en su interior una disolución de NaNO_3 0.5M.
3. Potenciómetro de una precisión de ± 1 mV que tiene acoplado un sistema de conexión EA-960.
4. Un PC que mediante diferentes programas controla y conjunta todo el equipo.
5. Agitador que proporciona un intervalo de velocidades amplio.
6. Micro-bureta de CRISON MICRO BU 2030 con pulsador manual y conexión de entrada al ordenador y de salida a la red eléctrica.

El funcionamiento del equipo consiste en:

- se establece la conexión en serie entre el potenciómetro y la micro-bureta.
- Se conectan los electrodos al Potenciómetro y se sumergen en la disolución problema.

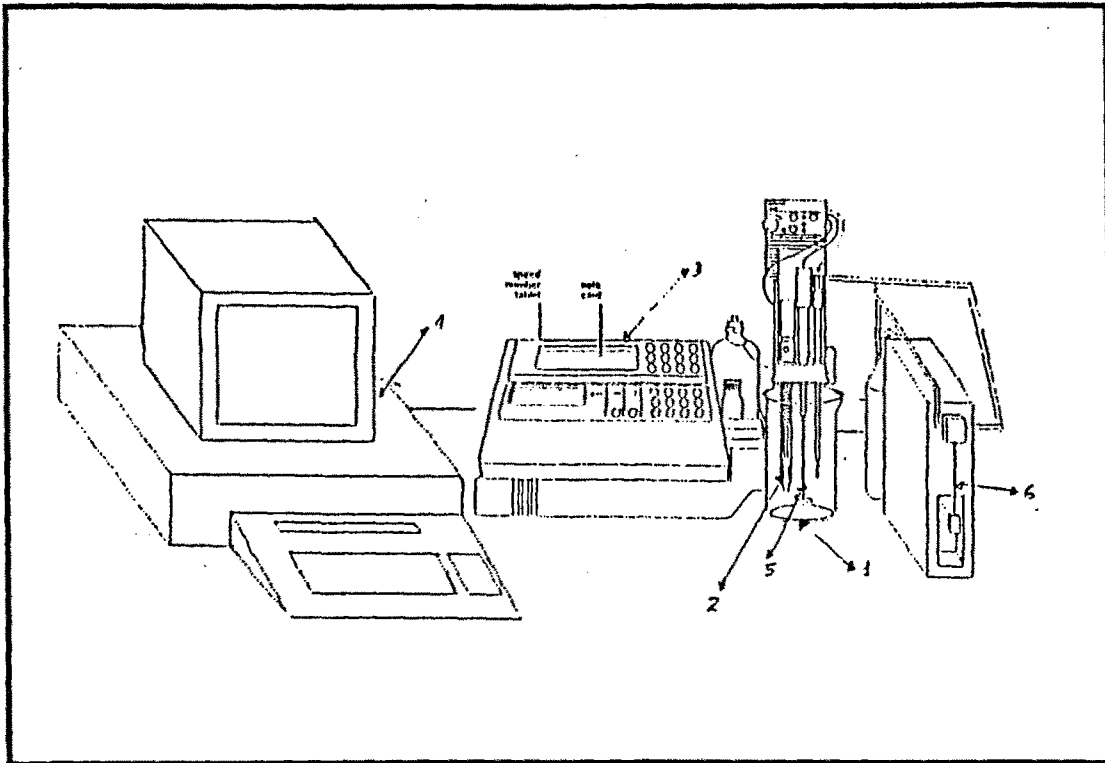
- Se conecta el agitador.
- Se aspira automáticamente el valorante que va a la micro-bureta.
- Un programa de rutina de software, en Tbasic, controla todo el equipo.

El PC capta medidas de potencial cada 3 segundos, estos potenciales son almacenados en el ordenador. Una vez finalizado el tiempo de estabilización fijado por el sistema de control (5 minutos) se calcula la deriva

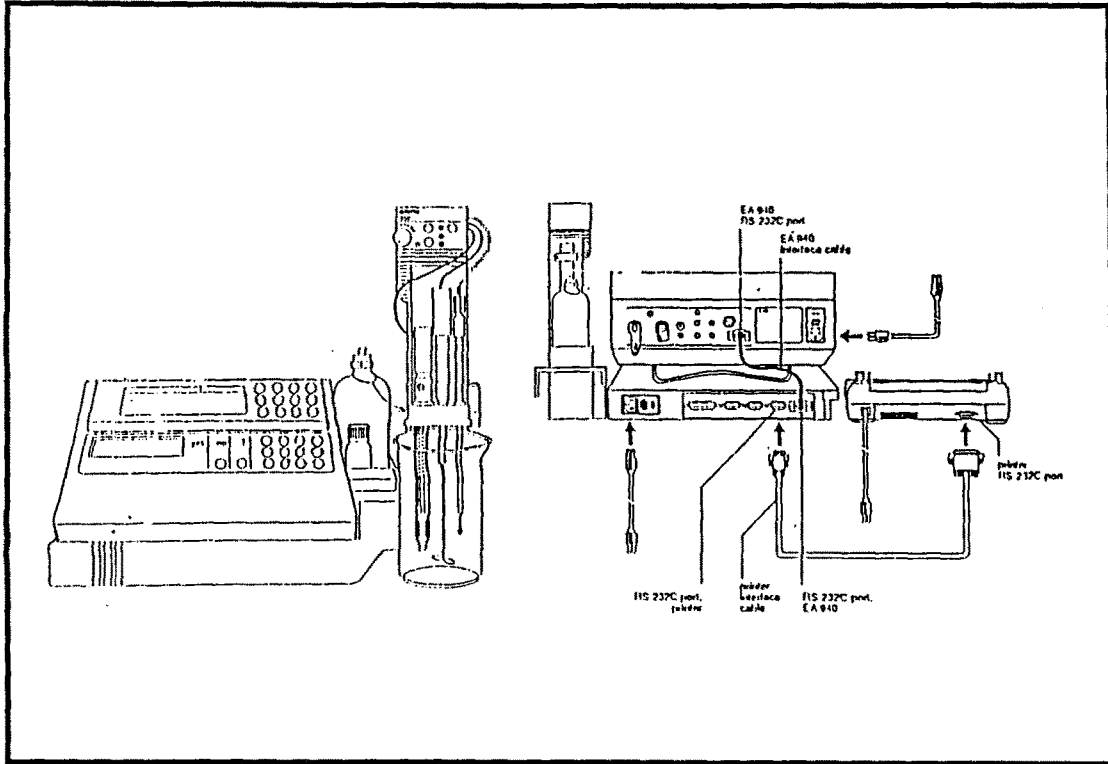
$$\text{Deriva} = \text{pendiente} + t_{d/2} \times E.S. (\text{pend})$$

donde *E.S. (pend)* es la desviación típica de la pendiente y $t_{d/2}$ es la *t* de Student al 95% de confianza ($d=0.05$) de forma que se obtiene un valor máximo dentro del intervalo de confianza.

