



Universitat de Girona

ESTUDI DE LA COMPLEXACIÓ DELS IONS Fe^{3+} i Al^{3+} PER FOSFATS I LIGANDS ORGÀNICS CARBOXÍLICS : APLICACIÓ A LA CARACTERITZACIÓ QUÍMICA D'AIGÜES PER A TRACTAMENTS INDUSTRIALS I AGRÍCOLES

Ma. Lluïsa ESCODA i ACERO

ISBN: 978-84-694-3057-6

Dipòsit legal: GI-424-2011

<http://hdl.handle.net/10803/8059>

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

**FACULTAT DE CIÈNCIES EXPERIMENTALS I DE LA
SALUT**

Departament de Química

**ESTUDI DE LA COMPLEXACIÓ DELS IONS Fe^{3+} I Al^{3+} PER
FOSFATS I LLIGANDS ORGÀNICS CARBOXÍLICS.
APLICACIÓ A LA CARACTERITZACIÓ QUÍMICA D'AIGÜES
PER TRACTAMENTS INDUSTRIALS I AGRÍCOLES**

M^a Lluïsa Escoda i Acero



Universitat de Girona

FACULTAT DE CIÈNCIES EXPERIMENTALS I DE LA SALUT

Departament de Química

**ESTUDI DE LA COMPLEXACIÓ DELS IONS Fe^{3+} I Al^{3+} PER
FOSFATS I LLIGANDS ORGÀNICS CARBOXÍLICS.
APLICACIÓ A LA CARACTERITZACIÓ QUÍMICA D'AIGÜES
PER TRACTAMENTS INDUSTRIALS I AGRÍCOLES**

Memòria presentada per M^a Lluïsa Escoda i Acero per optar al grau de doctor en
Química

Juny de 1997



Universitat de Girona

Departament de Química

Victòria Salvadó i Martín, Professora Titular de Química Analítica del Departament de Química de la Universitat de Girona,

CERTIFICA:

Que la present memòria, de títol **“Estudi de la complexació dels ions Fe(III) i Al(III) per fosfats i lligands orgànics carboxílics. Aplicació a la caracterització química d’aigües per a tractaments industrials i agrícoles”**, ha estat desenvolupada sota la meua direcció i la del professor Florencio de la Torre Yagüe, Professor Titular d’Escola Universitària del Departament d’Enginyeria Química, Agrícola i Tecnologia Agroalimentària de la Universitat de Girona, per **M^a Lluïsa Escoda i Acero**, Llicenciada en Ciències Químiques, i que consisteix la seva Tesi per a optar al Grau de Doctor en Química.

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

Girona, 3 de juny del 1997.

Florencio de la Torre
Codirector

A la meva mare

Als meus estimats fills Àlex i Meritxell

Al meu estimat company Ramón

AGRAÏMENTS

En primer loc, 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 Dra. Victòria dels Angels Salvadó i Martin, professora de la Facultat de Ciències Experimentals i de la Salut de la Universitat de Girona, per la confiança depositada 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. Florencio de la Torre, 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 Josep Abel Gonzalez, Jordi Farges i Joan Josep Suñol pel seu constant suport i consell, aportant, amb la seva experiència, els coneixements informàtics necessaris per portar a terme el present treball.

No voldria olvidar la col·laboració rebuda per part dels companys del Departament de Química i del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de Girona, quan he estat treballant en els seus laboratoris, així com l'interès que han demostrat envers la meva persona i el meu treball. Un agraïment especial a Carme Anda per les hores que hem passat plegades amb els programes numèrics de càlcul de les constants de formació.

A les meves companyes i amigues Assumpció Quintana i Merixell Pilar per la seva col·laboració en el sevei 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 Merixell i al meu estimat company Ram3n 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

ÍNDEX

SUMMARY**CAPÍTOL 1.- INTRODUCCIÓ**

1.1.-Introducció	3
1.2.- Ferro	7
1.2.1.- Característiques físico-químiques	7
1.2.2.- Característiques geoquímiques	10
1.2.3.- Característiques fitoquímiques	15
1.2.4.- Experimentació del present treball	20
1.3.- Alumini	21
1.3.1.- Característiques físico-químiques	21
1.3.2.- Característiques geoquímiques	24
1.3.3.- Característiques fitoquímiques	24
1.3.4.- Experimentació del present treball	24
1.4.- Fonament teòric-bibliogràfic de la complexació del Fe^{3+}	27
1.4.1.- Generalitats	27
1.4.2.- Per l'àcid fosfòric	37
1.4.3.- Per una complexació mixta d'àcid cítric i àcid fosfòric	37
1.5.- Fonament teòric-bibliogràfic de la complexació del Al^{3+}	38
1.5.1.- Generalitats	38
1.5.2.- Per l'àcid PBTC	39
1.6.- Fonament teòric de la tècnica analítica: Potenciometria	40

1.7.- Fonament teòric del programa de càlcul matemàtic	48
1.7.1.- Càlcul de les constants de formació (Letagrop)	49
1.7.2.- Càlcul de la funció Z	56
1.8.- Diagrames de distribució de les espècies en dissolució	61
1.9.- Reactius, solucions i aparells	61
1.10.- Bibliografia	63

CAPÍTOL 2.- OBJECTIUS

3.1.- Objectius	75
-----------------------	----

CAPÍTOL 3.- ESTUDI DE LA COMPLEXACIÓ DEL Fe³⁺ PER L'ÀCID FOSFÒRIC EN SOLUCIÓ AQUOSA

3.1.- Introducció	81
3.2.- Experimentació	87
3.3.- Reactius, solucions i aparells	95
3.4.-Mètode d'investigació del sistema ternari H ⁺ -Fe ³⁺ -PO ₄ ³⁻	97
3.5.-Dades experimentals	103
3.6.-Resultats i càlculs	105
3.6.1.-Tractament numèric de les dades experimentals	105
3.6.2.-Dades bibliogràfiques	107
3.6.3.-Estratègia de càlcul	107

3.7.- Discussió	113
3.7.- Gràfiques	117
3.8.- Bibliografia	135

**CAPÍTOL 4.- ESTUDI DE LA COMPLEXACIÓ MIXTA (ÀCID
FOSFÒRIC- ÀCID CÍTRIC) DEL Fe^{3+} EN SOLUCIÓ
AQUOSA**

4.1.- Introducció	141
4.2.- Reactius, solucions i aparells	155
4.3.- Mètode d'investigació del sistema quaternari $H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-} - C_6H_5O_7^{3-}$	157
4.4.- Dades experimentals del sistema $H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-} - C_6H_5O_7^{3-}$	164
4.5.- Resultats i càlculs	166
4.5.1.- Tractament numèric de les dades experimentals	166
4.5.2.- Dades bibliogràfiques	168
4.5.3.- Estratègia de càlcul	168
4.6.- Discussió	174
4.7.- Gràfiques	181
4.8.- Bibliografia	191

CAPÍTOL 5.- ESTUDI DE LA COMPLEXACIÓ DEL Fe^{3+} PER L'ÀCID 2-FOSFONOBUTÀ-1,2,4-TRICARBOXÍLIC EN SOLUCIÓ AQUOSA

5.1.- Introducció	197
5.2.- Estudi del sistema binari H^+ -PBTC	199
5.2.1.- Reactius, solucions i aparells	200
5.2.2.- Mètode d'investigació del sistema H^+ -PBTC	202
5.2.3.- Dades experimentals del sistema H^+ -PBTC	207
5.2.4.- Resultats i càlculs	209
5.2.4.1.- Tractament numèric de les dades experimentals	209
5.2.5.- Gràfiques	215
5.3.- Mètode d'investigació del sistema ternari H^+ - Fe^{3+} -PBTC	227
5.3.1.- Reactius, solucions i aparells	227
5.3.2.- Mètode d'investigació	229
5.4.- Dades experimentals del sistema ternari H^+ - Fe^{3+} -PBTC	233
5.5.- Resultats i càlculs del sistema Fe^{3+} -PBTC	235
5.5.1.- Tractament numèric de les dades experimentals	235
5.5.2.- Dades bibliogràfiques	237
5.5.3.- Estratègia de càlcul	238
5.6.- Discussió	243
5.7.- Gràfiques	247
5.8.- Bibliografia	261

CAPÍTOL 6.- ESTUDI DE LA COMPLEXACIÓ DEL Al^{3+} PER L'ÀCID 2-FOSFONOBUTÀ-1,2,4-TRICARBOXÍLIC EN SOLUCIÓ AQUOSA

6.1.- Introducció	265
6.2.- Reactius, solucions i aparells	269
6.3.- Mètode d'investigació del sistema ternari $H^+ - Al^{3+} - PBTC$	271
6.4.- Dades experimentals del sistema $H^+ - Al^{3+} - PBTC$	277
6.5.- Resultats i càlculs	279
6.5.1.- Tractament numèric de les dades experimentals	279
6.5.2.- Dades bibliogràfiques	280
6.5.3.- Estratègia de càlcul	282
6.6.- Discussió	286
6.7.- Gràfiques	289
6.8.- Bibliografia	299

CAPÍTOL 7.- APLICACIONS INDÚSTRIALS

7.1.- Introducció	303
7.1.1.- Tractament d'aigua en les calderes de vapor	305
7.1.2.- Tractament d'aigua de refredament	309
7.2.- El PBTC com agent inhibidor d'incrustacions de Fe^{3+} i Al^{3+}	315
7.2.1.- Objectius	315
7.2.2.- Extratègia de treball	315

7.2.2.1.- Diagrama de Predomini $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$	316
7.2.2.2.- Diagrama de predomini $\text{Fe}^{3+}/\text{PBTC}$	318
7.2.2.3.- Diagrama de predomini $\text{Al}^{3+}/\text{PBTC}$	320
7.2.2.3.- Diagrama de predomini Fe^{3+}/L ($\text{L}=\text{PO}_4^{3-}$, PBTC)	322
7.2.2.3.- Diagrama de predomini Al^{3+}/L ($\text{L}=\text{PO}_4^{3-}$, PBTC)	324
7.3.- Conclusions	326
7.4.- Gràfiques	329
7.5.- Bibliografia	347

CAPÍTOL 8.- CONCLUSIONS

8.1.- Conclusions	350
-----------------------------	-----

ANNEX 1: PREPARACIÓ DE DISSOLUCIONS

9.1.- Reactius i solucions	359
9.1.1.- Nitrat de sodi	359
9.1.2.- Hidròxid de sodi	360
9.1.3.- Àcid nítric	361
9.1.4.- Nitrat Fèrric	362
9.1.4.1.- Determinació de l'acidesa	365
9.1.5.- Àcid ortofosfòric	367
9.1.6.- Àcid cítric	368
9.1.7.- Àcid 2-fosfonobutà-1,2,4-tricarboxílic	368

9.1.8.- Nitrat d'alumini	369
9.2.- Llistat de reactius	372
9.3.- Bibliografia	373

ANNEX 2: PROGRAMES DE CONTROL I DE CÀLCUL

10.1.- Programa de rutina de recollida de dades potenciomètriques	377
10.2.- Càlcul del diagrama de distribució de les espècies en dissolució	384
10.3.- Programa de càlcul per l'estandardització de dissolucions àcid-base	400
10.4.- Bibliografia	410

ANNEX 3:TAULA DE CONSTANTS DE FORMACIÓ

11.1.-Taula	413
-------------------	-----

APÈNDIX 1: SISTEMA AUTOMATITZAT D'ADQUISICIÓ DE DADES

12.1.- Apèndix 1	417
------------------------	-----

SUMMARY

Due to the large quantity of Fe^{3+} and Al^{3+} in the wastewaters coming from plant-treatment with primary and secondary treatment, we have thought the possible formation of complexes $\text{Fe}^{3+}\text{-L}$, $\text{Al}^{3+}\text{-L}$ ($\text{L}=\text{Ligands}$) and their effect on the posterior use these waters. In this work we study the formation of these complexes by potentiometry analysis.

The work, carried out in a systematic manner, includes the choice of ligands, a detailed study of chosen systems and specific investigations on the influence of ligands on precipitations processes of Fe^{3+} and Al^{3+} in aqueous solutions. This systematic study includes two important aspects. The first consists in the verification of the equilibrium states and reversibility of the chemical system, and the second consists in the determination of the complex species and their stability constants.

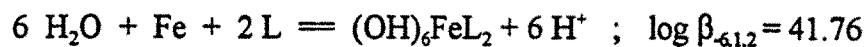
An important fact to remark in this work is the scarce bibliography concerning on formation constants of the complexes $\text{Fe}^{3+}\text{-L}$ and the disagreement between the different stoichiometries models. For the system $\text{Al}^{3+}\text{-L}$, the bibliographic information is null.

Summary

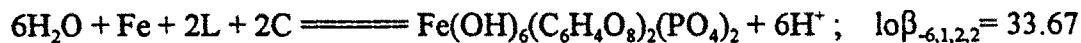
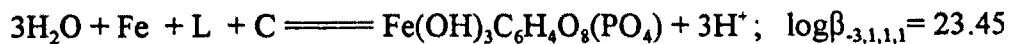
Under specific thermodynamic conditions (using 0.5 M NaNO₃ as ionic medium and temperature 25°C), potentiometric data were generated and analysed. The stability constants were determined by using the software LETAGROP-NYTIT and HYPERQUAD.

Because of the influence of the chemical speciation on the biological organisms, the solubility growth of these elements can have a positive or a negative effect; depending on the biological response of the different organisms in their natural habitats.

The interactions between Fe³⁺ and 2-Phosphonobuta-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC) were carefully studied over a wide range of pH (pH=2 to pH=7). The results, expressed in terms of complex formation reactions, are as follows:



Summary



Only mononuclear species are present and the stability complexes. pH. These results suggest the formation of complex species hydroxylates. For pH > 7 is observed precipitation of FePO₄ for relation Fe-Citric this present work.

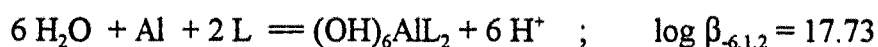
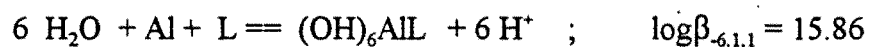
For the system Fe-PO₄ we study the formation of complexes in an interval of pH between 2 and 4.5, in order to avoid the formation of solid species. The results, expressed in terms of complex formation reactions, are as follows:



A comparison with the corresponding Fe- in presence of mixed Phosphoric-Citric acids and Fe- in presence of Phosphoric acid shows a much less stability of the Fe-PO₄ complexes. On the other hand, no polynuclear species were found to be present in this systems.

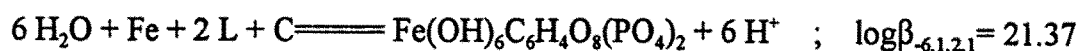
These results have shown the no formation of polynuclear complexes versus ligand in range of pH. Old results suggest the formation of complex species like OH-Fe-PBTC. Precipitation of Fe(OH)_x is observed at pH>7.

The interactions between Al³⁺ and 2-Phosphonobuta-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC) were carefully studied over a wide range of pH (pH=2 to pH=10). For Al³⁺ - PBTC , the formation of complexes is expressed by:



In this case, only two mononuclears species are present and stability of the complex is much larger than that with Fe³⁺-PBTC (no precipitation of Al(OH)_x over a wide range of pH).

Fe³⁺ in aqueous solutions has been also investigated in presence of mixed Phosphoric-Citric acids. The interactions were studied over a range of pH=2 to pH=5



Measurements in different solutions containing Fe^{3+} or Al^{3+} in presence of each ligand were analysed in order to check a possible formation of protonated complexes. This possibility is fully rejected in all cases.

Some of the results of this memory could be used for the treatment of water in the industrial freezing of circuits. One of the most important problems in these circuits is the creating of incrustation caused by species containing Fe^{3+} and Ca^{2+} . The useful results could be summarized in:

- 1- The theoretical and practical previews prove the fact that the organ-phosphorates substances act as inhibition of incrustations with a higher efficiency than orthophosphorates for Fe^{3+} and Al^{3+} .
- 2.- According to the results got in this work, the organ-phosphorates substances could be used as scattering agents for the precipitates compounds of Fe^{3+} and Al^{3+} .
- 3.- The graphs show a null tendency to a possible cinergetic effect between the PO_4^{3-} and PBTC as inhibition agents for the incrustations and scattering agents for the precipitates compounds of Fe^{3+} , in the experimental conditions done.

CAPÍTOL 1
INTRODUCCIÓ

INTRODUCCIÓ

El continuo creixement de la població, la contaminació de les aigües superficials i subterrànies, la desigual distribució dels recursos hidràulics i les sequeres registrades periòdicament obliguen a nombrosos municipis i organismes a cercar noves i innovadores fonts de recursos hidràulics [1]. En els països més avançats hi han problemes creixents d'abasteixement d'aigües així com un augment important d'aigües residuals de procedència industrial i municipal. En els països via desenvolupament un dels problemes més importants és la recerca de mètodes d'adquisició d'aigua amb baixa tecnologia.

Una de les formes de conservar i augmentar els recursos hidràulics és l'utilització d'efluents d'aigua residual regenerada, que les plantes depuradores llencen actualment al medi ambient està rebent una atenció creixent com font alternativa pel subministrament d'aigua. En moltes parts del món, la reutilització d'aigua residual és en aquests moments un factor important de la planificació dels recursos hidràulics. Importants projectes s'estan portant a terme en petites àrees del món entre ells la reutilització per reg agrícola i de jardineria [2]

El control de la qualitat de l'aigua residual és important per garantir tots els aspectes sanitaris i mediambientals. Aquest control es porta a terme mitjançant diferents paràmetres globals de contaminació: D.B.O.; M.S. i la D.Q.O., paràmetres tots ells

d'interès en la lluita contra la contaminació de l'aigua. N'obstant els paràmetres de qualitat de l'aigua de més importància quan es vol reutilitzar són aquells components químics i elements que afecten al creixement de les espècies botàniques o a la permeabilitat del sòl. En general aquest tipus de paràmetres no formen part dels programes de control de la qualitat de l'aigua que efectuen els serveis encarregats de l'explotació de la planta depuradora. Quan es tracta d'obtenir dades per avaluar o planificar un sistema de reg amb aigua residual, es necessari efectuar un programa de mostreig i anàlisi de l'aigua residual que reculli els paràmetres de qualitat necessaris per valorar la idoneïtat de l'aigua. El principal paràmetre de qualitat per l'aigua de reg és el contingut de substàncies inorgàniques o minerals dissoltes per poder avaluar els efectes que poden produir-se a llarg termini.

L'aigua de reg procedent d'una depuradora pot contenir ions tant d'elements principals com de microelements. Alguns d'aquests poden ésser vitals pel creixement de la planta quan es troben presents en baixes concentracions però poden convertir-se en tòxics a mesura que la seva concentració augmenta en les plantes i en el sòl [3]

Els treballs realitzats per diferents autors mostren que un tractament convencional d'aigües ens permet reduir pràcticament tota la matèria orgànica biodegradable i microcontaminants orgànics [4] així com la majoria dels metalls pesants. L'eliminació de microcontaminants orgànics té lloc quasi en la seva totalitat en el tractament biològic. Per altra banda la cloració de l'efluent de l'aigua residual

tractada dona lloc a quantitat addicionals d'hidrocarburs halogenats [5] es pot aconseguir, de totes formes, un efluent d'aigua residual completament lliure de microcontaminants orgànics [6]

Un exemple de reutilització d'aigua residual s'ha portat a terme en la província de Girona. En el camp de golf Mas Nou s'està fent servir com aigua de reg, l'aigua procedent de la depuradora de Castell d'Aro. l'aigua que recull la depuradora és fonamentalment urbana, procedent d'una població que oscil·la entre 4.973 habitants en hivern fins a 112.790 en el mes d'agost (Patronat de Turisme Costa Brava). En les aigües procedents d'aquesta depuradora s'han analitzat tots els paràmetres de qualitat i d'altres paràmetres elementals per avaluar la qualitat de l'aigua per ús agrícola [7] i d'alguns contaminants específics [8]. En aquests treballs es recull la informació de què l'aigua procedent de la depuradora té un contingut elevat en ferro.

En l'any 1992 l'aigua de reg del camp de golf portava la quantitat suficient (6 Kg Fe/Ha) [7] per garantir un creixement dels diferents tipus de gespa però es va detectar símptomes de deficiència de ferro reflectida per una tonalitat groguenca (Clorosi Fèrrica) L'avaluació de les característiques del terreny i l'analítica del sòl [8] van permetre distingir diferents factors que actuant simultàniament podien ésser els responsables de la cadència del ferro en el sòl. **Entre aquests factors hi ha la formació de complexos lligand-ferro que podrien impedir una posterior mobilització de l'ió ferro en les plantes i/o en el sòl. Tenint present aquest factor,**

es pensa estudiar diferents sistemes lligands-ferro que es poguessin trobar en les aigües residuals amb tractament primari o secundari procedents de les depuradores urbanes.

En l'últim capítol del present treball s'amplia l'estudi amb la complexació de l'Alumini per l'àcid 2-fosfono-1,3,4-tricarboxílic. L' Al^{3+} és un catió present en la majoria de les aigües residuals municipals tractades en depuradora, degut a les seves propietats floculants. Al mateix temps és un catió que té una elevada mobilitat en els sòls àcids, essent tòxic per la majoria de les plantes sensibles a l'alumini.

Com primer pas per l'estudi de complexació de l'ió Fe^{3+} i posteriorment de l' Al^{3+} en solució aquosa per lligands, es tria en aquest treball diferents lligands inorgànics i orgànics (simples o mixtos) que es poden trobar en les aigües residuals procedents de la depuradora de Sta. Cristina d'Aro, tot utilitzant la informació analítica recollida. Els lligands utilitzats en aquest estudi no tenen, doncs, en comú el seu grup funcional sinó únicament el fet de trobar-se en un mateix medi natural.

Aquests lligands podrien ésser, en un principi, la causa de la complexació del ferro. Aquesta complexació podria produir dos efectes diferents: (i) evitar la precipitació del ferro i del lligand en forma d'hidròxids i/o sals insolubles, (ii) afavorir

la seva posterior immobilitat en el sòl originant una cadència de ferro en les plantes regades amb aigües residuals que contenen els lligands objecte d'estudi.

En el cas de l' Al^{3+} , l'efecte de la complexació per lligands orgànics podria produir, també, efectes diferents: (i) augment de la solubilitat de l' Al^{3+} envers el pH en dissolució aquosa. (ii) augmentar la concentració d'alumini present en el sòl, afavorint el seu potencial tòxic sobre les plantes.

Els lligands emprats en el treball són l'àcid fosfòric i l'àcid 2-fosfono-1,3,4-butano-tricarboxílic tots dos presents en les aigües residuals. S'estudia, també, la complexació mixta entre l'àcid fosfòric i l'àcid cítric - de vital importància per la mobilitat dels cations Fe^{3+} i Al^{3+} cap a l'interior de les rels de les plantes. Els derivats òrgano-metall-fosfatats del ferro augmenten la solubilitat d'aquest catió impeding la seva precipitació com $\text{Fe}(\text{OH})_x$.

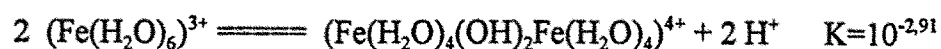
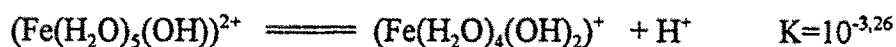
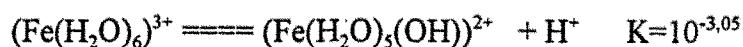
EL FERRO

El ferro pertany a la primera sèrie de transició, la seva distribució electrònica és del tipus $3d^n4s^2$ ($n=6$). Com els orbitals d s'estabilitzen respecte als s quan els àtoms estan carregats, predomina l'estat d'oxidació (II) o valències superiors en compostos iònics de complexos amb lligands que no formen unions del tipus π . L'estat d'oxidació més alt que es coneix és VI, però aquest és molt difícil de trobar i té poca importància

L'estereoquímica del Fe^{3+} es diversifica en tres branques: (i) compostos de número de coordinació quatre amb geometria tetraèdrica (FeCl_4^-). (ii) compostos de número de coordinació sis amb geometries octaèdriques ($(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ o $(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{3-}$). (iii) compostos amb número de coordinació set amb geometria pentagonal-bipiramidal ($(\text{FeEDTA}(\text{H}_2\text{O}))^-$)

El Fe^{3+} forma sals amb la majoria dels anions, té per excepcions a aquells anions que degut al seu caràcter reductor són incompatibles. El nitrat, perclorat i sulfat s'obtenen com sals hidratades: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{o } 6)\text{H}_2\text{O}$.

Una de les característiques més importants del Fe^{3+} en solució aquosa és la seva tendència a la hidròlisi i/o formació de complexos. Es creu que la hidròlisi és governada en les seves fases inicials pels següents equilibris:



Els valors de les constants d'equilibri corresponents a aquests equilibris [9], indiquen que per medis molt àcids, el grau d'hydròlisi és elevat. Per tenir solucions en

què el Fe^{3+} es trobi com ió hexaquo es necessita un $\text{pH}=0$. Si el $\text{pH} > 3$ es formen espècies més condensades que el complex $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4)^{4+}$, s'arriba a l'equilibri molt lentament i comencen apareixer gels de caràcter col·loidal. Finalment precipita el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que forma una massa gelatinosa de color vermell-marronès,

No hi han proves de l'existència de cap hidròxid de ferro definit de fórmula $\text{Fe}(\text{OH})_3$. El precipitat vermell-marronès pot ésser definit com òxid fèrric hidratat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Les diferents espècies d'hidroxo, com per exemple $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH}))^{2+}$, són de color groc, per això les solucions de les sals fèrriques són grogues a excepció de zones de pH molt àcides.

L'òxid de Fe^{3+} hidratat és soluble en àcids, però és poc soluble en bases fortes. En medis fortament bàsics poden obtenir-se moderades concentracions de l'espècie $(\text{Fe}(\text{OH})_6)^{3-}$.

En solució aquosa, l'ió Fe^{3+} és fàcilment reduït per molts agents reductors. Oxida a l'ió S^{2-} , de forma que és impossible precipitar al Fe_2S_3 . A l'afegir H_2S a una dissolució de Fe^{3+} , s'obté un precipitat de FeS i sofre en estat col·loidal.

També és impossible obtenir carbonat de ferro (III); a l'afegir carbonat o bicarbonat a una dissolució de Fe^{3+} precipita l'òxid hidratat.

El Fe^{3+} forma gran quantitat de complexos la majoria octaèdrics. Forma també alguns tetraèdrics. Manifesta una gran afinitat per formar complexos amb lligands que coordinen mitjançant oxigen, especialment amb polifosfats, monofosfats i poliols. Forma complexos amb l'oxalat i les dicetones. Els complexos amb les dicetones presenten colors molt intensos i amb això es fonamenta la tècnica analítica de reconeixement d'aquestes. El Fe^{3+} forma acetats bàsics que contenen el catió $(\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O})^+$.

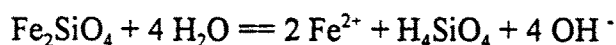
Es complexa, també, amb lligands inorgànics, molts d'ells de gran utilitat des del punt de vista analític: Blau de Prusia, Blau de Turnbull

El ferro és l'element metàl·lic més abundant en la natura, des del punt de vista geoquímic, té una gran disponibilitat per formar compostos estables amb S, O i Si. El ferro el podem trobar com element lliure en la natura i en forma de Fe^{2+} i Fe^{3+} . Els compostos de Fe^{2+} així com el Fe són altament sensibles als processos d'oxidació. En condicions reductores molt extremes, com és a l'interior del planeta es troba en forma de compostos que contenen Fe^{2+} -Fe. En condicions reductores menys extremes la majoria de compostos que forma el ferro en la natura són mesclades de Fe^{2+} - Fe^{3+}

predominant un o altre depenent del tipus de mineral que formin. En condicions oxidatives predominen els compostos fèrrics envers els ferrosos.

Els compostos de ferro trobats en la natura poden ésser sòlids, líquids o gasosos. Els clorurs de ferro són volàtils a temperatures superiors a 200°C, això ens permet trobar traces de ferro en els gasos volcànics.

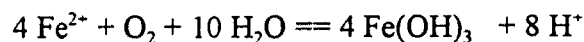
La solubilitat del ferro, en les aigües naturals, procedent dels silicats o dels òxids, depend del lliure accés de l'oxigen atmosfèric, si aquest és limitat afavoreix, principalment, la dissolució del Fe^{2+} . El procés es pot escriure d'acord amb les equacions:



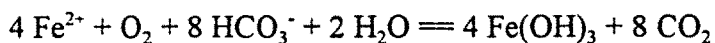
o bé



Aquesta última reacció depèn de la quantitat de CO_2 que hi ha en les aigües. En les condicions reductores i àcides d'aquestes dissolucions el Fe^{2+} és transportat, com catió o en forma complex, a llargues distàncies. Àdhuc això, no és probable trobar el ferro en forma divalent en les dissolucions aquoses degut a tres factors importants: (i) presència d' O_2 dissolt en les aigües. (ii) augment del pH. (iii) existència en el flux d'aigua de materials capaços d'adsorbir cations. L'efecte de l' O_2 dona, normalment, la formació de precipitats de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



o bé



Aquesta reacció és lenta, el Fe en presència de lligands orgànics pot ésser complexat per un temps geològic no gaire representatiu. La informació bibliogràfica sobre el comportament dels ions Fe^{2+} i Fe^{3+} en presència de lligands orgànics es prou extensa [10] [11] [12] en aquesta informació s'observa tres fets fonamentals: (i) una major informació sobre el comportament químic del Fe^{3+} envers el Fe^{2+} degut a la major tendència del Fe^{3+} a formar complexos com conseqüència de les propietats que li aporta el fet d'ésser un àcid dur d'acord amb la classificació de Pearson [12], mentres que el Fe^{2+} és classificat com un àcid "borderline". (ii) la major estabilitat del complexos que forma el Fe^{3+} amb la majoria de lligands orgànics, especialment amb aquells que són classificats com bases dures pel mateix Pearson, atesa la preferència de donadors per acceptors de les mateixes característiques. (iii) la gran dispersió sobre el models de comportaments trobats que per un mateix sistema aporten els diferents autors, aquest fet pot atribuir-se a diferents causes; en primer lloc a metodologies en què els autors no consideren les propietats àcides dels cations determinants del seu comportament aquós; en segon lloc esdevé de la indeterminació dels productes d'hidròlisi [9] [13] i la tercera causa neix de la baixa velocitat de les reaccions d'hidròlisi [9] que es tradueix en un procés químicament lent per aconseguir estats d'equilibri termodinàmics. A $\text{pH} > 5$ el Fe^{3+} , en les aigües naturals, no pot trobar-se en forma cinèticament estable per

concentracions superiors a 0.01 ppm excepte formant complexos orgànics o en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ col·loidal [14] [15]. Un increment en el pH, sense el procés d'oxidació, origina precipitats de Fe^{2+} en forma de carbonats, sulfurs o silicats hidratats.

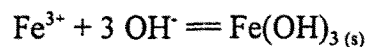
La gran insolubilitat del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ origina que el transport i moviment del Fe en les aigües sigui difícil. L'equilibri de solubilitat d'aquest hidròxid depèn del pH, del potencial elèctric i de la temperatura. El fet que la concentració de Fe^{3+} en dissolució és superior a l'esperada per l'equilibri de dissolució del precipitat (10^{-3} ppm) [14] evidencia que hi han altres factors que afavoreixen la presència del Fe^{3+} en dissolució aquosa que no la simple reacció:



De la mateixa forma que altres metalls de transició formen un nombre estable de complexos, el Fe^{3+} augmenta la seva solubilitat en dissolució aquosa formant complexos més o menys estables amb diferents lligands orgànics i inorgànics. Segons Norvell, W.A. [16], els lligands orgànics formen complexos més estables que els inorgànics. Estudis del tamany de les partícules que contenen ferro en dissolució aquosa d'aigües naturals, indiquen que el tamany de la partícula és de l'ordre de 0.5 micròmetres, això representa que la majoria del Fe^{3+} dissolt es troba en forma col·loidal [17]. L'investigador Shapiro, J.J [18] afirma en el seu treball que el Fe^{3+} de les dissolucions aquoses es pot estabilitzar per la matèria orgànica present en la dissolució. No únicament el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ forma partícules del tipus col·loidal, es poden trobar

partícules col·loïdals d'altres substàncies que contenen Fe^{3+} lligat o bé adsorbit, en aquest últim cas tenim com exemple les argiles (Argila- Fe_2O_3). Es d'esperar que la mobilitat i el transport del Fe^{3+} són afavorits per tots els factors que facilitin la formació de col·loïdes (càrrega, pH).

La solubilitat del Fe en el sòl ve definida per la solubilitat dels hidròxids de ferro d'acord considerant la reacció [16]:



L'addició de sals solubles de Fe^{3+} afavoreix la formació de precipitats, efecte que es redueix amb el temps. La concentració total de Fe^{3+} en la solució aquosa del sòl varia en funció del pH. els valors mínims oscil·len entre l'interval de pH 6.5-8. Espècies hidrolitzades són les responsables de la major part del Fe^{3+} present en dissolució [19] encara que també es pot trobar formant complexos amb els quelants naturals del sòl o aportats per les aigües [19]. Es pot resumir la solubilitat del Fe^{3+} en el sòl dient que està controlada per la formació de $\text{Fe}(\text{OH})_x$ amorfos i pel pH. Els sòls es troben subjectes a importants canvis en la concentració de ferro dissolt com conseqüència de la dissolució i reprecipitació dels $\text{Fe}(\text{OH})_x$ i per variacions del pH.

Degut a la baixa solubilitat del $\text{Fe}(\text{OH})_x$ i altres compostos naturals del sòl (Fe-PO_4), l'adsorció del Fe^{3+} per les partícules col·loïdals del sòl és molt gran. Aquest factor

és important per controlar la disponibilitat del Fe per les plantes. L'adsorció es considera definida com l'adhesió de molècules en estat gasós, substàncies dissoltes o líquides sobre les superfícies dels sòlids en contacte, s'inclouen com sòlids les argiles, la matèria orgànica i els $\text{Fe}(\text{OH})_x$ i $\text{Al}(\text{OH})_3$. La concentració de Fe^{+3} adsorbit per la part sòlida del sòl ve regulada per isoterms d'adsorció [20].

La principal importància dels agents quelants en el sòl consisteix en la capacitat per incrementar la solubilitat dels cations metàl·lics afegits o bé propis del sòl. Un augment de solubilitat del Fe-quelat representa una major mobilitat d'aquest. El moviment i disponibilitat dels metalls pot ésser molt ventatjós per la nutrició de les plantes i en això consisteix el principal objectiu de l'addició de Fe-quelant al sòl per corregir la deficiència d'aquest micronutrient. Contràriament, la solubilització i transport del metall en el sòl pot contribuir a augmentar la concentració d'aquest metall en les aigües d'abasteixement. Un exemple important és quan es consideren els ingredients quelants dels detergents, aquests poden arribar al sòl i a les aigües naturals procedents de les aigües tractades en les depuradores. Es necessari, doncs, en el moment d'afegir un agent quelant al sòl o a l'aigua considerar el seu potencial beneficiós així com el seu potencial contaminant.

Bray, R.H. [21] quan parla de la mobilitat dels nutrients en el sòl divideix entre nutrients mòbils que són aquells que es mouen llargues distàncies en el sòl i els no mòbils que es mouen uns pocs milímetres. Els nutrients es mouen en el sòl a través

de dos mecanismes: convecció i difusió [22] Aquest mateix autor considera un tercer tipus de moviment que es fonamenta en la intercepció dels nutrients per les rels. La consideració d'aquest tercer tipus de moviment és qüestionat per altres autors [23]. Els agents quelants i complexants augmenten la disponibilitat del Fe^{3+} per les plantes, un model teòric pel transport de Fe-ligand ha estat proposat per Hodgson [24] Aquest mecanisme es fonamenta en l'equilibri entre Fe^{3+} , lligand (L) i el metall quelat (FeL) considerant la corresponent constant de formació.

Un cop el Fe^{3+} ha arribat a la superfície de les rels és absorbit per aquesta. El procés d'absorció s'incrementa per la concentració de micronutrient present en la solució del sòl i s'aproxima al valor màxim quan s'arriba a la saturació [25]. La disponibilitat del Fe^{3+} per la planta està relacionada amb la capacitat d'aquesta en reduir el Fe^{3+} a Fe^{2+} , aquesta reducció és obligatòria abans del procés d'absorció [26].

Quan el Fe^{3+} és afegit al sòl en forma de quelat, el quelat és separat del Fe^{3+} abans d'ésser reduït. Únicament a concentracions molt elevades de Fe^{3+} - lligand al voltant de la rel, aquest pot ésser absorbit per l'agent quelant [27].

Toxicitat de metalls pesants s'han trobat degut a la deficiència de Fe^{3+} en la dissolució del sòl, això mostra una competència entre altres cations i el Fe^{3+} per ésser absorbit. Elements com Mn, Zn, Cu, Ca, Mg i K a baixes concentracions estimulen l'absorció del Fe^{3+} però a concentracions elevades són inhibidors [28]. El Zn actua al

mateix temps impedit la reducció del Fe^{3+} a Fe^{2+} [26]. Es pot concloure que l'absorció del Fe^{3+} per la rel de les plantes és un procés sensitiu a la presència d'altres cations

El ferro és un micronutrient essencial per les plantes que permet mantenir la quantitat de pigment clorofil·lic necessari per la planta. El mecanisme ha estat objecte d'estudi per diferents autors, però no arriben a explicar satisfactòriament aquest fenomen [29].

L'adequada nutrició de les plantes depèn de diferents factors a més de la capacitat del sòl en proporcionar el Fe^{3+} , com poden ésser: absorció, distribució del micronutrient a tota la planta i la mobilitat d'aquest en el seu interior. Altres factors externs com: llum, temperatura, textura del sòl, aereació i factors climàtics influeixen en la nutrició de la planta. Però un factor molt important és la interacció que poden tenir en la planta o en el sòl els micronutrients amb macronutrients o bé amb altres micronutrients.

El P està involucrat en interaccions importants amb el Fe^{3+} . Brown and Tiffin [30] suggereixen que aquest competeix amb el Fe en l'absorció per la rel, aquest efecte és potenciat per la presència del Ca^{2+} . Martell, A.E.[31] afirma que el P pot ésser

considerat com un lligand que competeix amb l'agent quelant del Fe^{3+} en la superfície de la rel o en el seu interior donant precipitats i immobilitzant el catió. Aquesta immobilització és afavorida per una concentració alta de P i pel pH.

La disponibilitat del ferro per les plantes pot ésser efectiva depenen de la composició del sòl i les condicions necessàries per les plantes pel seu creixement. Les deficiències en ferro poden ésser corregides mitjançant l'aport de substàncies orgàniques i/o inorgàniques que aportin ferro. Diferents autors [32] suggereixen que l'aport d'agents quelants augmenta la disponibilitat d'aquest. En general la poca resposta dels sòls als tractaments amb ferro, fa pensar la presència d'uns efectes retardadors o inhibidors [33]. Sharpee et al [34], suggereixen la formació d'espècies Fe-S com possibles retardadors de la disponibilitat del ferro, aquests autors afirmen que el ferro alliberat posteriorment del Fe-S no seria disponible per la planta.

La clorosi fèrrica és una de les deficiències de nutrients més difícils de corregir en el camp. El genotip de la planta és un factor important en la disponibilitat del ferro en un determinat sòl [35], segons aquest autor una planta genèticament eficient al Fe del sòl s'adapta més fàcilment a un sòl deficient d'aquest metall que una planta genèticament no eficient. Considerant la química del sòl, es pot confirmar aquesta afirmació tenint present que les rels de les plantes eficients genèticament al ferro poden canviar les condicions del seu entorn. Algunes reaccions bioquímiques i algunes circumstàncies són modificades quan una planta genèticament eficient al ferro s'adapta

a les condicions de deficiència de l'entorn: (i) són expulsats H^+ procedents de les rels. (ii) la planta redueix determinades substàncies escrutades per la rel. (iii) incrementa la reducció del Fe^{3+} a Fe^{2+} . (iv) incrementa el contingut d'àcids orgànics, en especial citrat, en la sàvia de les rels. (v) augmenta la tolerància de la planta a les concentracions altes de P.

El rol del citrat en la sàvia de la rel és d'agent quelant que competeix amb els agents quelants externs a la rel per introduir el Fe a l'interior d'aquesta [36]. La reducció del Fe^{3+} a Fe^{2+} és una etapa imprescindible en l'alliberació del Fe^{3+} del quelat en el mecanisme d'absorció [26]. En ordre a la tolerància als nivells alts de P, Brown, J.C. [37] afirma que el P reacciona amb el Fe^{2+} formant un quelat Fe^{2+} -P que precipita posteriorment en forma de Fe^{2+} - PO_4^{3-} reduint la disponibilitat del metall. Les plantes adaptades a la deficiència en ferro originen unes condicions àcides favorables que afavoreixen dos processos simultàniament: la reducció de Fe^{3+} a Fe^{2+} i la formació de Fe^{2+} -quelat. Això últim és determinant per reduir la formació de Fe^{2+} - PO_4^{3-} insoluble

Els Fe^{3+} - quelat són reduïts a Fe^{2+} - quelat abans d'ésser absorbits per la planta [26]. L'alliberació de H^+ per la rel dóna nivells de pH baixos en la zona que envolta la rel afavorint la solubilitat, quelació i reducció del Fe^{3+} . Els agents quelants poden ésser alliberats per la pròpia planta o bé provenir d'altres plantes o bé ésser afegits exteriorment. El mateix es pot considerar pels agents reductors. Durant o

posteriorment a l'absorció del Fe^{2+} per la rel, aquest és oxidat a Fe^{3+} , quelat pel citrat de la sàvia i transportat a través d'ella.

Experimentació del present treball envers el Fe^{3+}

La propietat àcida del Fe^{3+} , determinant en la formació d'espècies complexos en solució aquosa, i l'elevada insolubilitat dels seus hidròxids són factors importants que dificulten, limiten i condicionen tot el procés experimental. Són coneguts els processos d'hidròlisi dependents del pH del medi. Un punt conflictiu consisteix en la indeterminació dels productes d'hidròlisi, malgrat l'extensa informació sobre el tema, i la cinètica lenta d'aquestes reaccions per aconseguir l'estat d'equilibri fent que unes situacions metaestables siguin considerades com estats d'equilibri químic [9] [38][39].

En el procés d'investigació sistemàtica que es porta a terme s'utilitzen tres vies seqüencials considerant les característiques protolítiques de les espècies químiques formades: (i) coneixement de la informació bibliogràfica adient. (ii) estudi experimental de les solucions que contenen el lligand. (iii) estudi experimental de les dissolucions que contenen l'ió Fe^{3+} en presència del lligand objecte d'estudi.

L'informació bibliogràfica sobre la tabulació de constants de formació recollida és diversa amb pocs punts en comú, i en conseqüència, les conclusions bibliogràfiques

difícils de comparar per les diferents tècniques analítiques emprades, condicions de treball diferents (temperatura, medi iònic, reactius..) i valors numèrics de les constants d'acidés, hidròlisi i complexació variables en un treball o altre [40] [41] [42] [43] [44]. Els valors de les constants de formació dels hidròxids de ferro emprats en el treball es recullen de diferents articles publicats per Salvadó V. degut a què el tractament analític i les condicions experimentals coincideixen amb les del present treball [45] [46] [47]. Els articles específics per cada sistema lligand-ferro s'especifiquen en el capítol corresponent.

ALUMINI

Els objectius del tractament primari en una planta depuradora d'aigües residuals municipals es poden classificar en: (i) eliminar la matèria decantable orgànica i inorgànica utilitzant la decantació com tractament físic. (ii) eliminar la matèria flotant i les escumes. La decantació primària permet eliminar [1] [2] un 25-50% de DBO, entre un 50-70% de matèria en suspensió (MES) i un 65% d'olis i greixos. Aquest nivell de tractament no afecta ni a la matèria col·loidal ni a la matèria dissolta. En el fons del tanc de sedimentació o decantadors primaris es recull la matèria sòlida decantada o fangs primaris. Les escumes s'eliminen de la superfície mitjançant un escombratge superficial del tanc. Posteriorment a aquest tractament o bé durant aquest, es poden introduir agents floculants que ajuden a eliminar la matèria dissolta en fase col·loidal. Aquest mateix efecte es pot obtenir mitjançant un procés biològic aeròbic (tractament

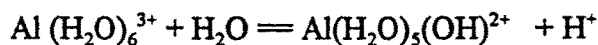
secundari). Alguns dels agents floculants emprats en el tractament d'aigües residuals en les depuradores de tractament primari són sals d'alumini. És d'esperar, doncs, la presència d' Al^{3+} en les aigües procedents d'aquestes depuradores.

L'alumini és un element molt abundant a la natura, es troba formant gran quantitat de compostos estables com silicats, hidròxids i òxids, però la seva presència en les aigües es deguda, fonamentalment a efectes contaminants industrials o de depuració.

El comportament de l'alumini en la solució del sòl està molt lligat al seu comportament químic en solució aquosa. L'alumini actua amb valència +3, encara que en condicions extremes de temperatura pot actuar amb valències inferiors [10]. L'Al és soluble en medi àcid formant el catió Al^{3+} .

En medi bàsic forma els ions aluminat. Aquests ions aluminat són realment espècies que contenen nombres de coordinació molt elevats d'estructures pràcticament desconegudes. Es creu [9] [10] que les estructures més raonables són tetra o hexacoordinades com $\{\text{Al}(\text{OH})_4\}^-$ o $\{\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^-$.

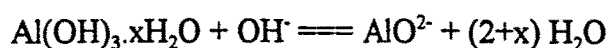
En solució aquosa els ions $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ es comporten com àcids [12]:



En general totes les dissolucions de les sals que contenen Al^{3+} s'hidrolitzen amb molta facilitat i en concret les sals dels àcids febles no es troben com sals en dissolució aquosa. Diferents investigadors [48] [49] [50] indiquen que les equacions d'hidròlisi de les sals d' Al^{3+} són més complexos que les indicades anteriorment predominant les espècies $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ i $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$. Les dissolucions de les sals del oxoàcids més forts contenen, possiblement, ions hexa-aquo.

Quan s'afegeix amoníac a les solucions aquoses de les sals d'alumini precipita una substància gelatinosa que es descriu com un hidròxid d'alumini hidratat. Els estudis potenciomètrics [38] d'aquestes dissolucions aquoses s'interpreten en funció d'una sèrie de complexos del tipus $\text{Al}\{\text{Al}_3(\text{OH})_8\}_m^{m+3}$, essent l'espècie més abundant $\text{Al}_7(\text{OH})_{16}^{5+}$

L'hidròxid d'alumini és amfòter:



Forma complexos amb la matèria orgànica coordinats tant de forma tetraèdrica com octaèdrica, algunes vegades també es troba pentacoordinat [38].

L' Al^{3+} i el Fe^{3+} formen gran quantitat de metall-quelats amb la matèria orgànica en dissolució aquosa del sòl. El mecanisme exacte de la formació d'aquestes espècies necessita, possiblement la presència d'alguns grups actius com carbonil, carboxil, hidroxil, amino o quinona. En el treball publicat per Arp, P.A. [50] es recull que diferents autors confirmen la presència de òrgano-metall-fosfat contenint Al^{3+} o Fe^{3+} en la seva estructura. Aquests òrgano-metall-fosfats són solubles en solució aquosa quan la concentració de metall, comparada amb la concentració de l'agent quelant, és petita; en cas contrari precipiten. Segon aquest mateix autor la formació d'aquests metall-quelants afavoreix: (i) la solubilitat del PO_4^{3-} de la matèria orgànica del sòl. (ii) la solubilitat de l' Al^{3+} envers de la formació de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

L' Al^{3+} , a diferència del Fe^{3+} , no és un micronutrient per les plantes. Aquest és un element tòxic que interfereix en la respiració de les plantes, en la síntesi de DNA i en altres funcions biològiques essencials per la planta [51] [52]

Les plantes difereixen en la seva tolerància a l'excés d'alumini soluble o intercanviable [53] i en general presenten una major tolerància en sòls àcids que en sòls neutres o alcalins.

Encara que el mecanisme bioquímic de la toxicitat de l'Al està poc estudiat, hi ha una sèrie de factors que evidencien diferències biològiques entre plantes tolerants a l'alumini i plantes sensibles a aquest metall. Aquests es poden classificar en: (i) canvis en el pH de la zona que envolta a la rel. Diferències importants poden estar associades amb la possibilitat de la planta a variar el pH de la zona que envolta a la rel. Els pH àcids incrementen la solubilitat i augmenten el potencial de toxicitat de l'alumini [51] [52]. (ii) mobilitat i transport: Aquí la informació és variada i contradictòria. Alguns autors afirmen que no hi ha diferència en la tolerància de l'alumini en funció de la concentració existent en la superfície de les rels [54]. Altres afirmen que el Ca^{2+} redueix la toxicitat de l'alumini per restriccions en el seu transport a les superfícies de les rels [55] no intervenen el tipus d'espècie. Altres indiquen que les espècies més tolerants acumulen menys Al en les rels o superfícies d'aquestes que les més sensibles [56]. (iii) efecte del Ca^{2+} . Diferències a la tolerància de quantitats d'alumini en algunes varietats de determinades espècies poden estar associades a la mobilitat i transport del Ca^{2+} . Les varietats sensibles a l'Al es veuen més afectades per aquest factor i es tornen encara més sensibles a l'alumini davant la limitació de la concentració de Ca^{2+} [57]. (iv) l'efecte del P: La deficiència en P és un altre factor que pot provocar toxicitat de l'alumini [58] [59]. La desintoxicació de l'Al per addició de P està associada a l'augment de la concentració de P a les rels. Això implica que la diferència en la tolerància d'Al està relacionada amb la millor disponibilitat a l'absorció del P envers el catió. Carckson, D.T [51] suggereix diferents camins d'interacció entre l'alumini i el P.

El primer lliga el P sobre la superfície de les rels quedant retingut en l'espai lliure que es forma entre les rels afectant a la disponibilitat d'amdhòs.

Reid, D.A. [60], suggereix que la tolerància a l'alumini es pot controlar per un únic gen que origina modificacions importants en les rels.

Experimentació del present treball envers l' Al^{3+}

La propietat àcida del Al^{3+} , determinant en la formació d'espècies complexos en solució aquosa, i l'insolubilitat dels seus hidròxids són factors importants que dificulten, limiten i condicionen tot el procés experimental. Són coneguts els processos d'hidròlisi depenents del pH del medi. Un punt conflictiu consisteix en la indeterminació dels productes d'hidròlisi, malgrat l'extensa informació sobre el tema, i la cinètica lenta d'aquestes reaccions per aconseguir l'estat d'equilibri fent que unes situacions metaestables siguin considerades com estats d'equilibri químic [9] [38] [39].

En el procés d'investigació sistemàtica que es porta a terme s'utilitzen tres vies seqüencials considerant les característiques protolítiques de les espècies químiques formades: (i) coneixement de la informació bibliogràfica adient del comportament de Al^{3+} en dissolució aquosa i del lligand. (ii) estudi experimental de les solucions que contenen el lligand 2-Fosfonobutà-1,2,4-tricarboxílic (PBTC). (iii) estudi experimental de les dissolucions que contenen l'ió Al^{3+} en presència del lligand (PBTC) objecte d'estudi.

L'informació bibliogràfica sobre la tabulació de constants de formació recollida és diversa amb pocs punts en comú, i en conseqüència, les conclusions bibliogràfiques difícils de comparar per les diferents tècniques analítiques emprades, condicions de treball diferents (temperatura, medi iònic, reactius..) i valors numèrics de les constants d'acidés, hidròlisi i complexació variables en un treball o altre [40] [41] [42] [43]. Els articles específics pel sistema lligand-alumini s'especifiquen en el capítol corresponent.

FONAMENT TEÒRIC - BIBLIOGRÀFIC DE LA COMPLEXACIÓ GENÈRICA FERRO-LLIGAND. COMPLEXACIÓ Fe^{3+} -L (L= H^+ , FOSFAT, CITRAT-FOSFAT, PBTC)

Una de les característiques més importants del Fe^{3+} en solució aquosa és la seva tendència a l'hidròlisi i a la formació de complexos. Dels valors de les constants de formació d'alguns hidròxids [47] [61] [62] es pot observar que encara que es treballi en medis bastant àcids, a pH de 2-3, la formació d'hidròxids és imminent (gràfica 1) Per obtenir dissolucions que continguin fonamentalment l'ió fèrric - aproximadament un 99%- en forma d'ió hexaquo el pH ha d'ésser al voltant de zero. Si el pH augmenta a més de 2-3 es formen espècies condensades donant lloc a gels de caràcter col·loidal de cinètica lenta, per precipitar a pH més alts en forma d'òxids hidratats [9].

La complexació del ferro per lligands inorgànics és també important [9]. Hi han diferents autors que han estudiat la complexació del Fe^{3+} amb ions inorgànics [64] [65] [66]. Khoe, G.H. [67] estudia els lligands inorgànics com sulfat, fosfat i arseniat en condicions de pH molt àcids pH (0-2) per evitar la formació de precipitats. Zvyagintsev O.E. [68] suggereix la formació d'espècies polinuclears entre el Fe^{3+} i l'hidroxo-sulfat en un pH entre 1.7 i 3.3; espècies polinuclears del tipus $\{\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)\}^{2+}$ i $\{\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2\}$. Aquest mateix autor suggereix la formació d'espècies polinuclears més condensades del tipus $\{\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2\}^-$.

En la poca bibliografia corresponent a l'estudi del sistema Fe-PO_4 , trobada en el present treball, es posa de manifest diferències importants en els valors de les constants de formació trobades a la bibliografia per les diferents substàncies del tipus $\text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-}$ com conseqüència de les diferents condicions termodinàmiques emprades pels investigadors [67] [69]. Aquest mateix problema es troba amb el sistema $\text{Fe}^{3+} - \text{PO}_4^{3-}$. Si es fan riguroses comparacions entre els valors de les constants de formació de les espècies complexos del sistema publicades es pot apreciar que aquestes, no es poden portar a terme degut a les diferents condicions experimentals. Per exemple, Galal, H. [70] i Sidorenko, V.I. [71] arriben a resultats similars però discrepen en l'aparició d'espècies polinuclears degut a: (i) les diferents condicions experimentals de medi iònic. (ii) les concentracions de Fe^{3+} emprades i de PO_4^{3-} són diferents

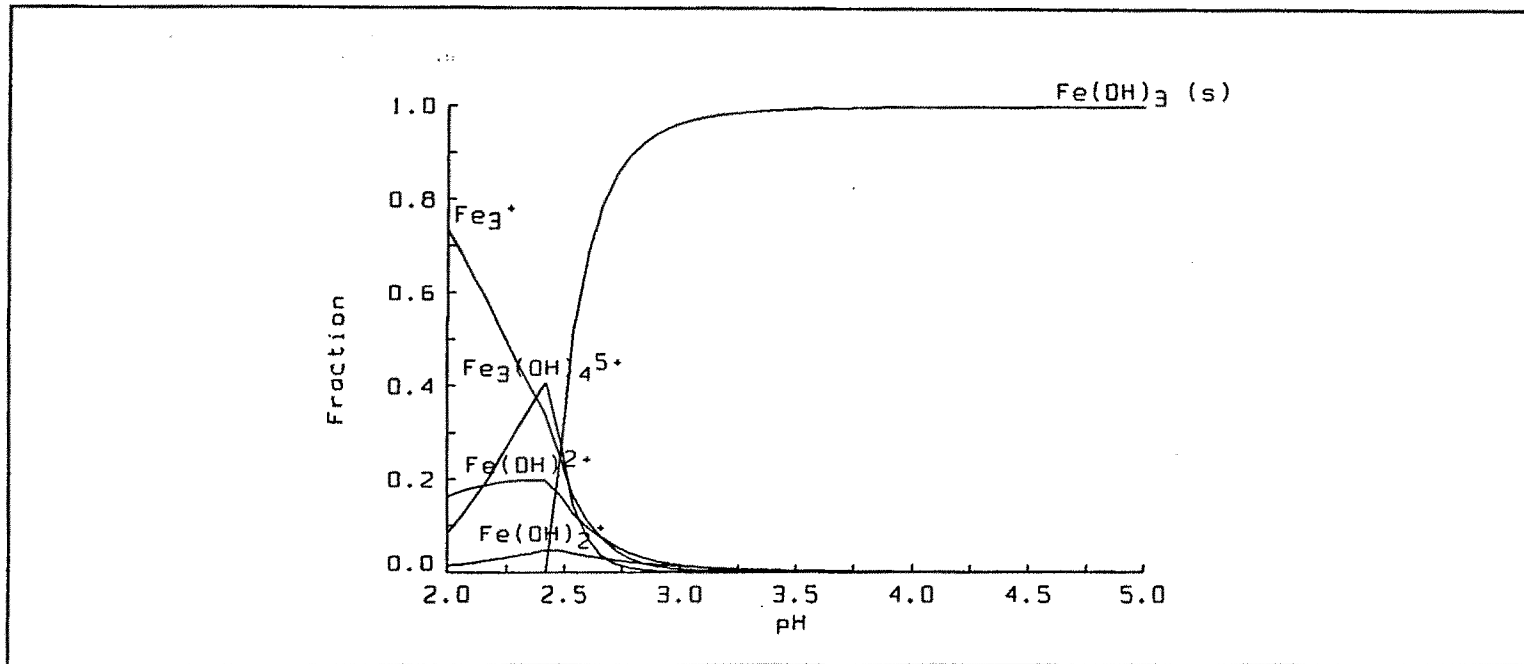
Un problema semblant a l'estudi del Fe^{3+} pel sistema $\text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-}$ es troba pel sistema $\text{H}^+ - \text{AsO}_4^{3-}$ [67]. Aquest sistema i la seva complexació amb el Fe^{3+} podria ésser objecte d'un altre estudi teòric-experimental.