Si el valor de la deriva es muy elevado capta una nueva medida de potencial rechazando la primera y seguidamente vuelve a calcular la nueva deriva. Repite el proceso hasta que la deriva sea inferior a la fijada y entonces toma como valor el promedio de todos los potenciales aceptables. Seguidamente el programa ordena una nueva adición de valorante, y se repite el proceso. Esta secuencia sigue hasta obtener el valor máximo de pH fijado.



Apéndice 1.- Representación esquemática del sistema automático empleado en la adquisición, elaboración y almacenamiento de la información potenciométrica



Apéndice 1.- Representación esquemática del sistema automático de conexión entre el ORION Ea - 960 y el ORION Ea - 940 del potenciómetro

APÉNDICE 2.-

**PROGRAMAS DE CÁLCULO Y CONTROL
AUTOMÁTICO**

PROGRAMA DE RUTINA QUE REGULA EL FUNCIONAMIENTO AUTOMÁTICO DEL SISTEMA DE MEDIDAS POTENCIOMÉTRICAS

El diseño y conexiones del equipo de medida potenciométrica se describe en el **Apéndice 1**. Un programa de rutina en software, Tbasic, controla el equipo.

El PC capta medidas de potencial cada 3 segundos, estas medidas son almacenadas por el ordenador. Una vez transcurrido el tiempo de estabilización fijado por el programa de control (5 minutos) y se calcula la deriva.

Si el valor de la deriva es elevado, capta una nueva medida de potencial y rechaza la primera, vuelve a calcular la deriva. Esto se repite hasta que la deriva sea inferior a la fijada, en este caso toma el valor medio de todas las medidas realizadas como potencial aceptable. A continuación el programa ordena una adición de valorante prefijado o variable según el incremento de potencial observado y se repite el proceso. Esta monotonía sigue hasta un valor máximo de pH establecido.

El diagrama de funcionamiento del programa que regula el equipo se puede resumir en:

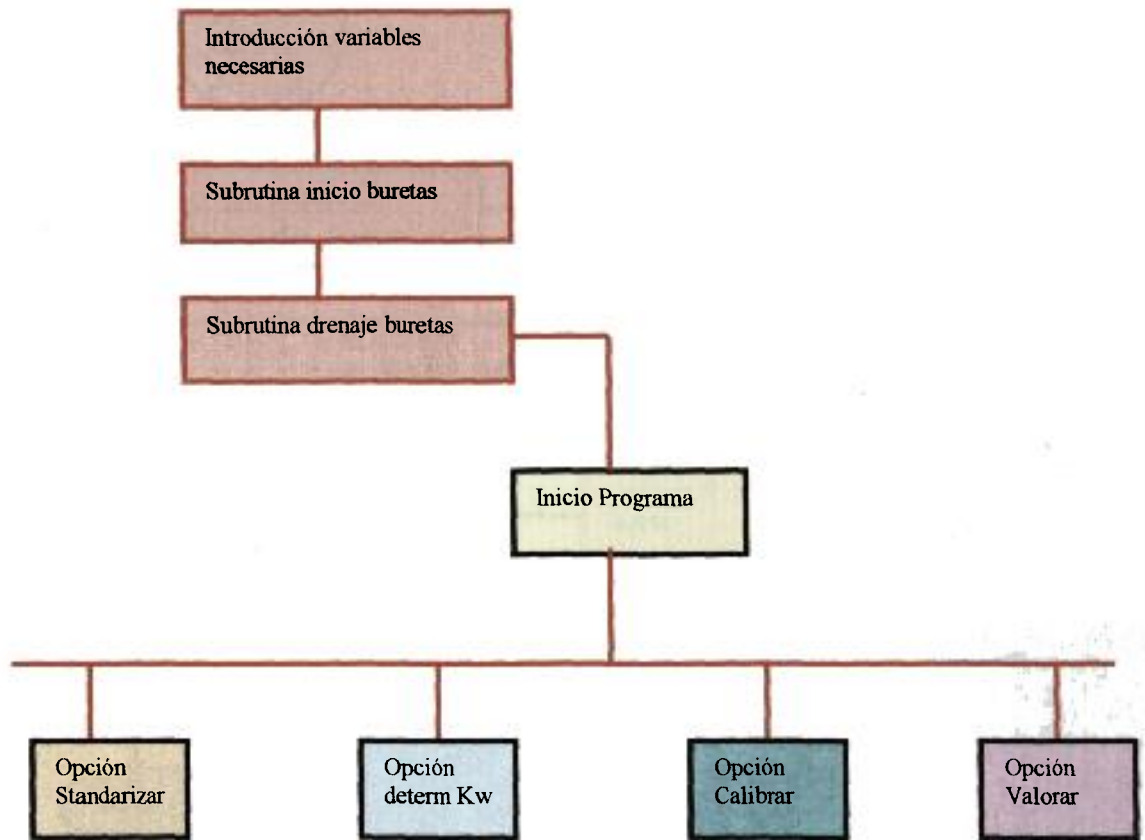


Diagrama1.- Funcionamiento del programa que regula las diferentes opciones. En el presente trabajo se utiliza la opción de calibrar y valorar.