L'afinitat de Fe^{3+} per la formació de complexos amb espècies que continguin grups amina és petita. Mostra una afinitat més gran per lligands que coordinen amb l'oxigen [9]

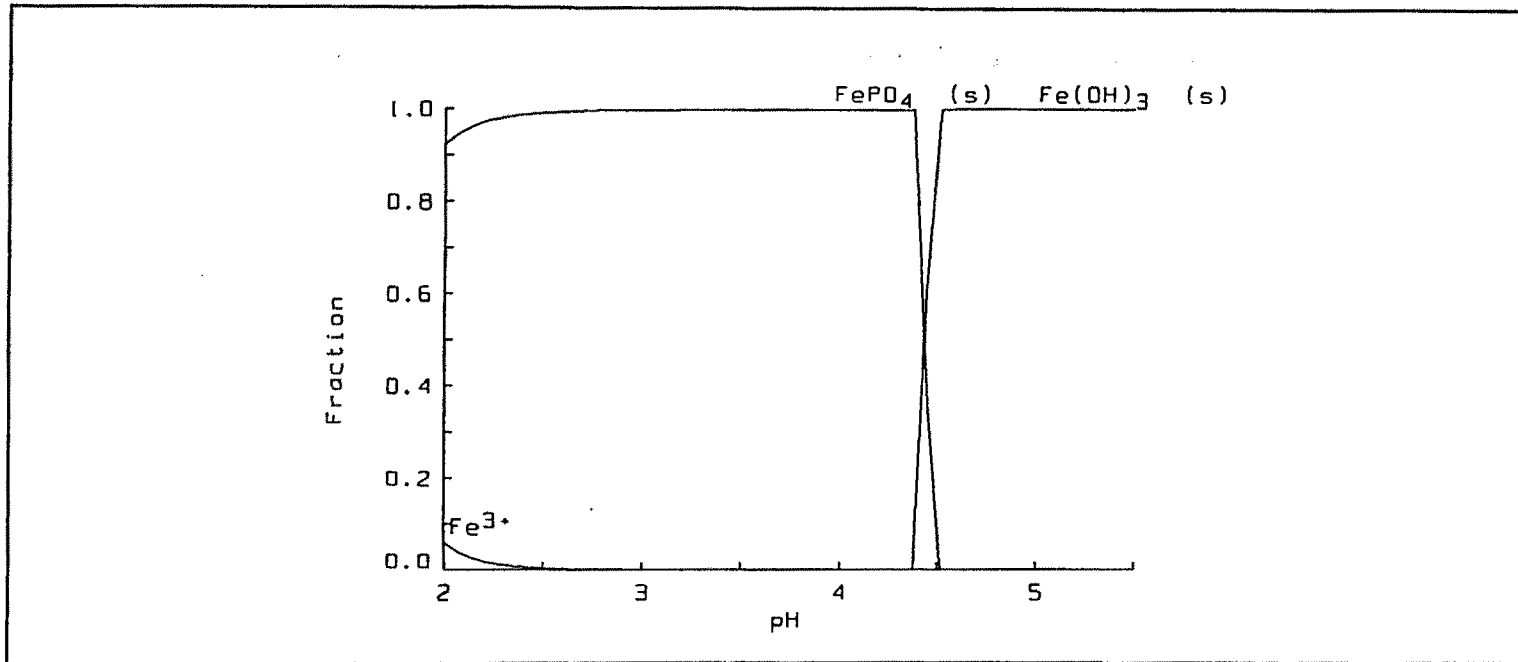
La complexació del ferro per la matèria orgànica (matèries húmiques i fúlviques) es coneguda des de fa bastant temps. El mecanisme exacte de la formació del complex necessita probablement la participació d'alguns grups com el carboxil ($-\text{COOH}$), hidroxil ($-\text{OH}$), carbonil ($-\text{CO}$), amines ($-\text{NH}_2$) i quinones ($-\text{RO}$) [73].

Salvadó, V; demostrà la formació de complexos amb grups carboxílics en concret en el seu treball [62] va utilitzar com lligand l'àcid cítric, on no es detectà la formació d'espècies polinuclear. Es trobà també complexacions del Fe^{3+} amb derivats sulfosalicilics [72] i en el treball Salvadó, V. [61] es va detectar la formació de diferents complexos i la d'una espècie polinuclear Fe_2L_3 molt estable amb el mateix lligand. També s'han trobat la formació de complexos i complexos polinuclears amb l'àcid tartàric en medi alcalí [63]

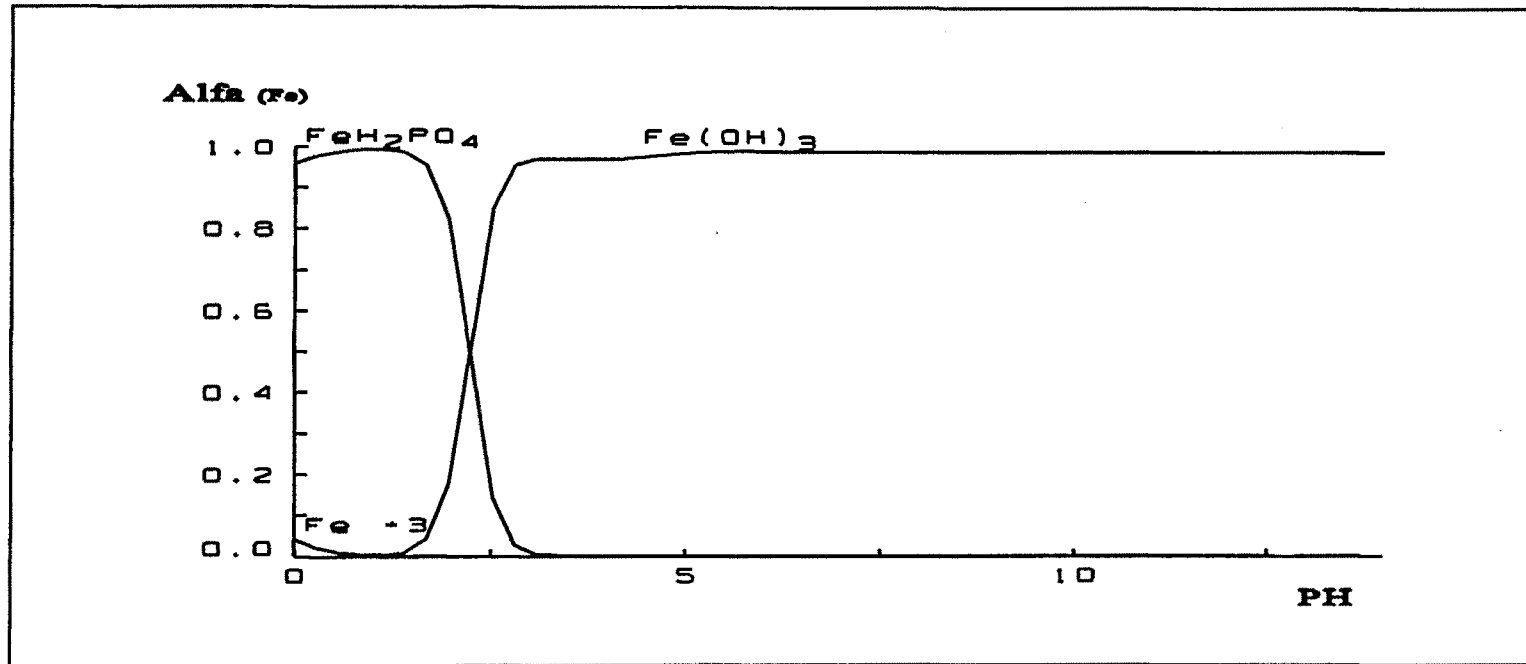
En la bibliografia hi han treballs que aporten informació sobre la formació de complexos quaternaris on el Fe^{3+} es troba com ió central entre àcids orgànics i el fosfat-complexos mixtos- actuant aquests dos últims com lligands [73] En aquest article es fa referència de què es poden formar complexos organometàl·lics fosforats (O-M-P) en solucions que contenen concentracions baixes de metall en relació a la concentració de grups lligands amb els àcids fúlvics. La complexació amb aquests àcids evita la precipitació de metall-fosfat. Hi han molts treballs d'investigació sobre les constants de formació de complexos del tipus O-M-P via potenciomètrica [73] en especial utilitzant substàncies húmiques com lligands orgànics (àcid cítric, àcid tartàric, cisteïna, nitrilotriacètic, àcid fúlvic i àcid aspàrtic) determinant diferents constants de formació de complexos mixtos amb fosfòric com lligand inorgànic. Arp, P. i Meyer, L. [73] van fer un estudi sobre la possible formació de complexos O-M-P -en solucions aquoses- formats per àcids orgànics, Fe^{3+} i fosfat. Els seus resultats afirmen que aquests complexos es formen fàcilment i que aquesta facilitat depèn del tipus d'àcid orgànic.



Gràfica 1.- Diagrama de Distribució dels hidròxids de Fe^{3+} d'acord amb les espècies i valors de les constants trobades a la bibliografia i ajustades a medi iònic 0.5 M. La concentració de Fe^{3+} representada correspon a 0.5 mM.



Gràfica 2.- Diagrama de Distribució del sistema Fe³⁺ - PO₄³⁻ envers el pH objecte d'estudi, d'acord amb les constants bibliogràfiques ajustades a medi iònic 0.5M. [Fe³⁺]= 0.39 mM; [PO₄³⁻]= 3.05 mM.



Gràfica 3.- Representació del Diagrama de Predominància envers el pH pel sistema mixte Citrat-Fe-Fosfat d'acord amb les dades bibliogràfiques. Les concentracions representades corresponen a: $\text{Fe}^{3+}=0.39 \text{ mM}$; Fosfat=3.05 mM. i Citrat=0.39mM.

La gràfica 1 representa el diagrama de distribució dels diferents hidròxids del Fe^{3+} que s'han trobat a la bibliografia. Les constants de formació dels diferents hidròxids estan ajustats al medi iònic 0.5M. En aquest diagrama es pot apreciar la gran insolubilitat del $\text{Fe}(\text{OH})_3$, aquest hidròxid comença a precipitar a valors de pH molt àcids ($\text{pH} > 2$).

En la gràfica 2 es representa un diagrama de predominància per una determinada relació de treball $\text{Fe}-\text{PO}_4$ (1:8). En aquest diagrama s'han introduït les constants de formació corresponents als hidròxids de la gràfica 1, de diferents $\text{Fe}-\text{PO}_4$ i $\text{H}-\text{PO}_4$ trobades a la bibliografia i ajustades al medi iònic 0.5M. L'interval de pH representat oscil·la entre 2 i 5,5 que correspon a l'interval que es pensa estudiar en el present treball. En aquesta gràfica es pot apreciar dos aspectes importants: (i) desplaçament del precipitat que forma el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ envers el pH. Precipita a $\text{pH} > 4$. (ii) formació de precipitat blanc de FePO_4 a pH molt àcids.

En la gràfica 3 es representa el diagrama de predominància pel sistema quaternari $\text{H}^+ - \text{Fe}^{3+} - \text{Citrat} - \text{Fosfat}$ d'acord amb les dades bibliogràfiques i per una concentració de treball determinada (1:1:8). Per construir aquest diagrama s'han introduït les diferents constants de formació de la gràfica 2, dels sistemes H-citrat i Fe-citrat trobades a la bibliografia i ajustades al medi iònic 0.5M. En aquest diagrama no s'aprecia una gran diferència en quan a la formació del precipitat de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ envers el pH. En aquesta gràfica no apareix la formació del compost insoluble FePO_4 .

FONAMENT TEÒRIC-BIBLIOGRÀFIC DE LA COMPLEXACIÓ GENÈRICA ALUMINI-LLIGAND. COMPLEXACIÓ Al^{3+} -L (L= H^+ , PBTC)

Una de les característiques més importants de l' Al^{3+} en dissolució aquosa és la seva tendència a la hidròlisi i a la formació de complexos [9] [38]. En general totes les dissolucions que contenen Al^{3+} s'hidrolitzen amb molta facilitat i en concret les sals dels àcids febles no es troben com sals en dissolució aquosa. Diferents investigadors [48] [49] [50] indiquen que les reaccions d'hidròlisi són complexes formant-se diferents espècies en dissolució. Les dissolucions dels oxoàcids més forts contenen, possiblement, ions hexa-aquo [9].

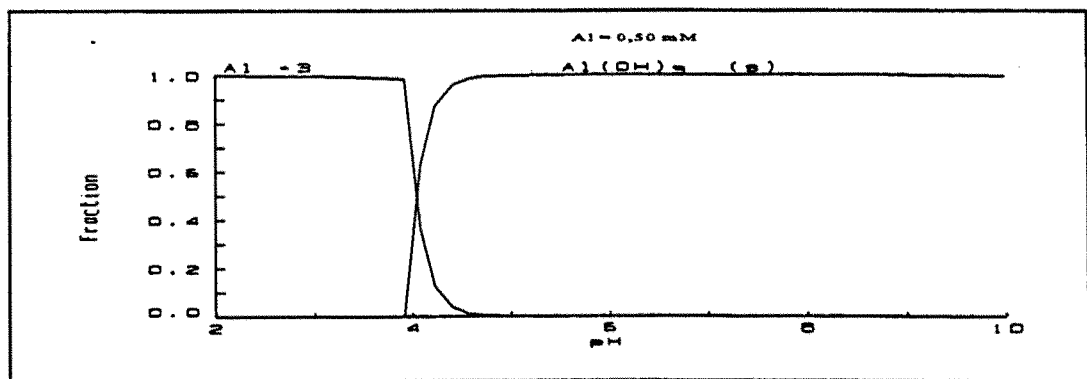
Les solucions aquoses, lleugerament bàsiques, de les sals d'alumini donen un precipitat gelatinós que es descriu com un hidròxid d'alumini hidratat. Els estudis potenciomètrics [38] d'aquestes dissolucions aquoses s'interpreten en funció d'una sèrie de complexos del tipus $Al\{Al_3(OH)_8\}_m^{m+3}$, essent l'espècie més abundant $Al_7(OH)_{16}^{5+}$

Forma complexos amb la matèria orgànica coordinats tant de forma tetraèdrica com octaèdrica, algunes vegades també es troba pentacoordinat [10].

L' Al^{3+} i el Fe^{3+} formen gran quantitat de metall-quelats amb la matèria orgànica en dissolució aquosa del sòl. El mecanisme exacte de la formació d'aquestes espècies

necessita, possiblement la presència d'alguns grups actius com carbonil, carboxil, hidroxil, amino o quinona. En el treball publicat per Arp, P.A. [50] es recull que diferents autors confirmen la presència de òrgano-metall-fosfat contenint Al^{3+} o Fe^{3+} en la seva estructura. Aquests òrgano-metall-fosfats són solubles en solució aquosa quan la concentració de metall, comparada amb la concentració de l'agent quelant, és petita; en cas contrari precipiten.

No s'ha trobat informació bibliogràfica sobre els sistemes H^+ -PBTC i Al^{3+} -PBTC. Això comporta que no es puguin representar gràficament aquests sistemes d'acord amb les dades obtingudes en la bibliografia. El sistema Al^{3+} -OH es representa en la gràfica 4. En aquesta gràfica es pot apreciar el predomini de l'espècie insoluble $\text{Al}(\text{OH})_3$ per un $\text{pH} > 4$ i per una concentració d'alumini de l'ordre de 10^{-4} M.



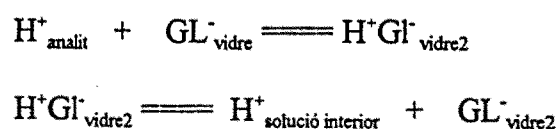
Gràfica 4.- Representació dels hidròxids d'alumini envers el pH, d'acord amb les espècies i les seves corresponents constants de formació trobades en la bibliografia i ajustades a a medi iònic 0,5 M.

FONAMENT TEÒRIC DE LA TÈCNICA ANALÍTICA: POTENCIOMETRIA

L'estudi que es desenvolupa en el present treball es fonamenta en el comportament àcid-base dels sistemes considerats. El seguiment d'aquest comportament requereix la generació de dades experimentals que s'obtenen per potenciometria així com informació bibliogràfica sobre els processos dels sistemes binaris: H^+ -ligand [40] [44]; H^+ - Fe^{3+} i H^+ - Al^{3+} [47] [61] [62].

Una anàlisi potenciomètrica compren la determinació del voltatge d'una pila formada per dos elèctrodes i una dissolució d'estudi o analit.

Una pila típica per la mesura del pH consisteix en un elèctrode indicador de vidre i un elèctrode de referència de Ag/AgCl saturat submergits en una dissolució d'analit. L'elèctrode de vidre té una estructura que permet la conducció elèctrica a través de la seva membrana de vidre. La conducció d'aquesta membrana es fonamenta en els moviments dels ions monovalents com el sodi i l'hidrogen, els primers en l'interior sec de la membrana i els últims en la capa de gel. La conducció a través de les interfases gel-analit tenen lloc d'acord amb les següents reaccions:



Els subíndex 1 indica la interfase entre el vidre i la solució d'analit i els subíndex 2 corresponen a la interfase entre la solució interna de l'elèctrode i el vidre. La posició d'aquests dos equilibris quedarà determinada per la concentració d'ió hidrogen en les dues solucions a ambdòs costats de la membrana. Quan aquestes dues posicions siguin diferents la superfície en què tingui lloc la dissociació més alta serà negativa respecte l'altra superfície. La conseqüència és la generació d'un potencial de frontera a través de la membrana que dependrà, el seu valor numèric, de la diferència de concentracions d'ió hidrogen de les dues dissolucions. Aquesta diferència de potencial és el paràmetre analític en les mesures potenciomètriques de pH.

En una cel·la per la determinació de pH amb un elèctrode de vidre apareixen quatre potencials. Dos d'aquests són potencials d'elèctrodes de referència $E_{Ag,AgCl}$ i E_{ER} . Hi ha un tercer potencial a través del pont salí que serveix per separar l'elèctrode de calomelans de la solució d'analit. Aquesta unió i el seu potencial d'unió associat E_u es troben en totes les cel·les que s'utilitzen per mesurar la concentració d'un ió per potenciomètria. El potencial més important és el potencial de frontera E_F que varia amb la concentració de protons de la dissolució d'analit. Els dos elèctrodes de referència donen únicament el medi per poder mesurar la magnitud del potencial de frontera. El potencial d'un elèctrode de vidre té dos components, el potencial fix d'un elèctrode de Ag-AgCl i el potencial de frontera que depèn del pH. En l'elèctrode apareix un tercer potencial que és el d'asimetria, aquest últim es comentarà posteriorment.

El potencial de frontera està format per dos potencials V_1 i V_2 cada un associat amb una de les dues interfases solució-gel. El potencial de frontera és la diferència d'aquests dos potencials. El V_1 es pot considerar el quocient entre l'activitat de l'ió hidrogen en la dissolució de l'analit i l'activitat de l'ió hidrogen de la superfície del gel. V_2 és el quocient entre les activitats de l'ió hidrogen de la solució interna i de la corresponent superfície del gel.

$$V_1 = j_1 + 0.0591 \log(a_1/a'_1)$$

$$V_2 = j_2 + 0.0591 \log(a_2/a'_2)$$

Si les superfícies dels dos gels tenen el mateix nombre de posicions disponibles per col·locar els protons j_1 i j_2 seran idèntics. Si tots els ions monovalents en ambdues fronteres han estat substituïts per protons les dues activitats a'_1 i a'_2 seran iguals i d'aquí:

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

Per un elèctrode de vidre de pH l'activitat d'ions hidrogen en la solució interior es manté constant.

$$E_F = L' + 0.0591 \log a_1$$

on

$$L' = -0.0591 \log a_2.$$

Així el potencial d'elèctrode és una mesura de l'activitat de l'ió hidrogen de la dissolució d'analit

Quan a tots dos costats de la membrana de vidre es col·loquen solucions idèntiques i idèntics elèctrodes de referència s'hauria d'obtenir un potencial zero, en realitat s'obté un petit potencial que pot anar variant en el temps. El fet de l'existència d'aquest potencial d'asimetria es creu que es degut a diferents factors entre ells: les diferències de tensió en les dues superfícies de la membrana en la fabricació d'elèctrode i a l'atac químic de la superfície externa.

El potencial de l'elèctrode de vidre té tres components:

$$E_{EI} = E_F + E_{Ag-AgCl} + E_{asimetria}$$

i substituint E_F per la seva equació tenim:

$$E_{IE} = L' + 0.0591 \log (a_1) + E_{Ag-AgCl} + E_{asi}$$

i d'aquí
$$E_{IE} = L - 0,0591 \text{ pH}$$

on L recull tots tres termes que són constants.

Les mesures potenciomètriques directes es fonamenten en una tècnica molt simple que compara el potencial de l'elèctrode indicador en la solució de l'analit amb el seu potencial que s'introdueix en una o més dissolucions d'analit de concentració coneguda [74]. Les mesures potenciomètriques directes s'adapten amb facilitat a l'obtenció automatitzada de dades.

En aquest mètode és important la presència d'un potencial d'unió líquida. Aquest potencial no té conseqüències en la major part dels mètodes electroanalítics i es pot menysprear, però la seva existència limita l'exactitud de les mesures potenciomètriques directes.

Un potencial d'unió líquida apareix per una repartició desigual dels cations i anions a través de la interfase que separa dues solucions diferents d'electròlit. Aquesta heterogeneïtat és el resultat de les diferents velocitats de difusió de les espècies carregades a través de la membrana que separa les solucions. Aquesta diferència de velocitat origina càrregues de signe contrari a ambdòs costats de la membrana. Aquesta càrrega tendeix a contrarestar les diferències de mobilitat entre els ions donant lloc a un equilibri. Aquesta diferència de potencial que apareix com conseqüència de la separació de càrregues és el potencial d'unió líquida.

Es un fet experimental que la magnitud del potencial d'unió líquida es pot disminuir per l'interposició d'un electròlit concentrat (pont salí) entre les dues solucions.

El potencial d'una pila per mesures potenciomètriques directes es pot escriure en funció de l'elèctrode indicador com càtode, l'elèctrode de referència com ànode i el del seu potencial d'unió líquida.

$$E_{\text{obs}} = -E_{\text{ref}} + E_{\text{IE}} + E_{\text{u.l.}}$$

El potencial d'unió líquida té dos components el primer en la interfase entre la solució de l'analit i un extrem del pont salí i el segon entre la solució de l'elèctrode de referència i l'altre extrem del pont.

El potencial de l'elèctrode indicador està relacionat amb l'activitat de l'analit per l'equació de Nernst:

$$E_{\text{IE}} = L - 0.0591 \text{ pH}$$

d'aquí

$$\text{pH} = (- E_{\text{obs}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{u.l.}} + L)/0.0591$$

podem escriure

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

La constant K recull un terme, com a mínim, que no es pot avaluar teòricament. Això representa que abans d'utilitzar l'equació anterior s'ha de calcular experimentalment el terme K. Aquest terme K és el responsable de l'error que s'origina en la calibració d'elèctrode degut a que es considera que es manté constant després de la calibració. Aquesta suposició no es verifica degut a que la concentració d'electròlit va variant al llarg de la valoració. Degut això el potencial d'unió líquida anirà variant. L'efecte d'aquesta variació pot ésser de l'ordre 1 mv. (o més) sobre la quantitat a_1 que es mesura.

Tots els mètodes potenciomètrics de determinació del pH es fonamenten - directa o indirectament - amb aquesta equació:

$$\text{pH} = (K - E_{\text{obs}}) / 0.0591 \quad (1)$$

Tots els elèctrodes de vidre són susceptibles d'error alcalí indicant valors més baixos que el reals, això es degut per valors de pH iguals o superior a 11, l'elèctrode respon simultàniament a la concentració d'ions hidrogen i a la concentració d'ions sodi [75]

També apareix un error àcid a pH inferiors a 0.5, aquest error és de signe oposat a l'error alcalí i dona lloc a lectures més altes del valor real. La magnitud d'aquest error no és reproducible i no se sap quines són les seves causes.

Els errors que poden afectar a les lectures de pH en un elèctrode de vidre es poden resumir en:

- Error alcalí.
- Error àcid.
- Variacions en $E_{u,l}$.
- Error en el pH de la dissolució reguladora patró.

En el present treball aquests errors són solventats de formes diferents. Dins la zona àcida es procura començar a treballar a un $\text{pH} > 1.6$, per valors inferiors a aquest, l'elèctrode no s'estabilitza. La zona bàsica està limitada per tres factors: (i) aparició de precipitats d'hidròxids de ferro i derivats ferro-fosfatats per l'estudi dels sistemes fosfat-ferro i fosfat-ferro-citrat; (ii) inestabilitat de les mesures de l'elèctrode a $\text{pH} > 7$ per l'estudi fosfanat-ferro; (iii) pel programa de mesures potenciomètriques (**Annex 2**) que el regula fins a un $\text{pH} = 10$. Les variacions en el potencial d'unió líquida s'intenta regular mantenint la força iònica del medi i la concentració de les diferents espècies en dissolució al llarg de la valoració constant, això últim no s'aconsegueix amb exactitud. Finalment l'últim error es regula per una calibració prèvia per Gran [74].

FONAMENT TEÒRIC DEL PROGRAMA DE CÀLCUL MATEMÀTIC DE CONSTANTS DE FORMACIÓ

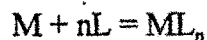
D'acord amb la llei d'acció de masses per una reacció general



l'expressió de la constant d'equilibri termodinàmica de la reacció, on (A) es l'activitat de l'espècie A és:

$$K_r = \frac{(L)^l (M)^m \dots}{(A)^a (B)^b \dots} = K [Y_L^l \cdot Y_M^m \dots / Y_A^a \cdot Y_B^b \dots]$$

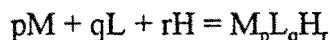
on K es la constant d'equilibri estequiomètrica i Y representa els coeficients d'activitat de les diferents espècies químiques. Per simplificar es considera la formació d'un complex mononuclear:



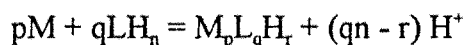
$$\beta_n = \beta_n^0 [Y_M Y_L^n / Y_{ML_n}]$$

La constant de formació β_n és un indicatiu de l'estabilitat del complex ML_n .

Algunes vegades la formació de complexos té lloc amb la forma protonada del lligand i llavors es pot escriure la reacció genèrica de formació de complexos com:



El complex $M_pL_qH_r$ es pot considerar format també per la reacció:



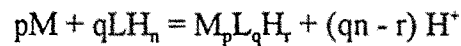
La constant d'equilibri d'aquesta reacció s'escriu com β_{pqr} .

En determinades tècniques potenciomètriques es necessita ajustar el medi iònic, d'aquesta forma es manté pràcticament constant els coeficients d'activitat de les diferents espècies químiques que intervenen en la reacció. En general s'utilitza una concentració elevada d'alguna substància que no interfereixi en la reacció, aquesta substància al mantenir la força iònica constant ajuda, també, a reduir els errors que es produeixen per les variacions del potencial d'unió líquida al llarg de la valoració. En aquest treball s'utilitza NaNO_3 0.5 M. Quan el medi iònic és ajustat a un determinat valor les constants d'equilibri termodinàmiques ($K_v \beta_n^0$) s'han d'obtenir per extrapolació a força iònica zero ($I=0$). En el cas que el valor del medi iònic no sigui gaire elevat, com és en aquest treball, es poden fer els càlculs utilitzant alguna equació teòrica o semiempírica (Debye-Hückel o Davis), on les constants d'equilibri

termodinàmiques es poden obtenir per mètodes que ens permetin ajustar les corbes en lloc d'utilitzar els mètodes d'extrapolació [76] [77].

Les determinacions empíriques dels valors de β_n per potenciometria, en general, tenen lloc per una combinació de la llei d'acció de masses amb un balanç de massa per cada complex format i per cada punt de la valoració.

Per exemple si volem considerar la reacció de formació del complex $M_pL_qH_r$



amb

$$\beta_n = (M)^p \cdot (LH_n)^q / (M_pL_qH_r) \cdot (H^+)^{(qn-r)} \quad (2)$$

El balanç de massa per cada component ens porta a:

$$[H] = \text{la concentració total de H en dissolució (mols/l)} = M_pL_qH_r + \quad (3)$$

$$[L] = \text{La concentració total de lligand (mols/l)} = M_pL_qH_r + LH_n + \quad (4)$$

$$[M] = \text{la concentració total de metall (mols/l)} = M_pL_qH_r + M \quad (5)$$

En general les concentracions total de lligand i de metall són conegudes. L'electrode de vidre indicador de pH ens és molt útil ja que ens permet obtenir valors

precisos de la concentració de H^+ en la dissolució per cada punt a través de l'equació de Nernst.

$$pH = (K - E_{obs}) / 0.0591$$

Es pot veure que tenim $\beta_n, (LH_n), (M), (M_pL_qH_r), (H^+)$ i K com incògnites i un total de cinc equacions per cada punt de la valoració (equacions 1-5). S'examina simultàniament més d'un punt de la valoració per obtenir un sistema d'equacions que per mètodes estadístics ens permeten obtenir uns paràmetres estimatius més ajustats. Hi han diferents programes que permeten fer aquest tractament matemàtic entre ells el LETAGROP-NYTIT i l'HYPERQUAD.

El programa LETAGROP ha estat desenvolupat per Sillén i col·laboradors [78], es pot aplicar per ajustar errors sistemàtics -diferents error analítics-, així com indicador de diferents models de complexos presents en un determinat analit. permet el refinat de les diferents constants de formació dels models trobats.

Les variables potenciomètriques $-\beta_{qpr}, E_0, E_{u,l}$ i les correccions analítiques de metall, lligands etc. es poden dividir en dos grups, els paràmetres comuns i el grup de paràmetres. D'aquestes variables la constant de formació que és comú per totes les valoracions és considerada com un paràmetre comú a l'igual que els altres paràmetres

esmentats. El potencial d'unió líquida -per un medi iònic determinat- es pot escriure com $E_{u,j} = j[H^+]$, on la pendent j és una constant característica del medi iònic de treball, d'aquesta forma pot ésser tractada també com un paràmetre comú. La resta de variables formen el grup de paràmetres.

En la selecció del grup de paràmetres que poden ésser refinats, Sillén manté com constants aquells paràmetres que tenen poca o nul·la influència en l'estabilitat de les constants a determinar [78].

Poden ésser refinats:

a.- El paràmetre K - recull $E_{u,1}$ i E_0 - varia amb el temps per això K és un paràmetre ajustable.

b.-Un error en la concentració inicial, total o analítica d'un component pot ésser causant, al llarg de la valoració, d'un error sistemàtic. Aquests errors són tractats pel programa de forma adient com un factor dins el grup de paràmetres.

c.-Es raonable suposar que qualsevol dissolució tingui alguna impuresa, si aquesta és coneguda les seves propietats són conegudes i únicament la seva concentració serà desconeguda, si aquesta impuresa és desconeguda tots dos paràmetres seran desconeguts.

Per ajustar el paràmetre comú i el grup de paràmetres Sillén fa servir tres estratègies diferents en el refinat dels paràmetres segons el programa matemàtic empleat:

1.- Manté tots el grup de paràmetres constant i ajusta el paràmetre comú mentre minimitza sobre la base de totes les dades. Un cop minimitzat el paràmetre comú es guardat com constant i el grup de paràmetres és ajustat per cada valoració.

2.- Ajusta amdhòs tipus de paràmetres simultàniament. Si cada grup de paràmetres només influencia sobre la funció minimitzadora U ($U = \sum r_i^2$ on r és el residual) que prové d'un grup particular, s'aconsegueix certa economia en els càlculs. Aquesta estratègia és ràpida i a vegades dona bons mínims. D'altra banda, si algun grup de paràmetres són incerts però no influencien en la funció minimitzadora, la seva incertesa pot provocar grans desviacions estàndards per altres paràmetres.

3.- La tercera estratègia ajusta el paràmetre comú i el grup de paràmetres a dos nivells diferents. Per cada valor fixat del paràmetre

comú, el grup de paràmetres serà ajustat a un valor inferior. Per una o més minimitzacions per cada grup, la mínima contribució a U procedent del grup és obtinguda, donant el valor més baix calculat amb un paràmetre comú fixat. Llavors aquests varien i el grup de paràmetres es manté constant, per trobar un nou valor de U. Aquest procés es repeteix fins que no s'obté cap millora en el valor de la funció U.

El programa LETAGROP utilitza la segona estratègia, aquesta és ràpida i dona uns bons mínims però si alguns factors del grup de paràmetres són erronis i no influencien en la funció minimitzadora, poden donar lloc a grans desviacions standards $[\sigma]$.

El programa LETAGROP-NYTIT a partir dels valors del volum de valorant addicionat V_i i de E_{obs} mesurat amb un elèctrode de pH, es fa un registre del millor valor de la constant de formació per la reacció : $pM + qLH_n = M_pL_qH_r + (qn - r) H^+$ i posteriorment refinada juntament amb altres paràmetres comuns (j) i altres factors del grup de paràmetres. Les dades V_0 -volum inicial de la dissolució d'analit- i les concentracions inicials de M_0, L_0 i H_0 del component són el punt de partida del programa.

Per un punt determinat del programa, el volum addicionat $V_{i,1}$ ml de la dissolució de valorant, la concentració inicial de metall i de lligand- M_0, L_0 - en l'analit

es manté constant. El paràmetre que correspon a la concentració total de protons, H_t , és el paràmetre subjecte de variació. El volum total de la dissolució, per aquest punt, és ara:

$$V_{\text{total},i} = V_0 + V_{t,i} f_v$$

on $f_v = 1$ per la bureta del treball.

Per la correcció del $E_{u,i}$ necessària pels càlculs, la versió NYTIT utilitza un conjunt d'equacions que són seleccionades pel propi programa dins la funció minimitzadora, entre altres: $E_{u,i} = j_a[H] + j_b[OH]$.

La minimització té lloc pel procediment heurístic LETAGROP-VRID [78] que es fonamenta en una funció no lineal de mínims quadrats designada a minimitzar les desviacions (residuals).

Els residuals utilitzats pel programa són

$$r_1 = (E_{\text{exp}} - E_{\text{cal}})_i$$

$$r_2 = (V_{\text{exp}} - V_{\text{cal}})_i$$

$$r_3 = (X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}})_i \text{ on } X = M, L$$

$$r_4 = (Z_{\text{exp}} - Z_{\text{cal}})_i \text{ on } Z = (L-1)/M ;$$

l = concentració de lligand lliure;

L = concentració total de lligand;

M = concentració de metall.

$r_s = (W_{\text{exp}} - W_{\text{cal}})_i$ $W = \log(M/m)$ m = concentració lliure de metall.

Les concentracions de lligand i de metall lliures són calculades pel programa fent iteracions del balanç de masses per cada punt de la valoració.

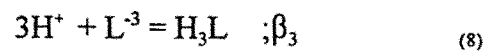
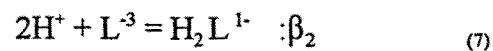
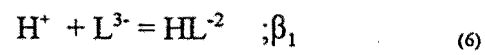
Tots dos programes de càlcul -LETAGOP i HYPERQUAD- donen com resultats els millors valors de les constants de formació β que optimitzin la funció minimitzadora U .

Les dades experimentals, abans de tractar-les numèricament, reben un tractament gràfic. Per aquest tractament s'utilitza en aquest treball la funció de Sillen [79] amb l'objectiu de determinar la presència d'altres processos químics diferents als considerats per cada sistema objecte d'estudi.

Les sèries de dades experimentals es transformen en funcions del tipus

$Z=f(-\log H)$. Z representa el nombre mig de protons units al lligand. La bona superposició de les representacions gràfiques de Z envers el pH per una determinada concentració de treball ens confirma l'absència d'altres processos en la solució així com la de formació d'espècies polimèriques.

Per exemple un lligand del tipus H_3L ve definit pels següents equilibris:



Les concentracions totals d'hidrogen i de lligand, les podem representar per les equacions:

$$H_{\text{tot}} = h + HL + 2H_2L + 3H_3L \quad (9)$$

$$L_{\text{Tot}} = L + HL + H_2L + H_3L \quad (10)$$

On L representa la concentració total de lligand completament desprotonat i h la concentració de protons lliures en la dissolució

Podem escriure, també, les concentracions de les espècies protonades en funció de les concentracions d'ió hidrogen i de lligand lliure a partir de les corresponents constants d'equilibri definides per

$$\beta_1 = \frac{(HL)}{(L)(h)}$$

$$\beta_2 = \frac{(H_2L)}{(L)(h^2)}$$

$$\beta_3 = \frac{(H_3L)}{(L)(h^3)}$$

Les equacions anteriors es transformen en:

$$H_{Tot} = h + \beta_1 h + 2\beta_2 h^2 + 3\beta_3 h^3 \quad (11)$$

$$L_{Tot} = L (1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3) \quad (12)$$

Substituint les equacions 6-7 en l'expressió que defineix la funció Z com nombre mig de protons units al lligand [79]

$$Z = (H_{Tot} - K_w h^{-1}) / L_{Tot} \quad (13)$$

ens queda l'expressió:

$$z = \frac{\beta_1 h L + 2\beta_2 h^2 L + 3\beta_3 h^3 L}{L + \beta_2 h^2 L + \beta_3 h^3 L} = \frac{\beta_1 h + 2\beta_2 h^2 + 3\beta_3 h^3}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3}$$

en la que apareix Z en funció, únicament, de les constants de protòlisi i de la concentració d'ió hidrogen lliure. Pel mètode de les funcions normalitzades de Sillén, es defineix una nova variable, u , i un paràmetre l , de forma que:

$$u = \beta^{1/2} h \quad (14)$$

$$l = \beta_1 \beta_2^{-1/2} \beta_3^{-1/3} \quad (15)$$

L'equació (13) quedarà com

$$Z = \frac{lu + 2u^2 + 3u^3}{1 + lu + u^2 + u^3}$$

Aquesta funció s'anomena funció normalitzada, es calculen els seus valors en funció del valor del paràmetre l .

Les corbes que representen Z seguint les dades experimentals són representades envers el pH. També es representen els valors de Z determinats teòricament en funció de les dades aportades pel programa numèric LETAGROP.

Per determinació de les constants β_1 , β_2 , β_3 de forma gràfica, les corbes teòriques i experimentals es superposen i per translació al llarg de l'eix de les abscisses es troba la posició de màxim ajustament a on es cerca el valor de pH que correspon a $\log u=0$ que d'acord amb l'equació (14) queda:

$$\text{Log } \beta = -2 \text{ Log } h \quad (16)$$

Els càlculs de β_1 , β_2 , β_3 es fa, doncs, a partir dels valors dels paràmetres u i h en la posició de màxim ajustament.

Una expressió semblant a l'equació (13) s'obté per la funció Z indicativa del nombre mig d'ió metàl·lic unit al lligand present en dissolució [79]

En el present treball s'utilitza la funció Z tal com està definida en l'equació 13. Les constants de formació no es determinen gràficament sinó únicament per càlcul numèric dels programes emprats. La funció Z es fa servir com indicatiu de l'estabilitat dels diferents equilibris que s'estan considerant en les dissolucions. Quan es representa la funció Z per diferents valoracions experimentals envers el pH s'obtenen una sèrie de

gràfiques de formes i pendents diferents. Les gràfiques experimentals corresponents a un sistema d'estudi que contenen la mateixa relació M:L s'han de superposar com indicatiu de l'estabilitat del equilibris presents en dissolució així com la gràfica teòrica que ens indica la no formació d'altres equilibris que els considerats.

DIAGRAMES DE DISTRIBUCIÓ DE LES DIFERENTS ESPÈCIES EXISTENS EN DISSOLUCIÓ

Finalment els mètodes numèrics iteratius normalitzats que es fonamenten en el càlcul del percentatge de les diferents espècies en dissolució, permeten establir diagrames de predominància de les diferents especies considerant les seves respectives constants de formació [80]

REACTIUS, SOLUCIONS I APARELLS (Annex 1)

Les solucions dels lligands emprades s'han preparat a partir de solucions estoc Els controls de concentració d'aquestes dissolucions estoc es porten a terme mitjançant valoracions àcid-base seguint el mètode de la **primera derivada** del programa del valorador automàtic Orion [81].

Com elèctrode de les valoracions potenciomètriques es fa servir un elèctrode de vidre de la casa Orion (Ross pH Half Cell, 0-14 pH, glass body model 81-01) i un elèctrode de referència Ag/AgCl de la casa Orion (Ross Reference Half Cell, glass body (model 8005). Aquest elèctrode de referència és de doble unió.

Les mesures de potencial, l'addició de reactius i el control del procés s'han dut a terme mitjançant l'equip descrit a l'Apèndix 1 i els programes de control d'aquest sistema detallats en l'Annex 2.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Medcalf& Eddy. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Rese*
(Mcgrawhill Book Co., New York, N.y. (1979).
- 2.- Asano, T., Mandancy, R.S., *Water reclamation efforts in the United States*. (Ann
Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan.(1982).
- 3.- Pratt,P.F., *Quality Criteria for Trace Elements in Irrigation Waters*. University Of
(California Experimental Station, Riverside. California (1972).
- 4.- Feiler,H., *Fate of Priority Polluants in Publicly Owned Treadment Works* (United
(States Environmental Protection Agency. Whashington. D.C.(1979).
- 5.- Jolley, R.L., *Chlorine containing organic constituends in chlorinated effluents*.
(Journal Of The Water Pollution Control Federation (1975).
- 6.- McCarty, P.L; Reinhard,M., *Trace Organics Removed By Advanced Wastewater
Treatment*.(Journal Of The Water Pollution Control Federation (1980).
- 7.- Sala, LL., *Treballs d'investigació sobre la utilització de l'aigua residual en el
camp de golf Mas Nou*. Memoria Any 1992.C.C.B.-Diputació de Girona.(1992).

- 8.- Escoda, LL.; *Treballs d'investigació sobre la utilització de l'aigua residual en el camp de golf Mas Nou*. Memoria Any 1992. C.C.B.-Diputació de Girona.(1992).
- 9.- Cotton F.A., *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons (1980).
- 10.- Stary, J., *Analyt. Chim Acta.*, 28, 132 (1963).
- 11.- Cavasino, F.P; Di Dio, E., *J. Chem. Soc.*, (a), 3176 (1971).
- 12.- Pearson R.G., *J.chem. ed.*, 45, 581 (1968).
- 13.- Po H.N; Sufiu,N., *Inorg. Chem.*, 10, 428 (1971).
- 14.- Hem, J.D; Cropper, W.H., *U.S. Geol. Survey Water Supply Paper*, 1459-A, 31 (1959).
- 15.- Hem, J.D, W.H., *U.S. Geol. Survey Water Supply Paper*, 1459-B, 33-35 (1960).
- 16.- Norvell, W.A.; Lindsay, W.L., *Soil. Sci.soc. Amer. Proc.*, 33, 86-91 (1969).
- 17.- Krauskoff, K.B., *Soil Sci. Soc.*, 23, 24 (1972).

- 18.- Shapiro, J., J. Amer. Water Works Assoc., 56, 1062 (1964).
- 19.- Lindsay, W.L., *Role of quelation in micronutrient availability*. Univ. Of Virginia Press., Charlottesville, Chap 17, (1973).
- 20.- Langmuir, I., J Amer. Chem. Soc., 40, 1361-1403 (1918).
- 21.- Bray, R.H., Soil Sci., 78, 9-22 (1954).
- 22.- Baber, S.A., Soil Sci., 93, 39-49 (1962).
- 23.- Olsen, S.R.; Kemper, W.D., Advance Agron., 20, 91-151 (1968).
- 24.- Hodgson, J.f., Soil Sci. Amer. Proc., 33, 68-75 (1969).
- 25.- Shim, S.C.; Vose, P.B., J. Exp. Bot., 16, 216-232 (1965).
- 26.- Chaney, R.L.; Brown, J.C.; Tiffin, L.O., Plant. Physiol., 50, 208-213 (1972).
- 27.- Hill-Cottingham, D.G., J. Exp. Bot., 16, 233-242 (1965).
- 28.- Lingle, J.C.; Tiffin, L.O., Brown, J.C., Plant. Physiol., 38, 71-76 (1963).

- 29.- Price, C.A.; Clark, M.E.; Funkhouser, E.A., *Soil Sci. Soc. Amer.*, 1, 234 (1972).
- 30.- Brown, J.C.; Tiffin, L.O., *Plant Physiol.*, 33, 356-358 (1968).
- 31.- Martell, A.E., *Soil Sci.*, 84, 13-26 (1957).
- 32.- Jones, J.B., University Of Georgia, Georgia, 334 (1972).
- 33.- Benson, N.r., *Farm. Tech.*, 6, 23 (1967).
- 34.- Sharpee, K.W.; Ludwick, J. and Attoe, O.J., *Agron. J.*, 61, 649-746 (1969).
- 35.- Weiss, M.G., *Genetics*, 28, 253-268 (1043).
- 36.- Brown, J.C.; Chaney, R.L., *Plant. Physiol.*, 47, 836-840 (1971).
- 37.- Brown, J.C., *Soil Sci.*, 193, 331-338 (1967).
- 38.- Lagowsky, J.J., *Química Inorganica moderna* (Univ. Texas, 279 (1975).
- 39.- Sommer B.A., Margerum D.W., *Inorg Chem.*, 9, 2517, (1970).

- 40.- Willard L. Lindsay , *Chemical Equilibra in Soil*, Wiley-interscience Publication (1979).
- 41.- Sillén L.G., Martell A.E., *Stability Constants of Metal Complexes* Chem. Soc. Spec. Publ., London N° 17 (1964); N°25 (1971).
- 42.- IUPAC *Stability Constants of Metal Ion Complexes*. IUPAC (1973).
- 43.- Martell A.E, Smith R.W., *Critical Stability Constants* (1977); 1th sup (1982)
- 44.- Allison, J.D., et Al., (Enviromental Researchlaboratory.u.s. Enviromental Protection Agency Athens Georgia 30613 (1991).
- 45.- Salvadó, V.; Ribas, X., *Polyhedron*, vol 9, 22 ,2675-2679, (1990).
- 46.- Ribas, X; Salvadó, V.; Valiente, M., *J Chem Researchs*, 332, (1989).
- 47.- Salvadó, V; Ribas, X.; Valiente, m., *Talanta*, 39, 1, 73-76, (1992).
- 48.- Aveston, J., *Chem. Soc.*, 4438 (1965).
- 49.- Hester, R.A.; Plane, R.A., *J. Chem. Phys.* 38, 249 (1963).

- 50.- Arp, P.A., *Can. J. Chem.*, 63, 3357-3365 (1985).
- 51.- Clarkson, D.T., *Metabolic aspects of aluminum toxicity and some possible mechanisms for resistance* (In Rorison et al (ed). Masachusset (1969).
- 52.- Clarkson, D.T., Blacwell Scientific Publ., *Brit. Ecol.Soc. Symp.*, 9, 381-397(1970).
- 53.- Foy, C.D.; Burns, G.R.; Brown, J.C., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, 64-67 (1965).
- 54.- Otsuka, K. J., *Sci. Soil.*, 39, 469-474 (1968).
- 55.- Ouellette, G.J.; Dessureaux, A., *Can. J. Plant. Sci.*, 38, 206-214 (1970).
- 56.- Vose, P.B.; Randall, P.J., *Nature*, 196, 85-86 (1962).
- 57.- Long, F.L.; Foy, C.D., *Agron. J.* 62, 679-681 (1970).
- 58.- Foy, C.D.; Brown, J.C., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 27, 403-407 (1963)
- 59.- Foy, C.D.; Brown, J.C., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28, 27-30 (1964).

- 60.- Reid,D.A., *Genetic control of reaction to aluminum in winter barley. Barley Genetics (II)*. Proc. Int.barley Genetics Symp., 2nd, Pullman Wash.; Wash. State Univ. Press. (1970).
- 61.- Allison,J.D.,et Al., (Enviromental Researchlaboratory.u.s. Enviromental Protection Agency Athens Georgia 30613 (1991).
- 62.- Salvadó, V.; Ribas, X., *Polyhedron*, vol 9, 22 ,2675-2679, (1990).
- 63.- Salvadó,V; Ribas,X.;Valiente,m.,*Talanta*, 39, 1, 73-76, (1992).
- 64.- Khoe,G.H; Brown, P.I.; Sylva, R.N.; Robins, R.G., *J.chem. Soc. Dalton Trans.*, 1901 (1986).
65. Sillén, L.G., Martell, A.E., *Polynuclear Complexes in Solution in Coordination Chemistry*. Van Nostrand, New York, vol 1 (1971).
- 66.- Vacca,A.; Sabatini, A.; Gristina, M.A., *Coord. Chem. Rew.* ,8, 47 (1972).
- 67.- Khoe, G.H., Robins, R.G., *J.chem. Soc. Dalton Trans.*, 2015- 2021 (1988).
- 68.- Zvyagintsev, O.e., *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 14, 7, 956 (1969).

- 69.- Perrin, D.D., *Ionisation constants of inorganic acids and bases in aqueous solutions*. IUPAC, chem. data series 29, Pergamon Press, Oxford (1982).
- 70.- Galal-Gorchev, H.; Stumm, W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 567 (1963).
- 71.- Sidorenko, V.I.; Zhuravlev, V.I., *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 18, 5, 670 (1973)
- 72.- McBryde, W.A.E.; al., *Canadian Journal of Chemistry*, 48, 2574,(1970).
- 73.- Arp,P.A.; Meyer, L., *Can J. Chem*, 63, 3357-3366, (1985).
- 74.- Gran, G.; *The Analyst*, 77, 661-671 (1952).
- 75.- Simpson,R.J., *Ion-Selective Electrode.Methodology.CapIII* (Edit:desconeguda).
- 76.- Davies C.W., *Ion association*. (Ion Association Butterworths, London (1962).
- 77.- Garrels,R.M.; Christ,C.L., *Solutions,Minerals and Equilibria*. Solutions.minerals And Equilibria. Harper And Row, London (1965).

- 78.- Meloun,M.; Havel, J.; Hogfeldt, E., *Computation of solution equilibria*. (John Wiley & Sons (1988)).
- 79.- Sillén,L.G., *Acta Chem Scand.*, 10, 803 (1956).
- 80.- Puigdomènech,I., *Simple Equilibrium Diagrams*. (Modified Solgaswater, vers. IBMPC-F5a. Royal Institute of Technology, Dept. Inorganic Chemistry, S-10044 Stockhom 70, Sweden).
- 81.- Manual: Orion Ea940. Orion Research, (Autochemistry System 1986-1991).
- 82.- Florence, T.M.,Batley,G.E., *Chemical speciation in natural waters*. (Critical Reviews In Analytical Chemistry, Departament Of Nuclear Chemistry. Universitat de Praga. Praga (1980)).
- 83.- Sillén L.G., *J. Inorg Nucl Chem.*, 8, 176 (1958).
- 84.- Nriagu,J.O., *American Journal of Science*, 272, 476-484 (1972).
- 85.- Nriagu,J.O., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Northern Ireland, 36, 459-470,(1972).

86.- Nriagu, J.O., *Inorganic Chemistry*, 2, 10, 2499-2593, (1972).

87.- Mansour, A.N. and Al., *Journal of Biological Chemistry*, 260, 7975-7979, (1985).

88.- Bates, R.G., *Glass electrodes, in Reference Electrode* (Academic Press .New York, 231, 8 (1961).

CAPÍTOL 2

OBJECTIUS

OBJECTIUS

En el marc del plantejament genèric que ens dona la informació descrita anteriorment, es vol contribuir mitjançant els objectius que es detallen:

- 1.- Determinació i estudi del sistema metall-ligand que suposi una interacció positiva envers la formació d'espècies complexos en dissolució i que es puguin trobar en medis aquosos naturals i en les concentracions de treball. Aquesta part es fonamenta en l'estudi comparatiu de les corbes de valoració àcid-base dels diferents lligands en presència de l'ió Fe^{3+} i Al^{3+} respectivament.
- 2.- Estudi detallat dels sistemes lligand-ferro, considerant la informació adient sobre els possibles equilibris presents en la dissolució.
- 3.- Estudi detallat d'interacció simultània dels lligands PO_4^{3-} i citrat analitzats prèviament amb l'ió Fe^{3+} , tot considerant la informació sobre els sistemes binaris lligand-ferro i els equilibris d'hidròlisi de l'ió Fe^{3+} .
- 4.- Demostrar que la presència de complexos lligand-ferro poden afectar sensiblement l'especiació química del Fe^{3+} en

dissolucions aquoses que contenen lligands sensitius a la complexació de cations polivalents.

5.- Estudi detallat del sistema 2-fosfonobutà-1,2,4-tricarboxílic (PBTC) i la interacció d'aquest lligand amb Fe^{3+} i Al^{3+} , tot considerant la informació adient sobre els possibles equilibris existents en la dissolució.

6.- Demostrar que la presència de complexos lligand (PBTC)-Al poden afectar l'especiació química de Al^{3+} en dissolucions aquoses que contenen lligands orgànics.

7.- Possibles aplicacions industrials dels diferents complexos obtinguts en el tractament d'aigua per evitar la formació d'incrustacions i sedimentacions dels compostos insolubles del Fe^{3+} i de l' Al^{3+} .

La realització d'aquests objectius implica la generació d'una informació experimental fonamentada en estudi d'equilibris en solució. En aquest aspecte es fa servir el mètode del medi iònic inert, que considera un electròlit que no intervé en les reaccions de complexació objecte d'estudi, mantenint constant els coeficients d'activitat dels components que interaccionen.

La informació quantitativa sobre les constants de formació de models complexos lligand-ferro s'obté utilitzant una tècnica òptima de valoració potenciomètrica en base a eliminar les interferències de les reaccions de formació de complexos, i de les respostes de l'elèctrode de vidre utilitzat per registrar les variacions de pH en les dissolucions de treball seguint microaddicions seqüencials de valorant.

La necessitat d'una adquisició continua de dades experimentals en els estudis de formació de complexos en solució aquosa es soluciona amb el desenvolupament d'un sistema automatitzat (Apèndix 1) pel control de les dades experimentals potenciomètriques (Annex 2).

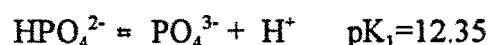
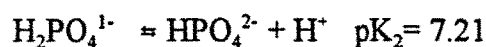
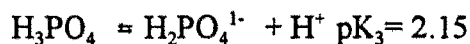
En el tractament de les dades es fa servir tant mètodes gràfics com numèrics. Els tractaments de dades més complexos es porten a terme utilitzant mètodes numèrics de programes específics que elaboren les dades potenciomètriques recollides per ordinador LETAGROP-NYTITBE i HYPERQUAD. Aquests programes permeten una completa i precisa calibració del parell d'elèctrodes, una anàlisi quantitativa dels reactius utilitzats, un refinament estadístic de les constants de formació del complexos lligand-ferro i una predicció de l'especiació química dels diferents models lligand-ferro contingudes en la dissolució valorada en funció del pH.

CAPÍTOL 3

ESTUDI DE LA COMPLEXACIÓ DEL Fe^{3+} PER L'ÀCID FOSFÒRIC EN SOLUCIÓ AQUOSA

INTRODUCCIÓ

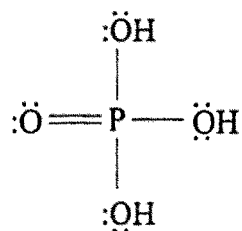
L'anió PO_4^{3-} és la base que resulta de la tercera ionització de l'àcid ortofosfòric, és incolor i extremadament bàsic. L'àcid fosfòric és un sòlid cristal·lí deliquescents, però generalment es troba en dissolucions concentrades (fins un 90%) aixaporades. Les seves propietats àcides es concreten en les tres reaccions d'ionització següents:



Els valors de pK determinen que l'àcid H_3PO_4 és relativament fort (pK=2.2), l'ió dihidrogen fosfat es comporta, fonamentalment, com un àcid feble (pK=7.2), el HPO_4^{2-} com base feble i el PO_4^{3-} és una base molt forta.

Els compostos insolubles més estables són els originats per les sals de l'anió PO_4^{3-} . Els ortofosfats alcalins són solubles en aigua a excepció del de liti, i també els ortofosfats alcalinoterris. Tots els demés fosfats són insolubles en aigua, però solubles en àcids diluïts, degut a la protonació de l'ió fosfat, a excepció dels de circon i de titani que són insolubles.