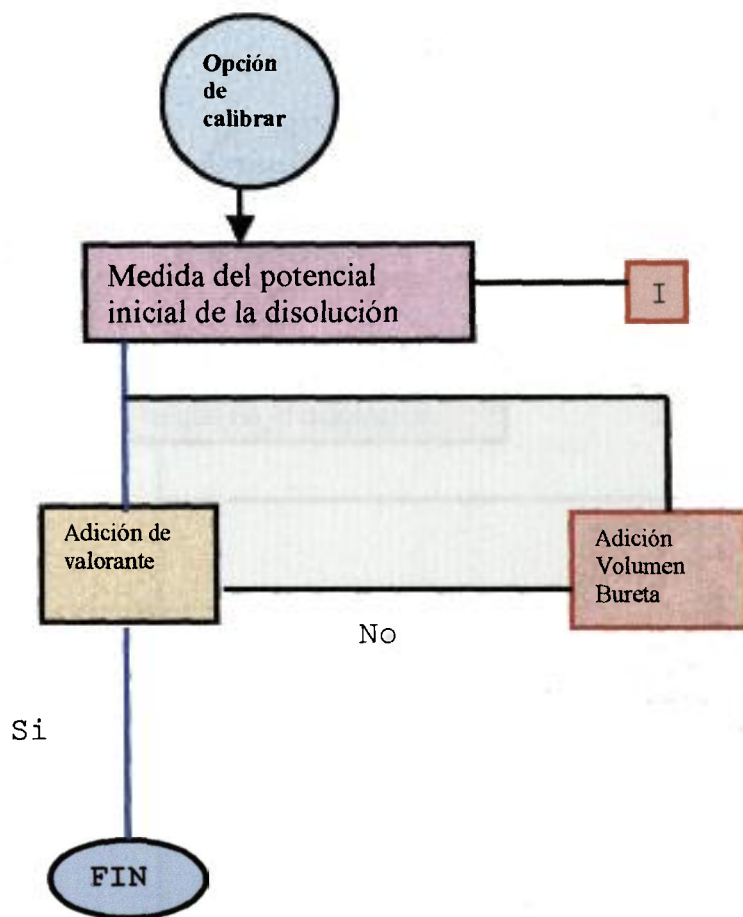


Diagrama2- Funcionamiento del programa que regula la opción de calibrar.

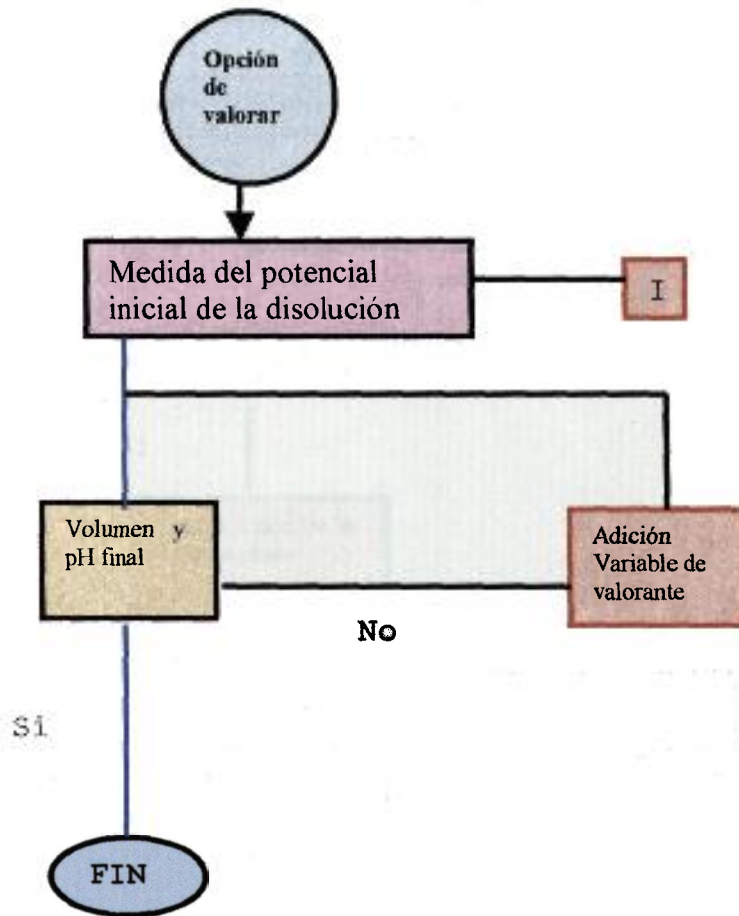


Diagrama 3.- Funcionamiento del programa que regula la opción de valorar.