La presència d'O en la molècula de l'àcid ortofosfòric fa que pugui actuar com lligand degut al parell electrònic no compartit. La corresponent estructura molecular de l'àcid és:



L'àcid fosfòric forma heteropoliàcids amb W(VI), V(V) i Mo(VI) molt estables. També forma complexos amb el Fe^{3+} complexant aquest catió de forma que no reacciona, fins i tot, amb el SCN^- . La reacció del $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ amb el Fe^{3+} s'utilitza per l'eliminació dels fosfats en la marxa analítica del H_2S .

En aquest capítol s'estudia la possible complexació del Fe^{3+} per l'àcid fosfòric. La formació de complexos entre el Fe^{3+} i l'àcid fosfòric ($\text{H}^+ - \text{Fe}^{3+} - \text{PO}_4^{3-}$) suposa el que anomenem un sistema ternari (tres components). La metodologia científica més adient per l'estudi d'aquests sistemes implica la caracterització individualitzada dels sistemes binaris corresponents, en aquests cas $\text{H}^+ - \text{Fe}^{3+}$ i $\text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-}$ amb l'objectiu de diferenciar els efectes que, sobre els paràmetres mesurats, exerceixen les reaccions de diferent tipus que tenen lloc en la solució. Les pautes a seguir es divideixen en quatre: (i) recerca bibliogràfica del sistema protolític $\text{H}^+ - \text{PO}_4$; (ii) recerca bibliogràfica del comportament del sistema $\text{H}^+ - \text{Fe}$ en dissolució aquosa en funció del pH; (iii) recerca

bibliogràfica del sistema Fe-PO_4 ; (iv) estudi experimental de les dissolucions H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-} en les condicions de treball experimentals d'aquesta recerca.

Un aspecte important és que les dades bibliogràfiques corresponguin a les nostres condicions de treball ($I=0,5\text{M}$ en NaNO_3 i $t=25^\circ\text{C}$). Les constants de formació de les espècies protonades de l'àcid ortofosfòric [1] [2] [3] [4] no es troben mesurades a força iònica 0.5M en la bibliografia. Aquest fet obliga a corregir aquestes dades. Les constants d'hidròlisi de Fe^{3+} i les diferents constants de formació d'aquests hidròxids són estretes de la bibliografia en les nostres condicions de treball [5].

L'informació trobada sobre el sistema ternari H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-} és pràcticament nul·la i els pocs articles trobats donen resultats difícils de comparar, ateses les diferents condicions experimentals i termodinàmiques emprades en els estudis. La complexitat que presenta el sistema Fe^{3+} - PO_4^{3-} i la formació d'espècies insolubles justifica aquesta mancança d'informació del sistema que volem estudiar.

La taula 1 recull tots els models reportats en la bibliografia pel sistema H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-} , les tècniques experimentals emprades pels diferents autors i les condicions termodinàmiques en què es porten a terme els estudis. En ella trobem moltes discrepàncies entre les espècies postulades i els valors corresponents de les seves constants de formació.

Tanmateix els intervals de pH en què es desenvolupa l'estudi del sistema en els diferents articles publicats és molt diferent, però es refereix fonamentalment a medis molt àcids. Ging H. Khoe [6] va treballar a un pH aproximadament d'1 per evitar la formació d'espècies insolubles. Altres autors varen realitzar l'estudi a valors de $\text{pH} \leq 2$ per la mateixa raó [6]. En la taula trobem algunes discrepàncies entre els resultats obtinguts i els valors corresponents de constants de formació. Per un costat Galal i cooperadors [7] obtenen les espècies H_2FePO_4 i HFePO_4 a partir de dades espectrofotomètriques, emprant la mateixa tècnica; Filatova i cooperadors [8] reporten l'espècie polinuclear $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)$ degut a què treballen amb dissolucions de Fe^{3+} de concentracions 100 vegades més grans que els autors abans esmentats. Amb dades potenciomètriques Ging H. Khoe dona el model format per les espècies solubles HFePO_4 i FePO_4 a $\text{pH}=1$.

Com podem observar en la taula 1, la única coincidència entre els models trobats a la bibliografia és la formació de l'espècie FeHPO_4^+ amb diferents valors de constants de formació segons el medi iònic emprat. La informació abans esmentada, ens dona idea de la dificultat d'esbrinar les espècies que es formen en aquest sistema, donada la dispersió que comporta els diferents treballs publicats i la problemàtica experimental de formació d'espècies insolubles.

Per altra banda, atesa la presència de fosfats i polifosfats a les aigües residuals tractades, procedents de diverses fonts: detergents, indústria alimentària, tractament de metalls, adobs, filtracions dels sòls, etc. i de Fe^{3+} es considera interessant portar a terme l'estudi de la complexació del Fe^{3+} amb el PO_4^{3-} amb els objectius concrets : (i) ampliar l'interval de pH d'estudi respecte els treballs publicats; (ii) trobar el millor model de formació de complexos per aquest sistema i determinar el valor de les constants de formació de les espècies formades en dissolució.

Per analitzar l'estat d'equilibri del sistema i assolir aquests objectius es porten a terme valoracions potenciomètriques, on l'acidesa correspon a la dada bàsica per descriure el sistema a estudiar. Experimentalment es realitzen mesures contínues de la f.e.m. en la cel·la de treball i en el medi iònic escollit NaNO_3 0.5M i a una temperatura de 25°C.

Taula 1: Recull bibliogràfic d'algunes constants de formació del sistema H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-} . definides com $H_p Fe_q L_r$ ($L=PO_4^{3-}$). En aquesta taula hi han incloses les condicions de medi iònic així com la tècnica analítica emprada pel diferents autors

Model	Tècnica	Medi	Log β	Bibliografia
(2,1,1)	sp	NaClO ₄ (0.4)	3.47	[7]
(1,1,1)		25°C	8.3	
(1,1,1)	sp	NaClO ₄ (0.1)	10.62	[9]
		25°C		
(1,1,1)	sp	NaNO ₃ (0.6)	9.35	[10]
		30°C		
(1,2,1)	sp	NaNO ₃ (0.1)	11.14	[8]
		?		
(1,1,1)	pt	NaNO ₃ (3.0)	9.30	[6]
(0,1,1)		25°C	19.50	

sp= espectroscopia

pt= potenciometria

EXPERIMENTACIÓ

Com primer pas per aquest estudi i a la fi i efecte de determinar la possible complexació del Fe^{3+} per l'àcid fosfòric en solució aquosa es comparen les corbes de valoració experimentals, de dissolucions amb diferents relacions $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_3\text{PO}_4$, amb la corba de valoració teòrica calculada a partir de les dades bibliogràfiques en les nostres condicions termodinàmiques (25°C i NaNO_3 0.5M) dels sistemes binaris $\text{H}^+ - \text{Fe}^{3+}$ i $\text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-}$. Les diferències observades en les corbes (gràfica 1) ens indica la presència d'interaccions en el sistema experimental atribuïbles a la formació de complexos entre l'ió metàl·lic i l'anió fosfat. Com es pot observar en la gràfica aquestes diferències s'incrementen a l'augmentar la relació $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$.

Són coneguts els processos d'hidròlisi de l'ió Fe^{3+} , inclòs en condicions àcides. Per evitar l'hidròlisi cal addicionar una quantitat d'àcid HNO_3 a les dissolucions de Fe^{3+} . Aquesta quantitat d'àcid afegida es considera en el moment de fer els càlculs (acidesa lliure).

Atès que en aquest sistema es poden formar compostos insolubles en determinades condicions de pH com $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o FePO_4 , es necessari determinar prèviament les condicions de treball, les concentracions de Fe^{3+} i de PO_4^{3-} i l'interval de pH on no hi ha formació de precipitats.

Tenint present aquest factor limitant es realitzen una sèrie d'experiments previs que ens permeten obtenir els intervals òptims de concentracions de treball. Les primeres experiències s'encaminen a emprar concentracions de Fe^{3+} i de PO_4^{3-} en la mateixa proporció que es troben en les aigües residuals: $[\text{Fe}^{3+}] = 5.91 \cdot 10^{-4} / [\text{PO}_4^{3-}] = 5.78 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; s'amplien per relacions 1:5 i 1:10. En aquestes dues últimes proporcions apareixen compostos insolubles. Es fan proves de concentracions d'àcid fosfòric i de Fe^{3+} per sota dels productes de solubilitat del FePO_4 i del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($[\text{Fe}^{3+}] = 5.8 \cdot 10^{-7} / [\text{PO}_4^{3-}] = 5.8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; 1:5; 1:10); en cap d'aquestes mostres es pot apreciar diferències entre les corbes teòriques i experimentals al valorar amb $\text{Na}(\text{OH}) 0.5\text{M}$; no es formen compostos insolubles. La concentració mínima de H_3PO_4 correspon a $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$. De totes les valoracions experimentals prèvies les que donen resultats més òptims en la no formació immediata de compostos insolubles, es troben en un marge de concentracions molt reduït. Els compostos insolubles formats depenen de la relació de concentracions entre l'ió metàl·lic i el fosfat; en uns casos el color marronès del precipitat indica la formació de l'hidròxid insoluble i en altres el color blanc assenyalava la formació de FePO_4 . Un exemple clar de les limitacions experimentals es posa de manifest en les següents experiències:

$[\text{Fe}^{3+}] = 4.38 \cdot 10^{-4} / [\text{PO}_4^{3-}] = 1.32 \cdot 10^{-3}$ (formació d'hidròxids insolubles a $\text{pH} \geq 5$)

$[\text{Fe}^{3+}] = 2.42 \cdot 10^{-4} / [\text{PO}_4^{3-}] = 7.65 \cdot 10^{-3}$ (formació de fosfats insolubles a $\text{pH} \geq 5$)

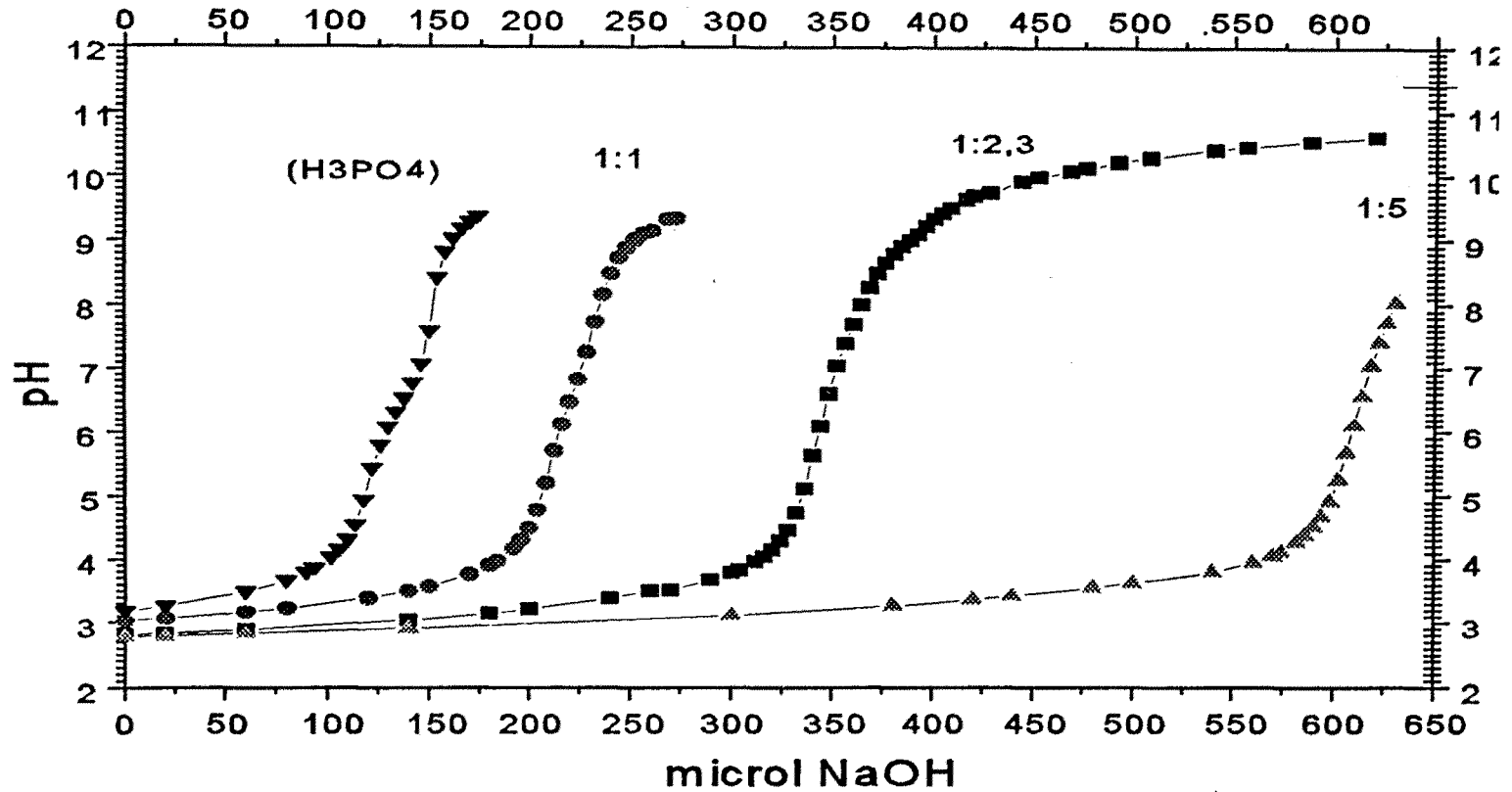
Com resultat d'aquests experiments previs, només es pot obtenir informació sobre les espècies solubles quan es treballa en un interval de pH situat entre 2.5-5 i a unes concentracions de ferro i lligand de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-5} M.

A fi i efecte de modelar el comportament del sistema ternari H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-} en aquestes condicions de treball (gràfica 2) es calcula el diagrama de predominància [11] de les espècies presents en dissolució envers del pH ($\text{pH}=[2,5]$) segons les dades obtingudes en els experiments previs realitzats i emprant les constants recollides en la bibliografia. En aquesta gràfica es pot apreciar la presència majoritària dels compostos insolubles del Fe^{3+} en un ampli marge de pH. També s'observa que fins a un $\text{pH}= 4.5$, l'espècie insoluble predominant és el FePO_4 , mentre que a un $\text{pH}>4.5$, l'espècie insoluble predominant és el $\text{Fe}(\text{OH})_3$, per la relació de concentracions $\text{Fe}^{3+} : \text{PO}_4^{3-}$ indicada en la mateixa gràfica. Totes les constants emprades en l'elaboració de la gràfica 2 es recullen en la taula 1.1

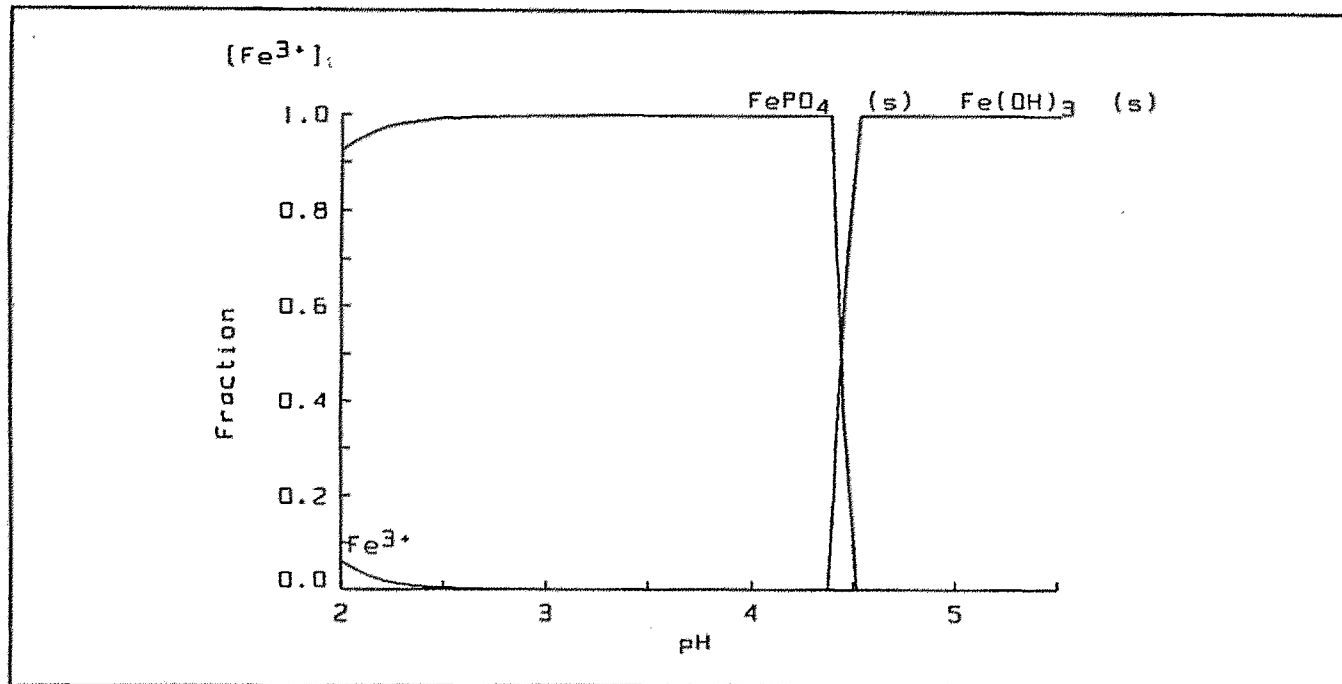
Taula 1.1.- Recull els valors de les constants de formació trobats en la bibliografia.

*Les espècies marcades amb * són emprades en la representació gràfica dels diagrames de predominància de les diferents espècies en dissolució aquosa.*

Model	Espècie	Log β	Bibliografia
1, 0, -1*	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	-2,66	[5]
1, 0, -2*	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	-1,91	[5]
1, 0, -2	$\text{Fe}(\text{OH})_2^{+2}$	-5,69	[1]
1, 0, -4	$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	-21,45	[4]
1, 0, -3	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	-13,09	[1]
4, 0, -12*	$\text{Fe}_4(\text{OH})_{12}$	-21,43	[5]
0, 1, 1*	HPO_4^{2-}	12,95	[4] Corregida I= 0.5M
0, 1, 2*	$\text{H}_2\text{PO}_4^{1+}$	19,07	[4] Corregida I= 0.5M
0, 1, 3*	H_3PO_4	20,34	[4] Corregida I= 0.5M
1, 1, 2	$\text{FeH}_2(\text{PO}_4)^{2+}$	25,22	[4]
1, 1, 1	$\text{FeH}(\text{PO}_4)^{1+}$	17,93	[4]
1, 0, -3*	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s)	-3,54	[2]
1, 1, 0*	$\text{Fe}(\text{PO}_4)$ (s)	21,65	[2]



Gràfica 1.-Representació del desplaçament de les corbes de valoració de l'àcid fosfòric en funció de la concentració de ferro afegida.



Gràfica 2.- Diagrama de Distribució del sistema Fe^{3+} - PO_4^{3-} d'acord amb les constants bibliogràfiques ajustades a medi iònic 0.5M. L'interval de pH correspon al de l'estudi. La concentració representada es troba en la pròpia figura. $[\text{Fe}^{3+}] = 0.39\text{mM}$; $[\text{PO}_4^{3-}] = 3.05\text{mM}$.

REACTIUS, SOLUCIONS I APARELLS (Annex1)

Les solucions d'àcid fosfòric emprades es preparen a partir de les solucions estoc de l'àcid. El control de les concentracions es porta a terme mitjançant valoracions àcid-base de quantitats conegudes de mostra.

Les altres dissolucions emprades HNO_3 i NaNO_3 també es preparen a partir de les dissolucions estoc. Els sòlids de partida són de qualitat "reactiu analític" per tal motiu no es purifiquen prèviament a la seva utilització. La preparació de les dissolucions estoc es descriu detalladament en l'**Annex 1**.

Les solucions de Fe^{3+} utilitzades en l'experimentació, es preparen a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ R.A. de la casa MERCK. La valoració de la concentració de ferro de la dissolució estoc es realitza amb dicromat potàssic, prèvia reducció del Fe^{3+} a Fe^{2+} amb SnCl_2 tot fent servir difenilamminulfonat sòdic com indicador (**Annex 1**). S'afegeix àcid nítric fins a $\text{pH} \approx 1$ per evitar la hidròlisi del Fe^{3+} a la dissolució patró.

L'acidesa lliure, concentració de protons lliures que aporta la dissolució, de la dissolució estoc de ferro es determina per valoració potenciomètrica amb NaOH després d'afegir a la dissolució una quantitat equimolecular d'EDTA respecte la quantitat de Fe^{3+} (**Annex 1**).

Les solucions dels àcids i bases emprades es preparen a partir de solucions estoc. Les estandarditzacions es porten a terme mitjançant valoracions àcid-base (**Annex 1**) seguint el mètode de la **primera derivada** del programa del valorador automàtic Orion [12].

Com elèctrode de les valoracions potenciomètriques es fa servir un elèctrode de vidre de la casa Orion (Ross pH Half Cell, 0-14 pH, glass body model 81-01) i un elèctrode de referència (Ag/AgCl) de la casa Orion (Ross Reference Half Cell, glass body model 80-05). Aquest elèctrode de referència és de doble unió i permet minimitzar el potencial d'unió líquida quan s'omple amb una dissolució de l'electròlit de treball (NaNO_3 , 0.5M)[13].

Les mesures de potencial, l'addició de reactius i el control del procés es porten a terme mitjançant l'equip descrit a l'**Apèndix 1** i els programes de control d'aquest sistema detallats en l'**Annex 2**.

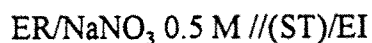
MÈTODE D'INVESTIGACIÓ DEL SISTEMA TERNARI H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-}

Per investigar la possible formació de complexos entre l'ió Fe^{3+} i el H_3PO_4 es determina la concentració lliure de protons, h , a partir de dades de f.e.m. mesurades a 25°C d'un nombre de dissolucions preparades per dilució de solucions estoc de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, H_3PO_4 , HNO_3 i NaNO_3 .

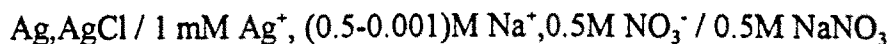
La composició de la solució de treball (ST) és la següent:

(ST): B M. = (Fe^{3+}); L M. = (PO_4^{3-}); H M. = (H^+); (0.5-3B-H) M. = (NO_3^-); 0.5 M. = (Na^+)

Les mesures de la f.e.m. es realitzen mitjançant valoracions utilitzant la cel·la:



on EI indica l'elèctrode Indicador (un elèctrode de vidre) i ER l'elèctrode de Referència que correspon a la semi-cel·la:

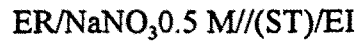


Les concentracions emprades en la solució de treball per $B = \text{Fe}^{3+}$ oscil·len entre $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ a $3.9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ i per les de $L = \text{ligand}$ des de $0,003 \text{ M}$ a $0,0075 \text{ M}$. Aquesta composició de la dissolució permet mantenir la validesa del mètode del medi iònic inert, que limita l'ús dels components reaccionats a un nivell de concentració per sota del 10% de la força iònica d'aquest medi [13]. Es valora amb $\text{NaOH } 0.5\text{M}$ prèviament estandarditzat amb biftalat (**Annex 1**)

En cada experiment es procura mantenir la concentració de Fe^{3+} i de lligand constants al llarg de la valoració. Atès que el sistema de presa de dades automatitzat Orion, que s'utilitza en la part pràctica, només disposa d'una microbureta la concentració de NaOH és de 0.5M . El risc de carbonatació, al tractar-se d'una dissolució concentrada, s'evita treballant en absència d'aire i preparant periòdicament (cada setmana) noves dissolucions que es valoren amb biftalat potàssic.

Després de cada addició es mesura la f.e.m. de la pila anterior. L'estat d'equilibri del sistema durant la valoració de les dissolucions que contenen Fe^{3+} i PO_4^{3-} es determina per: (i) Criteri d'estabilitat al mesurar el potencial de la cel·la: aquest criteri consisteix en considerar el potencial constant quan entre dues lectures consecutives apareix una variació no superior a 0.2 mV/min . (**Annex 2**). (ii) Criteri d'estat d'equilibri de les dades i reversibilitat del sistema: aquest criteri consisteix en fer valoracions per retrocés amb una dissolució de HNO_3 0.5M .

Per portar a terme les valoracions per retrocés s'utilitza la cel·la de composició:



ER = Elèctrode de Referència.

EI = Elèctrode Indicador.

(ST): OH M. = (OH^-)

L M. = (PO_4^{3-})

B M. = (Fe^{3+})

$(0.5-3\text{B-OH}) = (\text{NO}_3^-)$

0.5 M = Na^+

El NaNO_3 s'afegeix en quantitats adequades a totes les dissolucions per mantenir la concentració de nitrat de sodi a un valor 0.5 M. (medi iònic constant) per assegurar que els coeficients d'activitat de les substàncies reaccionats es mantingui constant (mètode del medi iònic constant). Tots els experiments es porten a terme a una temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

El potencial de la cel·la es pot escriure després de cada addició en l'equilibri en funció de l'elèctrode indicador com càtode, l'elèctrode de referència com ànode i el del seu potencial d'unió líquida.

$$E_{\text{obs}} = E_i - E_{\text{ref}} + E_j$$

El potencial de l'elèctrode indicador està relacionat amb l'activitat de la solució de treball (ST) per l'equació de Nernst:

$$E_i = L - 0.0591 \text{ pH}$$

d'aquí

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

podem escriure:

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

Tots els mètodes potenciomètrics de determinació del pH es fonamenten - directa o indirectament - amb aquesta equació:

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

On $K = (E_{\text{ref}} + E_j + L)$ es determina al principi de cada experiència mitjançant el mètode de Gran [14] pel mateix sistema automatitzat de presa de dades Orion, en absència de metall i de lligand en la solució de treball.

Seguidament es representa la funció Z [15] en funció del pH per cada una de les relacions $\text{Fe}^{3+}\text{:PO}_4^{3-}$ estudiades.

La funció Z és indicativa del nombre mig de protons units al lligand i està definida per l'equació:

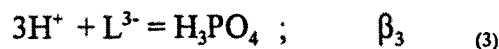
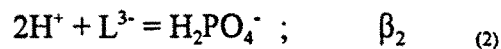
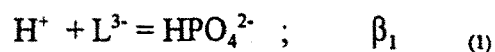
$$Z = (\text{H}_{\text{Tot}} - h + K_w(h)^{-1}) / L_{\text{Tot}}$$

H_{Total} = Concentració total de protons.

h = Concentració lliure de protons.

L_{Total} = Concentració total de fosfat

El sistema H^+ - PO_4^{3-} ve definit pels equilibris:



Les constants β_1 , β_2 i β_3 corresponen a les constants de formació de la taula 2.

Les concentracions totals d'ió hidrogen i de lligand, les podem representar pels balanços de masses:

$$\text{H}_{\text{tot}} = h + \text{HL} + 2\text{H}_2\text{L} + 3\text{H}_3\text{L} \quad (4)$$

$$\text{L}_{\text{Tot}} = \text{L} + \text{HL} + \text{H}_2\text{L} + \text{H}_3\text{L} \quad (5)$$

Podem escriure, també, les concentracions de les espècies protonades en funció de les concentracions d'ió hidrogen i de lligand lliure a partir de les corresponents constants d'equilibri. Les equacions anteriors es transformen en:

$$H_{\text{Tot}} = h + \beta_1 h + 2\beta_2 h^2 + 3\beta_3 h^3 \quad (6)$$

$$L_{\text{Tot}} = L (1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3) \quad (7)$$

Equacions que ens permeten fer el balanç de masses per cada substància present en dissolució aquosa. Els resultats dels corresponents balanços de masses i les corresponents constants (taula 2) són introduïts en el programa de càlcul matemàtic METLLI [16] per determinar la funció Z experimental de les diferents dades potenciomètriques. L'equació (6) es modifica, prèviament, amb l'acidesa lliure de la dissolució de metall.

La representació de la funció Z ens permet: (i) verificar la interacció entre el Fe^{3+} i el lligand; (ii) discernir entre aquelles valoracions que contenen menys error analític; (iii) determinar la no presència d'altres processos químics en les dissolucions de Fe^{3+} - PO_4^{3-} .

Les dades experimentals de les diferents relacions metall:ligand, que presenten desplaçaments en les corbes de valoració i que es representen mitjançant la funció Z

per verificar interaccions entre els ions Fe³⁺ i PO₄³⁻, es tracten numèricament per trobar el model de complexació corresponent.

Taula 2.- Constant de formació de l'àcid fosfòric recollides en la bibliografia. Aquestes constants han estat ajustades al medi iònic corresponent (Equació de Davis) i refinades pel programa de càlcul LETAGROP-NYFIT.

Lligand	Log β (I= 0.5)	Model	Referència Bibliogràfica
H ₃ PO ₄	20.35	(3,0,1)	Corregida a 0.5M
H ₂ PO ₄ ⁻	18.45	(2,0,1)	Corregida a 0.5M
HPO ₄ ²⁻	11.73	(1,0,1)	Corregida a 0.5M

DADES EXPERIMENTALS

Per l'obtenció de les dades experimentals, el pH es limita a l'interval 1.7 a 5. Les concentracions de Fe³⁺ oscil·len entre 3.5 · 10⁻⁴ M a 3.9 · 10⁻⁴ M i les de lligand des de 3 · 10⁻³ M a 7.65 · 10⁻³ M. Aquests valors corresponen a els límits establerts experimentalment per evitar el precipitat de substàncies insolubles al llarg de la valoració i no cometre un excés d'errors per utilització de dissolucions molt diluïdes.

Per estudiar la possible complexació entre el ferro (III) i el fosfat les dades experimentals que s'obtenen es divideixen en dues parts :

1.- Les relacions de concentració ferro- PO_4^{3-} en les solucions de treball són iguals a: 1:8; 1:11; 1:15;

2.- Les relacions de concentració ferro- PO_4^{3-} en les solucions de treball corresponen a: 1:20; 1:25; 1:30;

Les relacions 1:25 i 1:30 no es tracten en el programa de càlcul de les constants de formació degut a l'aparició de l'espècie insoluble FePO_4 al llarg de les valoracions corresponents. Les concentracions d'aquestes dues dissolucions no han estat introduïdes quan s'ha fet menció dels límits de concentracions de PO_4^{3-} estudiades en el present treball.

Totes les dades experimentals de potencial i volum afegit de NaOH de cada punt (E_{exp} i V) de les diferents valoracions es transformen en funcions del tipus Z envers el pH. Les valoracions que tenen una funció Z amb una millor superposició, per una determinada relació Fe- PO_4 , són triades pel posterior tractament numèric.

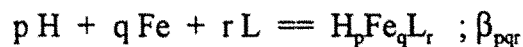
Les representacions de la funció Z envers el pH per dades d'algunes valoracions experimentals corresponen a les gràfiques 6, 7 i 8.

En la gràfica 7 es representa la funció Z d'una valoració per retrocés amb àcid nítric, és important observar en la gràfica la bona superposició d'aquesta corba amb les altres funcions Z per una mateixa relació de concentracions Fe³⁺ : PO₄³⁻ (1:11).

RESULTATS I CÀLCULS

A.- Tractament numèric de les dades experimentals:

La formació de complexos entre l'àcid fosfòric i el Fe³⁺ pot expressar-se per l'equació química general:



a on β_{pqr} representa les constants de formació de les espècies formades amb diferents valors de p, q, i r. Les càrregues s'han omès per simplificar l'expressió.

L'estequiometria dels complexos així com el valor de les constants β_{pqr} es determinen mitjançant una anàlisi numèrica de les dades obtingudes experimentalment. Amb aquest fi s'utilitza el programa de càlcul LETAGROP-NYTIT [17].

Aquest programa, tracta les dades experimentals i calcula la composició de les espècies en solució així com el valor de les seves constants de formació, al minimitzar la suma quadràtica d'errors, U, definida com:

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

On N_p és el nombre de punt experimentals (quatre valoracions: 73 punts); E_{exp} és la f.e.m. de la pila experimental i E_{cal} correspon a la f.e.m. calculada pel programa.

En aquesta expressió E_{cal} és el valor del potencial calculat pel programa quan s'introdueix un model que compren les dades dels sistemes binaris H⁺-Fe³⁺ i H⁺-PO₄³⁻ procedents de la bibliografia (Taulas 2 i 3) i possibles espècies ternaries formades i donant uns valors a les seves constants de formació.

Taula 3.- Constants d'hidròlisi de Fe³⁺ emprades en el present treball ajustades al medi iònic de treball.

Model	Log β (I= 0.5)	Referència Bibliografica
(-1,1,0)	-2.66	[5]
(-12,4,0)	-21.45	[5]
(-2,2,0)	-1.91	[5]

B.- Dades bibliogràfiques

Les dades bibliogràfiques recollides sobre l'àcid fosfòric i posteriorment utilitzades en el treball es troben a la taula 2 ajustades a les condicions de treball ($I=0.5\text{M}$). Aquestes constants de formació són introduïdes en el programa de càlcul, prèviament refinades pel mateix programa.

El sistema $\text{H}^+ - \text{Fe}^{3+}$ ha estat àmpliament estudiat [13] en les condicions termodinàmiques de treball. Les constants de formació referents a l'hidròlisi del Fe^{3+} es troben en la taula 3 ($I= 0.5\text{M}$).

C.- Estratègia de càlcul:

L'estratègia pel càlcul consisteix per afegir inicialment els diferents models trobats en la bibliografia. Els valors obtinguts per aquest mètode numèric es troben a la taula 4, a on es poden observar a més dels valors calculats de les constants, els valors de σ (E), desviació sigma, que és calculada pel programa per donar el 99% d'interval de confiança en el valor de les constants calculades β_{pqr} . També trobem el valor de la funció U, que hem definit abans.

Amb aquest programa de càlcul podem reduir els valors de la funció U i σ (E), refinant els valors analítics. Aquest refinament es fa per corregir els possibles errors en

els valors dels potencials E_0 (calibració) i de la concentració analítica de protons. Els valors refinats no són mai superiors a 1 mV en el cas d' E_0 i inferiors a 1% en la concentració analítica de protons.

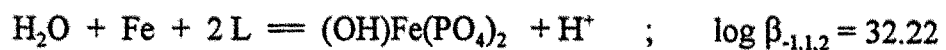
Diferents models corresponents a complexos, d'estequiometria diversa, trobats a la bibliografia són considerats en el tractament matemàtic. Concretament espècies del tipus (1,1,1) postulada per diferents investigadors (taula 1) han estat introduïdes en els càlculs del programa matemàtic del present treball. Aquestes espècies han estat rebutjades pel programa LETAGROP (taula 4). Els desajustament d'aquests models bibliogràfics amb les nostres dades experimentals ens porta a considerar noves espècies H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-} com es pot apreciar en la taula 4.

Les espècies considerades tenen diferents relacions estequiomètriques $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$, es troben complexos amb relacions 1:1; 1:2 i 2:1. Atès que les nostres dades experimentals s'obtenen en un interval de pH superior als estudis abans esmentats es proven espècies hidroxilades i neutres com es pot apreciar en la taula de resultats. En aquesta taula es representen, únicament, nou de tots els models provats en el treball. Només les espècies hidroxilades (-2,1,2) i (-1,1,2) són acceptades en el tractament numèric. En aquest model, l'espècie que té una relació 1:2 entre el $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$ es justifica a partir de les dades experimentals emprades en el tractament numèric de les dades que corresponen a relacions ferro:fosfat: 1:8; 1:11 i 1:15.

S'observa, també, un salt important en els valors de la funció U i σ pel mateix model (penúltim i últim resultat). Les diferències en els valors del logaritme de les constants de formació i de les funcions U i σ es deuen : (i) tria del punts que donen menys errors en els valors experimentals i els calculats, (ii) refinament dels valors analítics: E₀ i acidesa total. Factors que ens permeten justificar el fet que la funció U variï de 996 a 0.9 i la funció σ de 2.57 a 0.08.

En el tractament numèric de les dades experimentals en el sistema H⁺-Fe⁺³-PO₄³⁻ s'aprecia que depenen de les valoracions introduïdes en el programa donant valors de U i σ molt diferents encara que la representació de Z coincideixi per les mateixes relacions

El model trobat es pot expressar per les següents equacions de formació amb els corresponents valors dels logaritmes de les constants de formació β_{pqr} :



Taula 4.- Resultats obtinguts pel tractament numèric de les dades experimentals.

Model (p,q,r)	U	σ (mV)	Log β_{ref}
1 (1,1,1) (0,1,1) (0,2,1)	2924	4,3	rebutjada 20.15-20.41 31.98-32.39
2 (1,1,1) (0,1,1) (-1,1,1)	2.545	3,9	rebutjada rebutjada 23.05-23.32
3 (-1,2,1) (0,1,1) (-1,1,1)	2545	3,9	30.00-30.35 rebutjada 24.32-24.60
4 (-1,2,1) (-1,1,2) (-1,1,1)	2290	3,6	rebutjada 38.33-38.74 rebutjada
5 (-1,2,1) (-1,1,2) (-1,1,1)	2273	3,58	20.87-21.09 40.13-40.56 rebutjada
6 (-1,1,2) (-2,1,2) (-1,2,1)	2196	3,51	rebutjada 37.47-37.86 19.30-19.50
7 (-2,2,2) (-2,1,2) (-2,2,1)	2194	3,5	rebutjada 38.7-39.11 19.30-19.50
8 (-2,1,2) (-1,2,1)	2160	3,41	39.18-39.46 rebutjada
9 (-2,1,2) (-1,1,2)	996	2,57	41.74-42.08 44.35-44.69
(-2,1,2) (-1,1,2)	0,9	0,08	28.64±0.21 32.22±0.07

La desviació σ (mV) es troba definida com $(U/(N_{\text{par}}B))^2$. N_k és el nombre de constants per refinar. Els errors en els valors de les constants es troba definit com $\pm 3\sigma(\log B)$. Quan $0.2B \approx \sigma(k)$, el millor valor de $\log B$ i el max. valor $\text{Max. } \log(B+3\sigma(B))$ es determinen. El nombre de punts és de $N_p=73$ punts.

El programa de càlcul LETAGROP-NYTIT permet calcular els valors de la funció Z teòrica corresponent al model trobat. Aquests valors obtinguts es representen en funció del pH (gràfica 8). La bona superposició entre les diferents corbes teòriques i experimentals confirmen la validesa del model de complexació proposat.

Per altra banda la gràfica 9 mostra les diferències $E_{\text{cal}} - E_{\text{exp}}$ en funció del pH per diferents valoracions experimentals. Aquestes dades són calculades d'acord amb la funció minimitzadora ($U = \sum_{Np} (E_{\text{cal}} - E_{\text{exp}})^2$) tot considerant els complexos introduïts en el programa de càlcul. Com es pot apreciar les espècies proposades no produeixen desviacions sistemàtiques respecte a les dades recollides experimentalment.

En la gràfica 10 es representa el diagrama de predominància dels models proposats dins l'interval de pH estudiat, utilitzant el programa SED [11]. Aquest diagrama no varia apreciablement en funció de les concentracions de treball. D'acord amb el diagrama d'especiació es pot apreciar que els complexos $(-1,1,2)$ i $(-2,1,2)$ són predominants en l'interval de pH comprès entre 2.5 i 5. S'introdueixen dues gràfiques de predominància (gràfiques 10 i 11), que es diferencien únicament del valor introduït del FePO_4 insoluble, trobats en la bibliografia, en el programa gràfic SED. En la gràfica 10 el valor introduït és de $\log \beta = 21.90$ [18] i en la gràfica 11 el valor és de $\log \beta = 26.40$ [18]. En les condicions de treball experimentals no apareix en les dissolucions de Fe-PO_4 precipitats en la zona àcida ($\text{pH} > 2.5$) tal com s'indica en la gràfica 11.

La gràfica 10 és la que reproduïx millor els resultats experimentals del treball. Si es compara aquesta gràfica amb la gràfica 2 es pot observar un augment de la solubilitat del Fe^{3+} a l'introduir el nou model trobat en el treball. En la gràfica 2 apareixien precipitats de compostos que contenen Fe^{3+} per un pH al voltant de 2-2.5, considerant els models investigats s'amplia el marge de solubilitat del Fe^{3+} fins un pH de 5.5-6 que és l'interval de pH considerat en el treball.

Es possible que es formin altres complexos d'estequiometria diferent fora de l'interval de pH del present estudi, però les corresponents reaccions de precipitació impedeixen determinar les constants de formació per potenciometria.

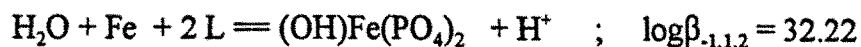
Els complexos Fe^{+3} - PO_4^{3-} no són estables i donen lloc a l'aparició de precipitats amb l'envelliment de la mostra. La seva estabilitat i el pH de formació dels compostos insolubles està molt relacionada amb la proporció de Fe i de fòsfats presents en la dissolució. És d'esperar que a $\text{pH} > 5$ es formin equilibris metaestables que puguin donar precipitats al deixar transcorre el temps. A pH lleugerament superiors a 5, les dissolucions no mostren turbidesa si les valoracions es fan de forma immediata a la preparació de la cel·la, però si es deixen reposar (24 h) apareixen precipitats. Els nous complexos Fe- PO_4 trobats representen, possiblement, una situació en equilibri metaestable que pot evolucionar, amb l'envelliment de la mostra, cap a la formació de les corresponents espècies insolubles - $\text{Fe}(\text{OH})_x$ i FePO_4 - depenen de la relació Fe/ligand present en la dissolució.

DISCUSSIÓ

Els resultats obtinguts en el present treball corresponen a la complexació entre el Fe³⁺ i l'àcid H₃PO₄ en dissolució aquosa en un medi iònic 0.5 M de NaNO₃ i a una temperatura de 25±1°C.

Les representacions de la funció Z per diferents dades experimentals ens indiquen que en el moment de la valoració no apareixen processos irreversibles, sinó que corresponen a dades en equilibri químic (gràfica 7).

Els tractament numèric de les dades experimentals ens porten a considerar noves espècies com es pot observar en la taula 4. Els complexos (-2,1,2) i (-1,1,2) donen l'ajust més òptim de les dades experimentals introduïdes fins a pH=5 i per tant es consideren com la millor explicació del comportament del sistema en dissolució. El model trobat es pot expressar per les següents equacions de formació amb els corresponents valors dels logaritmes de les seves constants β_{pqr}. No es representen les càrregues dels compostos iònics per simplificar la notació:



Aquest model no concorda amb el model àcid trobat en la bibliografia. Això pot ésser degut a diferents condicions experimentals en què es porten a terme els diferents estudis. Els articles referenciats treballen en unes condicions de $\text{pH} < 2$ com justifica la presència en el model de les espècies H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} amb els protons incorporats, probablement, al grup PO_4^{3-} (gràfica 3). Els complexos trobats en el present treball són espècies hidroxilades tal com correspon a unes condicions de pH menys àcides $\text{pH} = [2,5]$.

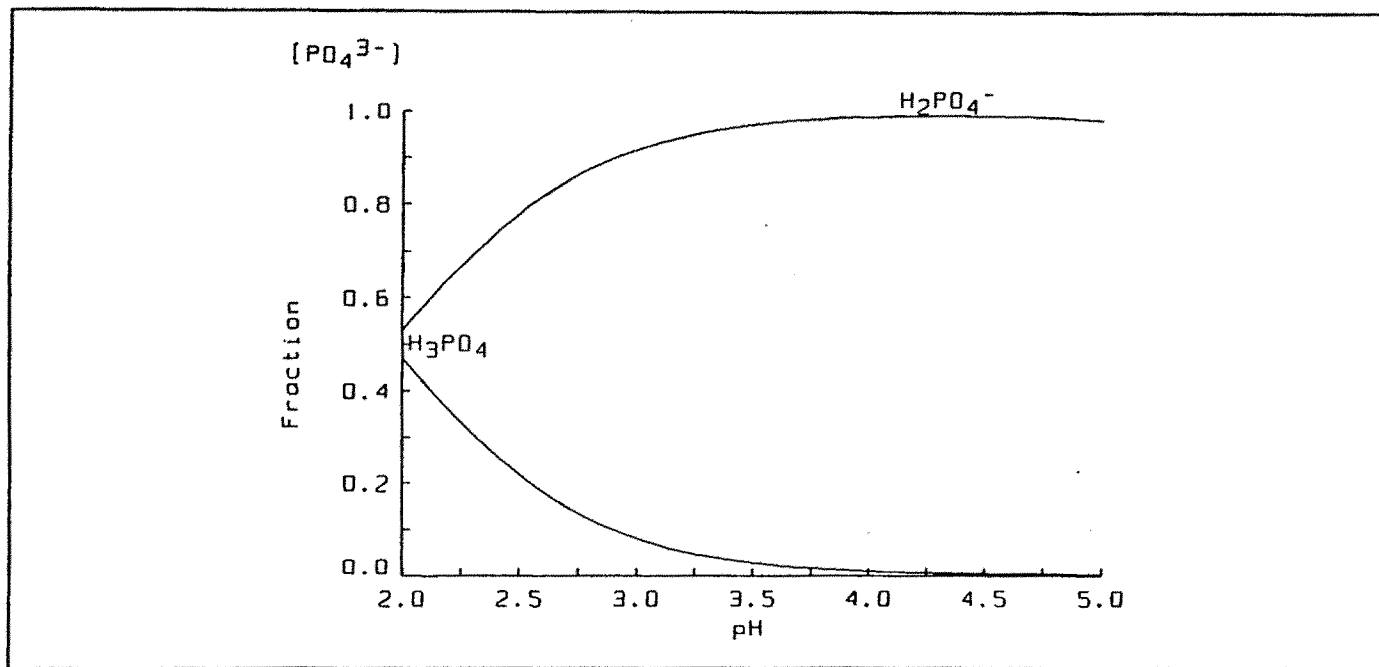
Si comparem la gràfica 10 amb la gràfica 2, s'observa un augment de la solubilitat del Fe^{3+} envers el pH. Aquest augment de solubilitat es veu justificat per les dues espècies trobades en el present treball i que modelen perfectament les dades experimentals obtingudes en les condicions següents: (i) l'interval de relacions de concentració $\text{Fe}^{3+} : \text{PO}_4^{3-}$ (1:8; 1:11 i 1:15), (ii) l'interval de pH entre 2.5 i 5.

Els nous complexos $\text{Fe}^{3+} - \text{PO}_4^{3-}$ representen una situació termodinàmica en equilibri però, es possible, que durant l'envelliment de la dissolució el model evolucioni cap a la formació de les espècies insolubles $\text{Fe}(\text{OH})_x$ i FePO_4 depenen de la relació Fe/ligand de la mostra. Aquest fet pot justificar-se pel trencament hidrolític dels complexos trobats. Aquests són espècies hidroxilades que poden formar amb facilitat hidròxid de fèrric o el fosfat corresponent.

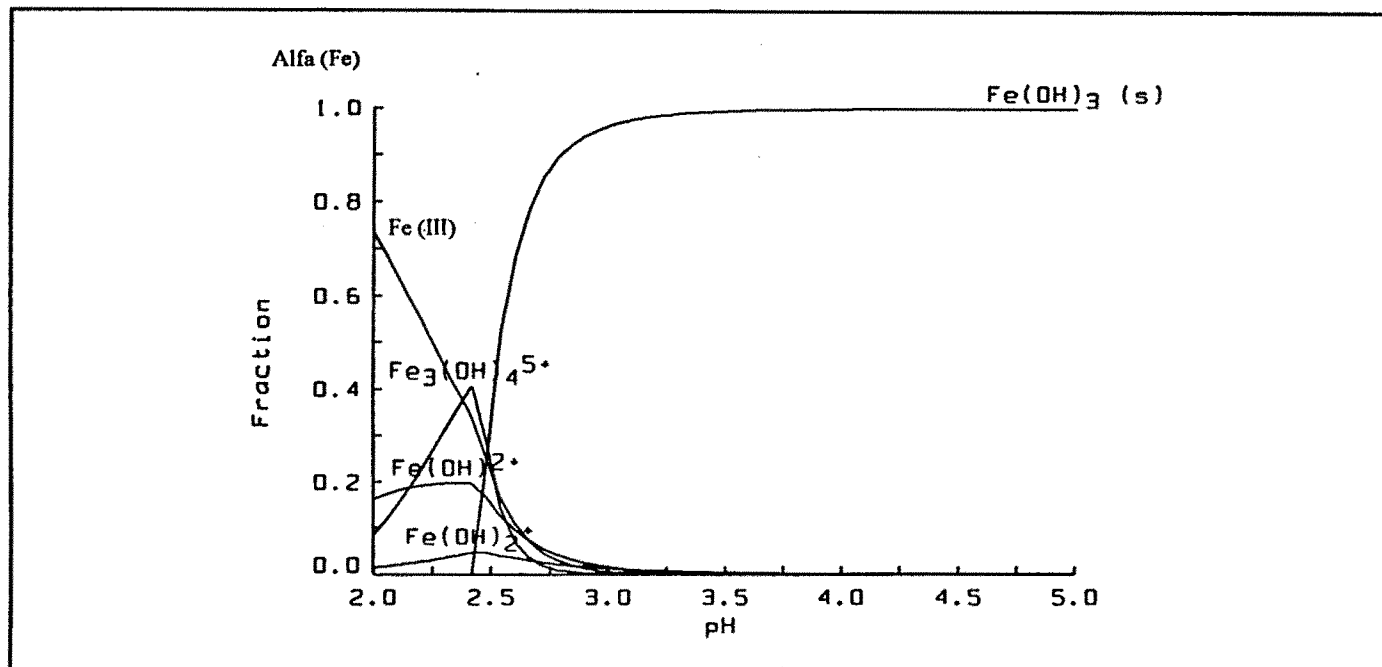
La no formació d'especies polinuclears pot ésser justificada pels valors de concentració de ferro molt petits emprats en el present treball.

Malgrat treballar amb les valoracions més reproduïbles i comprovar la coincidència de les valoracions directa i per retrocés es troben moltes dificultats inherents als sistemes objecte d'estudi en el moment d'obtenir uns resultats. A banda de les dificultats experimentals i d'obtenció de dades, ens trobem que (i) el model ha estat difícil de determinar; (ii) els valors de les constants trobades varien en funció dels punts experimentals introduïts en el programa de càlcul.

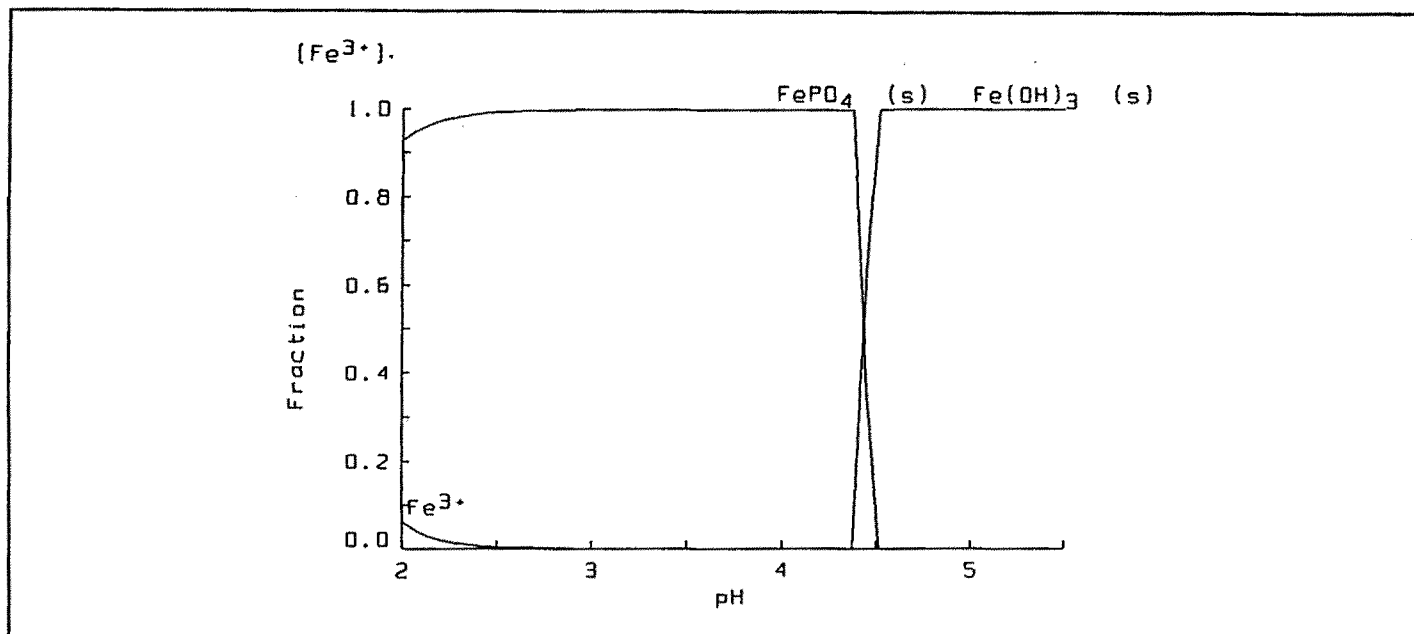
Aquestes dificultats es deuen al fet abans esmentat de trobar-nos en un estat d'equilibri metaestable que evoluciona amb facilitat cap la formació de les espècies insolubles.



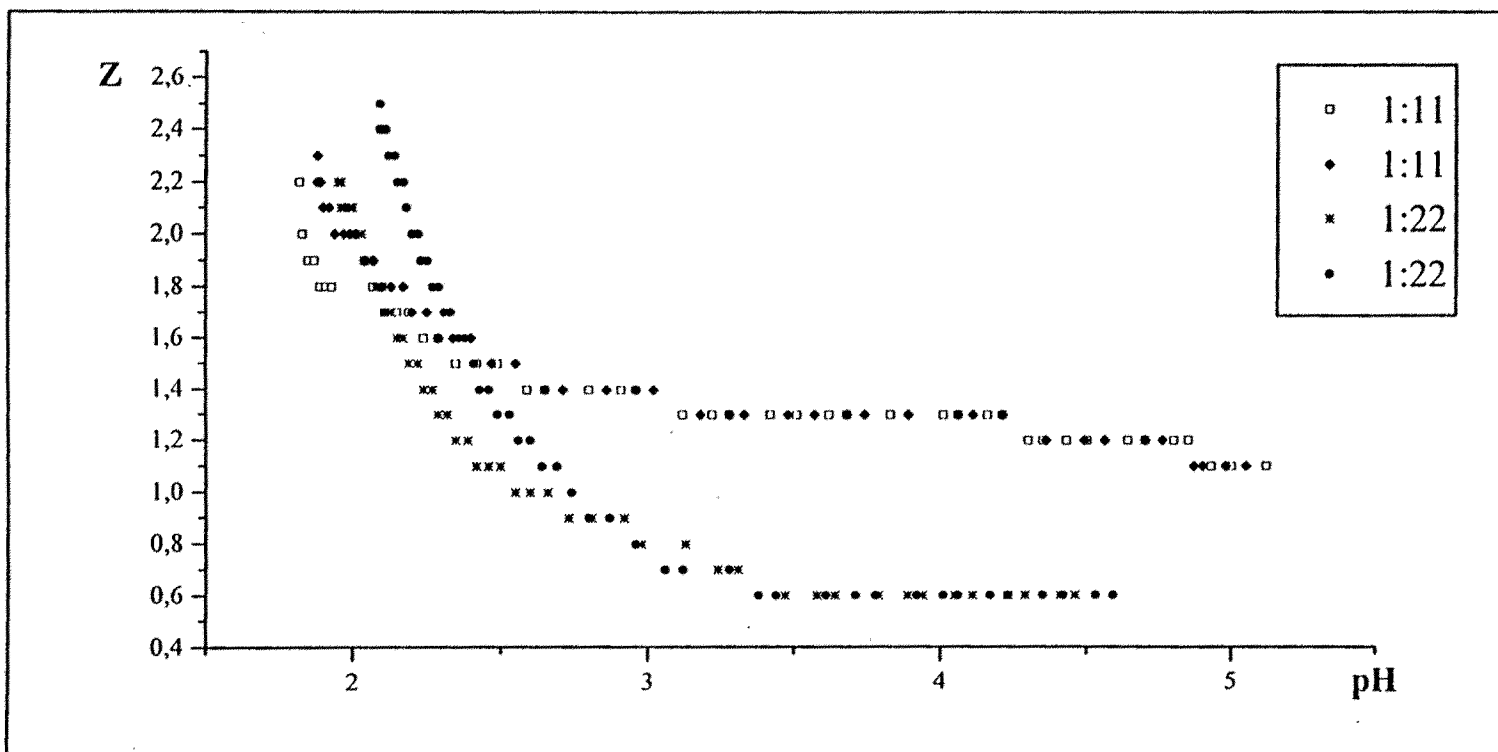
Gràfica 3.- Diagrama de Predominància de l'àcid fosfòric obtingut introduint les constants bibliogràfiques ajustades a medi iònic 0.5M. $[\text{PO}_4^{3-}] = 3.00 \text{ mM}$.



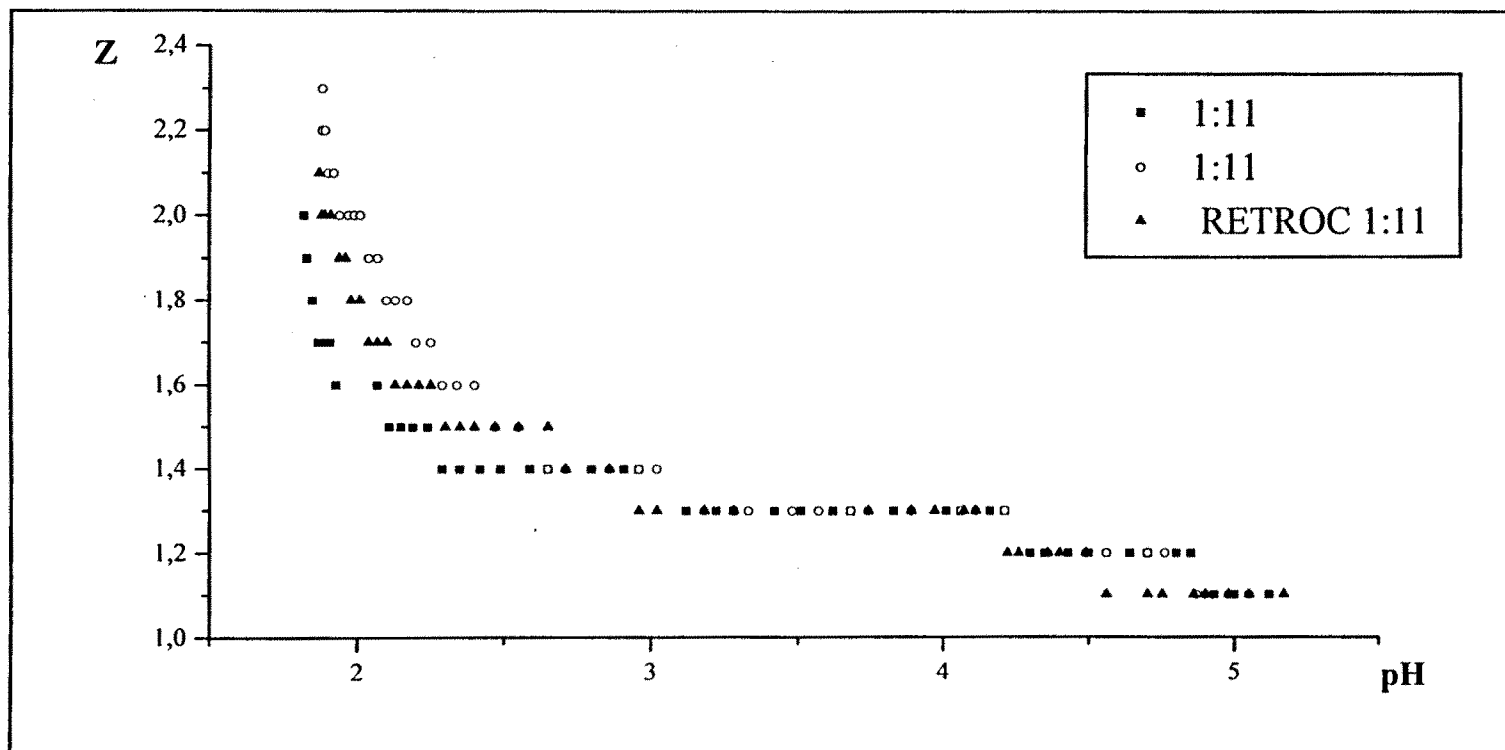
Gràfica 4.- Diagrama de Distribució dels hidròxids de Fe^{+3} obtingut d'acord amb les constants de formació trobades a la bibliografia i ajustades a medi iònic 0.5 M. La concentració de Fe^{+3} representada en la figura correspon a 0.50 mM.



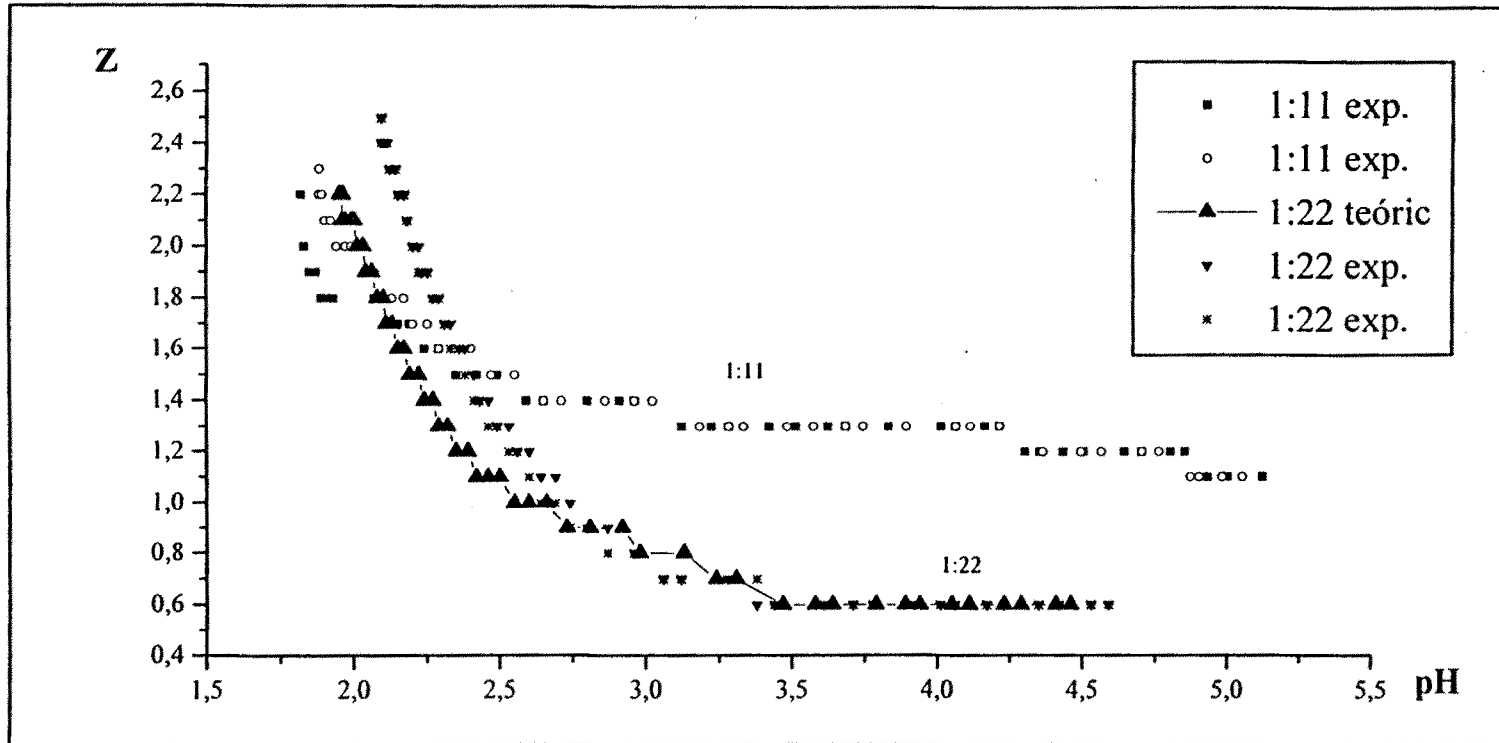
Gràfica 5.- Diagrama de Distribució del sistema Fe^{3+} - PO_4^{3-} d'acord amb les constants bibliogràfiques ajustades a medi iònic 0.5M. $[\text{Fe}^{3+}] = 0.39 \text{ mM}$; $[\text{PO}_4^{3-}] = 3.05 \text{ mM}$.



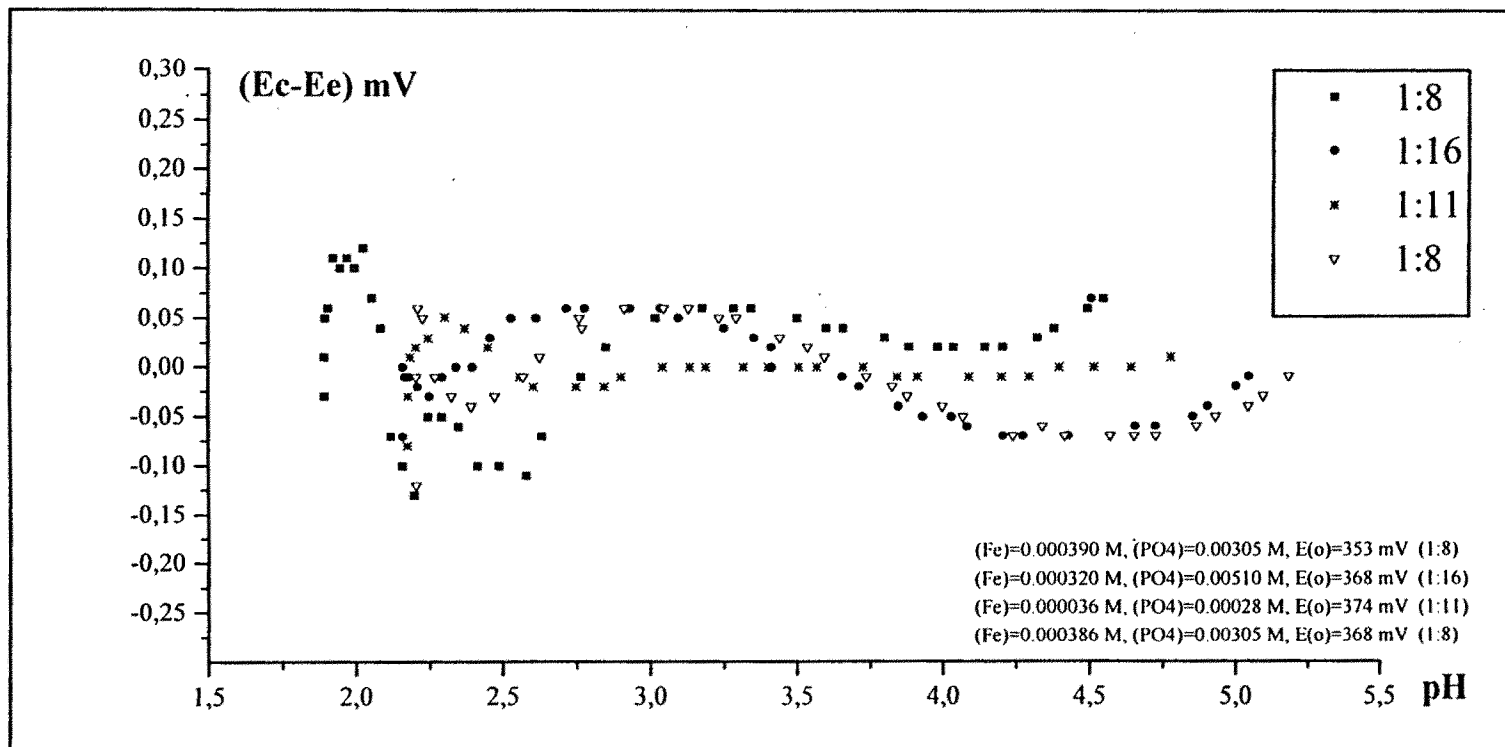
Gràfica 6.- Representació de la funció Z envers el pH per diferents valoracions experimentals. La relació de concentracions representades Fe^{+3} - PO_4 corresponen a: $3,58 \cdot 10^{-4} : 3,96 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ [1:11] i $2,84 \cdot 10^{-4} : 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ [1:22]



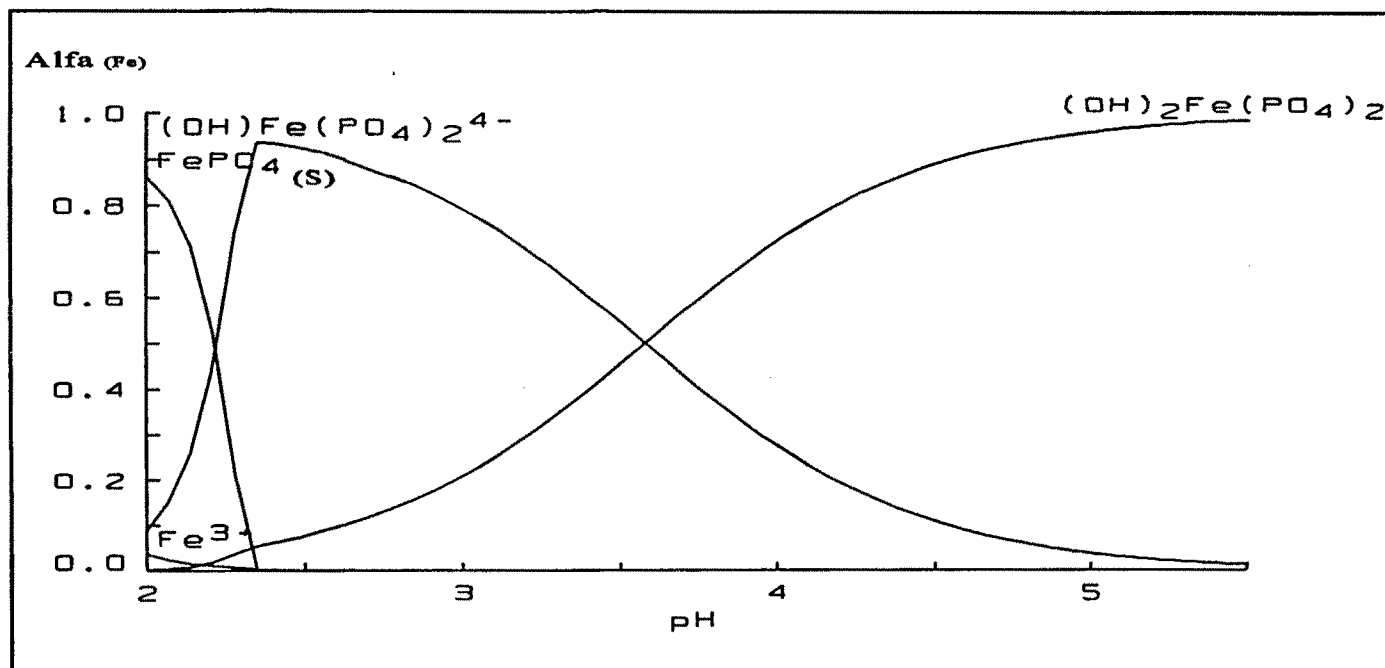
Gràfica 7.- Representació de la funció Z envers el pH per diferents valoracions experimentals i per retrocès. La relació de concentracions representades Fe^{+3} - PO_4 corresponen a: $3,58 \cdot 10^{-4} : 3,96 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ [1:11]



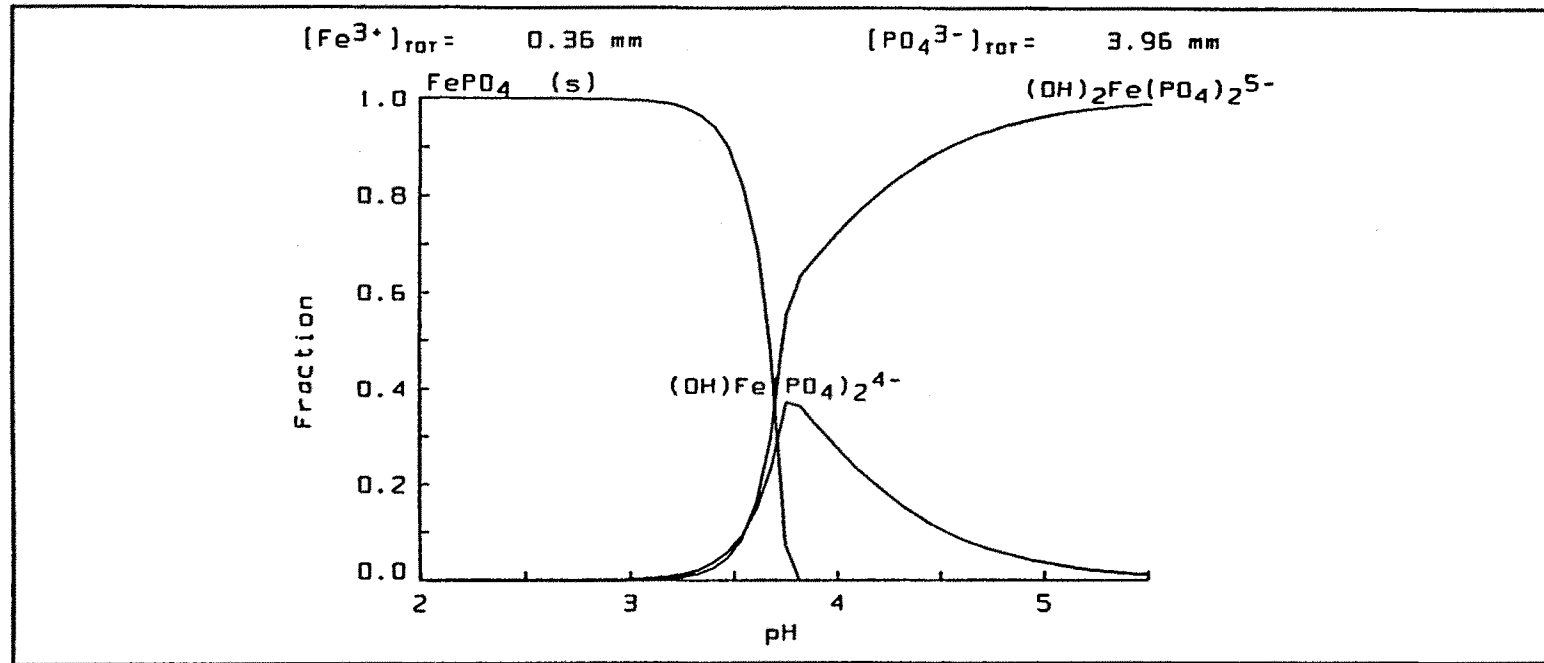
Gràfica 8.- Representació de la funció Z envers el pH per diferents valoracions experimentals i teòriques. La relació de concentracions representades Fe^{+3} - PO_4 corresponen a: $3,58 \cdot 10^{-4} : 3,96 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ [1:11] i $2,84 \cdot 10^{-4} : 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ [1:22]



Gràfica 9.- representació de les desviacions (Ec-Ee) envers el pH per diferents valoracions experimentals. Les concentracions representades es troben en la pròpia gràfica



Gràfica 10.- Representació del Diagrama de Predominància del sistema $Fe^{3+} - PO_4^{3-}$ envers el pH per diferents valoracions experimentals en funció del model obtingut. Relació de concentracions [1:22]=0.28:6.29 mM.



Gràfica 11.- Representació del Diagrama de Predominància del sistema ternari $H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-}$ envers el pH per diferents valoracions experimentals en funció del model obtingut. Relació de concentracions representada [1:11]=0.36:3.96 mM.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Willard L. Lindsay., *Chemical Equilibra in soil*. (Wiley-interscience Publication (1979).
- 2.- Sillén L.G., Martell A.E., *Stability Constants of Metal Complexes* (Chem. Soc. Spec. Publ., London N° 17 (1964); N°25 (1971).
- 3.- IUPAC., *Stability Constants of Metal Ion Complexes*. (IUPAC (1973).
- 4.- Martell A.E., Smith R.W., *Critical Stability Constants*. (Minteqa2/Prodefa2 (1977); 1th sup (1982).
- 5.- Salvadó, V.; Ribas, X.; Ostacoli, G.; Daniele, P.G.; and Valiente M.; *Comunicació Presentada a Spanish-Italian and Mediterranean Basin Congres (Simec '94)*; C-20.June (1994).
- 6.-. Khoe G.H., *The complexation of iron(III) with Sulphate, Phosphste, or Arsenate Ion in Sodium Nitrate Medium at 25°*. (Australian Nuclear Science and Technology Organisation. Australia J. Chem Soc Dalton Trans (1988).

- 7.- Galal,H. J.Inor.Nuc. Chem.,25,567, (1963).
- 8.- Filatova,L.; J. Inorg. Chem.,11,7,888, (1966).
- 9.- Lahiri,J.J.; Indian.Chem Soc.,42,10,715 (1965).
- 10.- Landford,O.; J.Am.Ch. Soc.,64,291, (1942).
- 11.-Autor: Puigdmènech.I., *Simple Equilibrium Diagrams*. (Modified Solsgswater, vers.IBMPC-F5a. Royal Institute of Technology, Dept. Inorganic Chemistry, s-10044 Stockholm 70,Sweden).
- 12.- Manual.Orion Ea940. (Copyright 1986-1991 Orion Research, Inc. 960 Autochemistry System).
- 13.- Salvadó. V., *Tesis Doctoral* (Departament de Química Anlítica (C.U.G.-U.A.B.) (1987).
- 14.- Gran, G.; The Analyst, 77, 661-671(1952).
- 15.- Sillén,L.G., Acta Chem .Scand., 10, 803 (1956).

16.- Ribas, X., *Tesis Doctoral* (Departament de Química Anàtica (C.U.G.-U.A.B.) (1987).

17.- Meloun, M.;Havel, J., *Computation of Solution equilibria*.(J.Wiley & Sons (1988)

CAPÍTOL 4

ESTUDI DE LA COMPLEXACIÓ MIXTA (ÀCID FOSFÒRIC-ÀCID CÍTRIC) DEL Fe^{3+} EN SOLUCIÓ AQUOSA

INTRODUCCIÓ

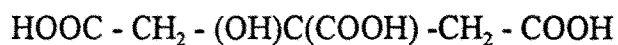
En aquest capítol s'estudia la possibilitat de formació d'espècies químiques complexes en les que participen més d'un lligand de diferent naturalesa, que es coneix com formació de complexos de lligand mixte. Aquesta situació es presenta quan a la dissolució hi tenim més d'un lligand amb possibilitat de coordinar-se amb l'ió metàl·lic corresponent.

L'estudi efectuat en el capítol anterior de complexació entre l'ió fèrric i el H₃PO₄ només s'ha pogut realitzar a pH àcids degut a la formació d'espècies insolubles. Tanmateix les concentracions emprades variaven en un interval molt petit pel mateix problema. Per altra banda, és molt conegut que el Fe³⁺ forma complexos molt estables amb àcids carboxílics polihidroxilats com per exemple els àcids: cítric, tartàric i 5-sulfosalicílic. Els sistemes ternaris H⁺-Fe³⁺-citrat en les condicions termodinàmiques utilitzades que estem emprant (25°C i NaNO₃ 0.5 M) han estat objecte d'un estudi anterior [1]. L'estabilitat dels complexos formats i el fet de què en la presència de citrat, les espècies que es formen permeten mantenir el Fe³⁺ en dissolució a valors de pH molt alts (pH=11), determina que s'esculli aquest lligand per l'estudi del sistema de lligand mixte H⁺-Fe³⁺- Fosfat- Citrat.

Un altre motiu és pel fet que l'àcid cítric (àcid 2-hidròxi-1,2,3-propantricarboxílic) i els citrats són substàncies amplament distribuïdes en les plantes in els teixits i fluids animals. Pel que respecta al seu aprofitament per l'home són emprades en la indústria alimentària com en altres camps de l'activitat humana aprofitant el seu caràcter àcid i reductor o les possibilitats de complexació amb cations metàl·lics. També es contempla el citrat com un substitut potencial dels polifosfats en els detergents.

La presència del Fe^{3+} en els sòls, les aigües naturals i en els que, també, apareixen l'àcid cítric o els citrats i l'àcid fosfòric i els fosfats fa que la caracterització de les reaccions entre aquestes espècies tingui interès tan des del punt de vista bàsic com en el control de processos en els que la presència d'aquestes substàncies tenen un efecte determinat.

L'àcid cítric ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) és especialment important degut a què és un compost que intervé en gran quantitat de processos metabòlics [2]. La seva estructura molecular (àcid 2-hidròxi-1,2,3-propantricarboxílic) la podem representar de la forma:



La presència de grups hidroxils en la seva estructura fa que aquesta substància pugui actuar com agent quelant d'ions metàl·lics [3]. Les propietats àcides i complexants determinen les seves aplicacions com reactiu analític.

La complexació del ferro per la matèria orgànica (àcids húmics i fúlvics) es coneguda des de fa bastant temps, la formació del quelat requereix la participació de grups carboxílics (-COOH) i de grups hidroxils (-OH) [4]. En les aigües naturals els agents complexants del Fe^{3+} més importants són els àcids húmics que es formen degut a la degradació de grans quantitats de vegetació acumulades en el sòl. Pel fet que l'àcid cítric disposa, també, de grups carboxílics i de grups hidroxils en la seva estructura es pot considerar com un model per estudiar les interaccions entre l'ió Fe^{3+} i la matèria orgànica (àcids húmics)

La presència o la formació de complexos òrgano-metall-fosfatats (O-M-P) té moltes implicacions fisiològiques i mediambientals. Aquests complexos poden afectar a la solubilitat del sistema Fe^{3+} - PO_4^{3-} i la seva posterior mobilitat en el sòl. Relacionats amb la presència d'aquests O-M-P i les seves implicacions en el sòl s'han trobat dos articles en la bibliografia [5][6], en els que s'afirma que els complexos O-M-P són més mòbils i solubles en l'aigua que la fracció de fosfat orgànic existent en el sòl i la pròpia matèria orgànica.

En la recerca bibliogràfica ens trobem treballs que aporten informació sobre la formació de complexos ternaris on el Fe³⁺ es troba com ió central actuant el fosfat i els àcids fúlvics com lligands [7]. Els corresponents autors arriben a la conclusió que es poden formar complexos entre lligands orgànics i fosfats amb Fe(III) (O-M-P) en solucions que contenen concentracions baixes de metall en relació a la concentració de lligands. La formació d'aquests complexos evita la formació de compostos insolubles. La formació de complexos mixtos entre ions metàl·lics i el fosfat amb diferents lligands orgànics es troben reportats per diferents autors [8][9][10][11][12][13]. Els lligands emprats (àcid cítric, àcid tartàric, cisteïna, nitrilotriacètic, àcid fúlvic i àcid aspàrtic) formen complexos de diferent estequiometria amb el fosfat com ió inorgànic i l'ió metàl·lic corresponent. En tots aquests estudis la tècnica experimental emprada és la potenciometria. Dels treballs publicats només Arp.P i Meyer, L. [4] fan referència en el seu estudi al Fe³⁺, tot senyalant que és el metall més difícil d'estudiar degut a la formació de precipitats.

L'informació trobada en la bibliografia sobre el sistema objecte d'estudi (Cítrat-Fe³⁺-PO₄³⁻) és mínima. Els articles trobats donen resultats difícils de comparar, ateses les diferents condicions experimentals i termodinàmiques emprades, si bé la tècnica analítica emprada és la mateixa (Potenciometria) [4]. Les dificultats degudes, principalment, a la formació de precipitats ens permeten justificar aquesta falta d'informació bibliogràfica.

La taula 5 recull les dades bibliogràfiques recollides en el present treball relativa al sistema Citrat-Fe-Fosfat objecte d'estudi. En aquesta taula es pot observar que l'espècie referenciada, en tots els casos, es la mateixa (contenen el grup -HPO₄²⁻) i que el valor de la seva constant de formació es diferent [4]. Aquest valor depèn, en alguns casos, del temps transcorregut des de la preparació de la dissolució fins la seva valoració.

Un factor discrepant és l'interval de pH en què es desenvolupa l'investigació en els diferents articles publicats, aquesta informació es refereix a medis fonamentalment molt àcids (pH<3) per evitar al màxim la formació de precipitats durant la valoració [4]. En el present treball s'opta per ampliar l'interval de pH a estudiar. Aquest interval es limita a pH=7 degut a l'aparició de compostos insolubles.

Taula 5.- Recull bibliogràfic d'algunes constants d'estabilitat del sistema mixte (citrat-Fe(III)-Fosfat)

Model	Tècnica	Medi	Logβ	Bibliografia
Cit-Fe ³⁺ -HPO ₄	Pot	?	19,46	[2]
Cit-Fe ³⁺ -HPO ₄	* Pot	KCl(0.2M)	14,84	[4]
Cit-Fe ³⁺ -HPO ₄	** Pot	KCl(0.2M)	20,4	[4]

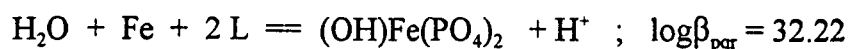
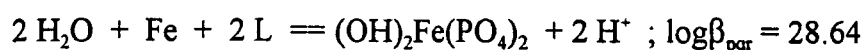
* valoració immediata., ** valoració després de 3 hores.

Un altre factor discrepant entre el present treball i els bibliogràfics és les condicions experimentals. Cap de les condicions d'investigació trobades en la bibliografia coincideixen en el medi iònic utilitzat en el present estudi. La formació de l'espècie amb relació 1:1:1 es veu afavorida per la composició de la dissolució de treball emprada per aquestes investigacions que és 10⁻³ M en els tres components Fe³⁺, fosfat i citrat.

Els objectius d'aquest capítol són: (i) L'estudi experimental de la possible formació de complexos mixtos corresponents a interaccions entre l'ió Fe³⁺ i els àcids fosfòric i cítric, i en el seu cas, determinar l'estequiometria dels complexos formats i les seves constants de formació. (ii) L'estudi d'un possible augment de l'interval de la solubilitat del Fe³⁺ amb el pH en presència de fosfats.

L'estudi de la formació de complexos mixtos entre el Fe³⁺ i els lligands fosfat i citrat es porta a terme de forma sistemàtica a partir de les dades obtingudes en la caracterització dels sistemes ternaris:

a.- Complexació del Fe³⁺ amb fosfat (**Capítol 3**). El model trobat en aquest capítol es pot expressar per les següents equacions de formació amb els corresponents valors dels logaritmes de les seves constants β_{pqr} :



b.- Complexació del Fe³⁺ amb cítric [2]. En aquest article, el cítrat permet mantenir l'ió fèrric en dissolució fins a pH>11. El recull de les dades bibliogràfiques d'aquest sistema es troba en la taula 6.

Taula 6.- Recull de les dades bibliogràfiques de l'àcid cítric i els seus complexos amb Fe³⁺, medi iònic 0.5 M en NaNO₃ (C=cítrat)

Model	Log β (I= 0.5)
H ₂ C	9,48
H ₃ C	12,29
HC	5,32
Fe(OH)C	7,85
FeH ₂ C ₂	22,56
FeHC ₂	20,2
FeC ₂	16,73
Fe(OH)C ₂	12,18
Fe(OH) ₂ C ₂	6,58
Fe(OH) ₃ C ₃	1,35

Amb respecte als sistemes binaris, les dades bibliogràfiques recollides sobre l'àcid fosfòric i posteriorment utilitzades en el treball [14] [15] [16] es troben a la taula 7 ajustades a les nostres condicions termodinàmiques tot fent servir el programa

LETAGROP [17] i les constants corresponents a la hidròlisi de Fe³⁺ es ressenyen en la taula 8.

Taula 6.- Constants de l'àcid fosfòric emprades en el treball. Aquestes constants han estat ajustades al medi iònic corresponent i refinades pel programa de càlcul LETAGROP-NYTIT. Els models són definits com (H⁺, PO₄³⁻)

Lligand	Log β (I= 0.5)	Model	Referència Bibliogràfica
H ₃ PO ₄	20,35	-3,1	Corregida a 0.5 M
H ₂ PO ₄ ⁻	18,45	-2,1	Corregida a 0.5 M
HPO ₄ ²⁻	11,73	-1,1	Corregida a 0.5 M

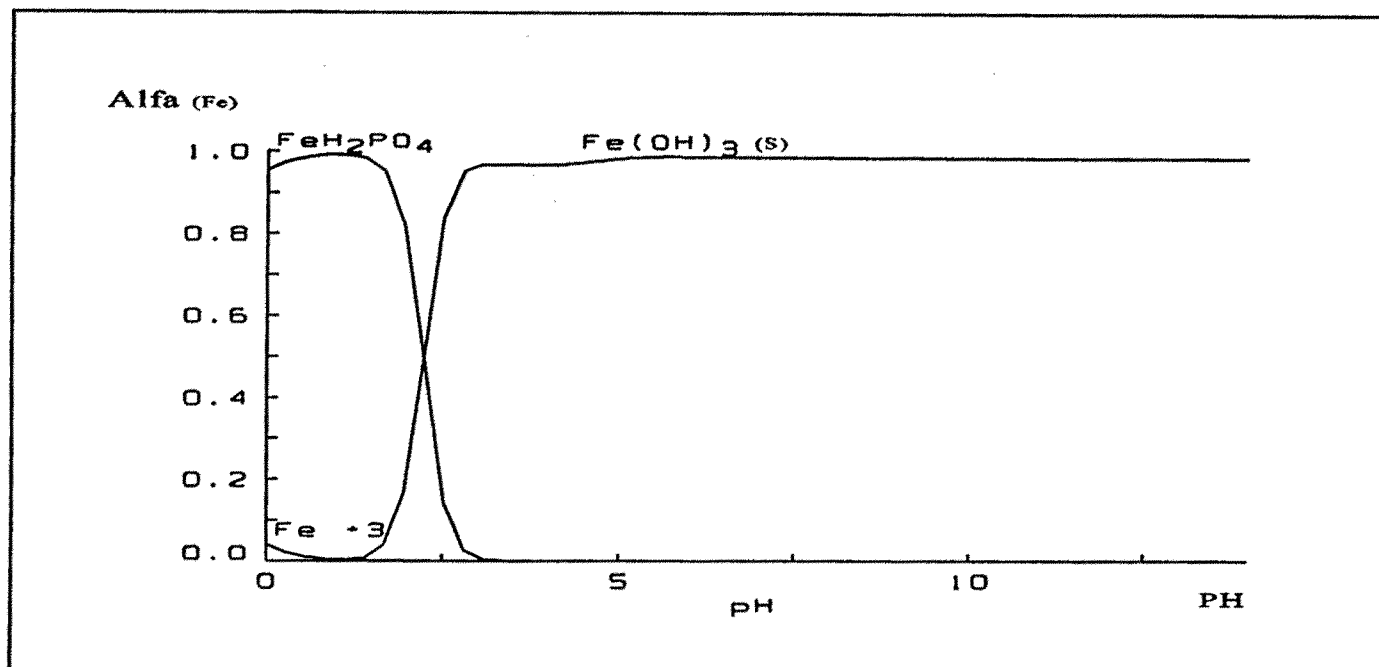
Taula 8.- Constants d'hidròlisi de Fe³⁺ trobades a la bibliografia ajustades al medi iònic de treball. Models definits com (H⁺, Fe³⁺)

Model	Log β (I= 0.5)	Referència Bibliogràfica
-1,1	-2,66	[18]
-12,4	-21,45	[18]
-2,2	-1,91	[18]

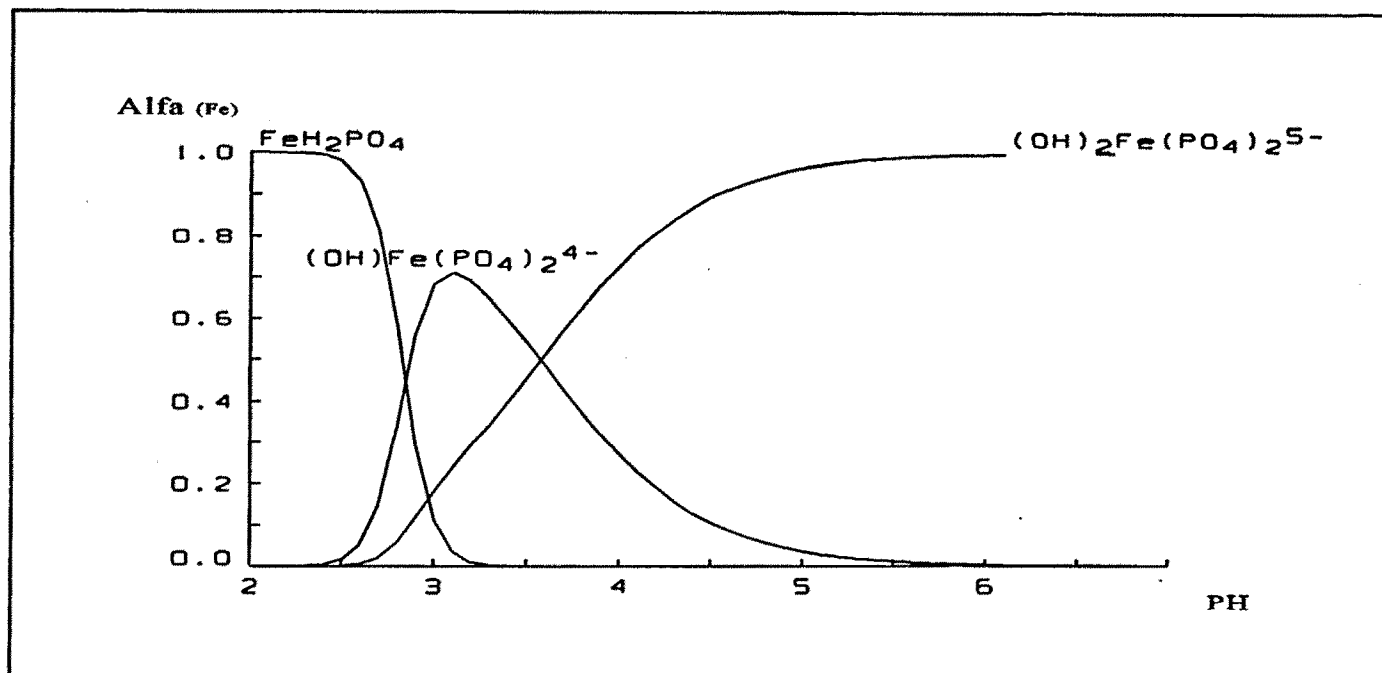
Amb la finalitat de comprovar si es possible la formació de complexos de lligand mixte per a altres relacions Fe³⁺, fosfat i citrat es calculen els diagrames de

predominància amb el programa SED [19], introduint la informació sobre els sistemes binaris H⁺-Fe³⁺ i H⁺-PO₄³⁻ i els sistemes ternaris H⁺-Fe³⁺-PO₄³⁻ i H⁺-Fe³⁺-Citrat, prèviament estudiats en les nostres condicions experimentals. La gràfica 12 que correspon a aquest càlcul mostra que a partir de pH=2.5 es formen precipitats de Fe(OH)₃. Aquest resultat no concorda amb les proves previes realitzades, on per aquesta relació no es forma cap espècie insoluble fins a pH>7. En la gràfica 13 es representa les mateixes constants que les introduïdes en la gràfica anterior però s'han introduït, també, les constants de formació trobades en el present treball (**capítol 3**). És interessant comparar les dues gràfiques i comprovar com disminueix la predominància del Fe(OH)₃ insoluble en funció del pH (gràfica 13). En la primera gràfica s'observa la formació de l'hidròxid de ferro (III) insoluble a partir d'un pH > 2.5. En la segona, la formació d'aquesta espècie no apareix en l'interval de pH treballat [2 , 7], indicant un augment considerable de la solubilitat del Fe³⁺ en dissolucions àcides i neutres que contenen l'anió PO₄³⁻.

Degut a aquestes discrepàncies i amb la finalitat d'ampliar l'interval de pH on l'ió Fe³⁺ estigui en forma d'espècie soluble en dissolució es porta a terme l'estudi del sistema quaternari H⁺-Fe³⁺- Fosfat- Citrat, en un medi iònic 0,5 M en NaNO₃ i una temperatura de 25±1 °C.



Gràfica 12.- Diagrama de distribució de les diferents espècies presents en dissolució aquosa envers el pH, d'acord amb les dades obtingudes en la bibliografia i extrapolades fins a pH=10. Les concentracions representades corresponen a: $\text{Fe}^{+3}=0.39 \text{ mM}$. $\text{PO}_4^{3-}=3.05 \text{ mM}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8=0.39 \text{ mM}$.



Gràfica 13.- Diagrama de Distribució de totes les espècies que poden estar presents en solució aquosa en l'interval de pH. S'introdueixen les constants de formació extretes de la bibliografia així com les constants trobades en el capítol 3 del present treball. Les concentracions representades corresponen a: $\text{Fe}^{3+}=0.31 \text{ mM}$; $\text{PO}_4^{-3}=0.52 \text{ mM}$; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8=0.52 \text{ mM}$.

REACTIUS, SOLUCIONS I APARELLS

Les solucions de l'àcid fosfòric utilitzades es preparen a partir de solucions estoc de l'àcid. El control de les concentracions es porten a terme mitjançant valoracions àcid-base amb NaOH patró.

Les solucions de l'àcid cítric emprades es preparen a partir de solucions estoc de l'àcid. El valor exacte de la concentració es determina mitjançant valoracions àcid-base amb NaOH patró.

Les altres dissolucions emprades HNO_3 i NaNO_3 també es preparen a partir de dissolucions estoc. Els sòlids de partida emprats en aquest treball són de qualitat reactiu analític per la qual cosa no es purifiquen prèviament. La preparació de les dissolucions estoc es descriu detalladament en l'Annex 1.

Les solucions de Fe^{3+} utilitzades en l'experimentació, es preparen a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ R.A. de la casa MERCK. La valoració de la concentració de ferro de la dissolució estoc es realitza amb dicromat potàssic, prèvia reducció del Fe^{3+} a Fe^{2+} amb SnCl_2 tot fent servir difenilamminulfonat sòdic com indicador (Annex 1). Per evitar la hidròlisi del Fe^{3+} , en la dissolució patró, s'afegeix àcid nítric fins obtenir un $\text{pH} \approx 1$.

Totes les dissolucions emprades s'ajusten fins a medi iònic (NaNO₃ 0.5 M) addicionant quantitats pesades d'aquest reactiu.

L'acidesa lliure, quantitat de protons presents en la dissolució patró de Fe³⁺, es determina per valoració potenciomètrica amb NaOH després d'afegir a un volum determinat de dissolució de Fe³⁺, una quantitat equimolecular d'EDTA respecte la quantitat de Fe³⁺ (**Annex 1**).

Com elèctrode de les valoracions potenciomètriques es fa servir un elèctrode de vidre de la casa Orion (Ross pH Half Cell, 0-14 pH, glass body model 81-01) i un elèctrode de referència (Ag/AgCl) de la casa Orion (Ross Reference Half Cell, glass body model 80-05). Aquest elèctrode de referència és de doble unió i que permet minimitzar el potencial d'unió líquida quan s'omple amb una dissolució de l'electròlit de treball.

Les mesures de potencial, l'addició de reactius i el control del procés es porta a terme mitjançant l'equip descrit a l'**Apèndix 1** i els programes de control d'aquest sistema detallats en l'**Annex 2**.

**MÈTODE D'INVESTIGACIÓ DEL SISTEMA QUATERNARI H⁺- Fe³⁺-PO₄³⁻-
C₆H₅O₇³⁻**

L'estudi que es desenvolupa en el present capítol es fonamenta en el comportament àcid-base del sistema considerat. El seguiment d'aquest comportament requereix tant la informació del comportament químic en solució dels diferents components del sistema així com la informació dels diferents processos protolítics que intervenen en el mateix.

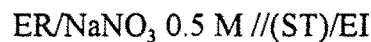
Per investigar la possible formació de complexos entre l'ió Fe³⁺, el H₃PO₄ i l'àcid cítric es determina la concentració de protons lliure, **h**, a partir de dades de f.e.m., mesurades a 25°C, d'un nombre de dissolucions preparades per dilució de solucions estoc de Fe(NO₃)₃, H₃PO₄, C₆H₈O₇, HNO₃ i NaNO₃ (**Annex 1**).

La composició de la solució de treball (ST) és la següent:

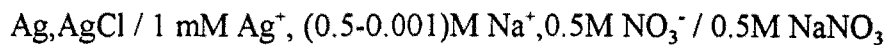
(ST):	B M.= (Fe ³⁺)	L M.= (PO ₄ ³⁻)
	C M.= (citrat)	H M.= (H ⁺)
	(0.5-3B-H) M.= (NO ₃ ⁻)	0.5 M.= (Na ⁺)

Les concentracions en la solució de treball són: la concentració de Fe^{3+} varia entre $2.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ a $3.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; les de fosfat des de $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ a $5.9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, i les de citrat des de $4.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ a $6.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ depenen de la relació Fe - Fosfat - Citrat treballada. Aquests valors són els límits establerts experimentalment per evitar la precipitació de substàncies insolubles al llarg de la valoració i no cometre un excés d'errors per la utilització de dissolucions molt diluïdes.

Les mesures de la f.e.m. es realitzen mitjançant valoracions utilitzant la cel·la:



on EI indica l'elèctrode Indicador (un elèctrode de vidre) i ER l'elèctrode de Referència que correspon a la semi-cel·la:



Aquests valors mantenen, també, la validesa del mètode del medi iònic inert, que limita l'ús dels components reaccionants a un nivell de concentració per sota del 10% de la força iònica d'aquest medi.

En cada experiment es procura mantenir la concentració de Fe^{+3} i de lligands constants al llarg de la valoració. Atès que el sistema de presa de dades automatitzat Orion que s'utilitza en la part pràctica, només disposa d'una microbureta la concentració de NaOH és de 0.5 M. El risc de carbonatació, al tractar-se d'una dissolució concentrada, s'evita treballant en absència d'aire i preparant periòdicament (cada setmana) noves dissolucions que es valoren amb biftalat potàssic,

Després de cada addició es mesura la f.e.m. de la pila anterior. L'estat d'equilibri del sistema durant la valoració de les dissolucions que contenen Fe^{+3} i PO_4^{3-} i citrat es determina per: (i) Criteri d'estabilitat al mesurar el potencial de la cel·la: aquest criteri consisteix en considerar el potencial constant quan entre dues lectures consecutives apareix una variació no superior a 0.2 mV/min. (**Annex 2**). (ii) Criteri d'estat d'equilibri de les dades i reversibilitat del sistema: aquest criteri consisteix en fer valoracions per retrocés amb una dissolució de HNO_3 0.5 M.

El procés de valoració per retrocés consisteix en valorar la solució obtinguda a partir del procés de valoració anterior (amb NaOH 0,5 M) amb una solució d'àcid nítric 0,5 M prèviament estandarditzada, el que suposa l'àcidificació del medi.

El NaNO₃ s'afegeix en quantitats adequades a totes les dissolucions per mantenir la concentració de nitrat de sodi a un valor 0.5 M. (medi iònic constant) per assegurar que els coeficients d'activitat de les substàncies reaccionats es mantingui constant. Tots els experiments es porten a terme a la temperatura de 25±1°C.

El potencial de la cel·la es calcula de la mateixa forma que en els capítols anteriors. On $K = (E_{ref} \text{ i } E_j \text{ i } L)$ es determina al principi de cada experiència mitjançant el mètode de Gran [20], pel mateix sistema automatitzat de presa de dades Orion, en absència de metall i de lligand en la solució de treball.

Seguidament es representa la funció Z_B [21] en funció del pH per cada una de les relacions Fe³⁺: Fosfat: Citrat estudiades.

La funció Z_B representa el nombre mig de protons units a Fe³⁺ i està definida per:

$$Z_B = (H_{Tot} - h + K_w(h)^{-1}) / B_{Tot}$$

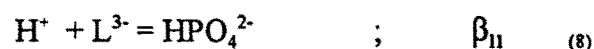
H_{total} = Concentració total de protons

h = Concentració lliure de protons

B_{total} = Concentració total de metall.

Aquesta funció Z_B es diferent a la definida en el capítol anterior. El fet de treballar amb dos lligands ens obliga a calcular la funció Z_B [21] com nombre mig de protons units al metall.

El sistema H⁺- PO₄ ve definit pels equilibris:



Les concentracions totals d'ió hidrogen i de lligand corresponent a l'àcid fosfòric, les podem escriure com:

$$\text{H}_{\text{Tot}} = \text{h} + \text{HL} + 2\text{H}_2\text{L} + 3\text{H}_3\text{L} \quad (11)$$

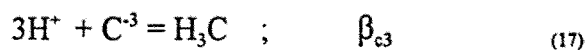
$$\text{L}_{\text{Tot}} = \text{L} + \text{HL} + \text{H}_2\text{L} + \text{H}_3\text{L} \quad (12)$$

Podem escriure les concentracions de les espècies protonades en funció de les concentracions d'ió hidrogen i de lligand lliure a partir de les corresponents constants d'equilibri. Les equacions anteriors es transformen en:

$$\text{H}_{\text{Tot}} = \text{h} + \beta_{11}\text{h} + 2\beta_{12}\text{h}^2 + 3\beta_{13}\text{h}^3 \quad (13)$$

$$\text{L}_{\text{Tot}} = \text{L} (1 + \beta_{11}\text{h} + \beta_{12}\text{h}^2 + \beta_{13}\text{h}^3) \quad (14)$$

El sistema H⁺ - citrat ve definit pels equilibris:



Les concentracions totals d'ió hidrogen i de lligand corresponent a l'àcid cítric, les podem escriure com:

$$H_{Tot} = h + HC + 2H_2C + 3H_3C \quad (18)$$

$$C_{Tot} = C + HC + H_2C + H_3C \quad (19)$$

Podem escriure les concentracions de les espècies protonades en funció de les concentracions d'ió hidrogen i de lligand lliure a partir de les corresponents constants d'equilibri. Les equacions anteriors es transformen en:

$$H_{Tot} = h + \beta_{c1}h + 2\beta_{c2}h^2 + 3\beta_{c3}h^3 \quad (20)$$

$$C_{Tot} = L + \beta_{c1}h + \beta_{c2}h^2 + \beta_{c3}h^3 \quad (21)$$

Les concentracions totals d'ió hidrogen (equacions (13) i (20), L (equació 14) i C (equació 21) ens permeten fer el balanç de masses per cada component. Per determinar la concentració total de protons és necessari afegir, a la suma de les equacions (13) i (20), l'acidesa lliure de la dissolució de Fe³⁺. Aquestes dades són introduïdes en el programa de càlcul METLLI [22] per determinar la funció Z_B experimental de les diferents dades potenciomètriques. Aquest programa de càlcul està preparat per a un sistema de màxim tres components i per tant només podem introduir les dades d'un sol dels lligands.

La representació de la funció Z_B ens permet: (i) verificar la interacció entre el Fe³⁺ i els dos lligands; (ii) discernir entre aquelles valoracions que contenen menys error analític; (iii) determinar la no presència d'altres processos químics en les dissolucions de Fe³⁺-PO₄³⁻-Citrat.

Les dades experimentals de les diferents relacions metall/ligands, que es representen mitjançant la funció Z_B per verificar interaccions entre els ions Fe³⁺ i PO₄³⁻ i citrat i que compleixen les condicions abans esmentades, es tracten numèricament per trobar el model de complexació corresponent.

DADES EXPERIMENTALS

Per estudiar la possible formació de complexos de lligand mixte entre el Fe(III) - Fosfat- Citrat, les dades experimentals es divideixen en dues parts:

- 1.- Les relacions de concentració M-Fosfat-Citrat en les solucions de treball iguals a: tipus 1:8:1.5; 1:11:1.5; 1:15:1.5 i 1:22:1.5, on la concentració d'àcid cítric és 1.5 vegades la de metall.
- 2.- Les relacions de concentració M-Fosfat-Citrat en les solucions de treball del tipus: 1:8:3; 1:11:3; 1:15:3 i 1:22:3, en aquest cas és el doble de la concentració d'àcid cítric respecte l'anterior.

Experimentalment, les dades que contenen Fe-Citrat en relació 1:3, no eviten la formació de compostos insolubles però permeten ampliar la solubilitat del Fe^{3+} per valors de $\text{pH} \approx 8-9$ (relacions 1:8:3; 1:11:3; 1:15:3). Per a relacions de citrat més elevades $\text{Fe:Citrat} > 1:3$ (1:6) i per relacions baixes de Fe:PO_4^{3-} (1:3; 1:8 i 1:15) s'augmenta la solubilitat del Fe^{3+} a $\text{pH} > 10$. D'aquestes darreres relacions no s'obtenen dades potenciomètriques, atès la gran variació en la concentració de ferro i de lligands que es produeix al llarg de la valoració d'aquestes.

Amb el primer grup de dades la informació experimental que es recull es molt variada. Per una relació 1:8:1.5, l'elèctrode no es pot estabilitzar a partir de $\text{pH} > 7$. A l'augmentar la proporció de PO_4^{3-} a 1:15:1.5 és a partir de $\text{pH} > 6.5-7$ on l'elèctrode no

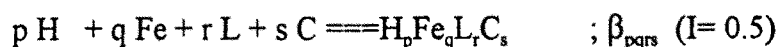
es pot estabilitzar. Al disminuir la relació de PO_4^{3-} a 1:3:1.5, l'elèctrode es desestabilitza a partir de $\text{pH} > 5$, però si la relació Fe:Citrat és 1:2 per la mateixa proporció de PO_4^{3-} les dades potenciomètriques es distorsionen a $\text{pH} > 7$. Per relacions superiors a 1:15:1.5 els resultats experimentals coincideixen amb aquesta, però apareixen precipitats a pH superiors.

Totes les dades experimentals de potencial i volum afegit de NaOH de cada punt (E_{exp} i V) de les diferents valoracions es transformen en funcions del tipus Z envers el pH . Les valoracions que tenen una funció Z_B amb una millor superposició, per una determinada relació Fe^{3+} - Fosfat- Citrat, són triades per un posterior tractament numèric (gràfiques 14 i 15). La superposició de les diferents funcions Z, com es pot apreciar en les gràfiques, ens indica la no interferència de processos irreversibles amb les reaccions de complexació del nostre treball. En la gràfica 15-b es representa la funció Z_B d'una valoració per retrocés amb àcid nítric. La superposició de les dades en aquest cas amb les de la valoració directa indiquen que les dades obtingudes corresponen a l'estat d'equilibri del sistema. Les concentracions Fe: Fosfat: Citrat representades corresponen a: 1:8:1.6; 1:11:1.6; 1:15:1.6 i 1:22:1.6.

RESULTATS I CÀLCULS

A.- Tractament numèric de les dades

La formació de complexos de lligand mixte pel sistema quaternari H⁺-Fe³⁺-Fosfat- Citrat es pot expressar per:



on β_{pqrs} representa les constants de formació de les espècies formades amb diferents valors de p,q,r i s.

L'estequiometria dels complexos així com el valor de les constants β_{pqrs} (I=0.5), es determinen mitjançant una anàlisi numèrica de les dades obtingudes experimentalment. Amb aquest fi s'emprea el programa de càlcul HYPERQUAD [23].

Per tractar les dades obtingudes per aquest sistema, s'emprea l'esmentat programa de càlcul de constants de formació per l'estudi del sistema quaternari (H⁺-Fe³⁺ - Fosfat - Citrat) com conseqüència de la limitació del número de constants que permet introduir el programa LETAGROP-NYTIT (20 màxim). En el present treball es treballa simultàniament entre 24-26 constants. La filosofia bàsica del programa HYPERQUAD és semblant a la referenciada, en el **capítol 1**, pel programa de càlcul LETAGROP. Calcula simultàniament: (i) La funció minimitzadora "Chi- squared" que

permet obtenir els valors amb un 95% d'interval de confiança. (ii) El valor de la desviació standard $\sigma(E)$, que és calculada pel sistema de càlcul per donar el major nivell de confiança dels valors de les constants dels models introduïts, dins la tolerància marcada pel propi programa. (iii) Els millors valors de les constants β_{pqrs} . El programa HYPERQUAD ens ha portat molta dificultat en el procés de càlcul per diferents motius: (i) És un programa completament nou per nosaltres i no tenim cap referència bibliogràfica sobre el seu funcionament, encara que es fonamenta en el programa SUPERQUAD [24] (ii) Permet obtenir resultats de dades emprant diferents tècniques analítiques i això fa que sigui al mateix temps complex. (iii) No permet fer càlculs orientatius respecte l'estequiometria dels models i el valor de les constants corresponents, si aquests paràmetres no s'aproximen a un estret marge de tolerància, el programa atura el càlcul i no dóna cap sortida de resultats. (iv) La memòria del suport informàtic ha d'ésser elevada.

Aquest programa tracta les dades experimentals i calcula la composició de les espècies en solució així com el valor de les seves constants de formació, al minimizar la suma quadràtica d'errors definida com:

$$X^2 = \sum_{Np} (E_{cal} - E_{exp})^2 / E_{cal}$$

On Np és el nombre de punts experimentals (quatre valoracions: 78 punts); E_{exp} és la f.e.m. de la pila experimental i E_{cal} és el valor del potencial calculat pel programa quan

s'introdueix un model que compren les dades dels sistemes binaris i ternaris procedents de la bibliografia i les trobades en el **Capítol 3** , amb possibles espècies quaternaries i donant uns valors inicials a les seves constants de formació.

B.-Dades bibliogràfiques

Les dades bibliogràfiques recollides pels diferents sistemes binaris (H⁺-Fe ; H⁺-PO₄ i H⁺-Citrat) i ternaris (H⁺-Fe³⁺-Citrat) trobades en la bibliografia, s'inclouen en les taules taules 5,6 i 7 . Els sistemes H⁺-Fe³⁺-Citrat i H⁺-Fe³⁺ ha estat ampliament estudiat en les condicions termodinàmiques de treball [1].

Aquestes constants juntament amb les constants de formació del sistema ternari (H⁺-Fe³⁺-Fosfat) trobades experimentalment en el present treball (capítol 3) són introduïdes en el programa de càlcul HYPERQUAD.