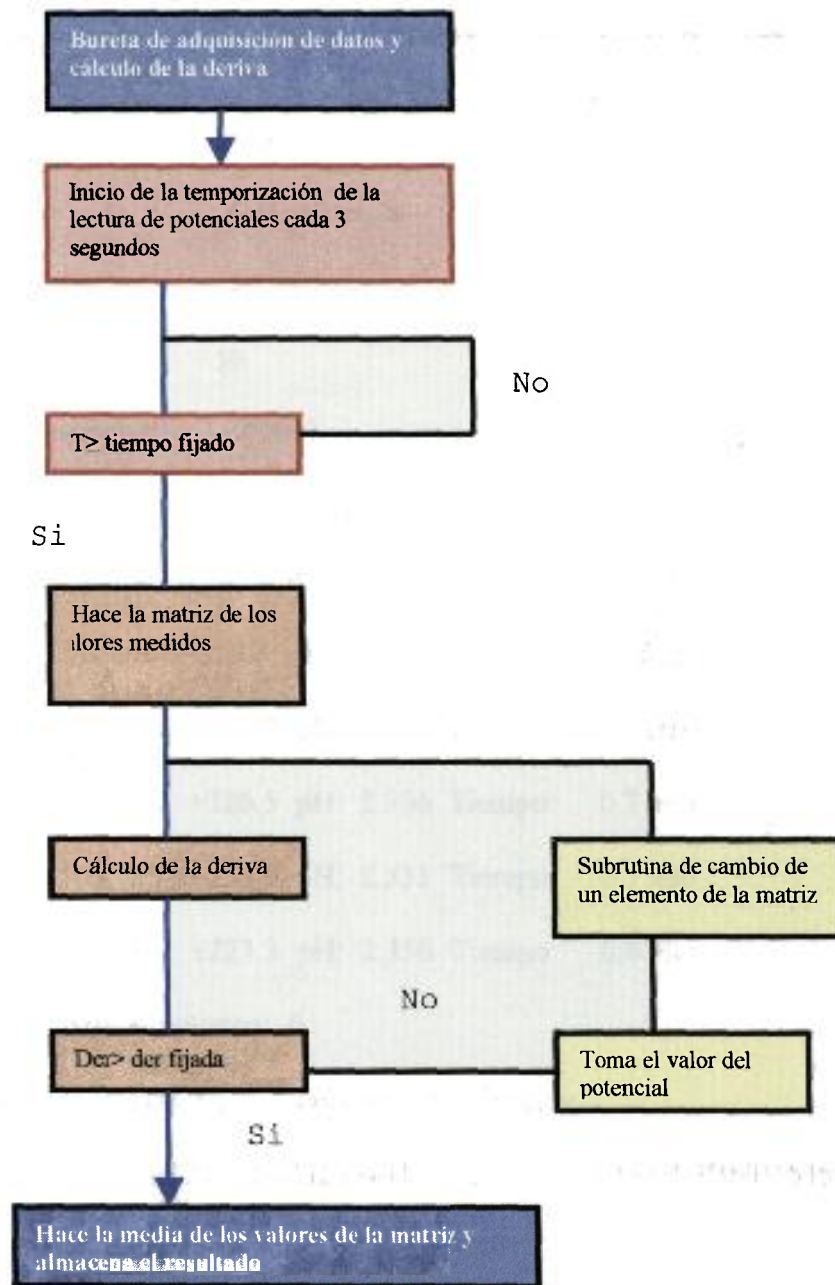


Diagrama 4.- Organigrama que regula las ordenes del ordenador de toma de potenciales y cálculo de la deriva

Un ejemplo de salida de los datos potenciométricos obtenidos por el ordenador se indican a continuación::

```

Fecha: 07-12-1995      12:25:41
cheq cal= 30      derivada cal= .5
cheq mtra= 60      derivada mtra= .2
vol ini calibrado: 100000
alícuota calib: 50
[base valorante]: .49867
Pendiente (mV/pH): 362.77
Vol (µl): 0 mV: +231.0 pH: 2.227 Tiempo: 2.3 min
Vol (µl): 50 mV: +229.5 pH: 2.253 Tiempo: 0.7 min
Vol (µl): 100 mV: +228.0 pH: 2.278 Tiempo: 0.7 min
Vol (µl): 150 mV: +226.5 pH: 2.304 Tiempo: 0.7 min
Vol (µl): 200 mV: +224.9 pH: 2.331 Tiempo: 0.7 min
Vol (µl): 250 mV: +223.3 pH: 2.358 Tiempo: 0.6 min
Gran plot. Número puntos: 6
Vol añad Vol pto eq. Coef corr. Eo Vequiv
250 970.6708323230441 -.9995889504036463
367.8612424767231 970.6708323230441
Vol (µl): 0 mV: +239.3 pH: 2.173 Tiempo: 1.0 min
Vol (µl): 20 mV: +239.3 pH: 2.173 Tiempo: 1.0 min
...

```

CÁLCULO DEL DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE LAS ESPECIES EN DISOLUCIÓN.

Para explicar el funcionamiento del programa de cálculo de concentraciones de diferentes especies existentes en un medio, se explica vía un ejemplo práctico. Se desea conocer la distribución de las especies de Fe^{3+} en disolución acuosa en presencia del ligando 2-Fosfonobutan- 1,3,4- tricarbónico en medio iónico 0.5M de NaNO_3 y pH entre 2 y 7. El programa utilizado es el denominado S.E.D, éste consta de tres partes:

1ª Parte: Introducción y tratamiento de los datos mediante la función INPUT. El programa solicita los datos mediante preguntas. Las cuestiones que va haciendo el programa se describen a continuación:

El programa pide una serie de información y las respuestas aparecen en cursiva. El ejemplo se realiza para una concentración de 0.32 mM en Fe^{3+} y 4.50 mM de PBTC.

Enter the name of the chemical problem: *fosnatfe.dat*

Number of components: *3*

Number of soluble complexes: *17*

Number of solid complexes: *1*

Component 1

Enter identification text (1-20 Characters): H^+

Component 2

Enter identification text (1-20 Characters): Fe^{+3}

Component 3

Enter identification text (1-20 Characters): L^{-5}

Soluble complex 1

Enter identification text (1-20 characters): $Fe(OH)^{+2}$

Enter stoichiometric coefficients for Fe(OH)+2: -1 1 0

Enter log(beta)* for Fe(OH)+2: -2.66

Soluble complex 2

Enter identification text (1-20 characters): $Fe(OH)_2^+$

Enter stoichiometric coefficients for Fe(OH)2 +: -2 1 0

Enter log(beta) for Fe(OH)2 +: -5.69

Soluble complex 3

Enter identification text (1-20 characters): $Fe(OH)_4^-$

Enter stoichiometric coefficients for Fe(OH)4 -: -4 1 0

Enter log(beta) for Fe(OH)4 -: -21.45

Soluble complex 4

Enter identification text (1-20 characters): $Fe(OH)_3$

Enter stoichiometric coefficients for Fe(OH)₃: -3 1 0

Enter log(beta) for Fe(OH)₃: -13.09

Soluble complex 5

Enter identification text (1-20 characters): $Fe_2(OH)_2^{4+}$

Enter stoichiometric coefficients for Fe₂(OH)₂ +4: -2 2 0

Enter log(beta) for Fe₂(OH)₂ +4: -2.9

Soluble complex 6

Enter identification text (1-20 characters): $Fe_3(OH)_4^{5+}$

Enter stoichiometric coefficients for Fe₃(OH)₄ +5: -4 3 0

Enter log(beta) for Fe₃(OH)₄ +5: -2.54

Soluble complex 7

Enter identification text (1-20 characters): LH^+

Enter stoichiometric coefficients for LH -4: 1 0 1

Enter log(beta) for LH -4: 8.00

Soluble complex 8

Enter identification text (1-20 characters): LH_2^{3-}

Enter stoichiometric coefficients for LH₂ -3: 2 0 1

Enter log(beta) for LH₂ -3: 13.8

Soluble complex 9

Enter identification text (1-20 characters): LH_3^{2-}

Enter stoichiometric coefficients for LH₃ -2: 3 0 1

Enter log(beta) for LH3 -2: 18.74

Soluble complex 10

Enter identification text (1-20 characters):