C.- Estratègia de càlcul

L'estratègia pel càlcul consisteix en afegir, inicialment, els diferents models trobats en la bibliografia. Els valors obtinguts per aquest mètode numèric es troben a la taula 9, a on es poden apreciar a més dels valors calculats de les constants, altres paràmetres (χ^2 i σ) definits anteriorment.

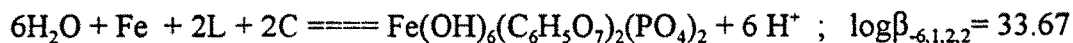
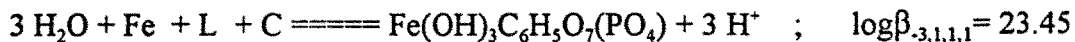
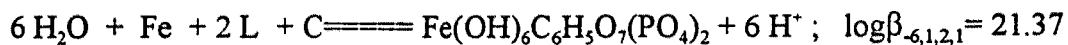
Els diferents models, trobats en la bibliografia, de complexos de lligand mixte de la taula 8 són considerats en el tractament matemàtic de càlcul de constants de

formació. Concretament les espècies de tipus àcid postulades pels diferents investigadors (taula 8) són introduïdes en els càlculs. Aquestes espècies han estat rebutjades pel programa HYPERQUAD (taula 9).

Els resultats dels càlculs matemàtics ens porta a considerar nous complexos de lligand mixte entre el Fe³⁺ i els lligands PO₄³⁻ i el C₆H₇O₈ com es pot apreciar en la taula 9. Les espècies (2,1,1,-6), (1,1,1,-3) i (2,2,1,-6) donen l'ajust més òptim de les dades experimentals introduïdes fins a pH=5 i per tant es poden considerar com la millor explicació de l'estudi. Les dades obtingudes per pH>5 fins a pH=7 són reproduïbles emprant la funció Z_B, però no permeten assolir un mínim i obtenir un model amb el programa de càlcul HYPERQUAD.

Amb les relacions de concentració Fe(III)-Fosfat-Citrat de les solucions de treball del tipus: 1:8:3; 1:11:3; 1:15:3 i 1:22:3, no es pot arribar a un mínim en el procés de càlcul emprant el programa HYPERQUAD per aquesta raó es desestimen els valors d'aquestes dades pel càlcul del model.

El model trobat es pot expressar per les següents equacions de formació amb els corresponents valors dels logaritmes de les constants de formació β_{pqrs} . Per simplificar la notació no s'indiquen les càrregues de les diferents espècies iòniques.



Els resultats obtinguts amb el programa de càlcul HYPERQUAD es poden millorar refinant els valors analítics. Aquest refinament permet disminuir els valors de σ i χ^2 . L'objectiu de refinar determinats valors analítics és corregir els possibles errors en els valors dels potencials E_0 (calibració) i de la concentració analítica de protons. També es poden refinar les concentracions totals de totes les espècies existents en la cel·la de treball. En el present treball, per determinar el model de complexació no s'utilitza cap d'aquestes opcions, però si s'augmenta el marge de tolerància del càlcul de β_{pqrs} amb la finalitat de poder calcular els valor de les constants corresponents amb desviacions estàndards, σ , compreses dintre del marge de tolerància escullit..

En la gràfica 16 es representa les diferències entre els valors $E_{\text{cal}} - E_{\text{exp}}$ en funció del pH per diferents valoracions experimentals. Aquestes dades són calculades pel programa de càlcul HYPERQUAD. Com es pot apreciar els models proposats no presenten desviacions sistemàtiques respecte les dades recollides experimentalment.

En la gràfica 17 es representa el diagrama de predominància del model proposat dins l'interval de pH estudiat, utilitzant el programa SED. Aquest diagrama no varia apreciablement en funció de les concentracions de treball per aquest motiu únicament

es representa una relació experimental de concentracions. D'acord amb aquest diagrama es pot apreciar que l'espècie (1,1,1,-3) és predominant dins l'interval de pH.

Taula 9.- Resultats obtinguts pel tractament numèric de les dades experimentals.

Models definits com (PO₄³⁻, C₆H₅O₈⁻³, Fe³⁺, H⁺)

	Model(p,q,r,s)	χ ²	σ	Logβ _{ppm}
1	(1,1,1,0)	no calcula	no calcula	rebutjades
	(1,1,1,1)			
	(1,1,1,2)			
	(1,1,1,3)			
2	(1,1,1,-1)	94,6	8,36	rebutjada
	(1,1,1,-2)			rebutjada
	(1,1,1,-3)			excessiva
3	(2,1,1,-6)	60,6	2,98	excessiva
	(3,1,1,-6)			no calcula σ
	(2,2,1,-6)			no calcula σ
	(2,1,1,-3)			excessiva
4	(2,1,1,-6)	41,4	4,06	no calcula σ
	(3,1,1,-6)			no calcula σ
	(2,2,1,-6)			no calcula σ
5	(2,1,1,-6)	22,92	0,8	no calcula σ
	(1,1,1,-3)			no calcula σ
	(2,2,1,-6)			no calcula σ
	(2,1,1,-3)			negativa
6	(2,1,1,-6)	26,58	0,56	Excessiva
	(1,1,1,-3)			Excessiva
7	(2,1,1,-6)*	15,38	0,79	21,37 σ=0,23
	(1,1,1,-3)*			23,45 σ=0,04
	(2,2,1,-6)*			33,67 σ=0,21

* Augment de la tolerància de β

Es possible que es formin altres espècies a pH superiors a 5. Espècies que poden resultar de la hidròlisi de les trobades o espècies completament diferents. Ens és pràcticament impossible amb l'HYPERQUAD trobar els models que existeixen a pH superiors degut a què les desviacions σ que acompanyen als valors numèrics de les constants són superiors a toleràncies permeses pel programa. En tot cas podria ésser l'objectiu d'una propera investigació així com trobar els diferents models que poden aparèixer fins un pH=8-9 per relacions Fe/citrat (1:3) i superiors a les introduïdes en el programa de càlcul.

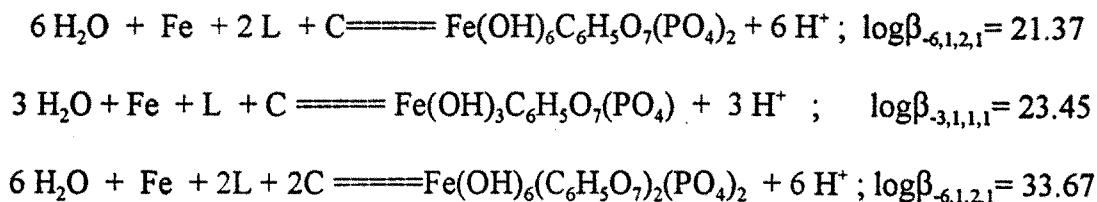
La formació de complexos mixtes Fe^{3+} - PO_4^{3-} -Citrat estabilitza el Fe(III) en dissolució a pH<7. Si comparem els resultats d'aquest capítol amb els obtinguts en el capítol anterior, es pot verificar que amb la introducció de l'àcid cítric s'amplia l'interval de pH on el Fe^{3+} forma espècies solubles. Encara que per relacions altes de Fe^{3+} : PO_4^{3-} (superiors a 1:15:1.5) s'observi, amb el temps, la formació de fosfat de ferro(III) insoluble. Per les relacions Fe^{3+} /citrat 1:1.5 que no es poden tractar numèricament degut a què amb aquestes dades no s'arriba a un mínim en la funció de minimització. Suposem que per aquestes relacions i per pH>7 es comencen a formar gels que donaran lloc, amb el temps, a les corresponents espècies insolubles, malgrat que aquestes no es puguin apreciar visualment en la dissolució. Es d'esperar que per les relacions Fe^{3+} -Citrat treballades (1:1.5) a pH superiors a 7 es produeixin processos hidrolítics que poden donar precipitats no detectables.

DISCUSSIÓ

Els resultats obtinguts en el present treball corresponen a la formació de complexos mixtos entre el Fe³⁺, l'àcid H₃PO₄ i l'àcid cítric en dissolució aquosa en un medi iònic 0.5 M de NaNO₃.

Les representacions de la funció Z per diferents dades experimentals ens indiquen que en el moment de la valoració no apareixen processos irreversibles, sinó que corresponen a estats d'equilibri químic (gràfiques 15 i 16).

En el tractament numèric de les dades experimentals es consideren noves espècies quaternàries com es pot apreciar en la taula 9. Els complexos trobats (2,1,1,-6), (1,1,1,-3) i (2,2,1,-6) donen l'ajust més òptim de les dades experimentals introduïdes fins a pH=5 i per tant es poden considerar com la millor explicació del sistema en l'interval estudiat. El model trobat es pot expressar per les següents equacions de formació amb els corresponents valors dels logaritmes de les seves constants β_{pqrs} . No es representen les càrregues de les espècies presents en dissolució.



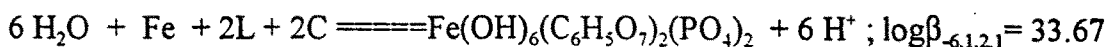
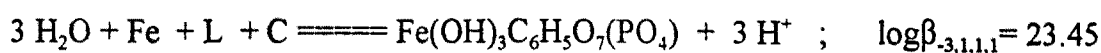
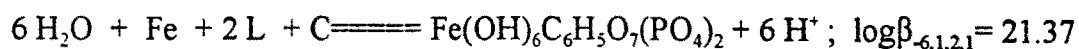
Aquest model no concorda amb els model àcid trobat a la bibliografia, degut possiblement a les diferents condicions de pH del present treball. Els articles referenciats treballen en unes condicions de pH < 3 com es justifica amb la presència en el model de la espècie HPO₄²⁻. D'altra banda les relacions dels components en la relació de treball també eren diferents.

Si comparem la gràfica 13 amb la gràfica 17 en l'interval de pH comprès entre 2.5 i 5, s'observa que en la primera gràfica hi ha un predomini de les espècies hidroxilades del Fe(III)- Fosfat trobades en el **capítol 3** del nostre treball. En la gràfica 17, aquestes espècies deixen de ser predominants, en la gràfica, i els complexos mixtes Fe-Fosfat-Citrat són els que es formen majoritàriament en l'interval de pH estudiat. Aquest fet es pot corroborar si es comparen els valors de les diferents constants de formació dels dos models:

Model 1 (Capítol 3)



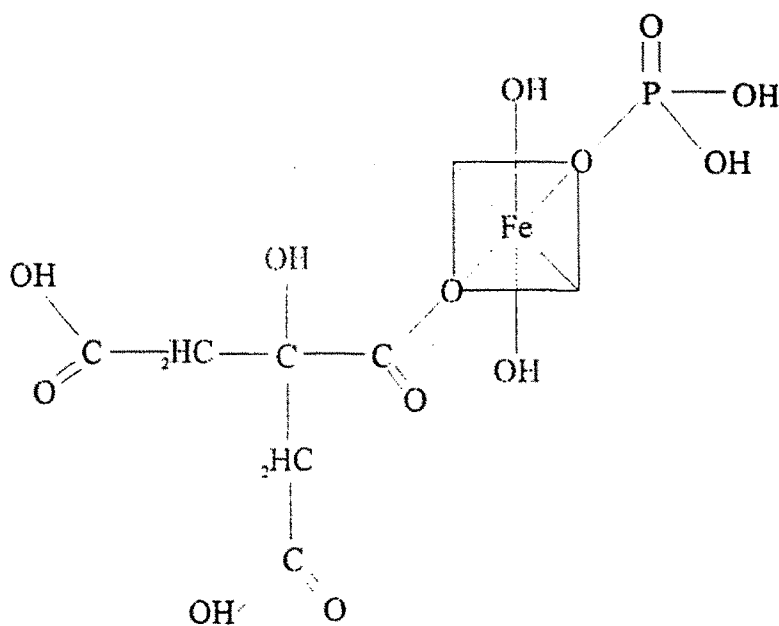
Model 2 (Aquest capítol)



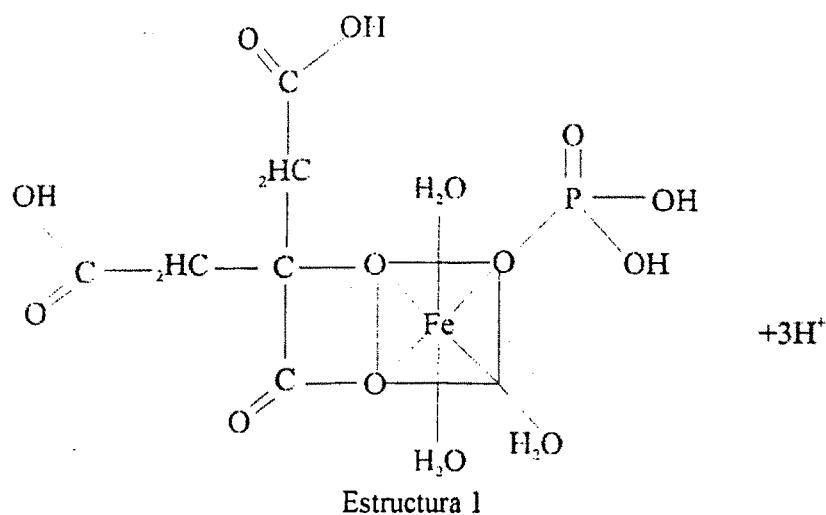
En gràfica 17 s'aprecia un predomini important del complex Fe(OH)₃C₆H₅O₇(PO₄) que sembla ésser l'espècie més estable en aquesta zona de pH. El complex amb estequiometria (-6,1,2,2), Fe(OH)₆(C₆H₅O₇)₂(PO₄)₂, arriba a un valor màxim de α_{Fe} per pH= 2.5.

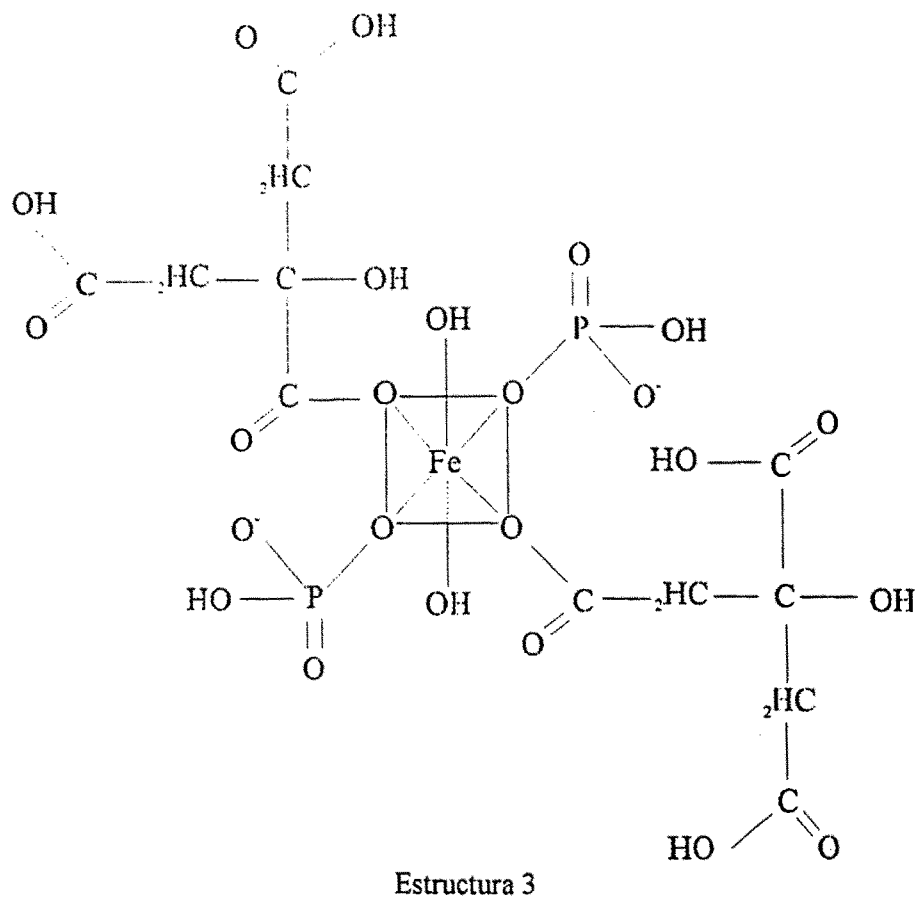
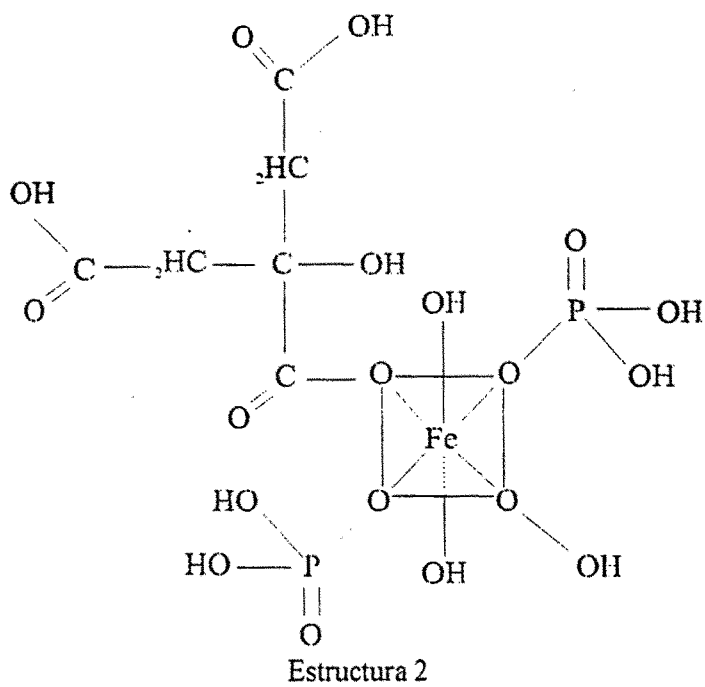
Amb les dades experimentals i emprant el programa matemàtic de càlcul de les constants de formació en la seva versió gràfica HYDRAPH, s'evidencia la presència d'altres espècies mixtes a pH >5. A aquesta afirmació se li pot donar validesa des del punt de vista gràfic, pel fet que a l'introduir espècies hidroxilades es consegueix una superposició, en determinades zones de pH, de la corba de valoració experimental i calculada per dades corresponents a pH>5. El programa HYDRAPH no permet la impressió per corroborar aquesta informació. No es pot calcular el model que correspon a aquest pH; possiblement aquest complexos mixtes poden ésser el resultat de la hidròlisi de les espècies trobades anteriorment o bé ésser espècies completament diferents o bé coincidir alguna espècie del model trobat en el present capítol. El fet de la presència d'espècies solubles que contenen el catió Fe³⁺ a pH>5 es posa de manifest experimentalment amb el fet de què no apareixen precipitats entre un pH=5 i un pH=6.5, al llarg de la valoració experimental per les relacions introduïdes en l'HYPERQUAD. Un augment de la quantitat d'àcid cítric envers la relació de Fe³⁺ permet ampliar l'interval de pH sense l'aparició de precipitats de compostos insolubles.

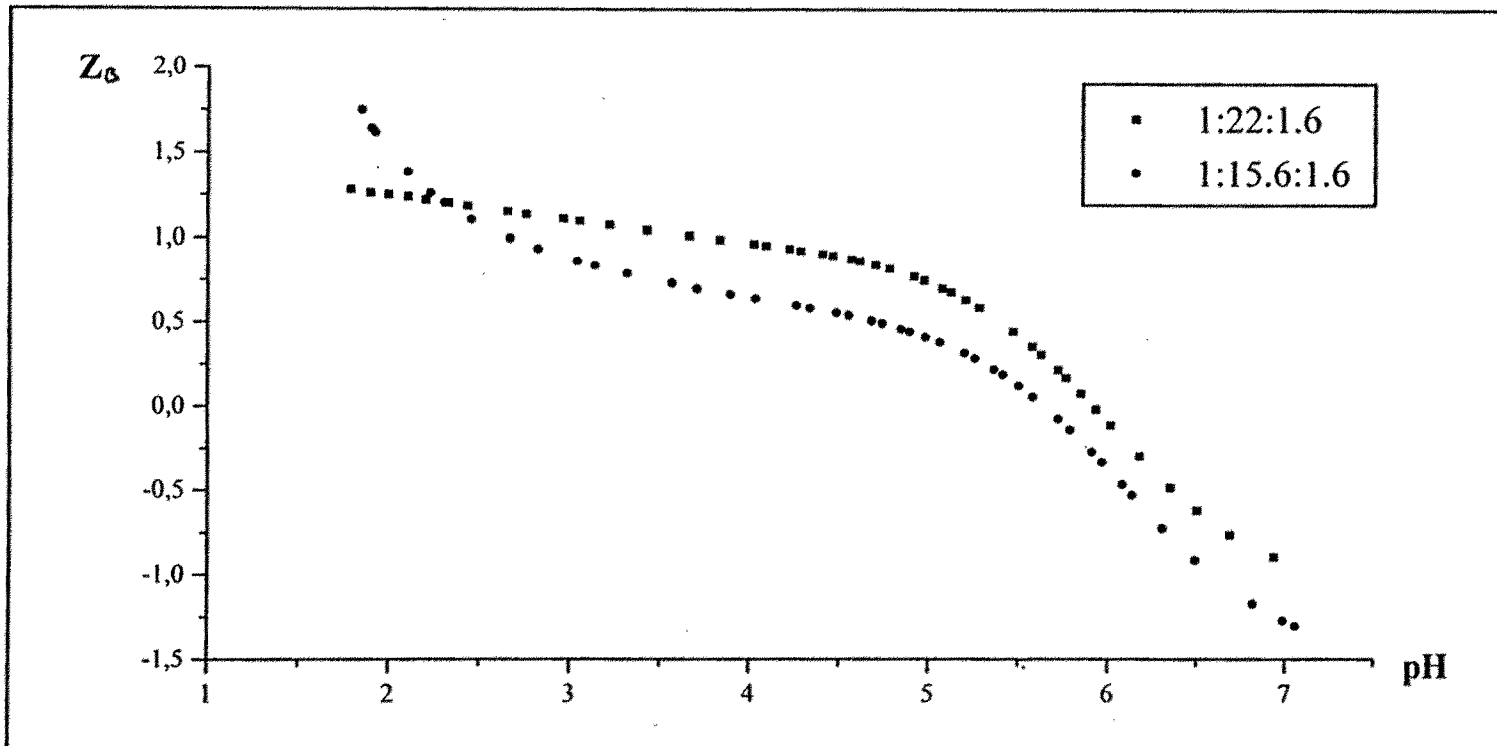
Es poden suggerir unes estructures per les espècies formades FeLC; FeL₂C i FeL₂C₂. D'acord amb la gràfica 17 hi ha una coexistència de les tres espècies per un interval de pH àcid amb un clar predomini de l'espècie FeL₂C. En aquest interval de pH tenim, també, les espècies H₂PO₄⁻; H₃C²⁻ / H₂C³⁻ i Fe(OH)₂⁺, d'acord amb els diagrames de predominància corresponents. Pensem que la primera espècie formada és la que correspon a la relació 1:1:1 amb una estructura en què el fosfat en forma de H₂PO₄⁻ s'uneix per un punt a l'estructura del Fe³⁺, en posició trans respecte el citrat que es lliga per dos grups hidròxils (**estructura 1**).



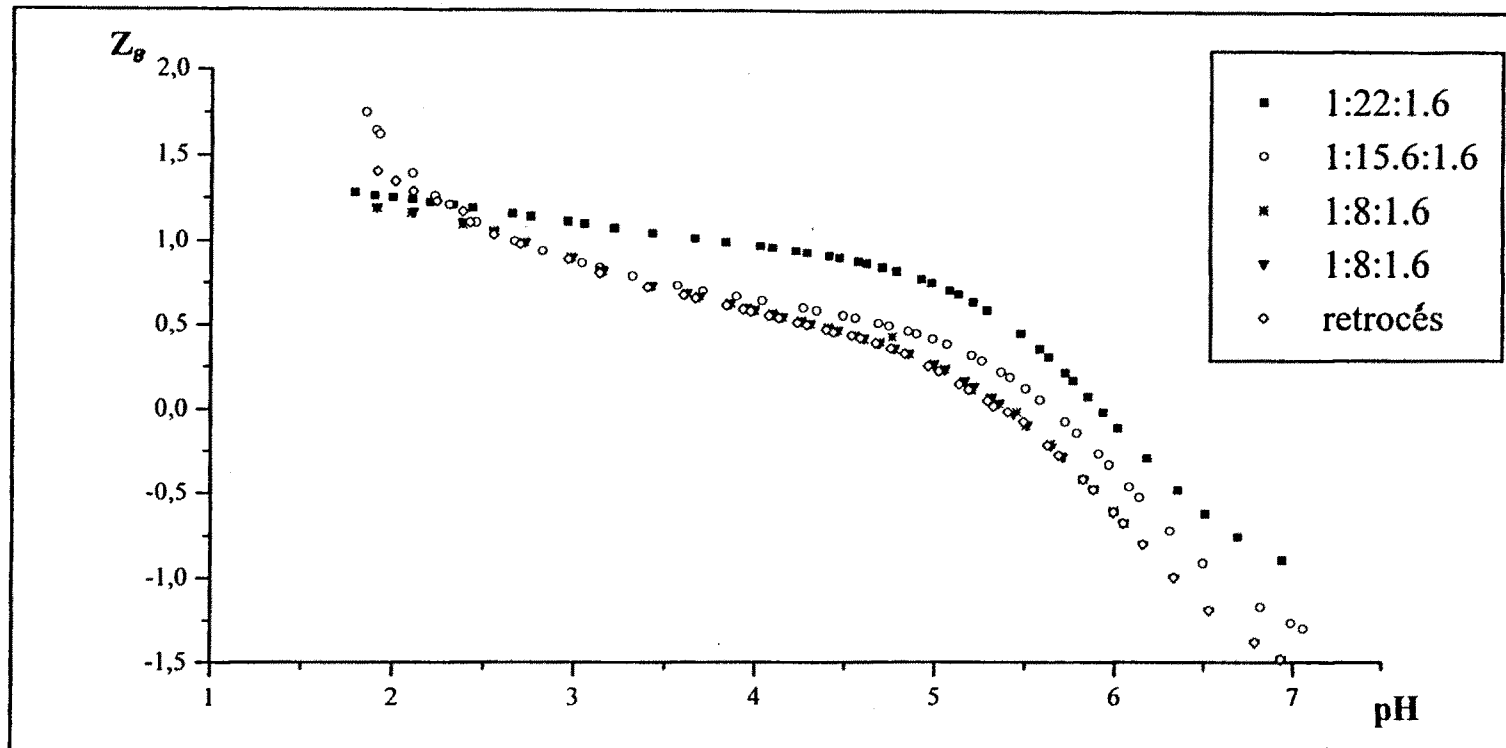
Un altre H₂PO₄⁻ s'incorpora en l'estructura del Fe³⁺, trencant un punt d'unió del citrat, com conseqüència d'un excés de PO₄³⁻ de les relacions experimentals envers el catió fèrric i el grup citrat. Aquest fet es troba afavorit per la tendència del fosfat envers el citrat pel catió Fe³⁺. El resultat és l'espècie FeL₂C, d'estructura 2. Una altra molècula de citrat s'incorpora a l'estructura del catió Fe(III) per donar l'espècie FeL₂C₂ amb una estructura que conté els quatre lligands localitzats en un pla (estructura 3). Es d'esperar que a mesura que augmenti el pH aquesta espècie s'hidrolitzi formant el compost més estable FeLC. Aquest últim complex predomina en l'interval de pH objecte d'estudi, per un pH > 7 es possible que tingui lloc la hidròlisi d'aquest donant els compostos insolubles Fe(OH)₃ o FePO₄ depenen de les relacions Fe/PO₄.



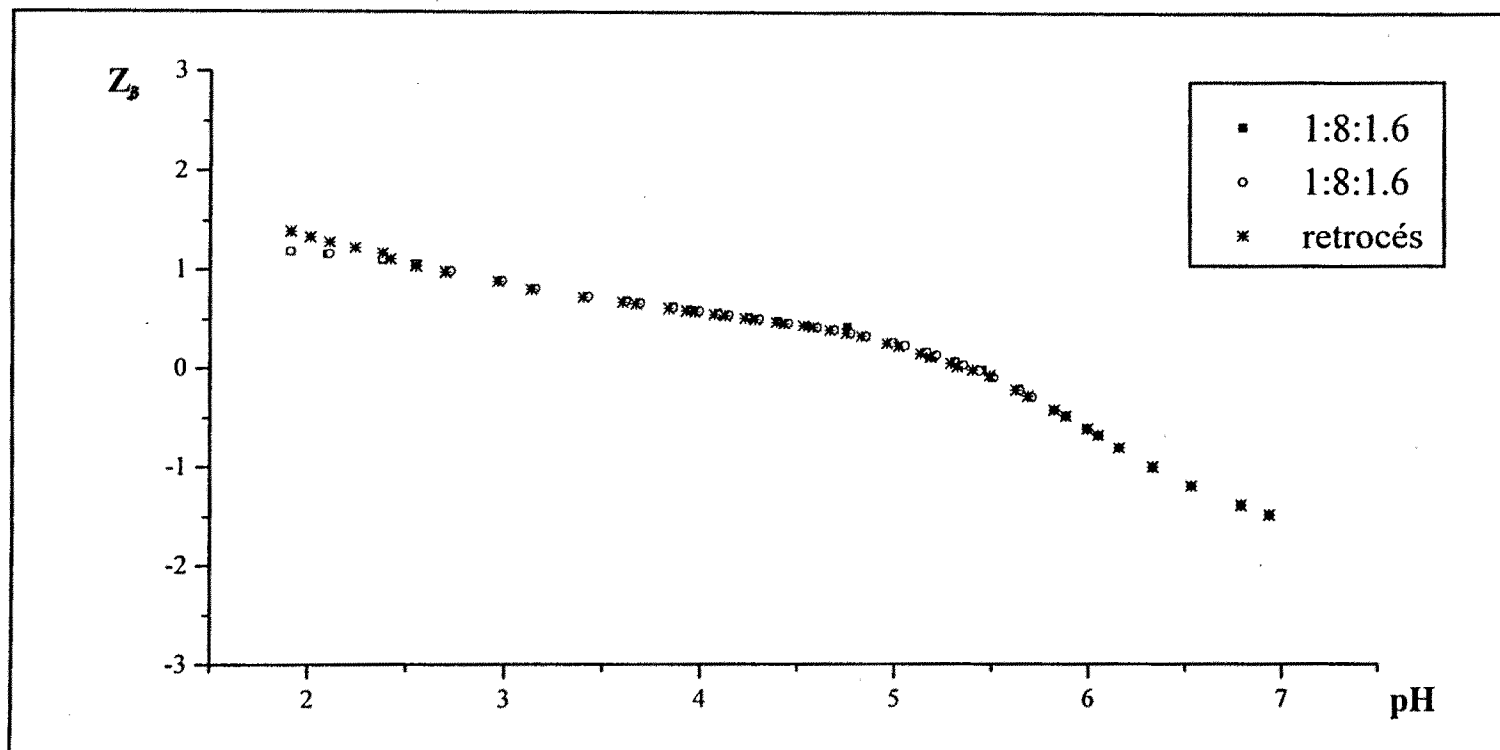




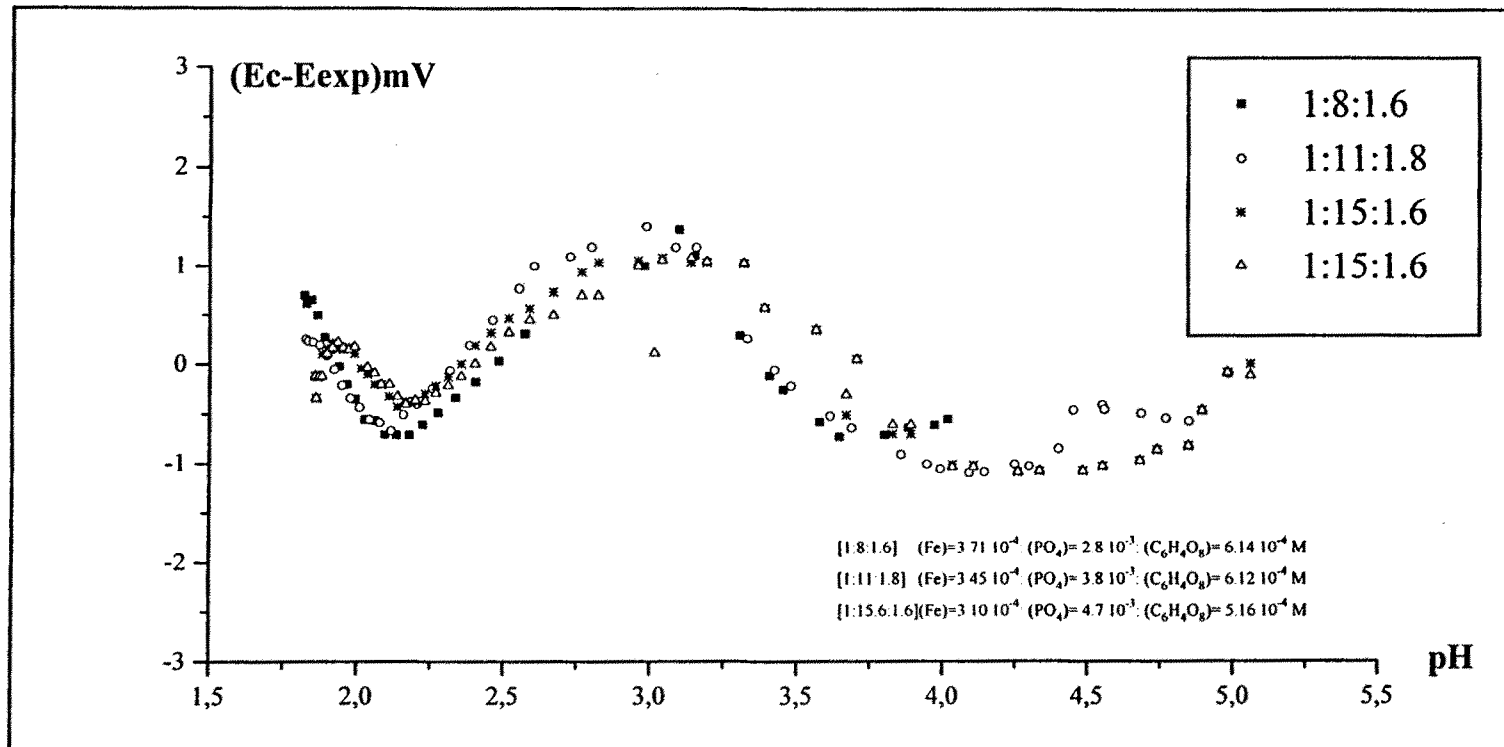
Gràfica 14.- Representació de la funció Z_b envers el pH per dues valoracions experimentals de concentracions diferents. Les concentracions M-P-C representades corresponen a: 0.0003117: 0.004704:0.000516 M [1:15.6:1.6] i 0.00030: 0.00456: 0.0010 M [1:22:1.6]



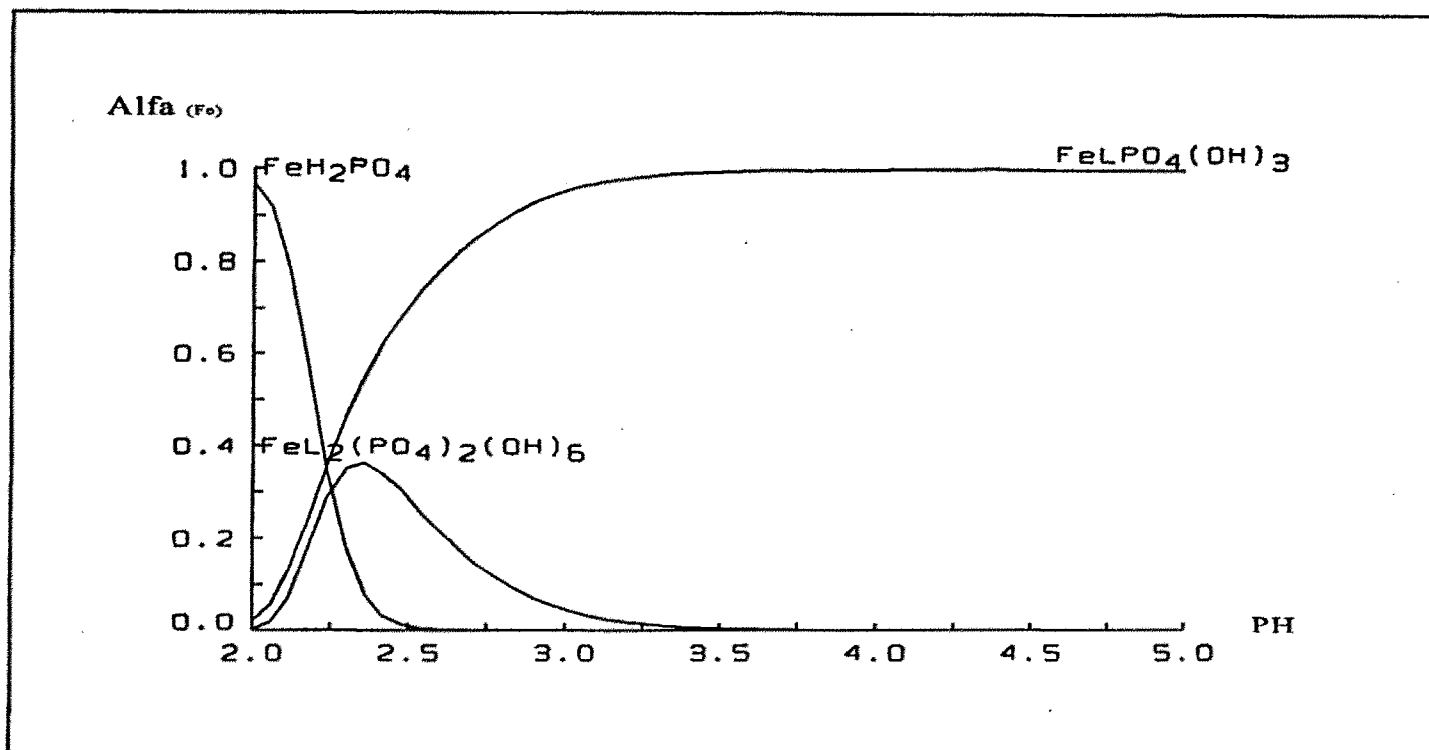
Gràfica 15.- Representació de la funció Z envers el pH per diferents valoracions experimentals. La gràfica mostra, també, una valoració per retrocés per la relació M:P:C [1:8:1.6] $3.71 \cdot 10^{-4}$: $2.8 \cdot 10^{-3}$: $6.14 \cdot 10^{-4}$ M. Les altres concentracions representades corresponen a: $3.1 \cdot 10^{-4}$: $4.7 \cdot 10^{-3}$: $5.16 \cdot 10^{-4}$ M [1:15.6:1.6] i $3 \cdot 10^{-4}$: $4.56 \cdot 10^{-3}$: $1 \cdot 10^{-3}$ M [1:22:1.6]



Gràfica 15-b.- Representació de la funció Z envers el pH per diferents valoracions experimentals corresponents a una mateixa relació de concentracions. La gràfica mostra, també, una valoració per retrocés per la relació M:P:C [1:8:1.6] $3.71 \cdot 10^{-4}$: $2.8 \cdot 10^{-3}$: $6.14 \cdot 10^{-4}$ M.



Gràfica 16.- Representació de les diferències $E_{cal} - E_{exp}$ envers el pH per diferents valoracions experimentals. Les concentracions representades es mostren en la gràfica



Gràfica 17.- Diagrama de Distribució, envers el pH, de les diferents espècies trobades experimentalment presents en dissolució aquosa pel sistema mixte H-Fe-PO₄-C₆H₄O₈. Les concentracions representades corresponen a :Fe⁺³=0.37 mM; PO₄³⁻=2.93mM i C₆H₄O₈³⁻=0.66 mM.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ribas, X I Salvadó, V., J. Chem. Research, 332 (1989).
- 2.- Ramamoorthy, S., Inorg. Chem. Lett., 10, 623 (1974).
- 3.- Ribas, X I Salvadó, V., J. Chem. Research, 332 (1989).
- 4.- Arp, P.; Meyer, L. Can. J. Chem., 63, 3357 (1985).
- 5.- Sinha, M.K., Plant Soil, 35, 471 (1971).
- 6.- Sinha, M.K., Plant Soil, 35, 485 (1978).
- 7.- Levesque, M.; Schnitzer, Soil Sci., 103, 183 (1967).
- 8.- Ramamoorthy, S.; Manning, G., Inorg. Nucl. Chem., 35, 1279 (1973).
- 9.- Ramamoorthy, S.; Manning, G., Inorg. Nucl. Chem., 35, 1571 (1973).
- 10.- Ramamoorthy, S.; Manning, G., Inorg. Nucl. Chem., 36, 1671 (1974).

- 11.-Ramamoortthy, S.; Manning,G., Inorg. Nucl. Chem., 36, 695 (1974).
- 12.-Ramamoortthy, S.; Manning,G., Inorg. Nucl. Chem., 37, 363 (1975).
- 13.-Ramamoortthy, S.; Manning,g., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 10, 109 (1974).
- 14.-Sillén L.G., Martell A.E., *Stability Constants of Metal Complexes*. Chem. Soc. Spec. Publ., London nº 17 (1964); nº25 (1971).
- 15.- IUPAC *Stability Constants of Metal Ion Complexes*. IUPAC (1973).
- 16.-Martell A.E, Smith R.W., *Critical Stability Constants* (1977); 1th sup (1982).
- 17.- Meloun, M.;Havel, J., *Computation of Solution equilibria*. Ed. J.Wiley & Sons (1988).
- 18.- Salvadó, V.; Ribas,X.; Ostacoli, G.; Daniele, P.G.; and Valiente M.; *Comunicació Presentada a Spanish-Italian and Mediterranean Basin Congres (Simec '94)*; C-20.June (1994)

- 19.- Puigdomènech, I.; *Simple Equilibrium Diagram*, Royal Institute of Technology, Dpt. Inorganic Chemistry., Stockhom 70, Sweden.
- 20.- Gran, G.; *The Analyst*, 77, 661-671 (1952).
- 21.- Sillén L, G.; *Acta Chem. Scand.*, 10, 803, (1956).
- 22.- Ribas, X.; "*Tesi Doctoral*" C.U.G-U.A.B (1987).
- 23.- Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A., *Hyperquad.*, *Talanta.*, 43, 17-39, (1996).
- 24.- Vacca, A.; Sabatini, A.; *J.Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1195, (1985).

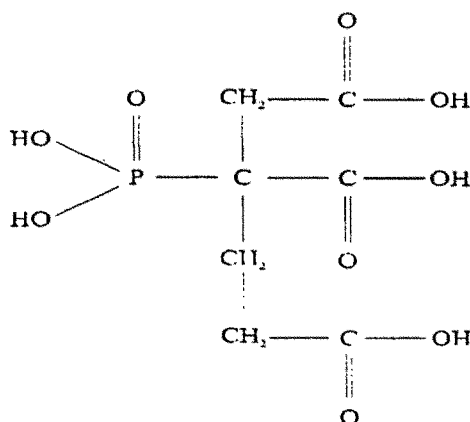
CAPÍTOL 5

ESTUDI DE LA COMPLEXACIÓ DEL Fe^{3+} PER L'ÀCID 2- FOSFONOBUTÀ-1,2,4 -TRICARBOXÍLIC EN DISSOLUCIÓ AQUOSA (PBTC)

INTRODUCCIÓ

L'estudi efectuat en el capítol anterior de complexació entre l'ió fèrric i dos lligands (complexos mixtos) només s'ha pogut realitzar el càlcul de les constants de formació en un estret interval de pH ($\text{pH} \approx 5$) degut a la formació de gels. Tanmateix les relacions de concentracions emprades, Fe(III) - fosfat-citrat, eren molt limitades degut a dos factors independents: (i) formació de precipitats en relacions Fe^{3+} /citrat petites; (ii) inestabilitat de les dades potenciomètriques per relacions Fe^{3+} /fosfat elevades. Per una altra banda, en aquest capítol, continuant la línia marcada per l'afinitat del Fe^{3+} pels àcids carboxílics polihidroxilats i per la formació de complexos mixtos amb PO_4^{3-} , escollim un lligand que conté, en una mateixa molècula, fòsfor i tres grups carboxílics, amb l'objectiu de mantenir el Fe^{3+} en dissolució per un interval de pH més ampli que els treballats en capítols anteriors.

L'àcid 2-Fosfonobutà-1,2,4-tricarboxílic (PBTC) té una estructura molecular que la podem representar per:



En la informació bibliogràfica revisada es fa referència a la importància industrial del PBTC. Aquesta informació es pot resumir tot dient que: quan s'utilitza l'aigua natural per fins industrials, es modifica en general la composició d'aquesta. En sistemes oberts de circuits de refrigeració són inevitables els canvis en la temperatura i el pH provocats per l'alliberament de diòxid de carboni en la torre de refrigeració, com conseqüència d'aquest fet es produeix un augment de la concentració de Ca^{2+} i Mg^{2+} en dissolució que poden formar compostos insolubles que poden quedar dipositats en els circuits. Per evitar la formació de dipòsits calcaris s'utilitzen els estabilitzadors. Entre aquests estabilitzadors hi ha el PBTC. Es d'esperar, doncs, la presència d'aquest compost en les aigües residuals municipals.

Tanmateix no es té gaire informació d'aquesta substància quan s'utilitza com lligand, i per tant l'estudi de la possible complexació del sistema ternari H^+ - Fe^{3+} -PBTC necessita del coneixement previ dels sistemes binaris relacionats (H^+ -PBTC i H^+ - Fe^{3+}). Atès que el sistema H^+ - Fe^{3+} ha estat estudiat prèviament en el medi iònic 0.5 M en NaNO_3 [1], dividiren l'estudi en diferents etapes: (i) Estudi experimental del comportament de l'àcid en dissolució aquosa i determinació de les corresponents constant de formació: estudi del sistema binari H^+ -PBTC. (ii) estudi del sistema ternari H^+ - Fe^{3+} -PBTC en medi iònic 0.5 M de NaNO_3 .

ESTUDI DEL SISTEMA BINARI H^+ -PBTC

El PBTC és soluble en dissolvents polars entre ells l'aigua. Es pot obtenir l'àcid sòlid de les dissolucions aquoses per evaporació de l'aigua a una temperatura de 100°C i en condicions de buit. Si aquest sòlid es dissolt en aigua recupera les antigues propietats sense cap tipus de modificació

El PBTC és estable a la hidròlisi per un ampli marge de pH, Només a temperatures superiors a 100°C pot haver-hi una descomposició hidrolítica del PBTC, donant ortofosfat i àcid butà-1,2,4-tricarboxílic. La velocitat d'aquesta descomposició no depèn, únicament, de la temperatura, sinó també del pH i de la concentració de cations polivalents.

El PBTC és un àcid polipròtic amb cinc protons ionitzables. Al valorar una dissolució aquosa de PBTC 0.1M amb NaOH 1M. apareixen punts d'inflexió per les relacions molars PBTC:NaOH iguals a 1:1; 1:2; 1:3; 1:4 i 1:5. El punt més marcat correspon a l'espècie PBTC- Na_4 . Si es valora el PBTC en dissolucions aquoses més diluïdes (0.01M amb NaOH 0.1M), el cinquè punt d'equivalència no es pot observar degut a la seva baixa acidesa. La corba de valoració que s'obté al valorar una dissolució aquosa de PBTC 0.001 M amb NaOH 0.5M presenta, únicament, dos punts d'inflexió no gaire definits. Per dissolucions més diluïdes apareix un únic salt amb un punt d'equivalència per $\text{pH}=6$ (**Annex 1**).

REACTIUS, SOLUCIONS I APARELLS EMPRATS EN L'ESTUDI DEL SISTEMA BINARI H^+ -PBTC

Les solucions d'àcid 2-fosfonobutà-1,2,4-tricarboxílic emprades es preparen a partir de les solucions estoc de l'àcid (Bayer). El control de les concentracions es porta a terme mitjançant valoracions àcid-base amb NaOH patró.

Les altres dissolucions emprades HNO_3 , NaOH i NaNO_3 també es preparen a partir de les dissolucions estoc. Els sòlids de partida són de qualitat "reactiu analític" per tal motiu no es purifiquen prèviament. La preparació de les dissolucions estoc es descriu detalladament en l'Annex 1.

Totes les dissolucions emprades s'ajusten fins a medi iònic (NaNO_3 0.5 M) addicionant quantitats pesades d'aquest reactiu.

Les estandarditzacions es porten a terme mitjançant valoracions àcid-base (Annex 1) seguint el mètode de la primera derivada del programa del valorador automàtic Orion [2].

Com elèctrode de les valoracions potenciomètriques es fa servir un elèctrode de vidre de la casa Orion (Ross pH Half Cell, 0-14 pH, glass body model 81-01) i un elèctrode de referència (Ag/AgCl) de la casa Orion (Ross Reference Half Cell, glass

body model 80-05). Aquest elèctrode de referència és de doble unió i permet minimitzar el potencial d'unió líquida quan s'omple amb una dissolució d'electròlit de treball.

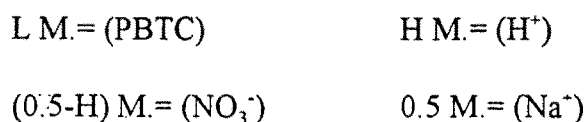
Les mesures de potencial, l'addició de reactius i el control del procés es porten a terme mitjançant l'equip descrit a l'Apèndix 1 i els programes de control d'aquest sistema són detallats en l'Annex 2.

MÈTODE D'INVESTIGACIÓ DEL SISTEMA H⁺ -PBTC

L'estudi que es desenvolupa en el present capítol es fonamenta en el comportament àcid-base del sistema H⁺-PBTC considerat. El seguiment d'aquest comportament es porta a terme amb la generació de dades experimentals emprant la tècnica potenciomètrica i la seva posterior elaboració numèrica per la determinació dels coeficients estequiomètrics de les diferents espècies presents en dissolució.

Per investigar el comportament del sistema H⁺-PBTC es determina la concentració lliure de, h, a partir de dades de f.e.m. obtingudes a 25°C, d'un nombre de dissolucions preparades per dilució de solucions estoc de PBTC, HNO₃ i NaNO₃ (**Annex 1**).

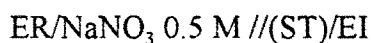
Els equilibris de dissociació de l'àcid PBTC s'estudien mitjançant una sèrie de valoracions potenciomètriques emprant una solució de treball (ST) que té una composició representada per:



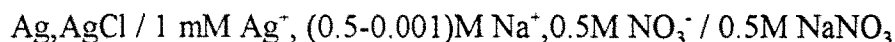
Les concentracions de PBTC oscil·len en l'interval $1.34 \cdot 10^{-4}$ - $1.23 \cdot 10^{-3}$ M. L'interval de concentracions d'àcid triat és el que s'utilitza, normalment, en els circuits de refrigeració industrials.

Aquests valors mantenen, també, la validesa del mètode del medi iònic inert, que limita l'ús dels components reaccionats a un nivell de concentració per sota del 10% de la força iònica d'aquest medi.

Les mesures de la f.e.m. es realitzen mitjançant valoracions utilitzant la cel·la:



on EI indica l'elèctrode Indicador (un elèctrode de vidre) i ER l'elèctrode de Referència que correspon a la semi-cel·la:

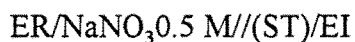


En cada experiment es procura mantenir la concentració de PBTC constant al llarg de la valoració. Atès que el sistema de presa de dades automatitzat Orion que s'utilitza en la part pràctica, només disposa d'una microbureta la concentració de NaOH és de 0.5 M. El risc de carbonatació, al tractar-se d'una dissolució concentrada, s'evita treballant en absència d'aire i preparant periòdicament (cada setmana) noves dissolucions que es valoren amb biftalat potàssic,

Després de cada addició es mesura la f.e.m. de la pila anterior. L'estat d'equilibri del sistema durant la valoració de les dissolucions que contenen el sistema

binari H^+ -PBTC es determina per: (i) Criteri d'estabilitat al mesurar el potencial de la cel·la: aquest criteri consisteix en considerar el potencial constant quan entre dues lectures consecutives apareix una variació no superior a 0.2 mV/min. (**Annex 2**). (ii) Criteri d'estat d'equilibri de les dades i reversibilitat del sistema: aquest criteri consisteix en fer valoracions per retrocés amb una dissolució de HNO_3 0.5 M.

Per portar a terme les valoracions per retrocés s'utilitza la cel·la de composició:



ER = Elèctrode de Referència. EI = Elèctrode Indicador.

(ST): OH M. = (OH⁻)
 L M. = (PBTC)
 (0.5-OH) = (NO₃⁻)
 0.5 M = Na⁺

La dissolució de treball (ST) es valora amb **àcid nítric** de concentració perfectament coneguda (0.5 M).

El NaNO_3 s'afegeix en quantitats adequades a totes les dissolucions per mantenir la concentració de nitrat de sodi a un valor 0.5 M. (medi iònic constant) per

assegurar que els coeficients d'activitat de les substàncies reaccionats es mantingui constant. Tots els experiments es porten a terme a la temperatura de 25±1°C.

A l'igual que en els capítols anteriors, el potencial de la cel·la es pot escriure després de cada addició en l'equilibri en funció de l'elèctrode indicador com càtode, l'elèctrode de referència com ànode i el del seu potencial d'unió líquida.

On $K = (E_{ref} - E_j) / L$ es determina al principi de cada experiència mitjançant el mètode de Gran [3], pel mateix sistema automatitzat de presa de dades Orion, en absència de metall i de lligand en la solució de treball.

Seguidament es representa la funció Z [4] en funció del pH per les diferents dissolucions estudiades del sistema binari. La funció Z és indicativa del nombre mig de protons units al lligand i està definida per l'equació:

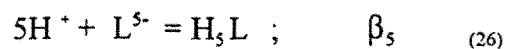
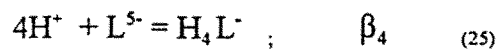
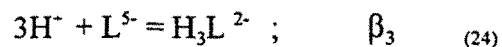
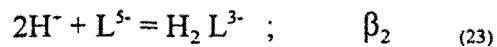
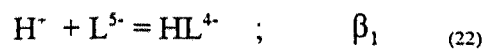
$$Z = (H_{Tot} - h_{lliure} + Kw(h_{lliure})^{-1}) / L_{Tot}$$

H_{total} = Concentració total de protons.

h_{lliure} = Concentració lliure de protons.

L_{total} = Concentració total de PBTC

El sistema H⁺- PBTC⁵⁻ ve definit pels equilibris:



Les concentracions totals d'hidrogen i de lligand, les podem representar per les equacions:

$$H_{\text{Tot}} = h + HL + 2H_2L + 3H_3L + 4H_4L + 5H_5L \quad (27)$$

$$L_{\text{Tot}} = L + HL + H_2L + H_3L + H_4L + H_5L \quad (28)$$

Podem escriure, també, les concentracions de les espècies protonades en funció de les concentracions d'ió hidrogen i de lligand lliure a partir de les corresponents constants d'equilibri. Les equacions anteriors es transformen en:

$$H_{\text{Tot}} = h + \beta_1 h + 2\beta_2 h^2 + 3\beta_3 h^3 + 4\beta_4 h^4 + 5\beta_5 h^5 \quad (29)$$

$$L_{\text{Tot}} = L (1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3 + \beta_4 h^4 + \beta_5 h^5) \quad (30)$$

Equacions que ens permeten fer el balanç de masses per cada substància present en dissolució aquosa. Els resultats de les equacions (29-30) són introduïts en el

programa de càlcul METLLI [5] per determinar la funció Z experimental de les diferents dades potenciomètriques.

La representació de la funció Z ens permet: (i) discernir entre aquelles valoracions que contenen menys error analític (ii) observar la no presència d'altres equilibris no considerats. en les dissolucions de H-PBTC. discernir entre aquelles valoracions que contenen menys error analític. Les dades experimentals per les diferents dissolucions del sistema binari que es representen mitjançant la funció Z per verificar les interaccions entre el H^+ i el PBTC, es tracten numèricament per trobar el model de protonació corresponent.

DADES EXPERIMENTALS DEL SISTEMA BINARI H^+ -PBTC

Per l'obtenció de les dades experimentals, el pH es limita a l'interval 1.7 a 10, aquesta limitació de pH es deguda a el programa definit en l'aparell que recull les dades potenciomètriques.

En el recull de dades experimentals és important que la concentració de protons i de lligand es mantingui constant al llarg de tota la valoració. D'acord amb el disseny del nostre equip experimental ens és impossible complir amb exactitud aquest requisit (**Apèndix 1**). Per minimitzar aquesta font d'error s'obtà en treballar amb NaOH molt

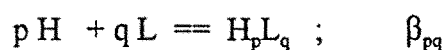
concentrat (0.5M), d'aquesta forma el volum de base afegit a la cel·la és molt petit i en dissolucions de H⁺-PBTC de concentracions petites (10⁻⁴ M).

Totes les dades experimentals de potencial i volum afegit de NaOH de cada punt (E_{exp} i V) de les diferents valoracions es transformen en funcions del tipus Z envers el pH. Les valoracions que tenen una funció Z amb un millor superposició, per una determinada concentració de PBTC, són triades per un posterior tractament numèric. Les representacions de la funció Z envers el pH per dades d'algunes valoracions experimentals corresponen a les gràfiques 18, 19, 20 i 21. La superposició de les diferents funcions Z, com es pot apreciar en les gràfiques, ens indica la no interferència d'altres processos amb les reaccions del nostre treball. En la gràfica 20 es representa la funció Z d'una valoració per retrocés amb àcid nítric. Les concentracions representades corresponen a: 2.6 10⁻⁴ M; 4.35 10⁻⁴ M i 6.47 10⁻⁴ M.

RESULTATS I CÀLCULS

A.- Tractament numèric de les dades

Les constants de formació de l'àcid PBTC poden expressar-se per l'equació química general:



a on β_{pq} representa les constants de formació de les espècies formades amb diferents valors de p (q = 1). Les càrregues s'han omès per simplificar l'expressió.

L'estequiometria de les espècies així com el valor de les constants β_{pq} , es determinen mitjançant una anàlisi numèrica de les dades obtingudes experimentalment. Amb aquest fi s'utilitza el programa de càlcul LETAGROP-NYTIT [6].

Aquest programa, tracta les dades experimentals i calcula la composició de les espècies en solució així com el valor de les seves constants de formació, al minimitzar la suma quadràtica d'errors, U, definida com:

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

N_p = és el nombre de punt experimentals (quatre valoracions: 170 punts)

E_{exp} = és la f.e.m. de la pila experimental.

E_{cal} = és la f.e.m. calculada pel programa.

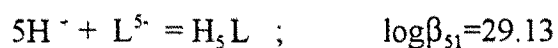
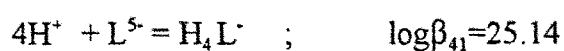
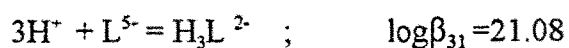
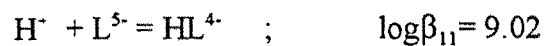
En aquesta expressió E_{cal} és el valor del potencial calculat pel programa suposant un conjunt d'espècies introduïdes i donant uns valors a les seves constants de formació.

Els valors obtinguts per aquest mètode numèric es troben a la taula 10, a on es poden observar a més dels valors calculats de les constants, els valors de $\sigma(E)$, desviació sigma, que és calculada pel programa per donar el 99% d'interval de confiança en el valor de les constants calculades β_{pq} . També trobem el valor de la funció U, que hem definit abans.

Amb aquest programa de càlcul podem reduir els valors de la funció U i $\sigma(E)$, refinant els valors analítics. Aquest refinament es fa per corregir els possibles errors en els valors dels potencials E_0 (calibració) i de la concentració analítica de protons.

Els resultats de la taula 10 s'obtenen sense fer cap tipus de refinament de les dades experimentals amb el programa de càlcul matemàtic de les constants de formació dels diferents models químics presents.

El model trobat per les diferents espècies protonades de l'àcid PBTC es pot expressar per les següents equacions de formació amb els corresponents valors dels logaritmes de β_{pq}



El model i valors de les seves constants de formació trobats pel programa de càlcul LETAGROP són introduïts, per comparar els resultats obtinguts, en el programa de càlcul HYPERQUAD [7]. Els valors obtinguts per aquest es referencien en la taula 11. Si es comparen aquests valors amb els de la taula 10 es pot apreciar que els valors de les constants de formació de les diferents espècies trobades amb el programa HYPERQUAD cauen dins l'interval de valors obtinguts pel programa de càlcul LETAGROP.

Taula 10.- Resultats obtinguts pel tractament numèric de les dades experimentals amb el programa de càlcul de constants de formació LETAGROP.

Model (p,q)	U	σ (mV)	Log $\beta_{p,q}$
(1,1)	339,5	1,67	6.80-7.65
(2,1)			11.79-13.13
(3,1)			constant
(4,1)			20.41-20.88
(5,1)			constant
(1,1)	327	0,62	7.25-8.31
(2,1)			13.27-14.47
(3,1)			18.05-19.40
(4,1)			22.90-23.78
(5,1)			constnat
(1,1)	*64	0,34	7.89-8.55
(2,1)			13.51-14.26
(3,1)			(Gammla
(4,1)			Konstanter)
(5,1)			24.09-24.94
(1,1)	**14	0,33	8.88-9.22
(2,1)			15.58-16.12
(3,1)			(Gammla
(4,1)			Konstanter)
(5,1)			28.68-29.25

* S'introdueixen diferents valoracions experimentals.

** Es refina valors de E_0 i l'acidesa.

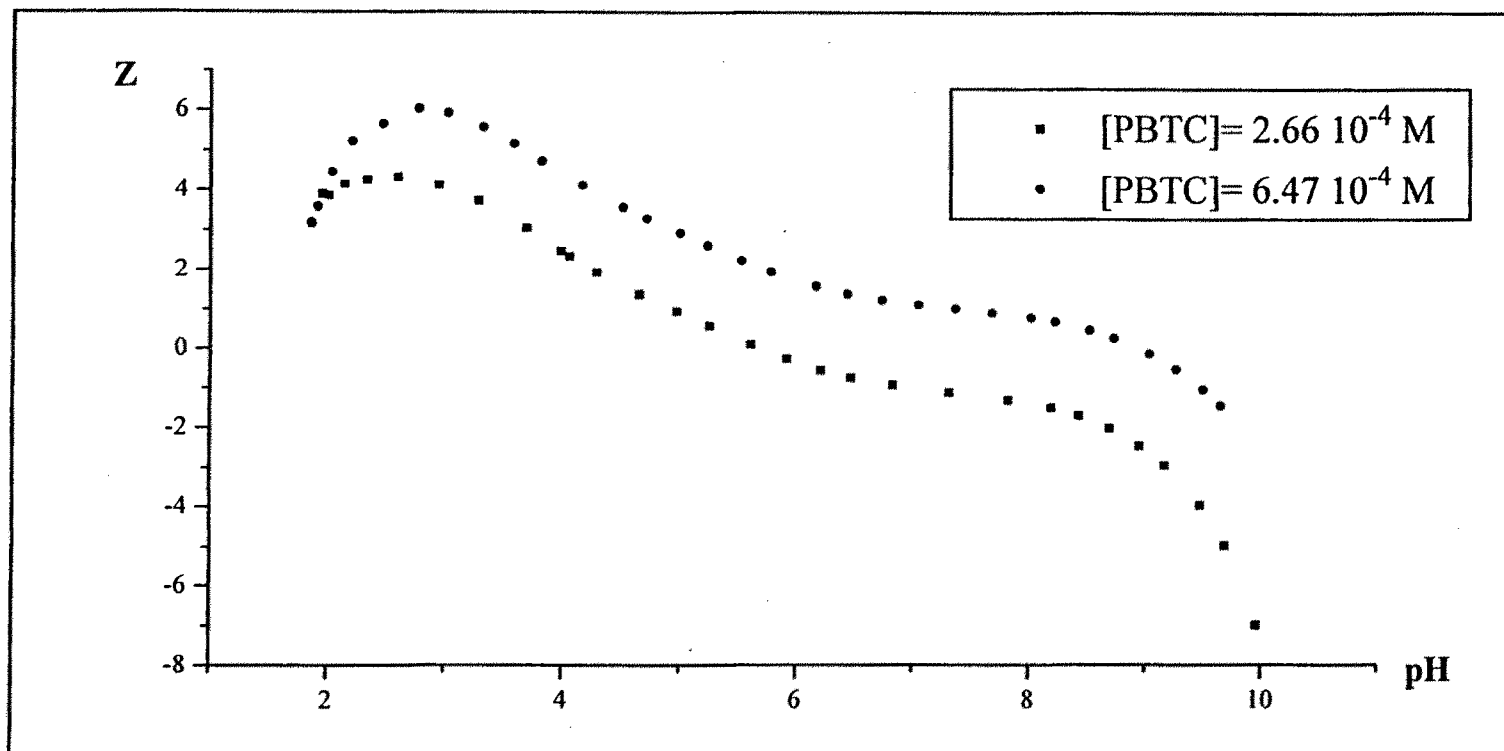
***La desviació σ (mV) es troba definida com $(U/(N_{p,q}\beta))^{1/2}$. N_k és el nombre de constants per refinar. L'error en el valor de les constants es troba definit per $\pm 3\sigma(\log\beta)$. Quan $0.2\beta \geq \sigma(k)$, el millor valor de $\log\beta$ i el màxim valor, $\text{Max, log}(\beta+3\sigma(\beta))$ són determinats.

Taula 11.- Resultats obtinguts pel tractament numèric de les valoracions experimentals pels programes de càlcul LETAGROP i HYPERQUAD

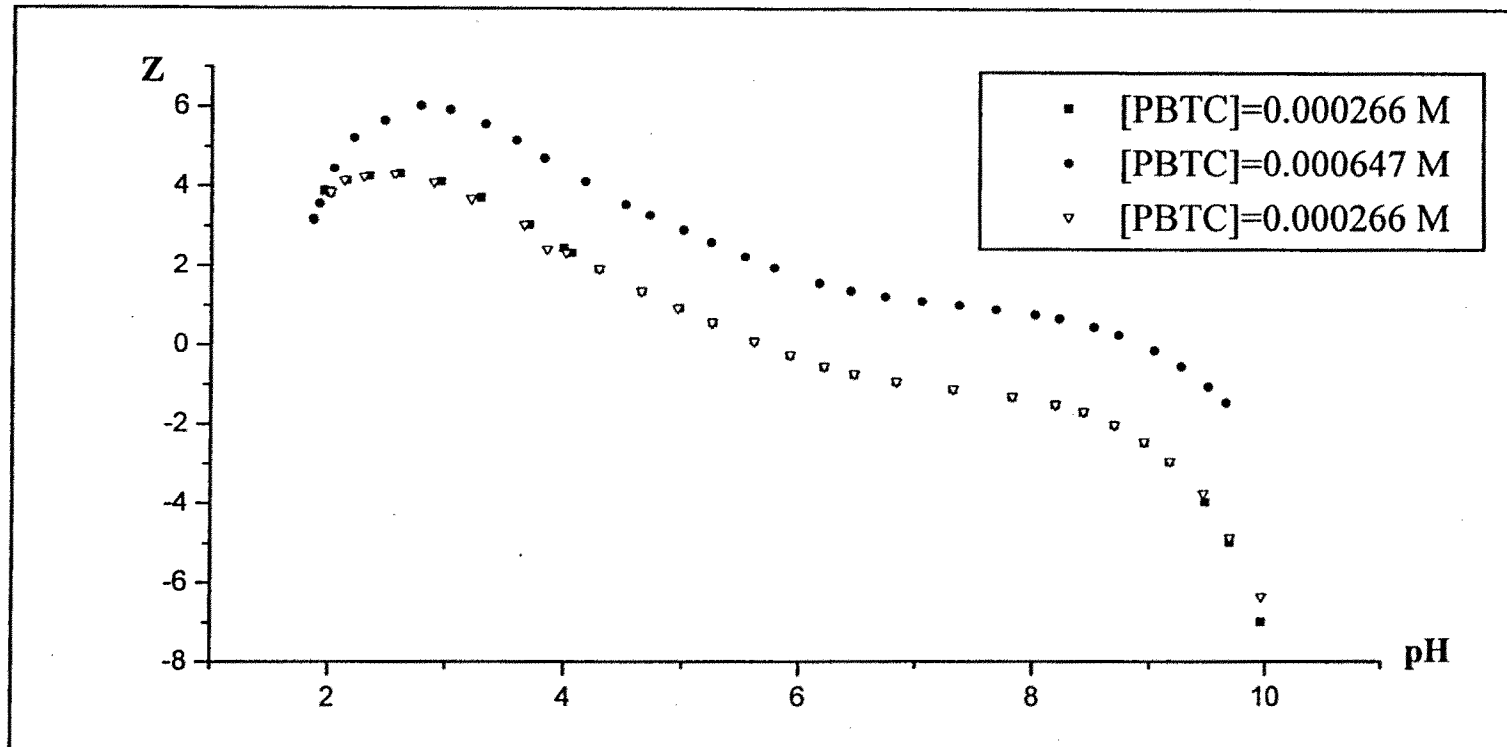
Model	χ^2	σ	Hyperquad Log β_{pp}	Letagrop Log β_{pp}
(1,1)			9.0234 $\sigma=0.05$	8.88-9.22
(1,2)			15.876 $\sigma=0.10$	15.58-16.12
(1,3)	15,82	0,29	21.080 $\sigma=0.11$	20.72-21.27
(1,4)			25.143 $\sigma=0.10$	24.92-25.53
(1,5)			29.131 $\sigma=0.12$	28.68-29.25

Per altra banda la gràfica 22 mostra les diferències $E_{\text{cal}} - E_{\text{exp}}$ en funció del pH per diferents valoracions experimentals. Aquestes dades són calculades d'acord amb la funció minimitzadora ($U = \sum_{N_p} (E_{\text{cal}} - E_{\text{exp}})^2$) del programa de càlcul numèric LETAGROP, tot considerant els models trobats. Com es pot apreciar els models proposats no presenten desviacions sistemàtiques respecte a les dades recollides experimentalment.

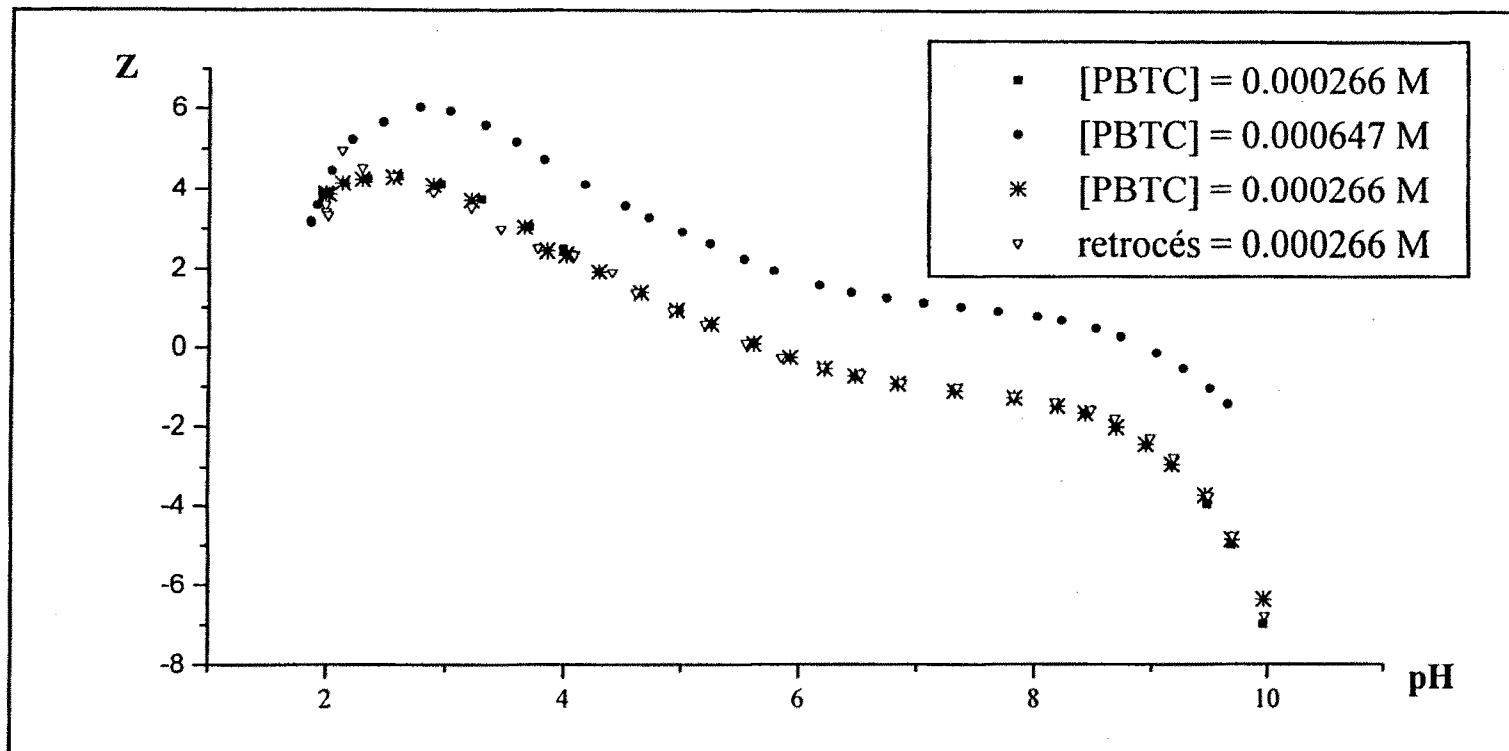
En la gràfica 23 es representa el diagrama de predominància dels models proposats dins l'interval de pH estudiat, utilitzant el programa SED[8] Aquest diagrama no varia apreciablement en funció de les diferents concentracions de treball.



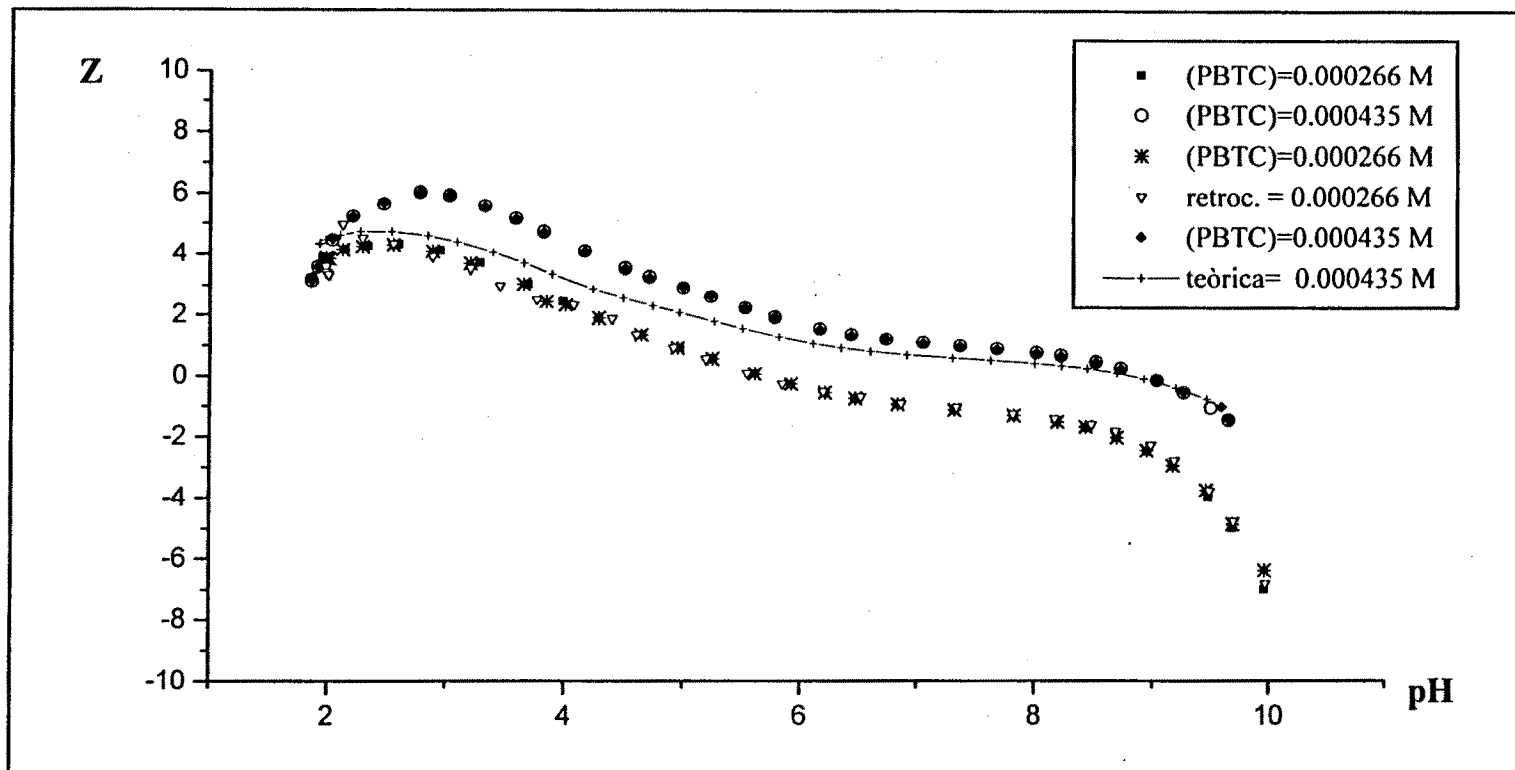
Gràfica 18.- Representació de la funció Z envers el pH per diferents valoracions experimentals de l'àcid PBTC. Les concentracions representades corresponen a: $2.66 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ i $6.47 \cdot 10^{-4} \text{ M}$



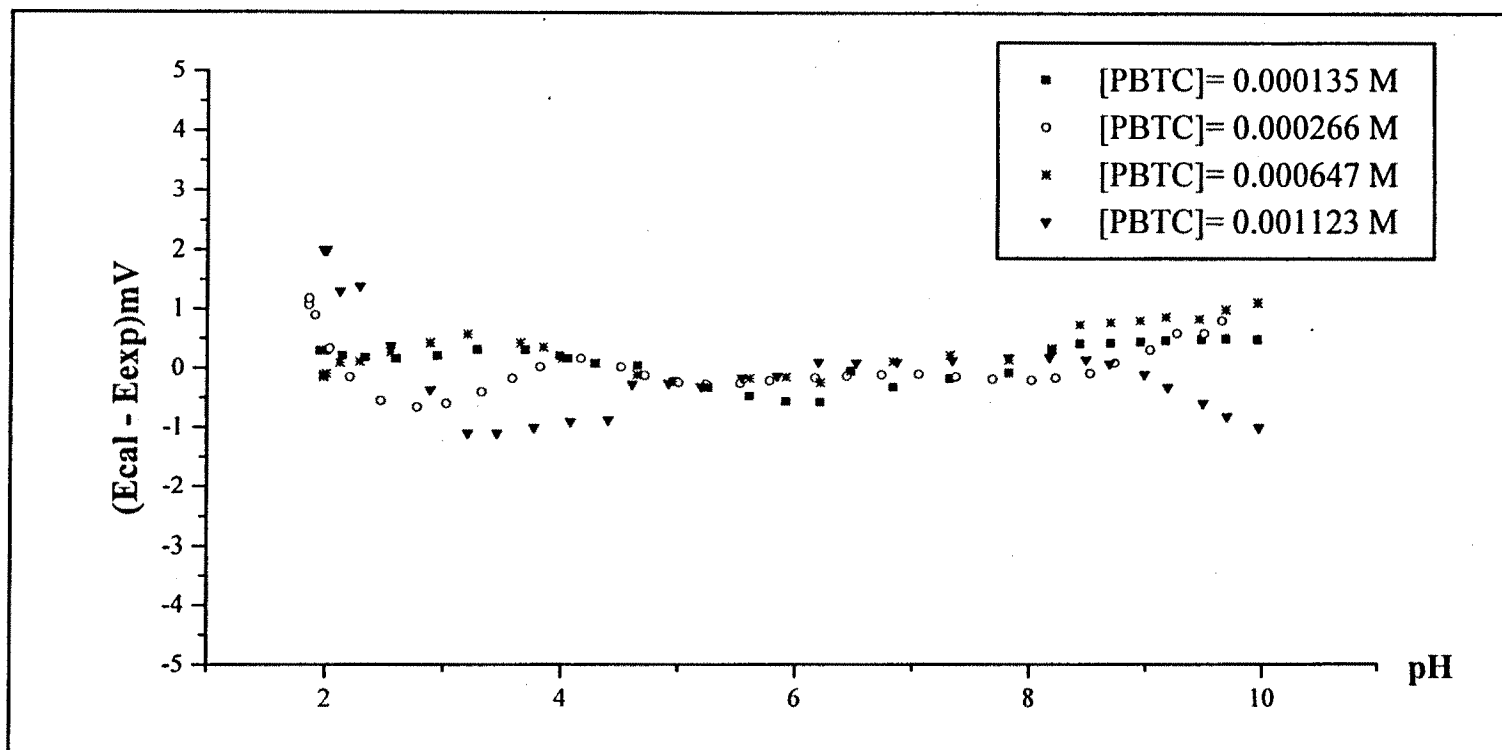
Gràfica 19.- Representació de la funció Z per diferents valoracions experimentals per l'àcid PBTC. Es representa dues valoracions corresponents a la mateixa concentració d'àcid $2.66 \cdot 10^{-4}$ M



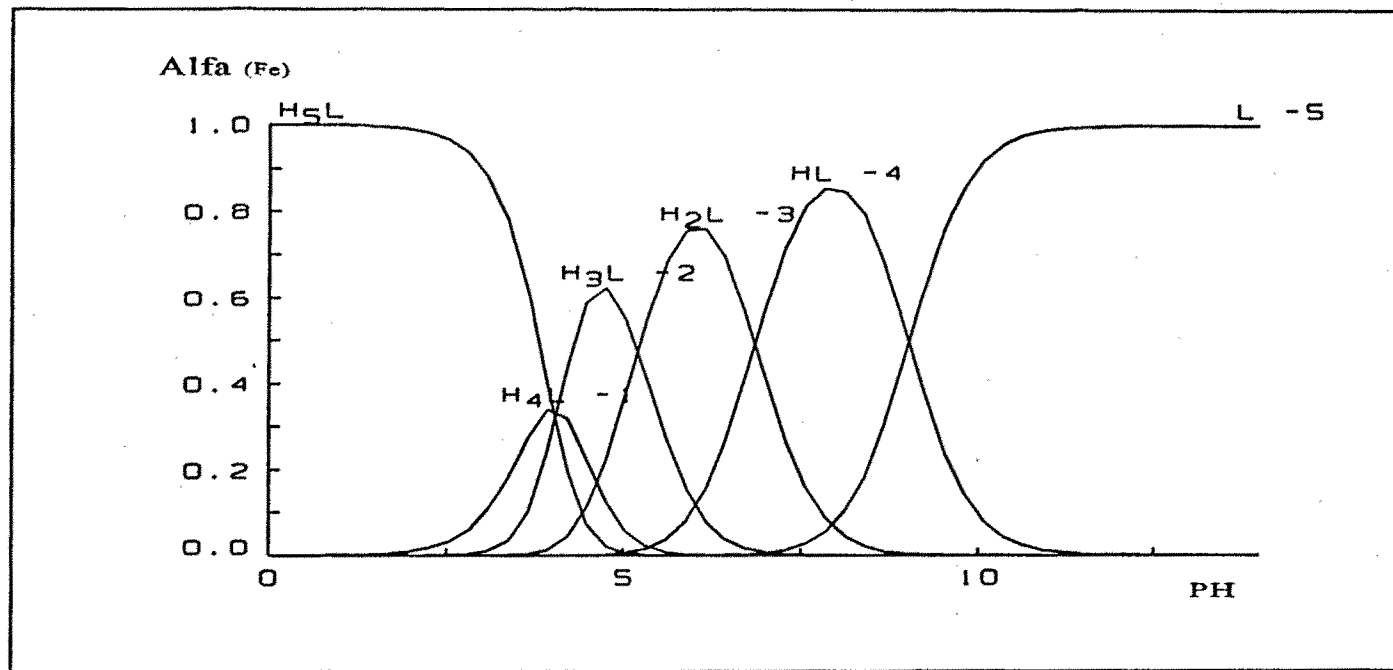
Gràfica 20.- Representació de la funció Z envers el pH per diferents valoracions experimentals. En la figura es mostra una valoració experimental per retrocés per la concentració d'àcid PBTC $2.66 \cdot 10^{-4}$ M



Gràfica 21.- Representació de la funció Z, per l'àcid PBTC, envers el pH. En aquesta figura s'incorpora la funció Z per una valoració experimental per retrocés de concentració $[PBTC]=2.66 \cdot 10^{-4}$ M i una altra, teòrica, de concentració $[PBTC]=4.35 \cdot 10^{-4}$ M.



Gràfica 22.- Representació de les diferències entre $E_{cal}-E_{exp}$ per varies valoracions experimentals de concentracions diferents



Gràfica 23.- Representació del Diagrama de Distribució de les diferents espècies en dissolució aquosa per l'àcid PBTC, d'acord amb les dades experimentals. Aquest diagrama no varia apreciablement en funció de les concentracions de treball. La concentració representada correspon a: PBTC= 0.65 mM.

MÈTODE D'INVESTIGACIÓ DEL SISTEMA TERNARI H^+ - Fe^{3+} -PBTC

A.-Reactius, solucions i aparells

Les solucions de l'àcid PBTC utilitzades es preparen a partir de solucions estoc de l'àcid. El control de les concentracions es porten a terme mitjançant valoracions àcid-base amb NaOH patró.

Les solucions de l'àcid PBTC emprades es preparen a partir de solucions estoc de l'àcid. El valor exacte de la concentració es determina mitjançant valoracions àcid-base amb NaOH patró.

Les altres dissolucions emprades HNO_3 i NaNO_3 també es preparen a partir de dissolucions estoc. Els sòlids de partida emprats en aquest treball són de qualitat reactiu analític per la qual cosa no es purifiquen prèviament. La preparació de les dissolucions estoc es descriu detalladament en l'**Annex 1**.

Les solucions de Fe^{3+} utilitzades en l'experimentació, es preparen a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ R.A. de la casa MERCK. La valoració de la concentració de ferro de la dissolució estoc es realitza amb dicromat potàssic, prèvia reducció del Fe^{3+} a Fe^{2+} amb SnCl_2 tot fent servir difenilamminsulfonat sòdic com indicador (**Annex 1**). Per evitar la hidròlisi del Fe^{3+} , en la dissolució patró, s'afegeix àcid nítric fins obtenir un $\text{pH} \approx 1$.

Totes les dissolucions emprades s'ajusten fins a medi iònic (NaNO_3 , 0.5 M) addicionant quantitats pesades d'aquest reactiu.

L'acidesa lliure, quantitat de protons presents en la dissolució patró de Fe^{3+} , es determina per valoració potenciomètrica amb NaOH després d'afegir a un volum determinat de dissolució de Fe^{3+} , una quantitat equimolecular d'EDTA respecte la quantitat de Fe^{3+} (**Annex 1**).

Com elèctrode de les valoracions potenciomètriques es fa servir un elèctrode de vidre de la casa Orion (Ross pH Half Cell, 0-14 pH, glass body model 81-01) i un elèctrode de referència (Ag/AgCl) de la casa Orion (Ross Reference Half Cell, glass body model 80-05). Aquest elèctrode de referència és de doble unió i que permet minimitzar el potencial d'unió líquida quan s'omple amb una dissolució d'electròlit de treball.

Les mesures de potencial, l'addició de reactius i el control del procés es porta a terme mitjançant l'equip descrit a l'**Apèndix 1** i els programes de control d'aquest sistema detallats en l'**Annex 2**.

B.- Mètode d'investigació

L'estudi que es desenvolupa en el present treball es fonamenta en el comportament àcid-base del sistema Fe^{3+} -PBTC considerat. El seguiment d'aquest comportament requereix tant la generació de dades experimentals a partir de les solucions del sistema ternari: H^+ - Fe^{3+} -PBTC com la informació del procés protolític dels sistemes binaris: H^+ -PBTC i del H^+ - Fe^{3+} . Pel sistema binari H^+ -PBTC es fan servir les dades trobades en el present capítol i pel sistema binari H^+ - Fe^{3+} les trobades en la bibliografia [1].

No es troba cap ressenya bibliogràfica sobre el comportament químic del sistema H^+ - Fe^{3+} -PBTC. Els articles referents a aquest sistema són, fonamentalment, articles referents a la utilització del PBTC com agent sequestrant en la indústria siderúrgica per diferents metalls polivalents.

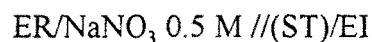
Per investigar la possible formació de complexos entre l'ió Fe^{3+} i el PBTC es determina la concentració lliure de protons, h , a partir de dades de f.e.m. mesurades a 25°C d'un nombre de dissolucions preparades per dilució de solucions estoc de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, PBTC, HNO_3 i NaNO_3 (Annex 1).

La composició de la cel·la de treball (ST) és la següent:

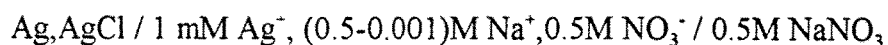
- (ST): B M.= (Fe^{3+})
 L M.= (PBTC)
 H M.= (H^+)
 (0.5-3B-H) M.= (NO_3^-)
 0.5 M.= (Na^+)

Les concentracions de Fe^{3+} oscil·len entre $3.22 \cdot 10^{-4}$ M a $4.59 \cdot 10^{-4}$ M i les de lligand des de $6.4 \cdot 10^{-4}$ M. fins a $1.3 \cdot 10^{-3}$ M. Aquests valors mantenen, també, la validesa del mètode del medi iònic inert, que limita l'ús dels components reaccionats a un nivell de concentració per sota del 10% de la força iònica d'aquest medi.

Les mesures de la f.e.m. es realitzen mitjançants valoracions utilitzant la cel·la:



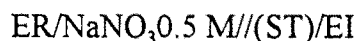
on EI indica l'elèctrode Indicador (un elèctrode de vidre) i ER l'elèctrode de Referència que correspon a la semi-cel·la:



En cada experiment es procura mantenir les concentracions de Fe³⁺ i de PBTC constants al llarg de la valoració. Atès que el sistema de presa de dades automatitzat Orion que s'utilitza en la part pràctica, només disposa d'una microbureta la concentració de NaOH és de 0.5 M. El risc de carbonatació, al tractar-se d'una dissolució concentrada, s'evita treballant en absència d'aire i preparant periòdicament (cada setmana) noves dissolucions que es valoren amb biftalat potàssic,

Després de cada addició es mesura la f.e.m. de la pila anterior. L'estat d'equilibri del sistema durant la valoració de les dissolucions que contenen el sistema ternari H⁻ - Fe³⁺ - PBTC es determina per: (i) Criteri d'estabilitat al mesurar el potencial de la cel·la: aquest criteri consisteix en considerar el potencial constant quan entre dues lectures consecutives apareix una variació no superior a 0.2 mV/min. (**Annex 2**). (ii) Criteri d'estat d'equilibri de les dades i reversibilitat del sistema: aquest criteri consisteix en fer valoracions per retrocés amb una dissolució de HNO₃ 0.5 M.

Per portar a terme les valoracions per retrocés s'utilitza la cel·la de composició:



ER = Elèctrode de Referència. EI = Elèctrode Indicador.

(ST): OH M. = (OH⁻); L M. = (PBTC); B M. = (Fe³⁺); (0.5-3B-OH) = (NO₃⁻);

0.5 M = Na⁺

La dissolució de treball (ST) es valora amb àcid nítric de concentració perfectament coneguda (0.5 M).

El NaNO₃ s'afegeix en quantitats adequades a totes les dissolucions per mantenir la concentració de nitrat de sodi a un valor 0.5 M. (medi iònic constant) per assegurar que els coeficients d'activitat de les substàncies reaccionats es mantingui constant. Tots els experiments es porten a terme a la temperatura de 25±1°C.

A l'igual que en els capítols anteriors, el potencial de la cel·la es pot escriure després de cada addició en l'equilibri en funció de l'elèctrode indicador com càtode, l'elèctrode de referència com ànode i el del seu potencial d'unió líquida.

On $K = (E_{ref} i E_j i L)$ es determina al principi de cada experiència mitjançant el mètode de Gran [3], pel mateix sistema automatitzat de presa de dades Orion, en absència de metall-lligand en la solució de treball.

Seguidament es representa la funció Z [4] en funció del pH per les diferents dissolucions estudiades del sistema ternari H⁺ - Fe³⁺ -PBTC. Els resultats de les equacions (29-30) són introduïts en el programa de càlcul METLLI [5] juntament amb l'acidesa lliure de la dissolució de Fe³⁺, per determinar la funció Z experimental de les diferents dades potenciomètriques.

La representació de la funció Z ens permet: (i) verificar la interacció entre el Fe^{3+} i el PBTC; (ii) discernir entre aquelles valoracions que contenen menys error analític (iii) observar la no presència d'altres processos químics no considerats. en les dissolucions de H-Fe-PBTC.

Les dades experimentals per les diferents dissolucions del sistema binari que es representen mitjançant la funció Z per verificar les interaccions entre el Fe^{3+} i el PBTC, es tracten numèricament per trobar el model de complexació corresponent

DADES EXPERIMENTALS DEL SISTEMA H^+ - Fe^{3+} -PBTC

Per estudiar la possible complexació entre el ferro (III) i el PBTC, les dades experimentals es divideixen en dues parts en previsió a la formació de precipitats:

- 1.- Les relacions de concentració ferro-PBTC en les solucions de treball igual a: 1:1.5; 1:3; 1:6, fins a un $\text{pH}=7$.
- 2.- Les relacions de concentració ferro-PBTC en les solucions de treball corresponents a: 1:10 i 1:13; fins a $\text{pH}=10$.

Les dades experimentals les dividim en dues parts de diferents relacions i també per diferent interval de pH . Les relacions més altes d'àcid (1:10 i 1:13) necessiten un volum de NaOH més gran per la seva valoració i en conseqüència originen una variació

important en la concentració de les diferents espècies que intervenen durant la valoració. El fet de què la concentració de les espècies no es mantingui constant provoca distorsions considerables en les dades potenciomètriques. Les valoracions que considerem amb menys error analític referent al manteniment de la concentració constant són, únicament, les relacions més senzilles (1:1.5; 1:3 i 1:6). Per aquestes relacions apareix precipitat d'hidròxids de ferro a $\text{pH} > 7$, això limita l'interval de pH de treball entre 1.8-7.

En les relacions més altes (1:10 i 1:13) s'observa que no apareix precipitat d'hidròxids de ferro a $\text{pH} > 10$. Encara que aquestes no seran introduïdes, posteriorment, en el programa de càlcul, es poden considerar com orientatives per apreciar si el model trobat en l'interval de pH de les relacions representatives (1:1.5, 1:3, 1:6) varia considerablement o bé evoluciona per formar espècies insolubles.

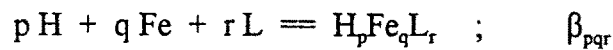
Si resumim el tractament experimental de dades es pot apreciar: (i) Un primer factor restrictiu és la propietat àcida del Fe^{3+} . Aquesta es determinant en la formació de complexos en solució aquosa, alguns d'ells insolubles; aquest factor dificulta el procés experimental i ens obliga a limitar l'interval de pH fins a 7 pel primer tipus de valoracions. (ii) Un altre factor restrictiu és el fet de què no es poden introduir en el càlcul numèric el segon tipus de valoracions, encara que amplii l'interval de pH, degut a què introdueixen un error sistemàtic al llarg de la valoració a l'anar variant la concentració de les espècies en la dissolució.

Totes les dades experimentals de potencial i volum afegit de NaOH de cada punt (E_{exp} i V) de les diferents valoracions es transformen en funcions del tipus Z envers el pH. Les valoracions que tenen una funció Z amb una millor superposició, per una determinada relació Fe³⁺ - PBTC, són triades per un posterior tractament numèric (gràfiques 24-27). La superposició de les diferents funcions Z, com es pot apreciar en les gràfiques, ens indica la no interferència de processos irreversibles amb les reaccions de complexació del nostre sistema. En les gràfiques 25-26 es representen la funció Z d'una valoració per retrocés amb àcid nítric. Les relacions Fe: PBTC representades corresponen a: 1:1.5; 1:3; 1:6 i 1:13.

RESULTATS I CÀLCULS PEL SISTEMA H⁺ - Fe³⁺ - PBTC

A.- Tractament numèric de les dades

La formació de complexos pel sistema ternari H⁺ - Fe³⁺ - PBTC es pot expressar per :



a on β_{pqr} representa les constants de formació de les espècies formades amb diferents valors de p, q, i r. Les càrregues s'han omès per simplificar l'expressió.

L'estequiometria dels complexos així com el valor de les constants β_{pqr} , es determinen mitjançant una anàlisi numèrica de les dades obtingudes experimentalment. Amb aquest fi s'utilitza el programa de càlcul LETAGROP-NYTIT.

Aquest programa, tracta les dades experimentals i calcula la composició de les espècies en solució així com el valor de les seves constants de formació, al minimitzar la suma quadràtica d'errors, U, definida com:

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

N_p = és el nombre de punt experimentals (quatre valoracions: 164 punts)

E_{exp} = és la f.e.m. de la pila experimental.

E_{cal} = és la f.e.m. calculada pel programa.

En aquesta expressió E_{cal} es el valor del potencial calculat pel programa quan s'introdueix un model que compren les dades dels sistemes binaris H⁺- Fe³⁺ i H⁺- PBTC i les possibles espècies H⁺- Fe³⁺- PBTC, donant uns valors inicials a les seves constants de formació.

B.- Dades bibliogràfiques

Les dades bibliogràfiques recollides pel sistema binari H⁺-Fe³⁺, estudiades en les condicions 0.5 M. en NaNO₃ [1], s'inclouen en la taula 13. Les constants de formació per l'àcid PBTC, obtingudes en el present capítol, es recullen en la taula 12 referides al medi iònic (I=0.5M).

Aquestes constants juntament amb les possibles constants de formació de les diferents espècies que componen un model, són introduïdes en el programa de càlcul LETAGROP-NYTIT.

Taula 12.- Constant de formació de l'àcid PBTC trobades experimentalment en el present capítol (L=PBTC).

Lligand	Log β (I= 0.5)	Mòdel	Referència Bibliogràfica
HL ⁴⁻	9,02	(1,0,1)	present capítol
H ₂ L ³⁻	15,88	(2,0,1)	present capítol
H ₃ L ²⁻	21,08	(3,0,1)	present capítol
H ₄ L ¹⁻	25,14	(4,0,1)	present capítol
H ₅ L	29,13	(5,0,1)	present capítol

Taula 13.- Constants d'hidròlisi de Fe³⁺ emprades en el present treball ajustades al medi iònic de treball.

Model	Log β (I= 0.5)	Referència Bibliogràfica
(-1,1,0)	-2,66	[1]
(-12,4,0)	-21,45	[1]
(-2,2,0)	-1,91	[1]

C.- Estratègia de càlcul

L'estratègia de càlcul consisteix en afegir, inicialment, els diferents models trobats en la bibliografia. En el present estudi no es troba cap referència bibliogràfica del sistema ternari H⁺-Fe³⁺-PBTC. Aquest fet ens obliga a considerar complexos de diferent estequiometria i intentar obtenir uns resultats de càlcul matemàtic amb aquestes espècies.

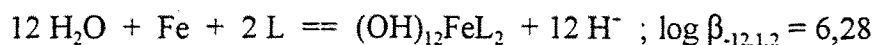
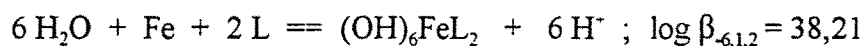
S'introdueixen en el programa de càlcul diferents espècies protonades, el programa calcula les diferents constants de formació de les diferents espècies que integren el model (model 1), però amb una funció minimitzadora molt alta. Es prova un nou model format per una mescla d'espècies protonades, neutres i hidroxilades, les dues espècies primeres són rebutjades pel programa, augmentant considerablement la

funció U (model 2). S'obta per treballar amb espècies hidroxilades únicament, disminuint considerablement la funció minimitzadora. Els models que contenen espècies hidroxilades amb nombre de OH⁻ múltiple de tres donen millors resultants que no les altres espècies hidroxilades (models 3-4). Les espècies amb dos lligands PBTC en la seva estructura permeten obtenir un mínim en la funció U.

Els valors obtinguts per aquest mètode numèric es troben a la taula 14. Les espècies (-3,1,2), (-6,1,2), (-9,1,2), (-12,1,2), donen l'ajust més òptim de les dades experimentals introduïdes fins a pH=7 i per tant es poden considerar com la millor explicació de l'estudi. Aquests resultats matemàtics s'obtenen de les dades que corresponen a les relacions més senzilles (1:1.5; 1:3 i 1:6). Per aquestes relacions apareix precipitat d'hidròxids de ferro a pH>7, això ens limita l'interval de pH de treball entre 1.8-7.

Amb les relacions de concentració Fe/PBTC de les solucions de treball del tipus 1:10 i 1:13 no es pot arribar a un mínim en el procés de càlcul emprant el programa LETAGROP. Aquestes relacions ens permeten observar experimentalment que no apareix precipitat d'hidròxids de ferro a pH>10.

El model trobat es pot expressar per les següents equacions de formació amb els corresponents valors dels logaritmes de les constants de formació β_{pqr} . Per simplificar els models no s'indiquen les càrregues corresponents:



La gràfica 28 mostra les diferències $E_{\text{cal}} - E_{\text{exp}}$ en funció del pH per diferents valoracions experimentals. Aquestes dades són calculades d'acord amb la funció minimitzadora ($U = \sum_{Np} (E_{\text{cal}} - E_{\text{exp}})^2$) tot considerant els complexos introduïts en el programa de càlcul. Com es pot apreciar els models proposats no presenten desviacions sistemàtiques respecte a les dades recollides experimentalment.

En la gràfica 29 es representa el diagrama de predominància dels models proposats dins l'interval de pH estudiat, tot utilitzant el programa SED. Les constants introduïdes per obtenir el diagrama corresponen a les dels models H-PBTC i Fe-PBTC trobats en el present treball, així com tots els hidròxids de ferro que s'indiquen en la gràfica 1 del **capítol 3** del present treball. Aquest diagrama de predominància és el que reproduïx millor la part experimental des del punt de vista de formació d'hidròxids de ferro insolubles. De forma orientativa el diagrama de predominància per dissolucions en relació ferro-PBTC (1:13) s'indica en la gràfica 30, en aquesta gràfica es pot apreciar com l'espècie $(OH)_{12}FeL_2$ augmenta considerablement la seva fortalesa envers les altres constants. Aquesta espècie podria ésser determinant per evitar la precipitació a $pH > 7$.

Taula 14.- Resultats obtinguts pel tractament numèric de les dades experimentals (H-Fe-PBTC).

	Model (p,q,r)	U	σ (mV)	Log β_{pp}
1	(1,1,1) (2,1,1) (3,1,1)	5168	5,5	20.98-24.53 25.30-25.98 31.98-32.39
2	(1,1,1) (0,1,1) (-1,1,1)	5540	5,4	rebutjada rebutjada 23.05-23.32
3	(-2,1,1) (-1,1,1) (-3,1,1) (-1,1,2) (-2,1,2) (-3,1,2)	710	2,39	constant rebutjada 17.86-18.33 constant 35.18-36.83 constant
4	(-3,1,1) (-2,1,2) (-3,1,2) (-2,1,1) (-1,1,2)	622	1,97	rebutjada rebutjada 39.6373± 0.26 rebutjada rebutjada
5	(-3,1,2) (-6,1,2) (-9,1,2) (-12,1,2) (-3,2,1)	120	0,93	48.85-49.47 constant constant 6.97-7.77 constant
6	(-3,1,2) (-6,1,2) (-9,1,2) (-12,1,2) (-3,2,1) (-1,3,1)	120	0,97	49.05-50.35 constant constant 7.25-8.03 28.31-28.76 rebutjada
7	(-3,1,2) (-6,1,2) (-9,1,2) (-12,1,2)	114	0,86	constant constant constant 6.28-6.65
7	(-3,1,2) (-6,1,2) (-9,1,2) (-12,1,2)	114	0.86 Gammla Konstanter	constant constant constant 6.29-6.35

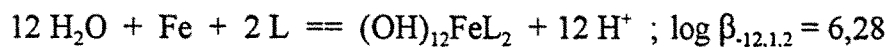
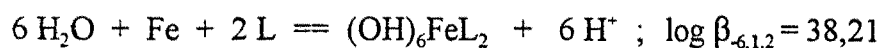
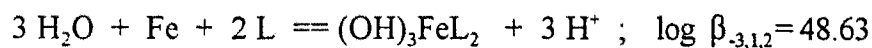
La desviació estàndard σ (mV) ve definida com $(U/(N_p \cdot \sigma(B)))^{1/2}$. N_k és el nombre de constants per refinar. L'error en el valor de les constants es defineix com $\pm 3\sigma(\log \beta)$. Quan $0.2\beta \leq \sigma(\beta)$, el millor valor de $\log \beta$; el valor màxim, $\text{Max. } \log(\beta + 3\sigma(\beta))$ són determinats

DISCUSSIÓ

Els resultats obtinguts en el present treball corresponen a la complexació entre el Fe³⁺ i l'àcid 2-fosfonobutà-1,2,4-tricarboxílic (PBTC) en dissolució aquosa en un medi iònic 0.5 M de NaNO₃.

Les representacions de la funció Z per diferents dades experimentals ens indiquen que les dades recollides en el moment de la valoració no apareixen processos irreversibles, sinó que corresponen a estats d'equilibri químic (gràfiques 25 i 26).

El model trobat pel programa de càlcul LETAGROP a partir de les dades experimentals, es pot expressar per les següents equacions de formació i els corresponents valors dels logaritmes de les constants de formació β_{pqr} . Per simplificar els models no s'indiquen les càrregues corresponents:



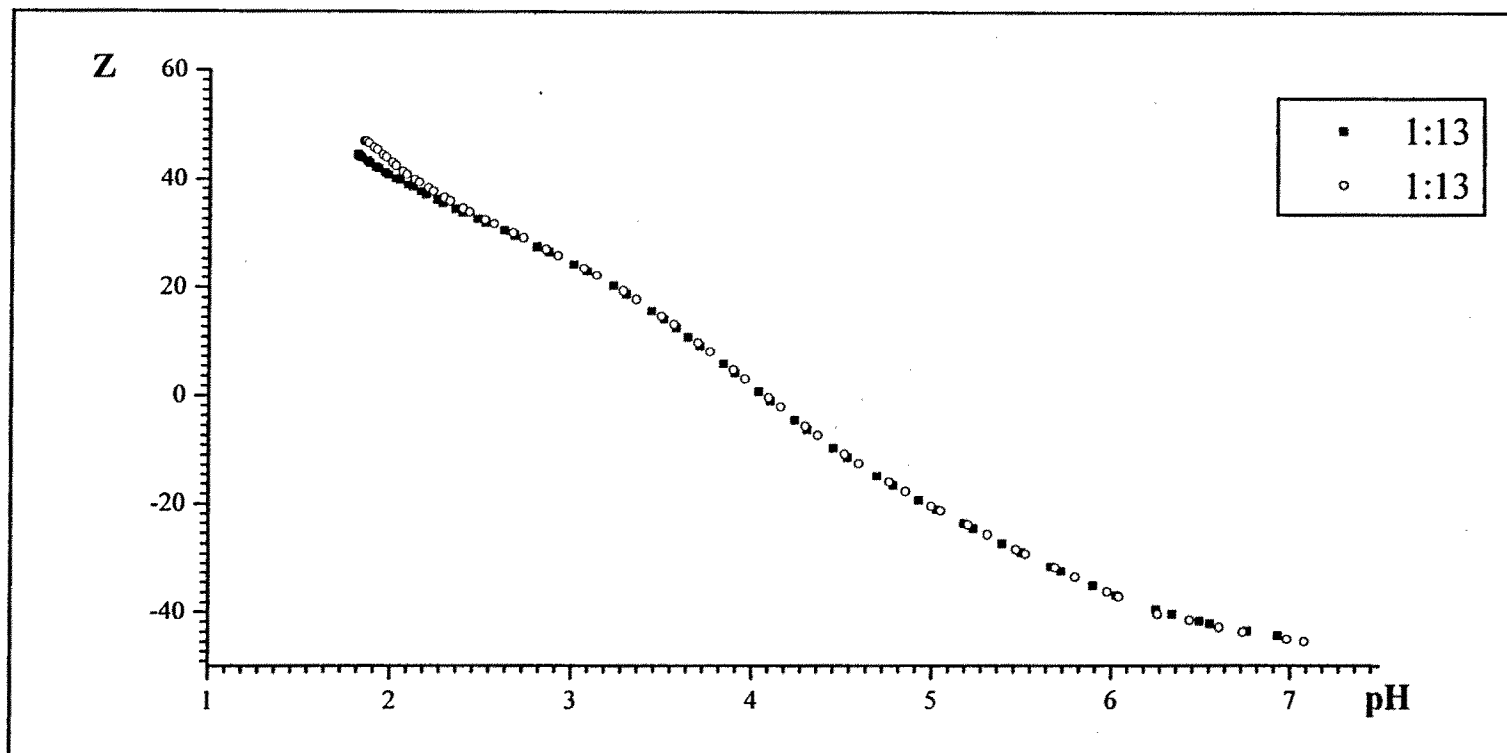
El model trobat per les relacions Fe/PBTC 1:1.5; 1:3; i 1:6, correspon a espècies hidroxilades mononuclears (gràfica 29). Espècies amb més alt grau de nuclearitat són rebutjades en el nostre càlcul (taula 14), atès que treballem a concentracions baixes de metall.

De forma orientativa un augment en la relació de PBTC envers el Fe^{3+} afavoreix el predomini de les espècies més hidroxilades. El diagrama de predominància per aquestes relacions experimentals (la gràfica 30) ens confirma com l'espècie $(\text{OH})_{12}\text{FeL}_2$ augmenta considerablement el seu predomini en un interval més ampli de pH.

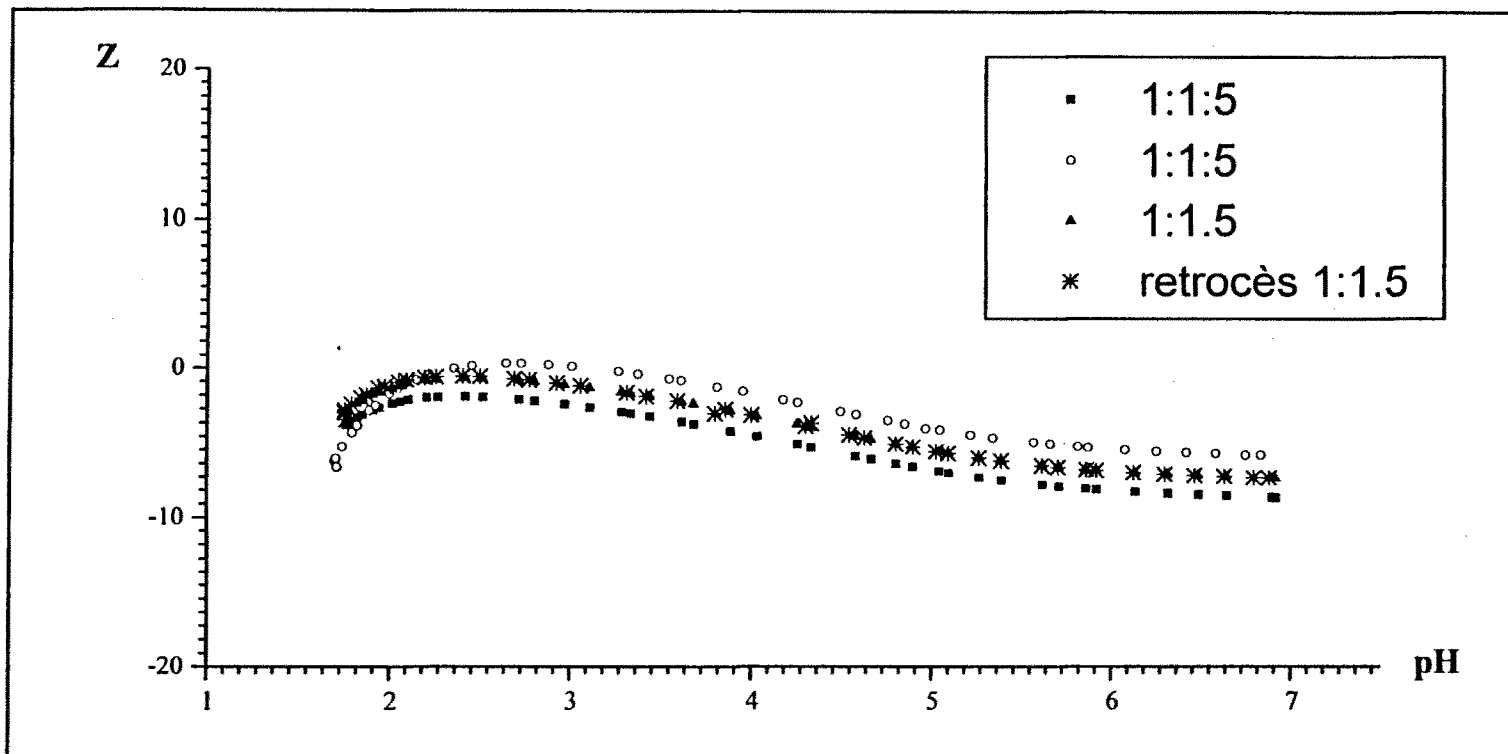
Es possible que es formin altres complexos d'estequiometria diferent fora de l'interval de pH del present estudi per las mateixes relacions de concentració Fe-PBTC (1:1.5, 1:3 i 1:6), però les corresponents reaccions de precipitació de $\text{Fe}(\text{OH})_x$ impedeixen determinar les constants de formació per potenciometria.