Enter stoichiometric coefficients for LH4 -1: 4 0 1

Enter log(beta) for LH4 -1: 22.94

Soluble complex 11

Enter identification text (1-20 characters): LH_5

Enter stoichiometric coefficients for LH5: 5 0 1

Enter log(beta) for LH5: 27.65

Soluble complex 12

Enter identification text (1-20 characters): $L_2(OH)_3 Fe^{-10}$

Enter stoichiometric coefficients for L2(OH)3Fe -10: -3 1 2

Enter log(beta) for L2(OH)3Fe -10: 51.08

Soluble complex 13

Enter identification text (1-20 characters): $L_2(OH)_6 Fe^{-13}$

Enter stoichiometric coefficients for L2(OH)6Fe -13: -6 1 2

Enter log(beta) for L2(OH)6Fe -13: 41.21

Soluble complex 14

Enter identification text (1-20 characters): $L_2(OH)_9 Fe^{-16}$

Enter stoichiometric coefficients for L2(OH)9Fe -16: -9 1 2

Enter log(beta) for L2(OH)9Fe -16: 28.89

Soluble complex 15

Enter identification text (1-20 characters): $L_2(OH)_{12} Fe^{-19}$

Enter stoichiometric coefficients for $L_2(OH)_{12}Fe^{-19}$: -12 1 2

Enter log(beta) for $L_2(OH)_{12}Fe^{-19}$: 10.25

Soluble complex 16

Enter identification text (1-20 characters): $L(OH)_3 Fe_2^{-2}$

Enter stoichiometric coefficients for $L(OH)_3Fe_2^{-2}$: -3 2 1

Enter log(beta) for $L(OH)_3Fe_2^{-2}$: 34.49

Soluble complex 17

Enter identification text (1-20 characters): $L(OH)_6 Fe_2^{-5}$

Enter stoichiometric coefficients for $L(OH)_6Fe_2^{-5}$: -6 2 1

Enter log(beta) for $L(OH)_6Fe_2^{-5}$: 20.93

Solid complex 1

Enter identification text (1-20 characters): $Fe(OH)_3(s)$

Enter stoichiometric coefficients for $Fe(OH)_3(s)$: -3 1 0

Enter log(Beta) for $Fe(OH)_3(s)$:

(for solids , $\log(\text{Beta}) = -(\log(\text{Solubility Product}) - 3\log K_w)$): -3.54

DIAGRAM: Enter on off;

F - Fraction diagram

L - Logarithmic diagram

P - Predominance area diagram

S - Solubility diagram

Your choice?: *f*

Component which fraction is in the y-axis? *Fe +3*

Component with concentration in X-axis? *H+*

Concentrations: for each component give

T -- if Total conc. is constant

TV -- if Total conc. varies regulary

LTV -- if log(Tot. conc.) varies regulary

LA -- if log(Activity) is constant

LAV -- if log(Activity) varies regulary

For Fe +3?: *T*

For L -5?: *T*

For H+?: *LAV*

Enter total conc. for Fe +3: *0.00032*¹

Enter total conc. for L -5: *0.0045*¹

Enter lowest and highest log(activity) for H+: *-7 -2*

¹ La concentración total de cada componente se define en mols/litro
Beta = constante de formación.

Una vez introducida la información aparece en pantalla del ordenador la siguiente información:

3, 17, 1,0			
H ⁺			
Fe ⁺³			
L ⁻⁵			
Fe(OH)+2	-2.6600	-1	1 0
Fe(OH)2+	-5.6900	-2	1 0
Fe(OH)4-1	-21.4500	-4	1 0
Fe(OH)3	-13.0900	-3	1 0
Fe2(OH)2+4	-2.9000	-2	2 0
Fe3(OH)4+5	-2.5430	-4	3 0
LH-4	8.0086	1	0 1
LH2-3	13.8007	2	0 1
LH3-2	18.7482	3	0 1
LH4-1	22.9405	4	0 1
LH5	27.6483	5	0 1
L2(OH)3Fe-10	51.0816	-3	1 2
L2(OH)6Fe-13	41.2124	-6	1 2
L2(OH)9Fe-16	28.8926	-9	1 2
L2(OH)12Fe-19	10.2518	-12	1 2
L(OH)3Fe2-2	34.4932	-3	2 1
L(OH)6Fe2-5	20.9304	-6	2 1
Fe(OH)3 (S)	-3.5400	-3	1 0
t,0.000032			
t,0.0045			
lav, -7 -2			

Diagrama 5.- Representación de una pantalla MS-DOS del programa de cálculo SED. El intervalo de pH corresponde ent.

2º Parte: Cálculo del diagrama mediante la función SED. Una vez se sale del INPUT se introduce en el SED. El programa solicita el nombre del archivo introducido en el IMPUT. A continuación el programa realiza los cálculos y se le da el nombre de archivo de salida. Aparece en pantalla, seguidamente, el gráfico resultante de los cálculos realizados.