Si comparem la gràfica 29 amb la gràfica que recull la distribució de les diferents espècies hidroxilades del Ferro (III) (Capítol 3; gràfica 12), s'obtenen apreciacions satisfactòries des del punt de vista de la solubilitat del Fe^{3+} envers el pH en dissolucions aquoses. En la gràfica que representa el diagrama de predominància de les diferents espècies hidroxilades del Fe^{3+} , s'observa un predomini de l'espècie

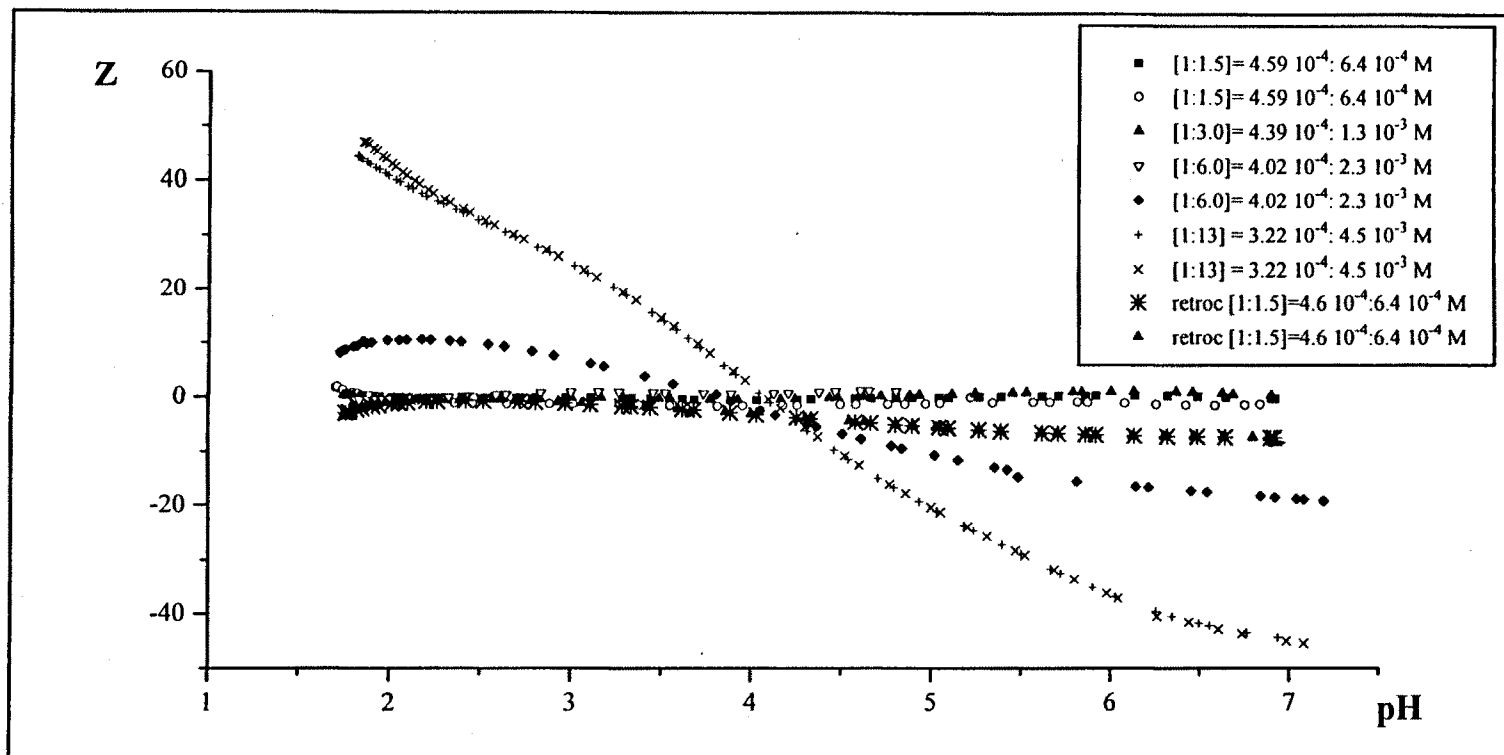
insoluble $\text{Fe}(\text{OH})_3$, a partir d'un $\text{pH} > 2$ fins un $\text{pH} > 10$, en el present capítol (gràfica 29) aquesta espècie insoluble no apareix dins l'interval de pH estudiat. Aquest fet es troba en concordança amb els resultats obtinguts al laboratori, que ens permeten obtenir dades experimentals corresponents a espècies solubles i en equilibri.



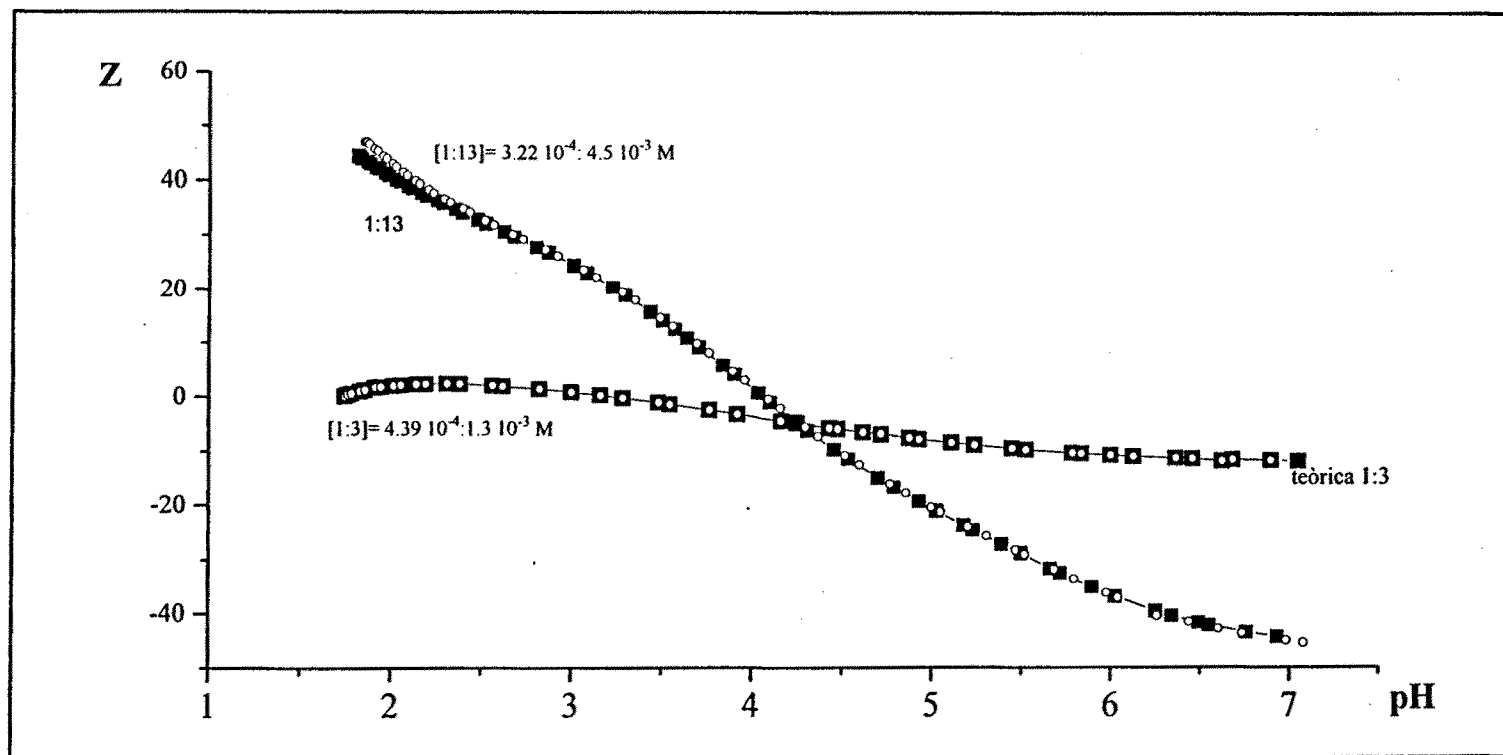
Gràfica 24.- Representació de la funció Z envers el pH per dues valoracions experimentals amb la mateixa relació de concentracions Fe^{+3} - PBTC. La relació representada correspon a: $3.22 \cdot 10^{-4}$: $4.5 \cdot 10^{-3}$ M



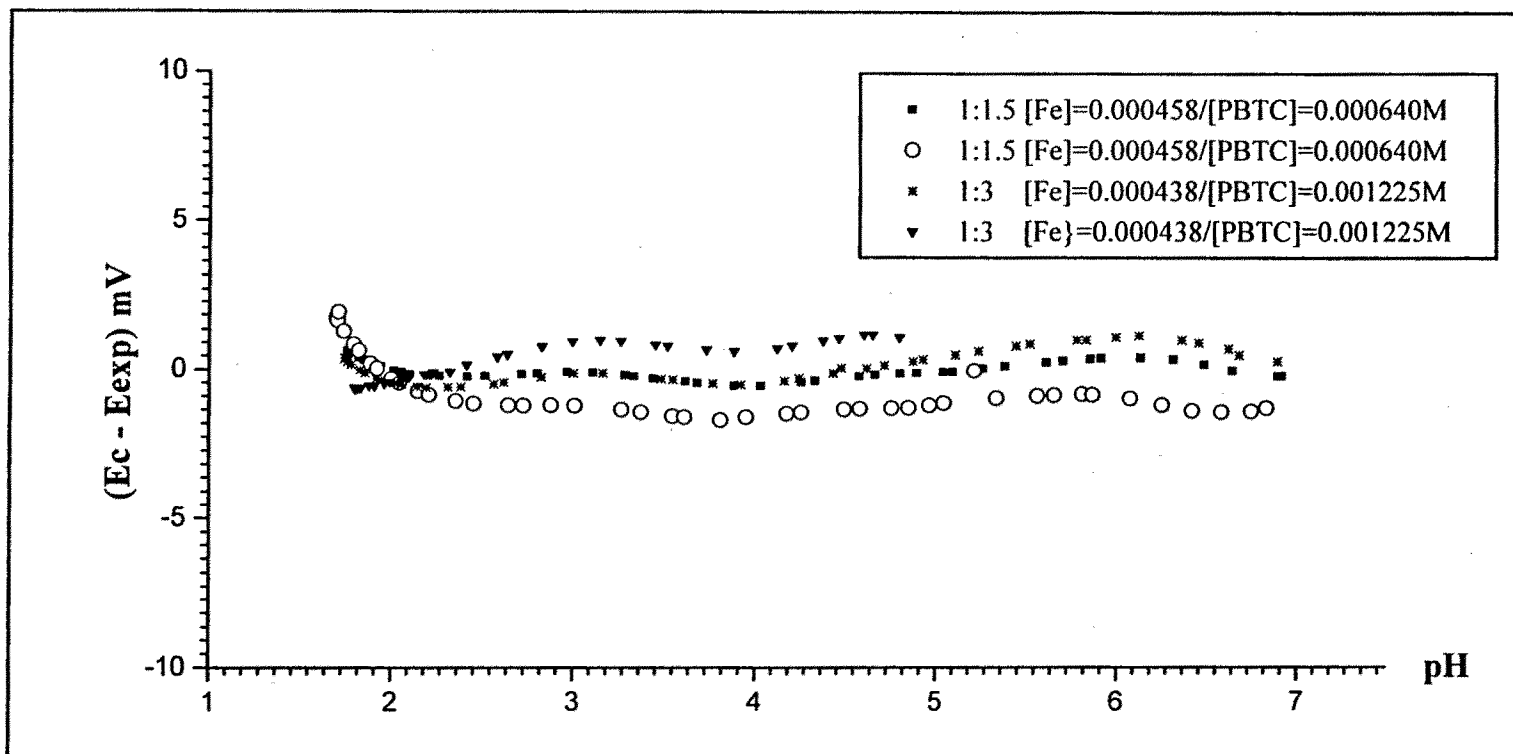
Gràfica 25.- Representació de la funció Z envers el pH per diferents valoracions experimentals amb la mateixa relació de concentracions Fe^{+3} -PBTC. En la figura es representa, també, una valoració per retrocès per la relació Fe^{+3} -PBTC $4.59 \cdot 10^{-4}$: $6.4 \cdot 10^{-4}$ M.



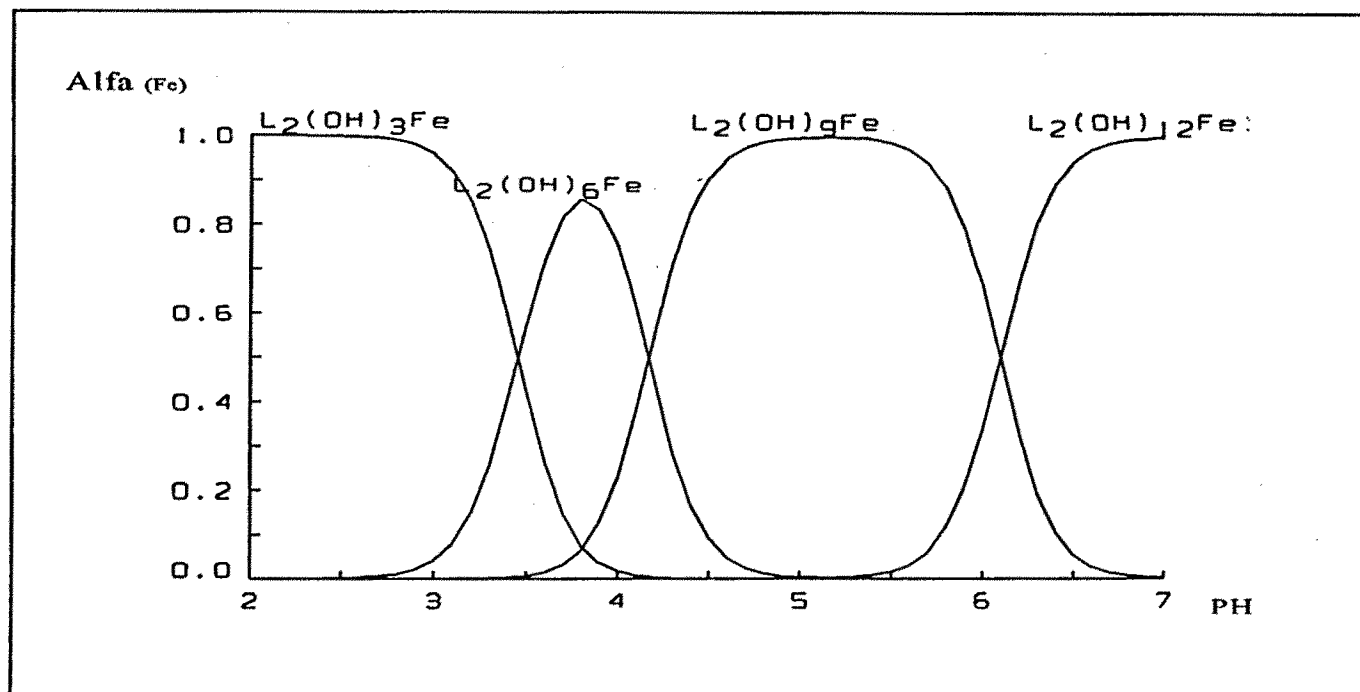
Gràfica 26.- Representació de la funció Z envers el pH per diferents valoracions experimentals directes i per retrocés. Les concentracions representades es troben indicades en la figura.



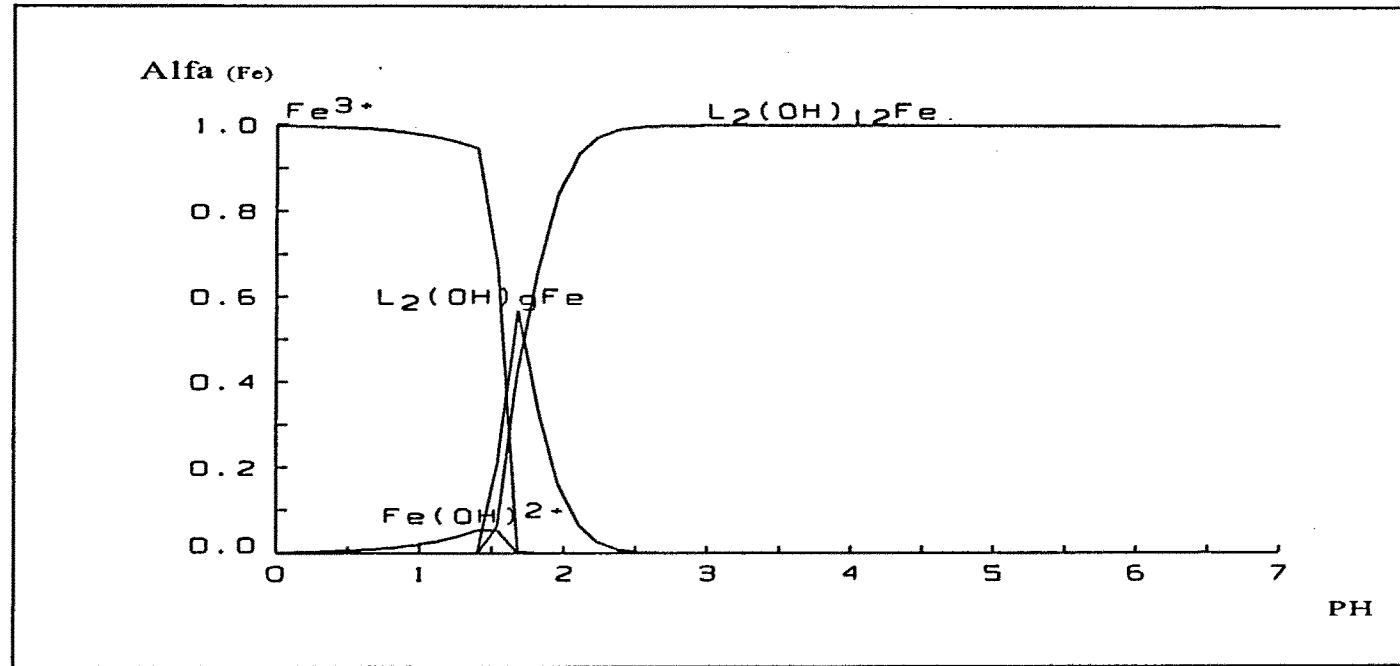
Gràfica 27.- Representació de la funció Z envers el pH per diferents valoracions experimentals i teòriques.
 Es representa la corba teòrica per la relació Fe^{+3} -PBTC [1:3]: $4.39 \cdot 10^{-4}$: $1.3 \cdot 10^{-3}$ M



Gràfica 28.- Representació de la diferència de valors $E_{cal} - E_{exp}$ envers el pH per diferents valoracions experimentals



Gràfica 29.- Representació del Diagrama de Predominància envers el pH per les diferents espècies trobades en dissolució aquosa, d'acord amb les dades experimentals, pel sistema Fe^{3+} -PBTC. La relació de concentracions representada correspon a: $Fe^{3+}=0.40$ mM i PBTC= 2.25 mM.



Gràfica 30.- Representació del Diagrama de Distribució pel model trobat experimentalment per la relació de concentracions $Fe^{3+}:L$ [1:1.5];[1:3];[1:6] i extrapolat a relacions més altes [1:10]; [1:13]. La concntració representada correspon a : $Fe^{3+}=0.32$ mM i PBTC=4.50 mM.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Salvadó, V.; Ribas, X.; Ostacoli, G.; Daniele, P.G.; and Valiente M.; *Comunicació Presentada a Spanish-Italian and Mediterranean Basin Congress (Simec '94)*; C-20. June (1994).
- 2.- *Manual. Orion Ea940. Copyright 1986-1991 Orion Research, Inc. 960 Autoche. System.*
- 3.- Gran, G.; *The Analyst*, 77, 661-671 (1952).
- 4.- Sillén, L.G.; *Acta Chem. Scand.*, 10, 803, (1956).
- 5.- Ribas, X.; "*Tesi Doctoral*" C.U.G-U.A.B (1987).
- 6.- Meloun, M.; Havel, J., *Computation of Solution equilibria*, J. Wiley & Sons (1988).
- 7.- Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A., *Hyperquad*, *Talanta*, 43, 17, (1996)
- 8.- Puigdomènech, I. *Simple Equilibrium Diagrams*, Royal Institute of Technology (Dept. Inorgani Chemistry, s-10044 Stockholm 70, Sweden).

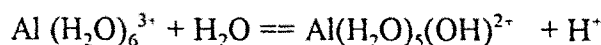
CAPÍTOL 6

**ESTUDI DE LA COMPLEXACIÓ DE L'Al³⁺ PER L'ÀCID 2-
FOSFONOBUTÀ-1,2,4 -TRICARBOXÍLIC EN DISSOLUCIÓ
AQUOSA (PBTC)**

INTRODUCCIÓ

L'estudi efectuat en el capítol anterior de complexació entre el catió fèrric i el PBTC ens ha permès observar la gran capacitat de complexació d'aquest lligand. El PBTC ha estat capaç de complexar a un catió tant difícil de treballar com és el catió Fe^{3+} , això ens fa pensar en la possibilitat de què aquesta capacitat sigui extensiva a altres cations polivalents.

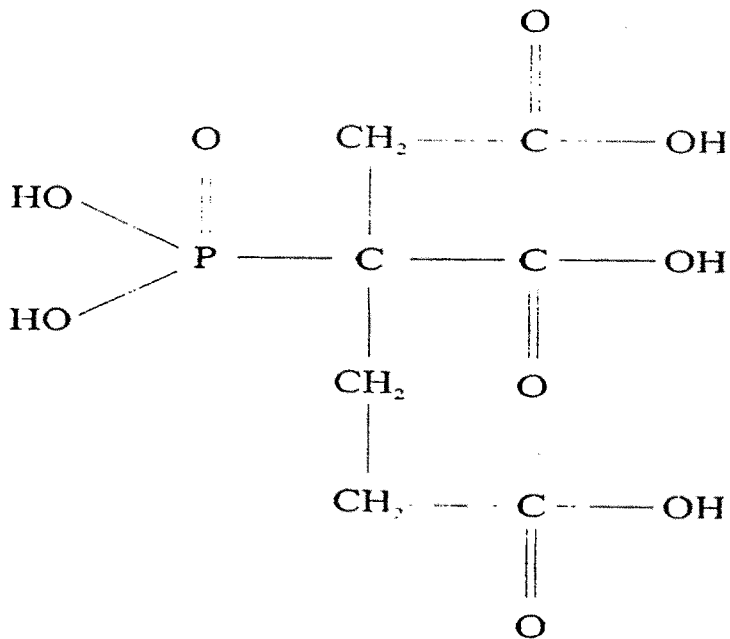
Com catió polivalent es tria l'alumini degut a la seva importància com agent floculant emprat en les aigües residuals. L'Al es soluble en medi àcid formant el catió Al^{3+} . En medi bàsic forma els ions aluminat. Aquests ions aluminat són realment espècies que contenen nombres de coordinació molt elevats d'estructures pràcticament desconegudes; les estructures més raonables són tetra o hexacoordinades com $\{\text{Al}(\text{OH})_4\}^-$ o $\{\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^-$. En solució aquosa els ions $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ es comporten com àcids:



En general totes les dissolucions de les sals que contenen Al^{3+} s'hidrolitzen amb molta facilitat i en concret les sals dels àcids febles no es troben com sals en dissolució aquosa.

L' Al^{3+} forma gran quantitat de metall-quelats amb la matèria orgànica en dissolució aquosa. El mecanisme de la formació d'aquestes espècies necessita, possiblement, de la presència d'alguns grups actius com carbonil, carboxil, hidroxil, amino o quinona [1]. El fet que l'àcid PBTC presenti grups hidroxils i carboxils en la mateixa molècula, determina que s'esculli el sistema ternari $H^+ - Al^{3+} - PBTC$ com objecte d'estudi

L'àcid 2-Fosfonobutà-1,2,4-tricarboxílic (PBTC) té una estructura molecular que la podem representar per:



Un altre factor determinant és pel fet que el PBTC té un conjunt de propietats importants que permeten emprar-lo industrialment. Aquestes propietats fan que el PBTC es trobi en les aigües residuals industrials juntament amb l'alumini. Un resum d'aquestes propietats industrials es poden agrupar en les següents característiques: a.- Estabilització de la duresa (efecte Threshold). Aquesta propietat no afecta, únicament al $CaCO_3$, sinó que inhibeix la sedimentació d'incrustacions d'altres sals alcalinotèrries i hidròxids de metalls pesats de poca o mínima solubilitat. b.- Modificació de l'estructura cristal·lina. El PBTC inhibeix o redueix la formació de cristalls de $CaCO_3$, $CaSO_4$ i d'altres sals alcalinotèrries. En el cas de no aconseguir una estabilització total de les dissolucions sobresaturades, els sòlids precipitats presenten modificacions en la seva estructura cristal·lina, en determinades condicions poden tenir una pèrdua total d'aquesta estructura. Aquestes modificacions s'atribueixen a l'acció d'inclusió del PBTC en el reticle sòlid, que provoca alteracions en les propietats de les partícules sòlides. (i) Són més dispersables i conseqüència tenen una menor tendència a la formació d'incrustacions. (ii) En el cas de què es formin precipitats, la duresa mecànica d'aquests es redueix deguda a una interacció feble entre les partícules. c.- Efecte dispersant (desfloculació) i Inhibició de la corrosió. Aquests efectes es detalla en el **capítol 7** del present treball. Aquest ampli espectre de propietats es fonamenta en què el PBTC pot formar en funció del pH, espècies aniòniques de quatre o cinc carregues que poden (i) ésser adsorvides per superfícies polars inorgàniques; (ii) formar complexos amb cations polivalents.

Quan s'utilitza l'aigua natural per fins industrials, es modifica en general la composició d'aquesta. En sistemes oberts de circuits de refrigeració són inevitables els canvis en la temperatura i el pH provocats per la lliberació de diòxid de carboni en la torre de refrigeració. El resultat provoca un augment de la concentració de Ca^{2+} i Mg^{2+} en dissolució. Per evitar la formació de dipòsits calcaris s'utilitzen els estabilitzadors. Entre aquests estabilitzadors hi ha el PBTC. Es d'esperar, doncs, la presència d'aquest compost en les aigües residuals municipals.

Tanmateix no es té gaire informació d'aquesta substància quan s'utilitza com lligand, i per tant l'estudi de la possible complexació del sistema ternari H^+ - Al^{3+} -PBTC necessita del coneixement previ dels sistemes binaris relacionats (H^+ -PBTC i H^+ - Al^{3+}). Atès que el sistema H^+ -PBTC ha estat estudiat en el capítol anterior ($I = 0.5 \text{ M}$ en NaNO_3 , i $t = 25^\circ\text{C}$), els objectius d'aquest capítol són: (i) Estudi experimental de la possible interacció entre l' Al^{3+} i el PBTC, i en el seu cas determinar l'estequiometria dels complexos formats i les seves constants de formació. (ii) L'estudi de la solubilitat del sistema ternari H^+ - Al^{3+} -PBTC envers el pH

Les pautes a seguir per obtenir aquests objectius es poden dividir en diferents etapes: (i) Recerca bibliogràfica dels sistema binari H^+ - Al^{3+} . (ii) Estudi experimental de les dissolucions del sistema ternari H^+ - Al^{3+} -PBTC en les condicions experimentals d'aquesta recerca. (iii) Determinació de les constants de formació dels possibles complexos trobats experimentalment..

REACTIUS, SOLUCIONS I APARELLS

Les solucions d'àcid 2-fosfonobutà-1,2,4-tricarboxílic emprades es preparen a partir de les solucions estoc de l'àcid. El control de les concentracions es porta a terme mitjançant valoracions àcid-base de quantitats conegudes de mostra (**Annex 1**)

Les altres dissolucions emprades HNO_3 , NaOH i NaNO_3 també es preparen a partir de les dissolucions estoc. Els sòlids de partida són de qualitat "reactiu analític" per tal motiu no es purifiquen. La preparació de les dissolucions estoc es descriu detalladament en l'**Annex 1**.

Les solucions de Al^{3+} utilitzades en l'experimentació, es preparen a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ R.A. de la casa MERCK. La valoració de la concentració d'alumini de la dissolució estoc es realitza amb una valoració amb EDTA (**Annex 1**).

Totes les dissolucions emprades s'ajusten fins a medi iònic (NaNO_3 0.5 M.) addicionant quantitats pesades d'aquest reactiu.

L'acidesa lliure, quantitats de protons presents en la dissolució patró d'alumini, es determina per valoració potenciomètrica amb NaOH després d'afegir a un volum determinat de la dissolució d' Al^{3+} , una quantitat equimolecular d'EDTA respecte la quantitat de Al^{3+} (**Annex 1**).

Les solucions dels àcids i bases emprades s'han preparat a partir de solucions estoc. Les estandarditzacions es porten a terme mitjançant valoracions àcid-base (**Annex 1**) seguint el mètode de la **primera derivada** del programa del valorador automàtic Orion [2]

Com elèctrode de les valoracions potenciomètriques es fa servir un elèctrode de vidre de la casa Orion (Ross pH Half Cell, 0-14 pH, glass body model 81-01) i un elèctrode de referència (Ag/AgCl) de la casa Orion (Ross Reference Half Cell, glass body model 80-05). Aquest elèctrode de referència és de doble unió i permet minimitzar el potencial d'unió líquida quan s'omple amb una dissolució d'electròlit de treball.

Les mesures de potencial, l'addició de reactius i el control del procés es porten a terme mitjançant l'equip descrit a l'**Apèndix 1** i els programes de control d'aquest sistema són detallats en l'**Annex 2**.

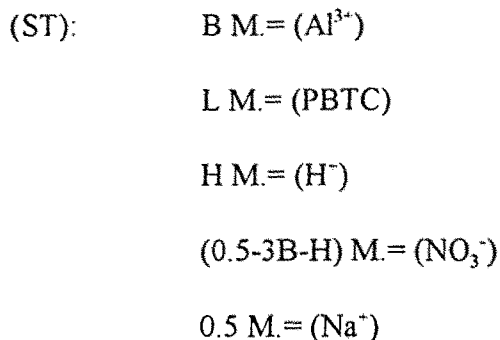
MÈTODE D'INVESTIGACIÓ DEL SISTEMA TERNARI H^+ - Al^{3+} -PBTC

L'estudi que es desenvolupa en el present es fonamenta en el comportament àcid-base del sistema H-Al-PBTC considerat. El seguiment d'aquest comportament requereix tant la generació de dades experimentals a partir de les solucions del sistema ternari H^+ - Al^{3+} -PBTC com la informació del procés protolític dels sistemes binaris H^+ -PBTC i H^+ - Al^{3+} . Del sistema H^+ -PBTC es fan servir les dades trobades en el present capítol i pel sistema H^+ - Al^{3+} les trobades en la bibliografia, ajustades a les condicions de treball [3] [4] [5] [6].

No es troba cap ressenya bibliogràfica sobre la complexació química del sistema ternari H-Al-PBTC. Els articles referents a aquest sistema són, fonamentalment, articles referents a la utilització del PBTC com agent segrestant en la indústria siderúrgica.

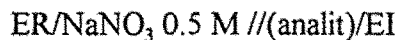
Per investigar la possible formació de complexos entre l'ió Al^{3+} i el PBTC es determina la concentració de protons, h , a partir de dades de f.e.m. mesurades a 25°C d'un nombre de dissolucions preparades per dilució de solucions estoc de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, PBTC, HNO_3 i NaNO_3 (**Annex 1**).

La composició de la cel·la de treball (ST) és la següent:

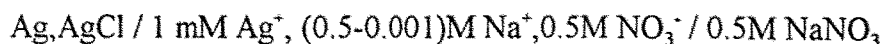


Les concentracions d' Al^{3+} oscil·len entre $3.69 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ a $5.26 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ i les de lligand des de $6.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. a $4.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Aquests valors mantenen, també, la validesa del mètode del medi iònic inert, que limita l'ús dels components reaccionats a un nivell de concentració per sota del 10% de la força iònica d'aquest medi.

Les mesures de la f.e.m. es realitzen mitjançant valoracions utilitzant la cel·la:



on EI indica l'elèctrode Indicador (un elèctrode de vidre) i ER l'elèctrode de Referència que correspon a la semi-cel·la:



En cada experiment es procura mantenir la concentració d' Al^{3+} i de lligand constants al llarg de la valoració. Atès que el sistema de presa de dades automatitzat Orion que s'utilitza en la part pràctica, només disposa d'una microbureta la concentració de NaOH és de 0.5 M. El risc de carbonatació, al tractar-se d'una dissolució concentrada, s'evita treballant en absència d'aire i preparant periòdicament (cada setmana) noves dissolucions que es valoren amb biftalat potàssic,

Després de cada addició es mesura la f.e.m. de la pila anterior. L'estat d'equilibri del sistema durant la valoració de les dissolucions que contenen Al^{3+} i PBTC es determina per: (i) Criteri d'estabilitat al mesurar el potencial de la cel·la: aquest criteri consisteix en considerar el potencial constant quan entre dues lectures consecutives apareix una variació no superior a 0.2 mV/min. (Annex 2). (ii) Criteri d'estat d'equilibri de les dades i reversibilitat del sistema: aquest criteri consisteix en fer valoracions per retrocés amb una dissolució de HNO_3 0.5 M.

Per portar a terme les valoracions per retrocés s'utilitza la cel·la de composició:



ER = Elèctrode de Referència. EI = Elèctrode Indicador.

(ST): OH M. = (OH⁻); L M. = (PBTC); B M. = (Al^{3+});

(0.5-3B-OH) = (NO_3^-); 0.5 M = Na^+

La dissolució de treball (ST) es valora amb àcid nítric de concentració perfectament coneguda (aprox 0.5 M).

El NaNO_3 s'afegeix en quantitats adequades a totes les dissolucions per mantenir la concentració de nitrat de sodi a un valor 0.5 M. (medi iònic constant) per assegurar que els coeficients d'activitat de les substàncies reaccionats es mantingui constant. Tots els experiments es porten a terme a la temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Els valors del potencial de la cel·la es calculen de la mateixa manera que en els capítols anteriors. On $K = (E_{\text{ref}} - E_j) / L$ es determina al principi de cada experiència mitjançant el mètode de Gran [7], pel mateix sistema automatitzat de presa de dades Orion, en absència de metall i de lligand en la solució de treball.

Seguidament es representa la funció Z [8] en funció del pH per cada una de les relacions Al^{3+} : PBTC estudiades.

La funció Z és indicativa del nombre mig de protons units al lligand i està definida per l'equació:

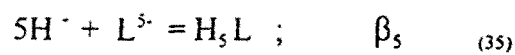
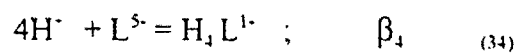
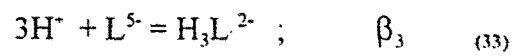
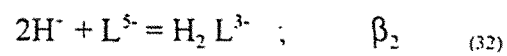
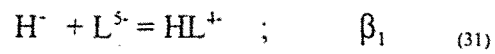
$$Z = (\text{H}_{\text{Tot}} - h_{\text{lliure}} + K_w(h_{\text{lliure}})^{-1}) / L_{\text{Tot}}$$

H_{total} = Concentració total de protons.

h_{lliure} = Concentració lliure de protons.

L_{total} = Concentració total d'àcid PBTC

El sistema H⁺- PBTC⁵⁻ ve definit pels equilibris:



Les concentracions totals d'hidrogen i de lligand, les podem representar per les equacions:

$$H_{\text{tot}} = h + HL + 2H_2L + 3H_3L + 4H_4L + 5H_5L \quad (36)$$

$$L_{\text{Tot}} = L + HL + H_2L + H_3L + H_4L + H_5L \quad (37)$$

Podem escriure, també, les concentracions de les espècies protonades en funció de les concentracions d'ió hidrogen i de lligand lliure a partir de les corresponents constants d'equilibri.

Les equacions anteriors es transformen en:

$$H_{\text{Tot}} = h + \beta_1 h + 2\beta_2 h^2 + 3\beta_3 h^3 + 4\beta_4 h^4 + 5\beta_5 h^5 \quad (38)$$

$$L_{\text{Tot}} = L (1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3 + \beta_4 h^4 + \beta_5 h^5) \quad (39)$$

Aquestes equacions ens permeten fer el balanç de masses per cada substància en dissolució aquosa. Els resultat d'aquestes equacions juntament amb la concentració total de Al³⁺ i afegint a l'equació (38) l'acidesa lliure de la dissolució de metall, s'introdueixen en el programa de càlcul METLLI [9] per determinar la funció Z experimental de les diferents dades potenciomètriques.

La representació de la funció Z ens permet: (i) verificar la interacció entre l'Al³⁺ i el lligand; (ii) discernir entre aquelles valoracions que contenen menys error analític; (iii) determinar la no presència d'altres processos químics en les dissolucions de Al³⁺-PBTC.

Les dades experimentals de les diferents relacions metall/ligands, que es representen mitjançant la funció Z per verificar les interaccions entre els ions Al^{3+} i PBTC, es tracten numèricament per trobar el model de complexació corresponent.

DADES EXPERIMENTALS DEL SISTEMA TERNARI H^+ - Al^{3+} -PBTC

Per estudiar la possible complexació, el treball experimental es pensa, d'entrada, dividir les valoracions experimentals en dues parts en previsió a la formació de precipitats i/o d'errors analítics per variacions de la concentració en la cel·la de treball

1.- Les relacions de concentració Al-PBTC en les solucions de treball de composició igual a: 1:1.2; 1:2.5; 1:6 fins a un pH=10.

2.- Les relacions de concentració Al-PBTC en les solucions de treball del tipus 1:10 i 1:12; fins a pH=10.

La propietat àcida del Al^{3+} , determinant en la formació de complexos en solució aquosa algun d'ells insolubles, és un factor que dificulta el procés experimental.

Les relacions més concentrades d'àcid (1:10 i 1:12) necessiten un volum de NaOH més gran per la seva valoració i en conseqüència originen una variació important en la concentració de les diferents espècies que intervenen durant la valoració. El fet

de què la concentració de les espècies no es mantingui constant provoca distorsions en les dades potenciomètriques considerables. Les valoracions que considerem amb menys error analític referent al manteniment de la concentració constant són, únicament, les relacions més senzilles (1:1.2; 1:2.5; 1:6). Per aquestes relacions no apareix precipitat d'hidròxids d'alumini a $\text{pH} > 10$.

En les relacions més concentrades en àcid (1:10 i 1:12) s'observa que no apareix precipitat d'hidròxids d'alumini a $\text{pH} > 10$. Encara que aquestes no seran introduïdes, posteriorment, en el programa de càlcul, es poden considerar com orientatives per apreciar si els models trobats en l'interval de pH de les relacions representatives (1:1.2, 1:2.5, 1:6) varia considerablement o bé si hi han altres models.

Si resumim el tractament experimental de dades es pot apreciar: (i) Un primer factor que és la propietat àcida de l' Al^{3+} . Aquesta es determinant en la formació de complexos en solució aquosa, alguns d'ells insolubles; aquest factor no ens dificulta el nostre procés experimental i no obliga a limitar l'interval de pH . (ii) Un altre factor, en aquest cas, restrictiu és el fet de què no es poden introduir en el càlcul numèric el segon tipus de valoracions, degut a què introdueixen un error sistemàtic al llarg de la valoració a l'anar variant la concentració de les espècies en la dissolució.

Totes les dades experimentals de potencial i volum afegit de NaOH de cada punt (E_{exp} i V) de les diferents valoracions es transformen en funcions del tipus Z

envers el pH. Les valoracions que tenen una funció Z amb un millor superposició, per una determinada relació Al-PBTC, són triades per introduir-les en el programa de càlcul LETAGROP. Les representacions de la funció Z envers el pH per dades d'algunes valoracions experimentals corresponen a les gràfica 31 i 32.

Per verificar els estats d'equilibri i la reversibilitat del sistema químic es porta a terme valoracions per **retrocés** amb HNO₃ (gràfica 31). La superposició de les diferents funcions indica la no interferència de processos irreversibles amb les reaccions de complexació del nostre treball.

RESULTATS I CÀLCULS EXPERIMENTALS PEL SISTEMA

H⁺ -Al³⁺ -PBTC

A.- Tractament numèric de les dades

La formació de complexos entre l'àcid PBTC (L) i el Al³⁺ pot expressar-se per l'equació química general:



a on β_{pqr} representa les constants de formació de les espècies formades amb diferents valors de p, q, i r. Les càrregues s'han omès per simplificar l'expressió.

L'estequiometria dels complexos així com el valor de les constants β_{pqr} , es determinen mitjançant una anàlisi numèrica de les dades obtingudes experimentalment. Amb aquest fi s'utilitza el programa de càlcul LETAGROP-NYTIT [11].

Aquest programa, tracta les dades experimentals i calcula la composició de les espècies en solució així com el valor de les seves constants de formació, al minimitzar la suma quadràtica d'errors, U, definida com:

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

N_p = és el nombre de punt experimentals (quatre valoracions =175 punts)

E_{exp} = és la f.e.m. de la pila experimental.

E_{cal} = és la f.e.m. calculada pel programa.

En aquesta expressió E_{cal} es el valor del potencial calculat pel programa quan s'introdueix un model que compren les dades del sistemes binaris H⁺-Al i H⁺-PBTC i les possibles espècies del sistema ternari H-Al-PBTC, donant uns valors inicials a les seves constants de formació.

B.- Dades bibliogràfiques

Les constants de formació per l'àcid PBTC, obtingudes en el capítol anterior del present es troben a la taula 15 referides al medi iònic (I=0.5M). Les dades

bibliogràfiques recollides pel sistema binari H^+ - Al^{3+} , ajustades a les condicions de treball es troben en la taula 16.

Taula 15.- Constant de formació de l'àcid PBTC trobades experimentalment en el present capítol (L=PBTC).

Lligand	Log β (I= 0.5)	Model	Referència Bibliogràfica
HL^{4-}	9,02	1,1	capítol 5
H_2L^{3-}	15,88	2,1	capítol 5
H_3L^{2-}	21,08	3,1	capítol 5
H_4L^{1-}	25,14	4,1	capítol 5
H_5L	29,13	5,1	capítol 5

Taula 16.- Constants d'hidròlisi de Al^{3+} emprades en el present treball ajustades al medi iònic de treball. Model H^+ - Al^{3+} .

Model	Log β (I= 0.5)	Referència Bibliogràfica
-1,1	-5,75	[10]
-2,1	-11,1	[10]
-3,1	-17,15	[10]
-4,1	-24,3	[10]
-4,3	-31,4	[10]

Aquestes constants juntament amb les possibles constants de formació de les diferents espècies que componen el model, són introduïdes en el programa de càlcul LETAGROP-NYTIT [11]

C.- Estratègia de càlcul

L'estratègia de càlcul consisteix en afegir, inicialment, els diferents models trobats en la bibliografia. En el present estudi no es troba cap referència bibliogràfica del sistema ternari $H^+ - Al^{3+} - PBTC$. Aquest fet ens obliga a considerar complexos de diferent estequiometria i intentar obtenir uns resultats de càlcul matemàtic amb aquestes espècies.

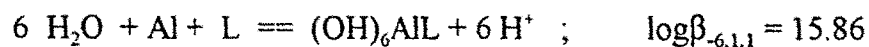
S'introdueixen en el programa de càlcul diferents espècies protonades, el programa les rebutja completament amb una funció minimitzadora molt alta. S'obté per treballar amb espècies hidroxilades únicament, aquestes disminueixen considerablement la funció minimitzadora. Els models que contenen espècies hidroxilades amb nombre de OH^- múltiple de tres donen millors resultats que no les altres espècies hidroxilades. Les espècies amb un i dos lligands PBTC en la seva estructura permeten obtenir un mínim òptim en la funció minimitzadora U.

Els valors obtinguts per aquesta estratègia i aplicant el càlcul numèric es troben a la taula 17, a on es pot observar, a més dels valors calculats de les constants, els valors de $\sigma(E)$, desviació sigma, que és calculada pel programa per donar el 99%

d'interval de confiança en el valor de les constants calculades β_{pqr} . També trobem el valor de la funció U, que hem definit abans. Les espècies $(-6,1,1)$ i $(-6,1,2)$ donen l'ajust més òptim de les dades experimentals introduïdes fins a pH=10 i per tant, aquest model, es pot considerar com la millor explicació de l'estudi. Aquest resultat matemàtic s'obté de les dades que corresponen a les relacions més senzilles (1:1.2; 1:2.5 i 1:6).

Amb les relacions de concentració Al/PBTC de les solucions de treball del tipus 1:10 i 1:12 no es pot arribar a un mínim en el procés de càlcul emprant el programa LETAGROP. Aquestes relacions ens permeten observar experimentalment que no apareix precipitat d'hidròxid d'alumini a pH>10.

El model trobat es pot expressar per les següents equacions de formació amb els corresponents valors dels logaritmes de les constants de formació β_{pqr} . Per simplificar els models no s'indiquen les càrregues corresponents:



Els resultats obtinguts amb el programa de càlcul LETAGROP es poden millorar refinant els valors analítics que permeten reduir els valors de la funció U i $\sigma(E)$.

Aquest refinament es fa per corregir els possibles errors en els valors dels potencials E_0 (calibració) i de la concentració analítica de protons. Els valors refinats no són mai superiors a 1 mV en el cas d' E_0 i inferiors a 1% en la concentració analítica de protons.

La gràfica 33 mostra les diferències $E_{\text{cal}}-E_{\text{exp}}$ en funció del pH per diferents valoracions experimentals. Aquestes dades són calculades d'acord amb la funció minimitzadora ($U = \sum_{N_p} (E_{\text{cal}} - E_{\text{exp}})^2$) tot considerant els complexos introduïts en el programa de càlcul. Com es pot apreciar el model proposat no presenta desviacions sistemàtiques respecte a les dades recollides experimentalment.

En la gràfica 34 es representa el diagrama de predominància del model proposat dins l'interval de pH estudiat, tot utilitzant el programa SED [12]. Les constants introduïdes per obtenir aquest diagrama, corresponen a les dels models H-PBTC i Al-PBTC trobats en el present treball i les del model trobat. Aquest diagrama de predominància és el que reproduïx millor la part experimental des del punt de vista de formació d'hidròxids d'alumini insolubles.

Es possible que es formin altres complexos d'estequiometria diferent fora de l'interval de pH del present estudi per las mateixes relacions de concentració Al-PBTC(1:10, 1:12), però la impossibilitat d'introduir-les en el programa matemàtic impedeixen determinar les constants de formació per potenciometria.

Taula 17.- Resultats obtinguts pel tractament numèric de les dades experimentals pel sistema definit com $(H-Al^{3+}-PBTC)$

	Model (p,q,r)	U	σ (mV)	Log β_{ref}
1	(-3,1,2) (-6,1,2) (-9,1,2) (-12,1,2)	1107	2,76	57.4216-58.3396 42.2305-43.1484 12.5158-13.4834 rebutjada
2	(-3,1,2) (-6,1,2) (-9,1,2)	597	2	56.40-57.18 28.7379-29.5161 rebutjada
3	(-6,1,2) (-3,1,2)	395	1,66	constant constant
3 @	(-3,1,2) (-6,1,2)	386	1,62	14.0036±0.0045
4 @	*(-3,1,1) **(-6,1,2)	19,66	0,38	42.7253-43.7542 15.9190-16.3150
5	(-6,1,2) (-6,1,1)	388	1,63	18.0840-19.4721 rebutjada
5	*(-6,1,2) **(-6,1,1)	19,68	0,37	max 19.4075 15.8630-16.2639
5	(-6,1,2) (-6,1,1)	19,68	0,37 Gamla Konstanter	17.7356-19.1120 15.8628-16.2667

@ Amb aquests models no s'arriba a un mínim en el càlcul de la funció.

* Canvi de valoracions experimentals.

** Refinat dels valors de E_0 i acidesa de les valoracions experimentals.

***La desviació estàndard σ (mV) es troba definida com $(U/(N_{p,rk}\beta))^{1/2}$. N_k és el nombre de constants per refinar.

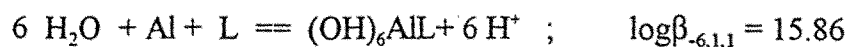
L'error en el valor de les constants es troba definit com $\pm 3\sigma(\log\beta)$. Quan $0.2\beta^{3/4}\sigma(k)$, el millor valor de $\log\beta$ i el valor màxim, $\text{Max}, \log(\beta+3\sigma(\beta))$ són determinats.

DISCUSSIÓ

Els resultats obtinguts en el present treball corresponen a la complexació mixte entre l'Al³⁺ i l'àcid 2-fosfonobutà-1,2,4-tricarboxílic (PBTC) en dissolució aquosa en un medi iònic 0.5 M de NaNO₃.

Les representacions de la funció Z per diferents dades experimentals ens indiquen que en el moment de la valoració no apareixen processos irreversibles, sinó que corresponen a estats d'equilibri químic (gràfiques 31 i 32).

Les espècies que s'indiquen a continuació donen l'ajust més òptim de les dades experimentals i per tant es consideren com la millor explicació de l'estudi. El model trobat es pot expressar per l'equacions de formació amb el corresponent valor del logaritme de la constant de formació β_{pqr} .



El model trobat correspon a espècies hidroxilades no polinuclears que predominen en tot l'interval de pH objecte d'estudi. Aquest predomini i el fet experimental de la no formació de compostos insolubles, indiquen una certa estabilitat d'aquestes substàncies (gràfica 34).

Complexos protonats o bé espècies amb més alt grau de nuclearitat envers l'alumini o envers el lligand, són rebutjades en el nostre càlcul (taulà 17).

A l'observar la gràfica 34 s'aprecia el predomini del complex d'estequiometria (-6,1,1) envers el de (-6,1,2) a $\text{pH} < 8$, aquest fet pot justificar-se com conseqüència d'emprar en el programa de càlcul relacions baixes de Al:PBTC, puix les relacions més altes produeixen desviacions en el càlcul numèric degut a que les concentracions no es mantenen constants al llarg de la valoració.

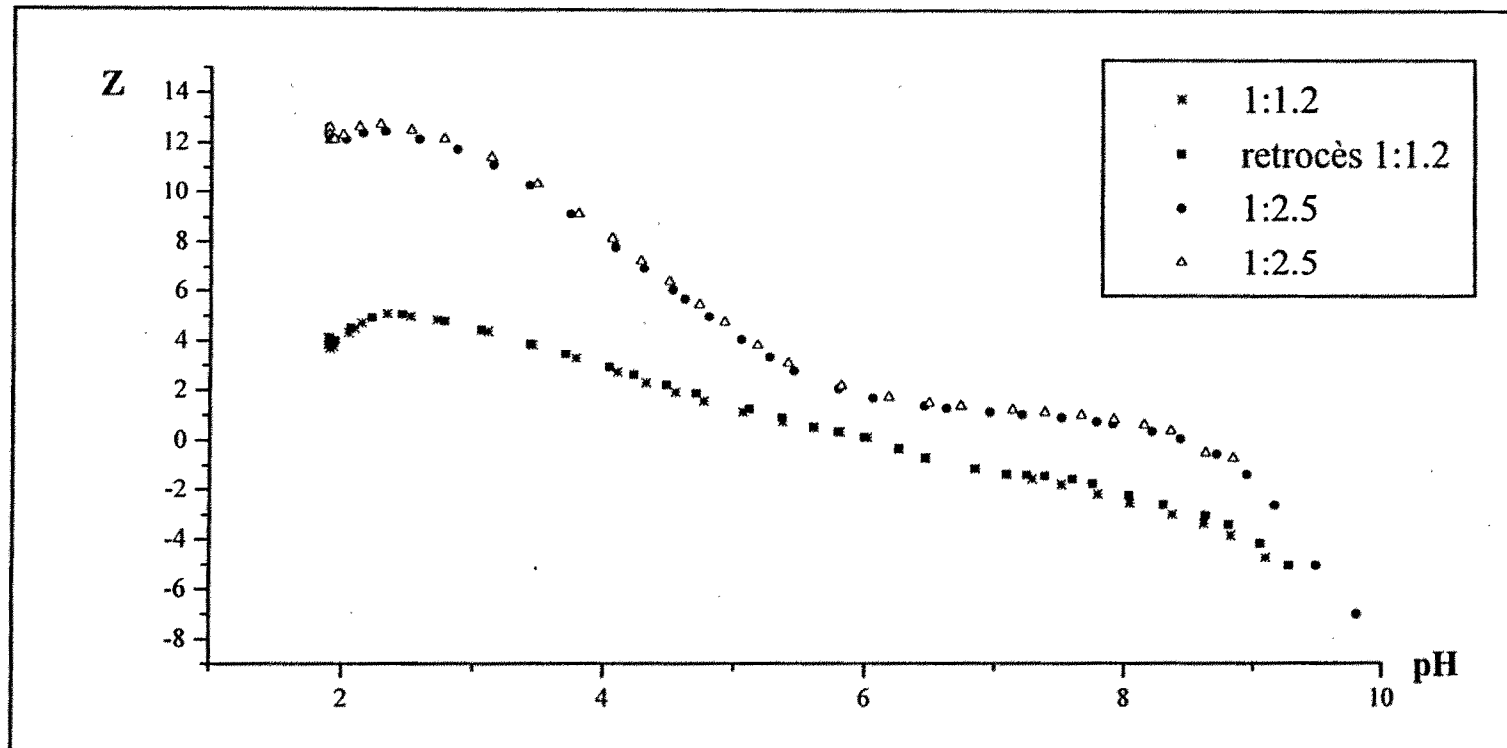
Es possible que es formin altres complexos d'estequiometria diferent fora de l'interval de pH del present estudi per las mateixes relacions de concentració Al-PBTC (1:1.2, 1:2.5 i 1:6), però les corresponents limitacions del programa de recollida de dades potenciomètriques i el possible error alcalí de l'elèctrode ($\text{pH} > 11$) impedeixen determinar les constants de formació d'aquests per potenciomètria. també es possible la formació de noves espècies dins l'interval de pH objecte d'estudi per relacions més altes en PBTC que les esmentades anteriorment.

Si comparem la gràfica 34 amb la gràfica que recull la distribució dels diferents hidròxids d'Alumini (III) (gràfica 4 del Capítol 1), s'obtenen apreciacions satisfactòries des del punt de vista de la solubilitat del Al^{3+} envers el pH en dissolucions aquoses per $\text{pH} > 4$. En la gràfica que representa el diagrama de predominància dels diferents hidròxids de Al^{3+} , s'observa un predomini de l'espècie insoluble $\text{Al}(\text{OH})_3$ a partir d'un

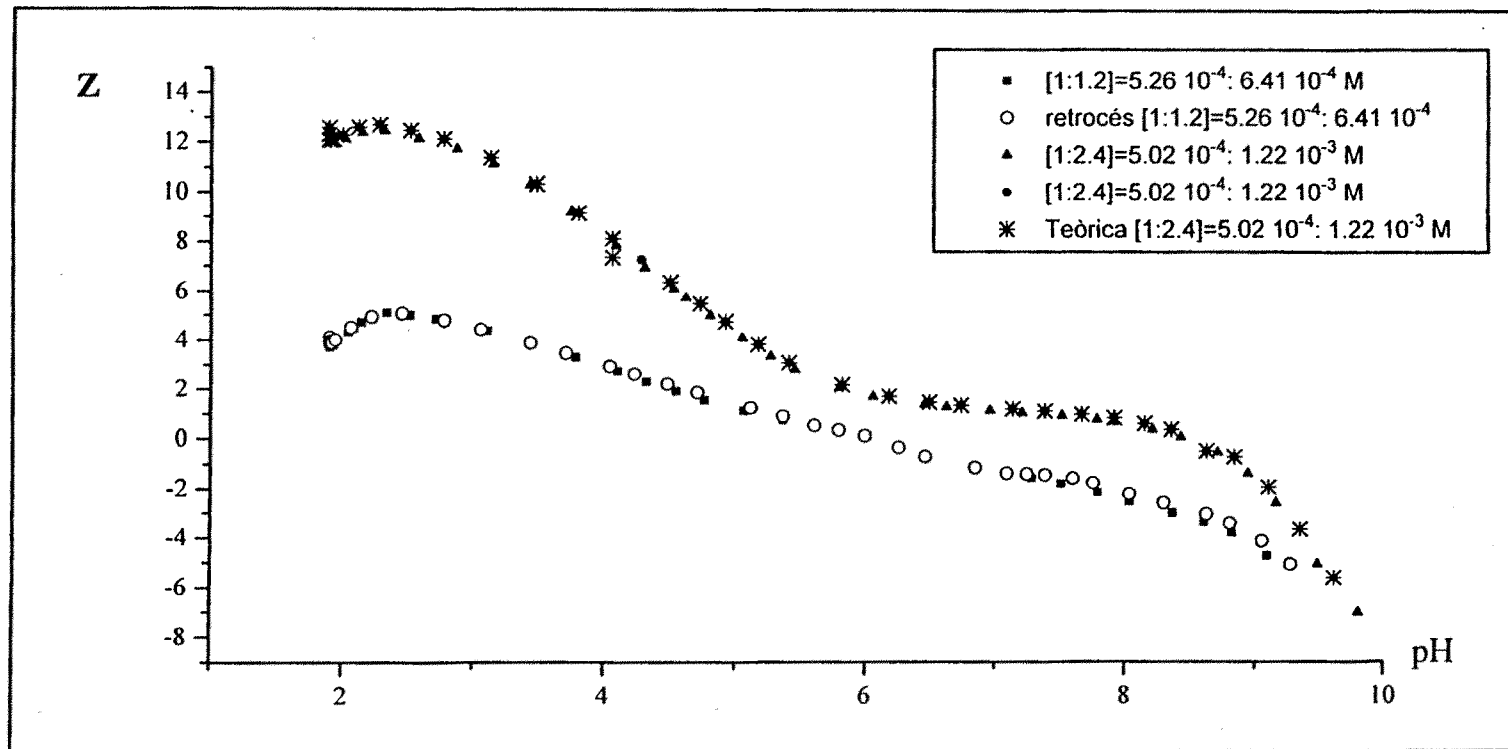
pH>4 fins un pH>10, en el present capítol (gràfica 34) aquesta espècie insoluble redueix el seu interval de predomini fins el punt de què no apareix en el diagrama de distribució. Aquest fet es troba en concordança amb les situacions experimentals de laboratori.