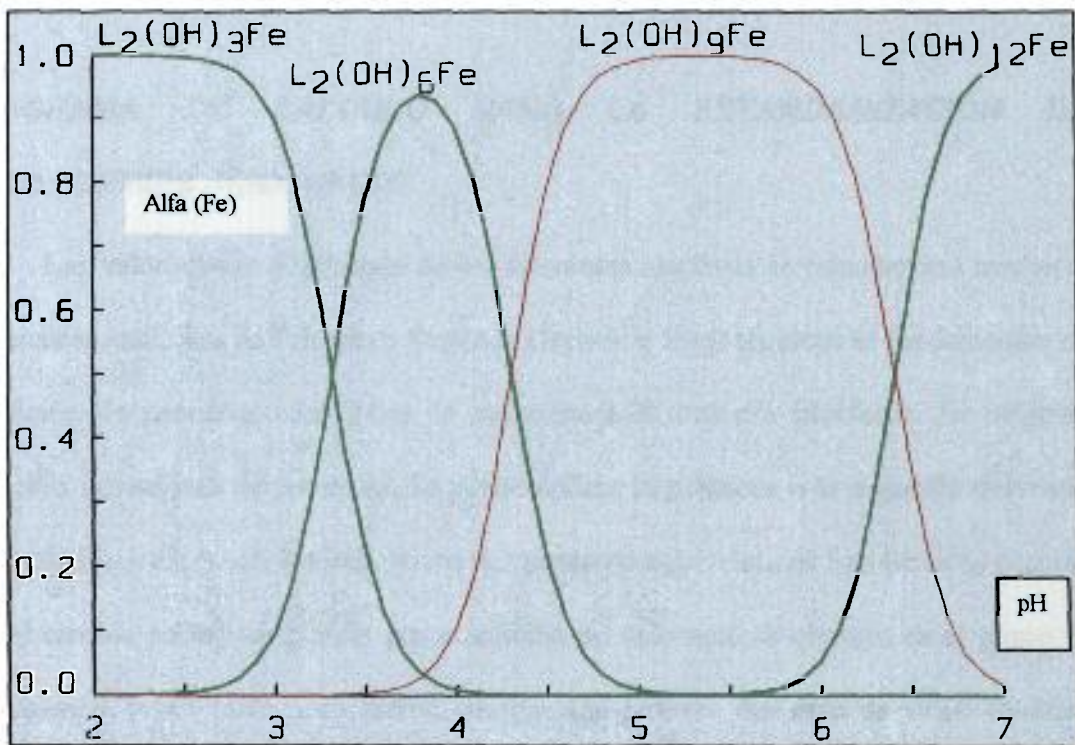


Diagrama 6.- Plot del programa de cálculo para las variables introducidas en el diagrama anterior

3ª Parte: Transformación en lenguaje HPGL para poderla recuperar en Word.

El programa SED permite representar diferentes especies en función de la concentración de uno de los componentes, modificando el INPUT y repitiendo los pasos anteriores.

PROGRAMA DE CÁLCULO PARA LA ESTANDARIZACIÓN DE DISOLUCIONES ÁCIDO-BASE

Las valoraciones ácido base de los diferentes reactivos se estandarizan mediante las técnicas analíticas de Primera y Segunda Derivada. Estas técnicas se fundamentan en la adición de pequeñas cantidades de valorante a la muestra problema. Se originan pequeñas variaciones de potencial. Se puede aplicar **la primera o la segunda derivada** de la función y éstas son los indicativos del punto de equivalencia. Las técnicas aceptan que el cambio en mV originado por la adición de valorante es elevado en el punto de equivalencia y por tanto, este factor, origina una primera derivada de valor analítico apreciable. En cambio la segunda derivada es cero en este punto. Estas técnicas se encuentran incorporadas en el ORION Ea-960 (**Apéndice 1**).

Seguidamente se representa un ejemplo de valoración utilizando la primera derivada:

METHOD 3 SUMMARY

TEST: _____

SITE: _____

ANALYST: _____

00:56 01-04-00 ELECTRODE: 1:pH

TECHNIQUE 6 FIRST DERIVATIVE

SAMPLE VOLUME 50.000 mL

TITRANT .4987 M of _____

CONST INCREMENT 5.0 mV

MAX TITRANT VOL 3.000 mL

STABILITY CRITERION 10.0 mV/min

PRESTIR 1.0 sec

POSTDISPENSE STIR 3.0 sec

REACTION RATIO 1.0000

CAL CONSTANT 1.04374

electrode check: +/- 0.0 mV

ok

0 v= 0.000 mL E= 147.1 mV 12 sec

-1.0 mV/min drift +/- 0.0 mV noise

pH= 3.32

1 v= 0.052 mL E= 140.2 mV 16 sec

-1.6 mV/min drift +/- 0.0 mV noise

pH= 3.44

2 v= 0.104 mL E= 131.2 mV 16 sec

-1.8 mV/min drift +/- 0.2 mV noise

pH= 3.59

3 v= 0.157 mL E= 118.7 mV 16 sec

-2.3 mV/min drift +/- 0.0 mV noise

pH= 3.80

4 v= 0.209 mL E= 98.2 mV 16 sec

-2.9 mV/min drift +/- 0.0 mV noise

pH= 4.16

5 v= 0.261 mL E= 68.9 mV 16 sec

-7.9 mV/min drift +/- 0.2 mV noise

pH= 4.66

6 v= 0.313 mL E= 49.0 mV 16 sec

-3.7 mV/min drift +/- 0.1 mV noise

pH= 5.00

7 v= 0.365 mL E= 36.3 mV 16 sec

-4.1 mV/min drift +/- 0.1 mV noise

pH= 5.21

8 v= 0.417 mL E= 26.6 mV 16 sec

-7.2 mV/min drift +/- 0.2 mV noise

pH= 5.38

9 v= 0.470 mL E= 19.6 mV 16 sec

-1.0 mV/min drift +/- 0.0 mV noise

pH= 5.50

10 v= 0.522 mL E= 13.4 mV 16 sec

-0.6 mV/min drift +/- 0.0 mV noise

FIRST DERIVATIVE ANALYSIS

0	dE/dv=	-131.9	d2E/dv2=	-392.5
1	dE/dv=	-152.4	d2E/dv2=	-711.2
2	dE/dv=	-206.2	d2E/dv2=	-1567.1
3	dE/dv=	-316.0	d2E/dv2=	-2591.3
4	dE/dv=	-476.6	d2E/dv2=	-1486.6
5	dE/dv=	-471.2	d2E/dv2=	1572.5
6	dE/dv=	-312.5	d2E/dv2=	2458.0
7	dE/dv=	-214.6	d2E/dv2=	1458.5
8	dE/dv=	-160.3	d2E/dv2=	841.7
9	dE/dv=	-126.8	d2E/dv2=	441.9
19	dE/dv=	-96.1	d2E/dv2=	-97.5
20	dE/dv=	-101.8	d2E/dv2=	-132.2
21	dE/dv=	-109.9	d2E/dv2=	-199.7
22	dE/dv=	-122.6	d2E/dv2=	-309.9
23	dE/dv=	-142.3	d2E/dv2=	-444.6
24	dE/dv=	-169.0	d2E/dv2=	-652.3
25	dE/dv=	-210.4	d2E/dv2=	-485.3
25	dE/dv=	-210.4	d2E/dv2=	-2208.7
28	dE/dv=	-539.3	d2E/dv2=	940.8
29	dE/dv=	-387.1	d2E/dv2=	2822.0
30	dE/dv=	-244.8	d2E/dv2=	1970.7
31	dE/dv=	-181.4	d2E/dv2=	953.2
32	dE/dv=	-145.3	d2E/dv2=	550.8
33	dE/dv=	-123.9	d2E/dv2=	297.5
34	dE/dv=	-114.2	d2E/dv2=	195.9
35	dE/dv=	-103.4	d2E/dv2=	132.7
36	dE/dv=	-100.4	d2E/dv2=	25.7
37	dE/dv=	-100.7	d2E/dv2=	34.1
38	dE/dv=	-96.8	d2E/dv2=	9.3
39	dE/dv=	-99.8	d2E/dv2=	-26.3
40	dE/dv=	-99.6	d2E/dv2=	-20.6
53	dE/dv=	-50.6	d2E/dv2=	62.0
54	dE/dv=	-45.7	d2E/dv2=	39.8
55	dE/dv=	-44.3	d2E/dv2=	26.4

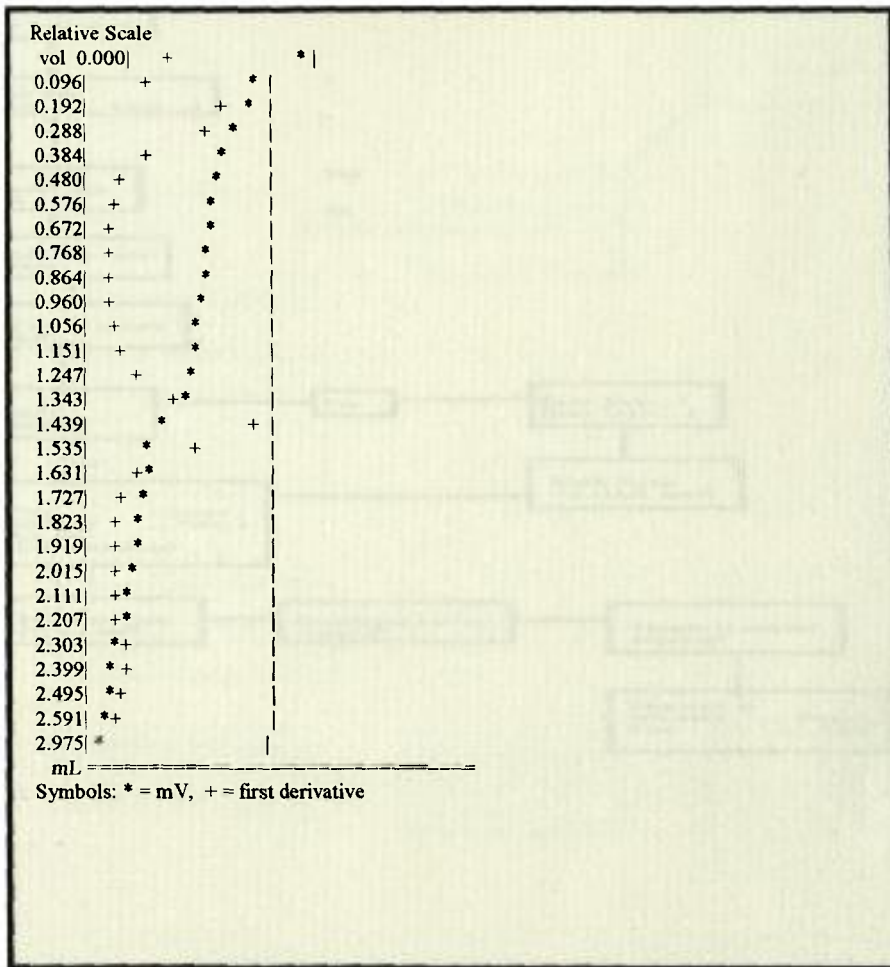
SAMPLE = .002325 M
 END POINT VOL= 0.233 mL (84.1 mV)
 (pH 4.40)
 Excess Titre= 2.742 mL

Signal/Noise= 7

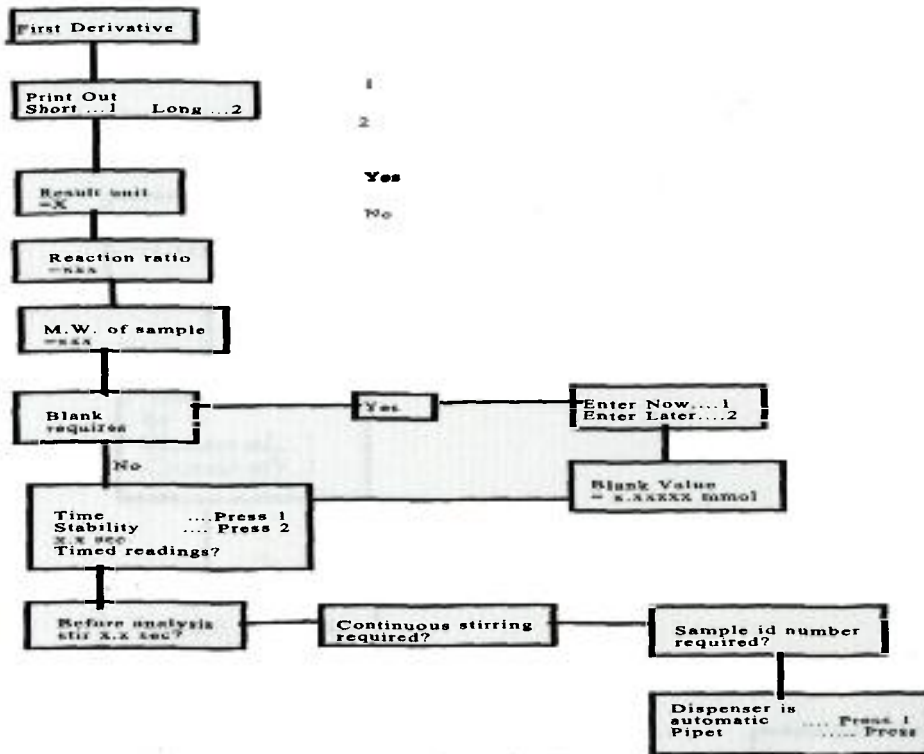
SAMPLE = .01445 M
 END POINT VOL= 1.449 mL (-125.4 mV)
 (pH 7.98)
 Excess Titre= 1.526 mL

Signal/Noise= 7

SAMPLE = .02325 M
 END POINT VOL= 2.331 mL (-264.8 mV)
 (pH 10.37)
 Excess Titre= 0.643 mL

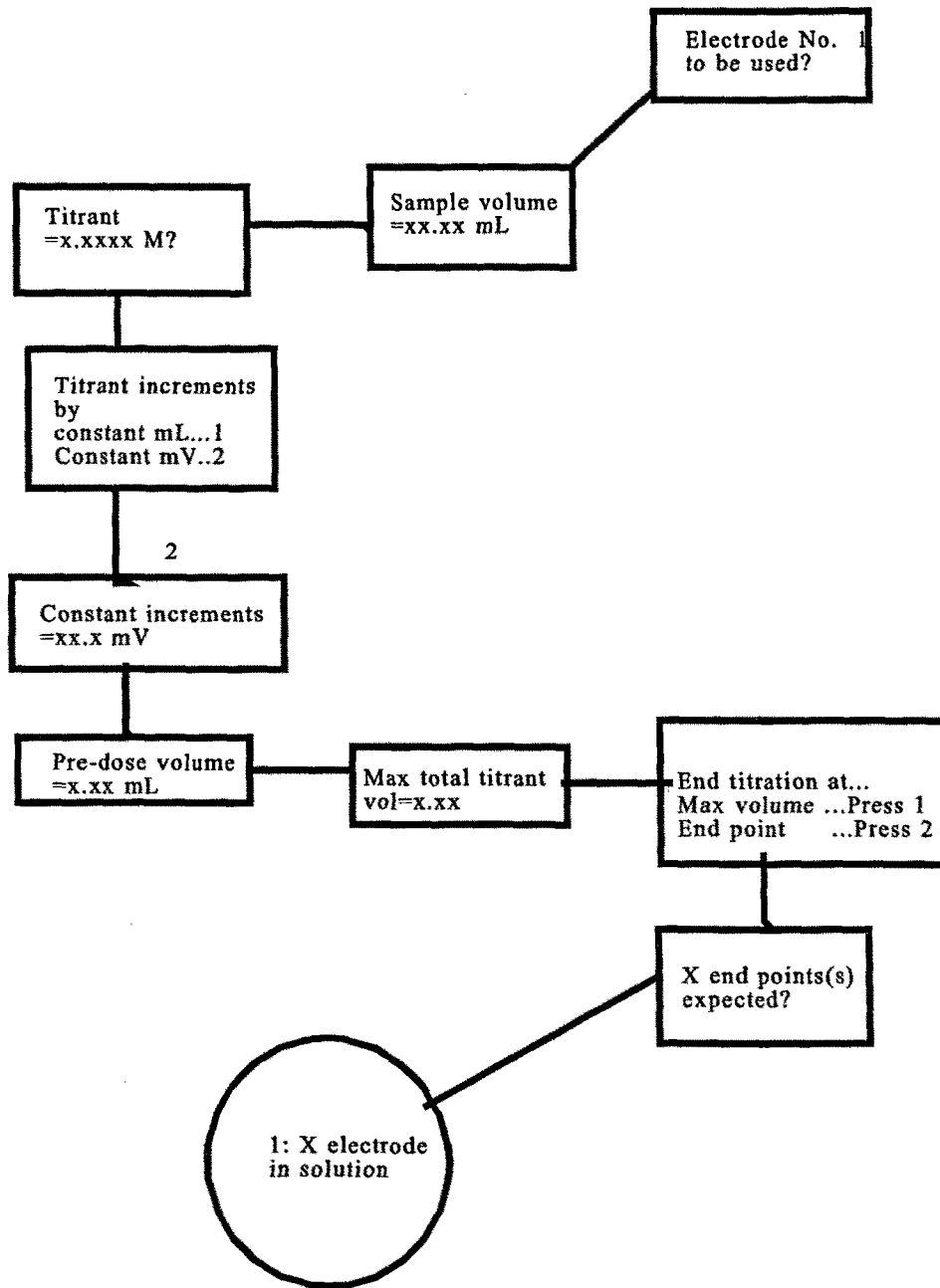


Diagramas 7, 8,9.- Representación esquemática de la información de salida sistema automático ORION Ea - 960 en el cálculo de la primera derivada.



Diagramas 8- 9.- Representación esquemática del IMPUT del método de estandarización del potenciómetro ORION Ea - 960.

Continuación



En los diagrams 10-11 se representa de forma esquemática el IMPUT de la fase E_p 60

PRESUPUESTO

Presupuesto

En el presente presupuesto no se considera el coste de las horas de utilización de las diferentes técnicas analíticas, debido a que l' Escola Politècnica Superior consta del instrumental necesario en otras secciones o departamentos.

El material específico necesario para llevar a cabo este estudio, sin considerar los reactivos químicos, se puede resumir en:

Balanza analítica Sartorius modelo BP210D	390.000
Termómetro Digital Hanna modelo HI-9060	25.465
Phmetro Digital Crison con electrodo GLP-21	99.500
Termostato Julabo modelo E	78.055
Estufa de vacío MMM Medcenter modelo Vacucell	571.840
Bomba de vacío Telstar modelo P-3	56.800
Baño termostát. Con agitación Julabo modelo SW20	295.925
Material de vidrio	15.000
TOTAL	1.460.240

IVA NO INCLUIDO