La formació de complexos mixtes Al^{3+} -PBTC no és sensitiva a les reaccions de precipitació amb el pH i el temps.

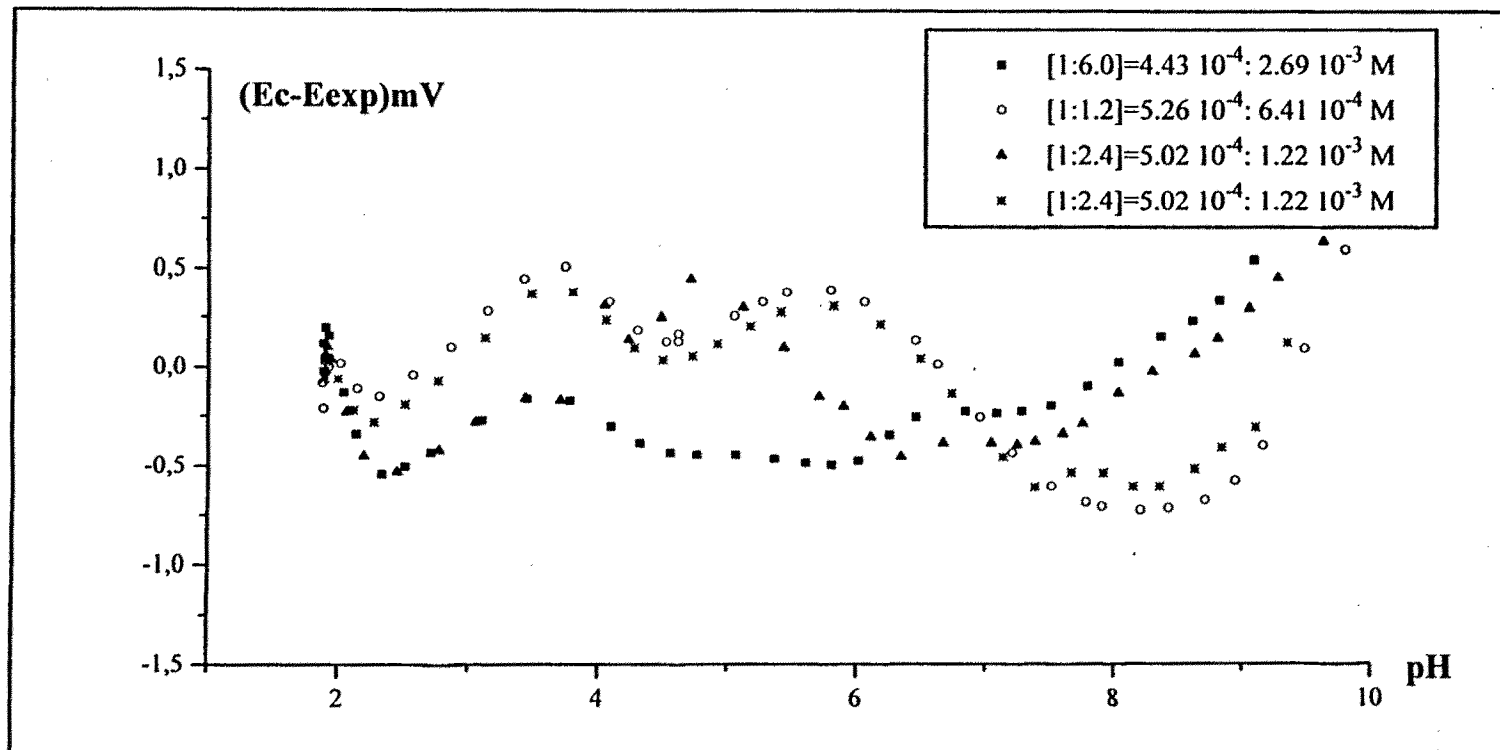
És possible, també, una dependència dels valors de les constants amb l'edat de la mostra per pH<10 degut a diferents factors, entre ells, es poden considerar que el model trobat representa una situació termodinàmica en equilibri sensible a possibles fenòmens d'hidròlisi.



Gràfica 31.- Representació de la funció Z envers el pH per diferents valoracions experimentals de concentracions diferents
 En la figura es recull una valoració per retrocès. La relació de concentracions representades corresponen a:
 [1:1.2] = $5.26 \cdot 10^{-4}$: $6.41 \cdot 10^{-4}$ M i [1:2.5] $5.02 \cdot 10^{-4}$: $1.22 \cdot 10^{-3}$ M

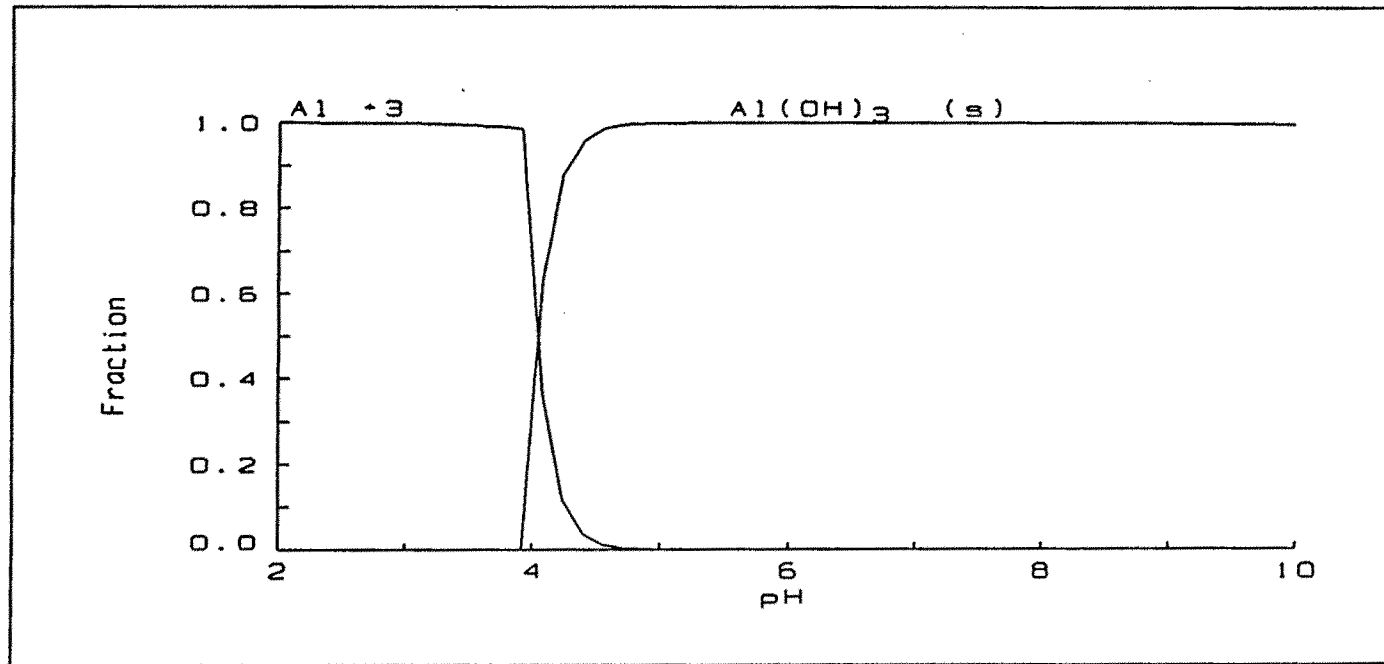


Gràfica 32.- Representació de la funció Z per diferents valoracions experimentals. En la figura es recull la representació de la funció Z pels valors teòrics d'acord amb el model trobat experimentalment

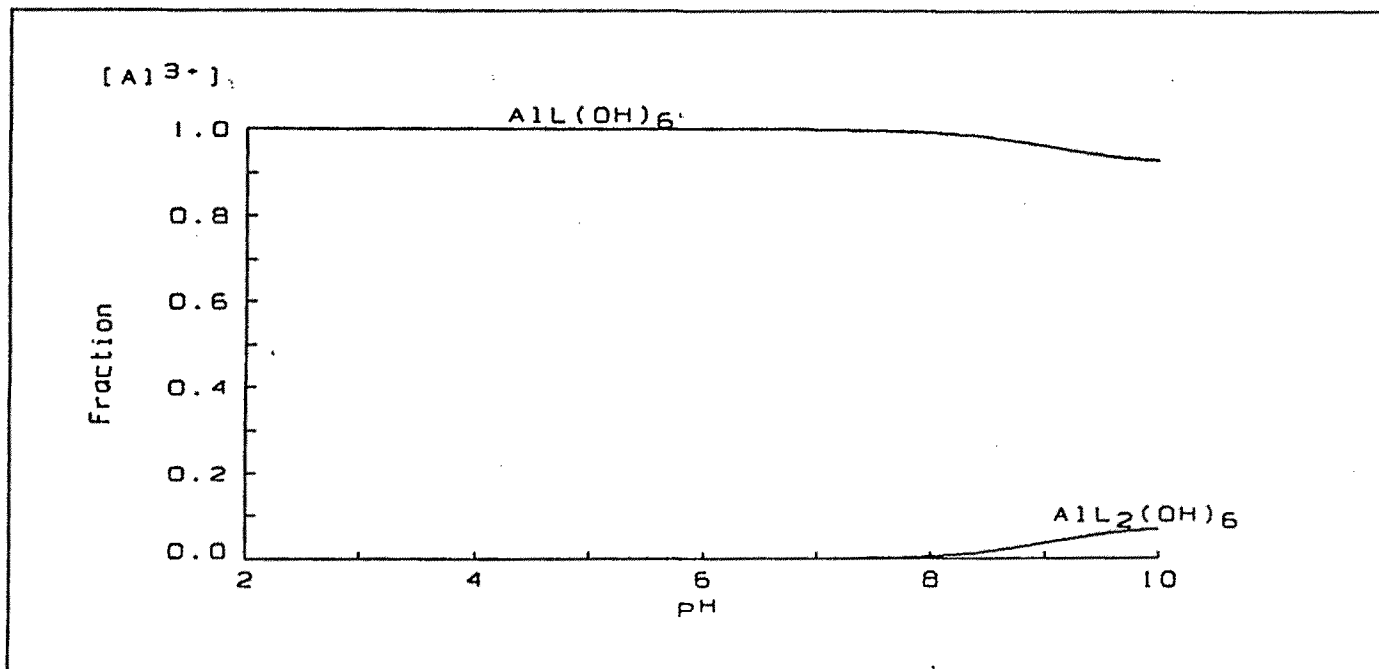


Gràfica 33.- Representació de les desviacions $E_{cal} - E_{exp}$ envers el pH per diferents valoracions experimentals.

Les concentracions representades es troben en la pròpia figura



Gràfica 4.- (Capítol 1) Representació dels hidròxids d'alumini envers el pH, d'acord amb les espècies i les seves corresponents constants de formació trobades en la bibliografia i ajustades a a medi iònic 0,5 M. La concentració d'Al³⁺ representada correspon a 0,5 mM.



Gràfica 34.- Representació del diagrama de distribució envers el pH, de les diferents espècies trobades experimentalment pel sistema Al^{3+} -PBTC. Relació de concentració representada Al^{3+} -PBTC [1:3]=0,5:1,63 mM.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Arp, P.; Meyer., L.Can. J. Chem.,63, 3357 (1985).
- 2.- Manual.Orion Ea940. Copyright 1986-1991 orion Research, Inc. 960 Autoche. System.
- 3.- Willard L. Lindsay., *Chemical Equilibra in Soil.*(Wiley-Interscience Publication (1979)).
- 4.- Sillen L.G., Martell A.E., *Stability Constants of Metal Complexes*.chem. Soc. Spec. Publ., London N° 17 (1964); N°25 (1971).
- 5.- IUPAC.,*Stability Constants of Metal Ion Complexes*.IUPAC (1973).
- 6.- Martell A.E,Smith R.W., *Critical Stability Constants*. (1977); 1th sup (1982).
- 7.- Gran, G.; The Analyst, 77 , 661-671 (1952).
- 8.- Sillen L,G.; Acta Chem. Scand., 10, 803, (1956).

- 9.- Ribas, X.; "*Tesi Doctoral*" C.U.G-U.A.B (1987).
- 10.- Sillén L.G., Martell A.E., *Stability Constants of Metal Complexes*.
Chem. Soc. Spec. Publ., London nº 17 (1964); nº25 (1971).
- 11.- Meloun, M.; Havel, J., *Computation of Solution equilibria*. J. Wiley &
Sons (1988).
- 12.- Puigdomènech, I. *Simple Equilibrium Diagrams., Modified Solgswater,*
vers. IBMPC- F5a. Royal Institute of Technology (Dept. Inorganic
Chemistry, s-10044 Stockhom 70, Sweden).

CAPÍTOL 7

APLICACIONS INDUSTRIALS

INTRODUCCIÓ

Dels diferents sistemes $H^+ - Fe^{3+} - L$ (L =l·ligand) estudiats en la present memòria, el que dóna millor resultats, respecte la solubilitat del catió metàl·lic en dissolucions aquoses envers el pH, correspon al sistema ternari $H^+ - Fe^{3+} - PBTC$. Aquest sistema permet mantenir el ferro en dissolució per $pH > 7$. Aquest fet es pot justificar per la gran afinitat que té el Fe^{3+} pels àcids carboxílics polihidroxilats i per la formació de complexos mixtos amb el PO_4^{3-} , aquests dos factors es troben reunits formant una única molècula en el PBTC (àcid 2-fosfonobutà-1,2,4-tricarboxílic).

En el corresponent capítol es fa incidència sobre la importància del PBTC com estabilitzador d'ús industrial per evitar la formació de dipòsits calcaris en els circuits d'aigua. En aquestes instal·lacions poden presentar-se diferents problemes que es poden classificar en: (i) formació d'incrustacions, però no únicament de dipòsits calcaris, sinó també de compostos insolubles de Fe^{3+} i d' Al^{3+} , (ii) corrosió dels materials emprats en les instal·lacions del sistema, (iii) creixements de microorganismes i (iv) formació d'acumulacions de sorra i sediments. Amb l'objectiu de què aquestes instal·lacions funcionin correctament, es porten controls i tractaments químics acurats de l'aigua emprada [1].

El fet de que la majoria d'aquestes instal·lacions contenen Fe en les seves estructures i que aquest pot ésser oxidat originant compostos insolubles que poden produir dipòsits o incrustacions i perjudicar el bon funcionament del circuit, ens fa pensar en orientar aquest estudi cap a la possibilitat d'emprar el PBTC com inhibidor d'incrustacions dels cations polivalents Fe^{3+} i Al^{3+} .

Atès que l'empresa NALCO, principal proveïdora del producte comercial que conté el PBTC com component majoritari [2], estan interessats en estudiar el comportament químic del PBTC en presència de diferents cations polivalents amb l'objectiu d'obtenir una possible aplicabilitat d'aquesta substància en el tractament d'aigües per evitar la formació d'incrustacions no calcàries en les instal·lacions. El fet de que aquest objectiu coincideixi amb el nostre ens insta a cooperar amb l'esmentada empresa en el sentit de portar a terme aquest estudi.

En l'actualitat les solucions que es porten a terme, actualment, en la indústria per evitar els diferents problemes que poden aparèixer en els circuits d'aigua es poden resumir en dos exemples [1]:

A.- TRACTAMENT DE L'AIGUA DE LES CALDERES DE VAPOR

INTRODUCCIÓ

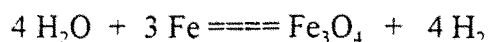
El tractament de l'aigua per la generació de vapor és una de les branques més elaborades de la química de l'aigua. La comprensió dels principis fonamentals de la química de l'aigua de caldera és essencial per l'especialista.

La pressió i el disseny d'una caldera determinen la qualitat de l'aigua que es requereix per la generació de vapor. L'aigua municipal o d'alguna planta, que és de bona qualitat per ús domèstic, no és, en general, gaire apreciable com aigua d'alimentació d'una caldera. Les fonts d'abastament d'aigua són tractades per reduir els contaminants fins a nivells òptims, reben, també, productes químics correctius per disminuir l'efecte advers dels contaminants que resten en concentracions mínimes. El tipus de tractament depèn del tipus i concentració dels contaminants trobats en l'aigua de subministrament i de la qualitat de l'aigua desitjada amb l'objectiu d'evitar la formació d'incrustacions, corrosió i suspensions de sals volàtils.

La formació d'incrustacions pot tenir lloc sobre qualsevol superfície metàl·lica en el moment que les condicions d'equilibri en el aigua en contacte amb aquestes superfícies siguin modificades per una força exterior, com la calor. Les substàncies que

formen aquestes incrustacions poden ésser molt variades. Si l'aigua és tractada amb fosfats, l'espècie predominant en les incrustacions és el fosfat de calci que precipita abans que el carbonat de calci.

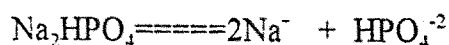
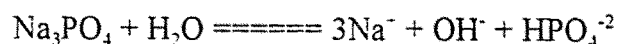
El segon problema important que té lloc en les calderes és la corrosió. Un exemple important és la corrosió de l'acer per l'oxigen, aquest procés és accelerat per la temperatura i per les condicions de pH àcides. alguns agents quelants poden produir corrosió si no s'apliquen correctament. Encara que l'eliminació de l'oxigen de l'aigua d'alimentació és la passa més important per controlar la corrosió de la caldera, aquest procés químic pot tenir lloc per l'acció del vapor d'aigua a temperatures altes d'acord amb la reacció:



El tercer problema relacionat amb les operacions de les calderes és la formació de suspensions formades per diferents sals volàtils que poden aparèixer amb el vapor.

Hi ha tres formes diferents per controlar aquests problemes: (i) Tractament exterior de l'aigua per condensació. (ii) Tractament intern amb productes químics correctius. (iii) Purga-control de la concentració dels productes químics. Considerarem el segon tractament.

Tractament intern: la formació d'incrustacions es controla per (i) coagulació, (ii) residu de fosfat, (iii) quelatació i (iv) fosfat coordinat. En la primera tècnica s'afegeix una mescla de carbonat de sodi i hidròxid de sodi, el primer afavoreix la formació de carbonats insolubles i el segon condiciona el pH del medi; la formació de carbonats i hidròxids insolubles provoca la precipitació d'espècies que es trobaven en suspensió. La segona tècnica afegeix fosfat de sodi que origina la formació de precipitats de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ principalment; les condicions alcalines del medi provoquen la formació de precipitats d'hidròxid de magnesi. La tercera tècnica utilitza com agents quelants més freqüents l'EDTA i l'àcid nitril triacètic (NTA), aquests quelaten el calci i el magnesi. Aquesta tècnica corre el risc de que la molècula de quelant es trenqui a temperatures elevades donant productes corrosius. L'addició de polimers com agents de control d'incrustacions augmenta l'efectivitat de quelants. L'última tècnica treballa en condicions de pH tamponades en la zona lleugerament àcida, Per controlar el pH i per que reaccionï amb el Ca^{2+} s'afegeix una mescla de fosfats. Les transformacions químiques que tenen lloc en el procés són:



El programa es controla introduint en la xarxa d'alimentació una combinació de fosfat disòdic, amb fosfat mono o trisòdic per produir un pH òptim sense la presència de OH⁻ lliure. Per controlar amb èxit un programa de fosfat coordinat, l'aigua d'alimentació ha d'ésser d'extrema qualitat.

El tractament intern ha de solucionar, també, el problema de la formació de compostos volàtils. Aquest problema es resol per l'addició d'un agent antiescumant. Els productes volàtils més importants són el CO₂ i el SiO₂. Encara que el diòxid de carboni es pot neutralitzar, és prudent reduir l'alcalinitat de l'aigua d'alimentació per a què la seva formació sigui mínima. El tractament extern és el més eficaç per eliminar el SiO₂. L'addició d'agents dispersants és necessària per evitar la formació d'incrustacions calcàries i **no calcàries**, es poden utilitzar diferents dispersants d'acord amb les característiques dels contaminats. Un medi alcalí, generalment, augmenta l'efectivitat de l'agent dispersant

L'oxigen és el responsable més important del fenomen de corrosió en els sistemes de calderes. L'aplicació de sulfit o hidracina després de l'eliminació de l'aire redueix el contingut d'oxigen i manté condicions reductores en l'aigua de caldera. En condicions oxidants l'amoniac pot atacar les aleacions de coure. El CO₂ és, també, un agent corrosiu en el sistema de condensat de les calderes, depenen de les condicions de

pH àcides, l'aplicació d'amines alcalines volàtils neutralitza l'àcid carbònic augmentant el pH del medi; aquestes amines s'afegeixen en la fase aquosa (aigua d'alimentació). En situacions on la concentració d'oxigen és alta, la neutralització ha d'estar complementada per vèncer la corrosió; es complementa per l'addició d'amines volàtils formadores de pel·lícules al vapor. Aquestes amines en el condensat formen una capa que protegeix el metall. L'hidracina s'utilitza com reguladora del pH del medi i com eliminadora d'oxigen

B.- TRACTAMENT DE L'AIGUA DE REFREDAMENT

INTRODUCCIÓ

La disponibilitat de l'aigua i la seva gran capacitat calorífica fan d'aquesta el mitjà de transferència de calor més emprat en les aplicacions industrials i de serveis.

En aquests últims anys, l'ús de l'aigua de refredament es troba sota un control creixent tant des de la vessant ambiental com de la seva conservació. Aquest fet porta terme canvis importants en el disseny i en els sistemes operatius de la utilització de l'aigua per refredament.

Cada sistema d'aigua presenta una combinació única d'equip, química de l'aigua, consideracions de purga i de control. La selecció adequada d'un programa

correcte de tractament d'aigua per refredar requereix una quantitat considerable d'informació. Aquesta informació es pot classificar en: (i) informació sobre el sistema de refredar, (ii) química de l'aigua, (iii) informació sobre el procés de la transferència de calor, (iv) consideracions sobre l'efluent de sortida i la seva posterior reutilització, (v) tractament i mètodes de control.

Química de l'aigua: L'informació es divideix en química de l'aigua de la font d'alimentació que entra per compensar les pèrdues i en la química de l'aigua de recirculació. Els programes de correcció de les fonts de contaminants químics d'aquestes aigües s'incorporen en els programes de tractament i correcció d'aquestes.

L'efluent de la planta: Alguns sistemes de refredament van a parar directament a una corrent receptora; altres descarreguen directament en plantes de depuració; i altres van a parar als sistemes de drenatge municipal. El tractament químic de l'aigua per refredar depèn de la seva font de descàrrega.

Tractament i mètode de control: El control químic, interpretació de resultats i l'acció correctiva són imprescindibles en un programa de tractament d'aigües per refredar. L'objectiu de l'anàlisi i interpretació dels resultats és la identificació del problema (incrustació, corrosió i sedimentació). Els punts principals del diagnòstic són:

(i) anàlisi de l'aigua (in-situ i en el laboratori), (ii) anàlisi de sediments, (iii) dispositius de control de corrosió, anàlisi metal·logràfic i (iv) anàlisi microbiològic. Desenvoluparem alguns d'aquests punts que són d'interès pel present treball.

Control de la corrosió:

La corrosió en els sistemes de l'aigua per refredar és controlada, fonamentalment, emprant inhibidors com cromats, cinc, ortofosfats i polifosfats. Hi ha inhibidors complementaris com molibdats, nitrits, nitrats, productes orgànics naturals i altres.

Els primers inhibidors de la corrosió i de la incrustació emprats van ésser els polifosfats i els materials orgànics naturals. El polifosfat es combina amb el Ca^{2+} per formar un inhibidor catòdic que redueix els nivells de corrosió. Els materials orgànics mantenen la superfície metàl·lica neta i ajuden a l'inhibidor a formar una pel·lícula protectora. També dispersen els sòlids en suspensió. Un aspecte crític d'aquest sistema de tractament és la conversió potencial del polifosfat a ortofosfat, aquest últim precipita en forma de fosfat tricàlcic. La necessitat de reduir la quantitat de precipitat obliga a treballar en condicions àcides per un sistema químic on el pH és difícil de controlar.

El tractament d'aigua amb cromat, és un mètode, excepcionalment, fiable. Els estudis sobre aquest sistema evolucionen en el sentit de reduir els nivells de Cr degut

al seu impacte ambiental. Amb aquest mètode es treballa en unes condicions de pH= 6-7 per addició d'un àcid.

Actualment s'investiga els compostos òrgan-fosforats com agents inhibidors de la corrosió. De forma semblant a com actuen els polifosfats, els compostos òrgan-fosforats prevenen la formació d'incrustacions. La semblança entre aquestes dues substàncies finalitza en aquest punt; els polifosfats es transformen en ortofosfats formant compostos sòlids, els òrgan-fosforats no es transformen en les condicions normals de funcionament de la instal·lació. Una altra avantatge dels compostos òrgan-fosforats versos els polifosfats és que el primer és capaç d'inhibir la precipitació del CaCO_3 i d'altres espècies que formen incrustacions, a pH superiors que els tolerats pels polifosfats inorgànics.

El concepte bàsic del tractament de les aigües de refredament amb òrgan-fosforats, consisteix en augmentar el pH del sistema fins 7.5-9, reduint així la corrosivitat de l'aigua de recirculació. Seguidament s'afegeix un compost òrgan-fosforat al sistema per prevenir la formació de d'incrustacions, especialment, calcàries

L'experiència indica que, encara que a pH alcalins l'aigua és menys corrosiva, aquest factor no és suficient per protegir determinats metalls (acer). Per aquests

sistemes és necessari complementar l'alcalinitat del medi i l'addició de compostos òrgan-fosforats amb l'aplicació d'inhibidors de corrosió com el cinc, ortofosfat, polifosfat, cromat o bé combinacions d'aquests.

Les grans avantatges que ofereixen els compostos òrgan-fosforats envers els tractaments clàssics són: (i) la corrosivitat reduïda de l'aigua permet disminuir la concentració d'inhibidors aplicats, (ii) reducció o eliminació de l'addició d'àcid en l'alimentació per controlar el pH a zones àcides.

En la taula 18 [2] es representa els diferents inhibidors emprats en la indústria pels tractaments d'aigua de refredament. És important el fet que aquests inhibidors són eficaços únicament si es combinen entre si. Molts productes químics resolen més d'un problema, l'elecció d'un o altre depèn de les condicions específiques del sistema.

En la taula 18 s'observa, també, que la majoria d'inhibidors d'incrustacions controlen la formació de suspensions. La selecció de l'agent dispersant depèn de la substància que té tendència a precipitar. Els compostos òrgan-fosforats han estat estudiats, únicament, com agents dispersants del CaCO_3 i CaSO_4 .

Taula 18.- Components químics dels tractaments d'aigua de refredament

Problemes				
Tractaments Químics	Corrosió	Incrustació	Suspensions	Microbis
Cromats	x			
Cinc	x			
Molibdats	x			
Silicats	x			
Polifosfats	x	x		
Esteres de poliol		x	x	
Fosfonats		x	x	
P. orgànics naturals		x	x	
Poliacrilats		x	x	
Biocides no oxidants			x	x
Clor				x
Ozó				x

La introducció anterior ens indica l'aplicabilitat dels fosfats i dels compostos òrgan-fosforats com agents inhibidors de diferents problemes que poden aparèixer en els circuits d'aigua, fonamentalment com inhibidors d'incrustacions calcàries. En cap moment dels dos tractaments d'aigües introduïts en el present capítol es fa referència a incrustacions fèrriques o d'alumini.

EL PBTC COM AGENT INHIBIDOR D'INCRUSTACIONS DE Fe^{3+} I Al^{3+} **A.- Objectius**

Els objectius del present capítol es poden orientar en dos aspectes. (i) emprar el sistema H^+ -PBTC com inhibidor de les incrustacions de Fe^{3+} i Al^{3+} en els circuits d'aigua. (ii) comprovar un possible efecte sinèrgic entre el sistema H^+ - PO_4 i el sistema H^+ -PBTC com inhibidors de les incrustacions degudes als cations metàl·lics Fe^{3+} i Al^{3+} .

B.- Estratègia de treball

Per portar a terme aquests objectius es necessita un coneixement previ del comportament químic en dissolució aquosa dels sistemes binaris H^+ - Fe^{3+} , H^+ - Al^{3+} , H^+ -PBTC i H^+ - PO_4 ; així com dels sistemes ternaris H^+ - Fe^{3+} -PBTC, H^+ - Al^{3+} -PBTC i H^+ - Fe^{3+} - PO_4 en les corresponents condicions experimentals del present treball (25°C ; $I=0,5\text{M}$ en NaNO_3). Atès que els diferents sistemes es tracten o bé s'estudien en els diferents capítols d'aquesta memòria, dividirem l'estudi, per assolir els objectius fixats, en: (i) representar els diagrames de predomini [3] pel Fe^{3+} dels diferents sistemes en dissolució aquosa d'acord amb les dades obtingudes en la bibliografia i els models obtinguts en la present treball. Les dades experimentals representades per cada sistema són les emprades en l'estudi del model, així com en les seves corresponents condicions de pH. (ii) comparació gràfica de la solubilitat del Fe^{3+} en dissolució aquosa pels

diferents sistemes representats en les mateixes condicions de pH. (iii) representació, en un únic diagrama de predomini pel Fe^{3+} , dels diferents sistemes en dissolució aquosa d'acord amb les dades obtingudes en la bibliografia i els models obtinguts en la present memòria. Les dades experimentals representades per cada sistema són les que aporten resultats òptims en la no formació de compostos insolubles de Fe^{3+} en el seu estudi, així com en les seves corresponents condicions de pH. (iv) representació dels diagrames de predomini per l' Al^{3+} dels diferents sistemes en dissolució aquosa d'acord amb les dades obtingudes en la bibliografia i els models H^+ -PBTC i Fe^{3+} -PBTC obtinguts en la present memòria. Les relacions de concentracions experimentals Al/PBTC representades per cada sistema són les obtingudes en el seu estudi i que aporten un resultat òptim en la no formació de compostos insolubles de l' Al^{3+} , així com en les seves corresponents condicions de pH

B 1.- Diagrama de Predomini Fe^{3+} -L (L= PO_4^{3-})

Per obtenir aquest diagrama es representen les constants de formació obtingudes en la bibliografia pels sistemes binaris H^+ - Fe^{3+} , H^+ - Al^{3+} , H^+ - PO_4^{3-} , H^+ - CO_3^{2-} , i dels sistemes ternaris H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-} , H^+ - Al^{3+} - PO_4^{3-} , H^+ - Ca^{2+} - PO_4^{3-} , H^+ - Ca^{2+} - CO_3^{2-} ajustades a medi iònic 0.5 M (Annex 3) per un interval de pH entre pH=2 fins a pH=10.

En la gràfica 35 es representa aquest diagrama del Fe^{3+} en dissolució aquosa en presència dels altres cations polivalents (Ca^{2+} , Al^{3+}) amb l'objectiu de obtenir una possible interacció entre els cations metàl·lics envers el lligand. També recull en aquesta gràfica el comportament químic de la solubilitat del Fe(III) en presència de diferents anions (CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) que es troben en les aigües dels circuits abans esmentats, amb l'objectiu de comprovar una possible interacció entre aquests que pugui afectar a la solubilitat d'aquest catió.

La α_{Fe} de la gràfica 35 no presenta cap tipus de modificació per la presència del CO_3^{2-} i de Ca^{2+} , Al^{3+} si es compara amb la gràfica 5 (**Capítol 3**). Aquestes dades suggereixen: (i) cap tipus d'interacció entre els diferents anions envers la disponibilitat del Fe^{3+} pel PO_4^{3-} . (ii) cap interacció entre els diferents cations metàl·lics. (iii) la formació de l'espècie insoluble FePO_4 per $\text{pH} < 4,5$ i la formació del compost, també insoluble, Fe(OH)_3 per $\text{pH} > 4,5$. En la gràfica 35, s'extrapola els resultats fins a $\text{pH} = 10$.

En la gràfica 36 es representa la solubilitat del Fe^{3+} en dissolució aquosa en presència dels mateixos cations polivalents (Ca^{2+} , Al^{3+}) i anions (CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) que en l'anterior. Aquesta gràfica correspon a la solubilitat del Fe^{3+} d'acord amb les constants de formació dels diferents sistemes obtingudes en la bibliografia i les constants de formació del model, $\text{H}^+ - \text{Fe}^{3+} - \text{PO}_4^{3-}$, obtingudes en la present memòria (**capítol 3**). L'

interval de pH representat és el que correspon a les dades experimentals emprades en el càlcul matemàtic de les constants de formació del corresponen model (pH=2 i pH=5.5). Aquestes dades suggereixen la formació de nous compostos solubles per un pH>2.5. Si comparem les gràfiques 35 i 36, la solubilitat del catió polivalent per complexació amb hidròxifosfats és imminent. En la gràfica 36 el Fe^{3+} es manté en dissolució a partir de pH>2,5 i al llarg de tot l'interval objecte d'estudi.

B 2.- Diagrama de Predomini Fe^{3+} -L (L=PBTC)

Per obtenir aquest diagrama es representen les constants de formació obtingudes en la bibliografia pels sistemes binaris H^+ - Fe^{3+} , H^+ - Al^{3+} , H^+ - PO_4^{3-} , H^+ - CO_3^{2-} , i dels sistemes ternaris H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-} , H^+ - Al^{3+} - PO_4^{3-} , H^+ - Ca^{2+} - PO_4^{3-} , H^+ - Ca^{2+} - CO_3^{2-} ajustades a medi iònic 0,5 M (**Annex 3**), juntament amb les del sistema binari H^+ -PBTC i sistema ternari H^+ - Fe^{3+} -PBTC. L'interval de pH representat correspon a pH=2 fins a pH=5,5 amb la finalitat de comparar aquest diagrama amb el del sistema Fe^{3+} -L (L= PO_4^{3-})

En la gràfica 38 es representa la solubilitat del Fe^{3+} en dissolució aquosa en presència dels cations polivalents (Ca^{+2} , Al^{+3}) amb l'objectiu: (i) de mostrar una possible interacció entre els diferents cations envers els lligands representats i (ii) de mostrar una interacció entre els diferents anions PBTC, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} que pugui

afectar la solubilitat del catió metàl·lic. Aquest diagrama de predomini correspon a la solubilitat del Fe^{3+} d'acord amb les constants de formació dels diferents sistemes obtingudes en la bibliografia i ajustades a medi iònic 0,5 M en NaNO_3 , juntament amb les constants de formació dels models H-PBTC i Fe^{3+} -PBTC trobades en el present estudi (**capítol 5**), per un interval de pH comprès entre 2 i 5,5. Aquest diagrama suggereix: (i) cap tipus d'interacció entre els diferents anions envers la disponibilitat del Fe^{3+} pel PBTC. (ii) cap interacció entre els diferents cations metàl·lics. (iii) la formació de nous compostos solubles de Fe (III) per tot l'interval de pH assajat.

Si comparem les gràfiques 36 i 37, la formació del compost insoluble FePO_4 que es forma en condicions molt àcides ($\text{pH} < 2,5$), desapareix per complexació amb PBTC. D'acord amb els resultats es pot confirmar una major solubilitat del sistema H-Fe-PBTC envers el sistema H-Fe- PO_4 en funció del pH i en les condicions experimentals en que es porta a terme l'estudi.

Atès que el lligand PBTC té un model, format per diferents espècies hidroxilades, que permet mantenir el Fe(III) en dissolució aquosa per $\text{pH} < 7$, juntament amb el fet que experimentalment es pot obtenir dissolucions aquoses de Fe^{3+} a $\text{pH} > 7$ per determinades relacions Fe/PBTC ens permet intentar extrapolar els resultats fins a $\text{pH} = 10$ (gràfica 38). En el **capítol 5** s'indica que pel sistema ternari H-Fe-PBTC no

es formen compostos insolubles de Fe^{3-} per condicions de $\text{pH} < 7$ per relacions Fe/PBTC senzilles (1:1.5; 1:3; i 1:6). Per aquestes relacions apareixen precipitats de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{pH} > 7$. Per relacions Fe/PBTC $> 1:10$ no apareixen compostos insolubles en l'interval de pH treballat ($\text{pH} \leq 10$).

B 3.- Diagrama de Predomini Al^{3-} -L (L=PBTC)

Per obtenir aquest diagrama es representen les constants de formació obtingudes en la bibliografia pels sistemes binaris $\text{H}^+ - \text{Fe}^{3-}$, $\text{H}^+ - \text{Al}^{3-}$, $\text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-}$, $\text{H}^+ - \text{CO}_3^{2-}$, i dels sistemes ternaris $\text{H}^+ - \text{Fe}^{3-} - \text{PO}_4^{3-}$, $\text{H}^+ - \text{Al}^{3-} - \text{PO}_4^{3-}$, $\text{H}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{PO}_4^{3-}$, $\text{H}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$ ajustades a medi iònic 0,5 M, (Annex 3) juntament amb les del sistema binari $\text{H}^+ - \text{PBTC}$ i sistemes ternaris $\text{H}^+ - \text{Fe}^{3+} - \text{PBTC}$ i $\text{H}^+ - \text{Al}^{3+} - \text{PBTC}$. L'interval de pH representat correspon a $\text{pH} = 2$ fins a $\text{pH} = 10$.

En la gràfica 39 es representa la solubilitat de l' Al^{3-} en dissolució aquosa en presència dels cations polivalents (Ca^{2+} , Fe^{3+}) amb l'objectiu de mostrar una possible interacció entre els diferents cations envers els lligands representats. També recull en aquesta gràfica el comportament químic de la solubilitat de l'Al(III) en presència de diferents anions (CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) que es troben en les aigües dels circuits abans esmentats, amb l'objectiu de comprovar una possible interacció entre aquests que pugui afectar a la solubilitat d'aquest catió.

La α_{Al} de la gràfica 39 no presenta cap tipus de modificació per la presència del CO_3^{2-} i de Ca^{2+} , Fe^{3+} si es compara amb la gràfica 4 (**Capítol 1**). Aquestes dades suggereixen: (i) cap tipus d'interacció entre els diferents anions envers la disponibilitat del Al^{3+} pels diferents lligands. (ii) cap interacció entre els diferents cations metàl·lics. (iii) la formació de l'espècie insoluble $Al(OH)_3$ per $pH < 4,5$.

En la gràfica 40 es representa la solubilitat del Al^{3+} en dissolució aquosa en presència dels mateixos cations polivalents (Ca^{2+} , Fe^{3+}) i anions (CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) que en l'anterior. Aquesta gràfica correspon a la solubilitat de l' Al^{3+} d'acord amb les constants de formació dels diferents sistemes obtingudes en la bibliografia i les constants de formació dels models, $H^+ - Al^{3+} - PBTC$ (**capítol 6**) i $H^+ - PBTC$, $H^+ - Fe^{3+} - PBTC$ (**capítol 5**) obtingudes en la present memòria. L'interval de pH representat és el que correspon a les dades experimentals emprades en el càlcul matemàtic de les constants de formació del model $H^+ - Al^{3+} - PBTC$ ($pH=2$ i $pH=10$). Aquestes dades suggereixen la formació de nous compostos solubles per un $pH > 2$. Si comparem les gràfiques 39 i 40, la solubilitat del catió polivalent per complexació amb PBTC és imminent. En la gràfica 40 l' Al^{3+} es manté en dissolució a partir de $pH > 2$ i al llarg de tot l'interval objecte d'estudi. I per relacions senzilles $Al/PBTC$ (1:1.2; 1:2.5; 1:6).

Les relacions Al/PBTC corresponen a relacions senzilles (1:1.2; 1:2.5; 1:6) per relacions més altes no es pot arribar a un mínim en el procés de càlcul de les constants de formació del model corresponent. Les dades experimentals emprades suggereixen la formació d'un compost soluble i predominant $[Al(OH)_6L]$, on $L=PBTC$, en tot l'interval de pH objecte d'estudi ($pH \leq 10$) i a partir de $pH > 8$ es forma una segona espècie soluble $Al(OH)_6L_2$ més voluminosa que l'anterior

B 4.- Diagrama de Predomini Fe^{3+} -L (L= PO_4^{3-} i PBTC)

Per obtenir aquest diagrama es representen les constants de formació obtingudes en la bibliografia pels sistemes binaris H^+ - Fe^{3+} , H^+ - Al^{3+} , H^+ - PO_4^{3-} , H^+ - CO_3^{2-} , i dels sistemes ternaris H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-} , H^+ - Al^{3+} - PO_4^{3-} , H^+ - Ca^{2+} - PO_4^{3-} , H^+ - Ca^{2+} - CO_3^{2-} ajustades a medi iònic 0,5 M (Annex 3) i les constants de formació dels models, H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-} , H^+ - Fe^{3+} -PBTC i H^+ -PBTC, obtingudes en la present memòria (capítol 3-6). L'interval de pH representat és el que correspon a les dades experimentals emprades en el càlcul matemàtic de les constants de formació del model H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-} ($pH=2$ i $pH=5.5$) amb l'objectiu de comprovar una possible interacció entre els dos lligands per aquesta zona de pH.

En la gràfica 41 es representa aquest diagrama del Fe^{3+} en dissolució aquosa en presència dels altres cations polivalents (Ca^{2+} , Al^{3+}) per comprovar una possible interacció entre els cations metàl·lics envers el lligand. També recull en aquesta gràfica el comportament químic de la solubilitat del Fe(III) en presència de diferents anions (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} i PBTC) que es troben en les aigües dels circuits abans esmentats, amb l'objectiu de comprovar una possible efecte sinèrgic entre aquests lligands que pugui afectar a la solubilitat del catió polivalent.

La α_{Fe} de la gràfica 41 no presenta cap tipus de modificació en la solubilització del Fe(III) per la presència del lligand fosfat en l'interval de pH estudiat, si es compara amb la gràfica 37. Aquestes dades suggereixen: (i) cap tipus d'interacció entre els diferents anions envers la disponibilitat del Fe^{3+} . (ii) un predomini important del sistema $\text{H}^+ - \text{Fe}^{3+} - \text{PBTC}$ envers el sistema $\text{H}^+ - \text{Fe}^{3+} - \text{PO}_4^{3-}$ per l'interval de pH entre 2 i 5.5. (iii) la formació de complexos del Fe^{3+} amb el PBTC és molt important, de tal manera que evita la formació dels compostos insolubles FePO_4 a pH àcids i del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{pH} > 4,5$. Per aquest últim es pot extrapol·lar fins $\text{pH} = 7$ i per determinades relacions Fe/PBTC a $\text{pH} \leq 10$ (gràfica 42).

B 5.- Diagrama de Predomini Al^{3+} -L (L= PO_4^{3-} i PBTC)

Per obtenir aquest diagrama es representen les constants de formació obtingudes en la bibliografia pels sistemes binaris H^+ - Fe^{3+} , H^+ - Al^{3+} , H - PO_4^{3-} , H - CO_3^{2-} , i dels sistemes ternaris H^+ - Fe^{3+} - PO_4^{3-} , H^+ - Al^{3+} - PO_4^{3-} , H^+ - Ca^{2+} - PO_4^{3-} , H^+ - Ca^{2+} - CO_3^{2-} ajustades a medi iònic 0,5 M (**Annex 3**) i les constants de formació dels models, H^+ - Al^{3+} -PBTC i H -PBTC, obtingudes en la present memòria (**capítol 5-6**). L'interval de pH representat és el que correspon a les dades experimentals emprades en el càlcul matemàtic de les constants de formació del model H^+ - Al^{3+} - PO_4^{3-} (pH=2 i pH=10) amb l'objectiu de comprovar una possible interacció entre els dos lligands per aquesta zona de pH.

En la gràfica 43 es representa aquest diagrama de l' Al^{3+} en dissolució aquosa en presència del altres cations polivalents (Ca^{2+} , Fe^{3+}) per comprovar una possible interacció entre els cations metàl·lics envers el lligand. També recull en aquesta gràfica el comportament químic de la solubilitat del Al(III) en presència de diferents anions (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} i PBTC) que es troben en les aigües dels circuits abans esmentats, amb l'objectiu de comprovar una possible efecte sinèrgic entre aquests lligands que pugui afectar a la solubilitat del catió polivalent.

La α_{Al} de la gràfica 43 no presenta cap tipus de modificació en la solubilització de l'Al(III) per la presència del lligand fosfat en l'interval de pH estudiat, si es compara amb la gràfica 40. Aquestes dades suggereixen: (i) cap tipus d'interacció entre els diferents anions envers la disponibilitat de l' Al^{3+} . (ii) un predomini important del sistema $H^+ - Al^{3+} - PBTC$ envers el sistema $H^+ - Al$ per l'interval de pH entre 2 i 10. (iii) la formació de complexos de l' Al^{3+} amb el PBTC és molt important, de tal manera que evita la formació del $Fe(OH)_3$ per tot l'interval de pH objecte d'estudi.

CONCLUSIONS

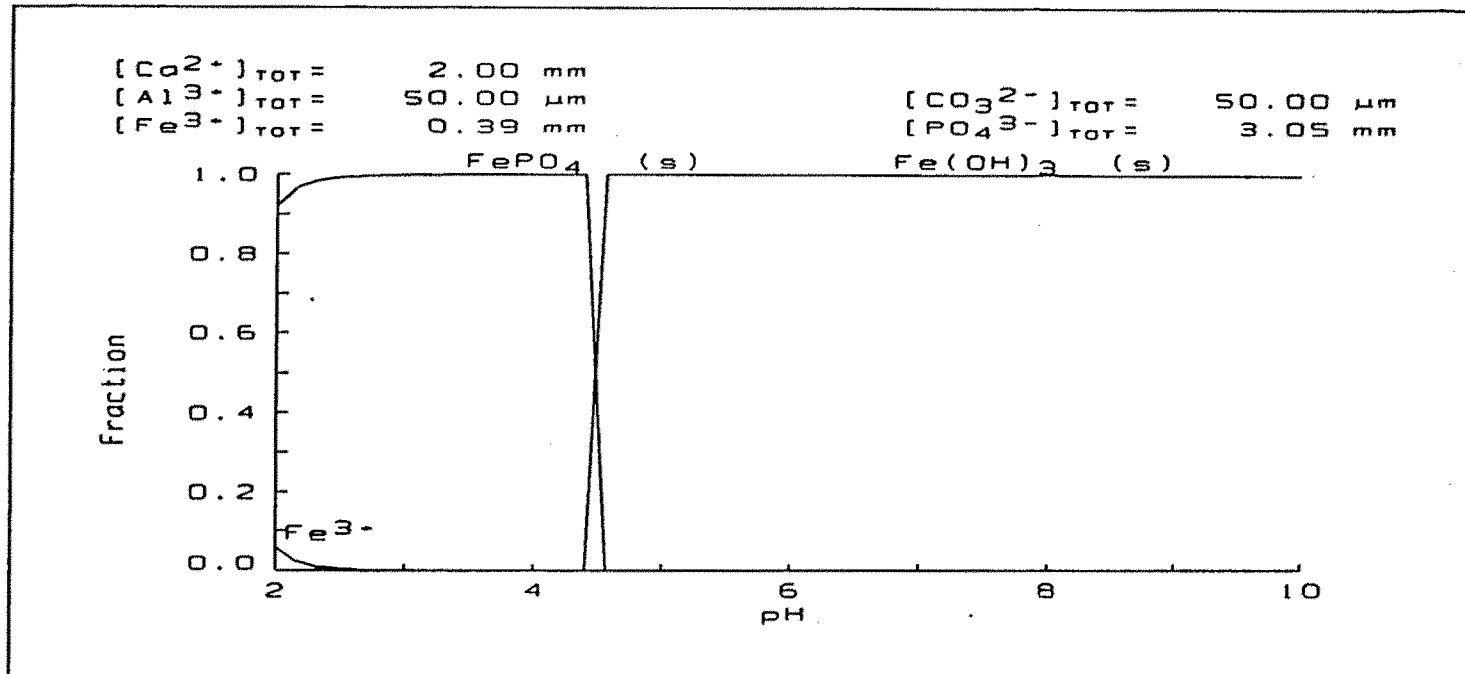
D'acord amb amb la informació obtinguda, en les condicions experimentals de temperatura 25° i medi iònic 0,5 M en NaNO_3 , de les diferents representacions gràfiques, es poden extreure un conjunt de conclusions importants envers l'aplicació industrial del PBTC i del PO_4^{3-} com inhibidors de les incrustacions i com agents dispersants.

1- Es confirmen les previsions prèvies sobre la gran afinitat que té el Fe^{3+} pels àcids carboxílics polihidroxilats i per la formació de complexos mixtos amb el PO_4^{3-} , fet que es troba afavorit quan aquests dos factors es troben reunits formant una única molècula en el PBTC (àcid 2-fosfonobutà-1,2,4-tricarboxílic), aquesta afinitat permet al PBTC actuar com inhibidor de les incrustacions amb una major eficàcia que els ortofosfatats pels cations objecte d'estudi (Fe^{3+} i Al^{3+}). Els resultats suggereixen un predomini dels complexos Fe^{3+} - PBTC envers els Fe^{3+} -ortofosfat per l'interval de pH entre 2 i 5,5. L'afinitat del Fe^{3+} pel PBTC és molt important, de tal manera que impedeix la formació dels compostos insolubles FePO_4 a pH àcids i del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{pH} > 4,5$. Per aquest últim es pot extrapolar fins $\text{pH} = 7$ i per determinades relacions Fe/PBTC a $\text{pH} \leq 10$. Atès que l'aigua que recircula en les instal·lacions industrials té un $\text{pH} > 4,5$ és important la presència del PBTC com inhibidor de la formació del compost

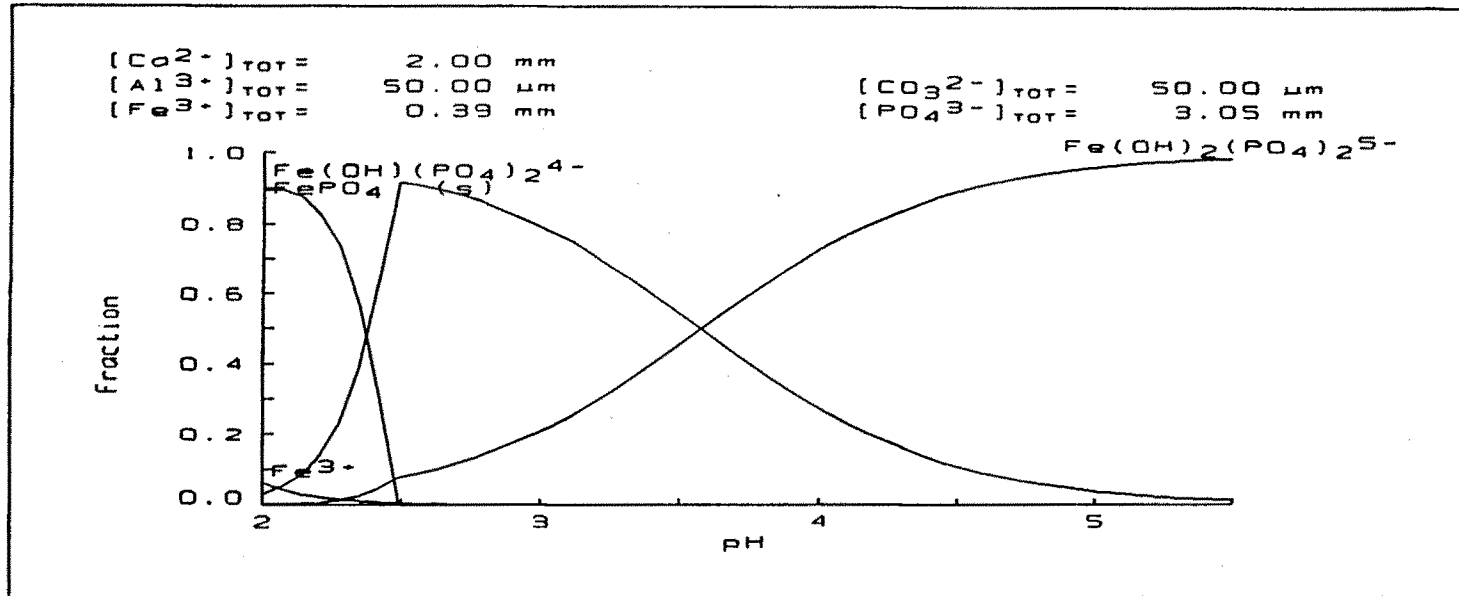
insoluble $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La relació Fe/PBTC a emprar depèn del pH de l'aigua, per $\text{pH} \geq 10$ és aconsellable una relació 1:10.

2.- Les dades experimentals representades en els diagrames de predomini de l' Al^{3+} confirmen la gran afinitat que té aquest catió pels àcids carboxílics polihidroxilats i suggereixen una estabilitat important dels complexos formats amb el PBTC. La solubilitat del catió polivalent per complexació amb PBTC és imminent, l' Al^{3+} es manté en dissolució a partir de $\text{pH} > 2$ fins a $\text{pH} = 10$ per relacions senzilles Al/PBTC (1:1.2; 1:2.5; 1:6). Aquesta estabilitat del sistema $\text{H}^+ - \text{Al}^{3+} - \text{PBTC}$ envers un interval molt ampli de pH ens permet confirmar l'aplicabilitat del PBTC com agent inhibidor de la formació del compost insoluble $\text{Al}(\text{OH})_3$, principal component de les incrustacions de les instal·lacions que contenen alumini.

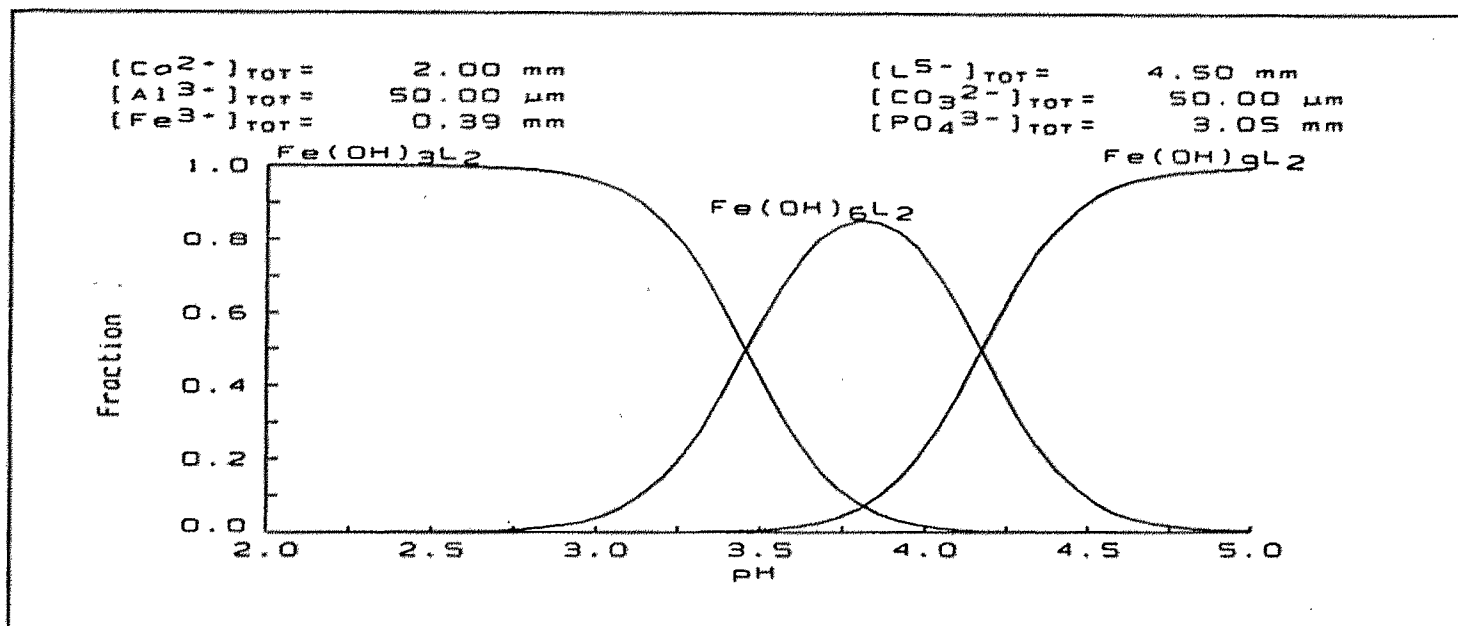
3.- Les representacions gràfiques ens mostren una tendència nul·la a un possible efecte sinèrgic entre el PO_4^{3-} i el PBTC com agents inhibidors d'incrustacions i agents dispersants del cations polivalents Fe^{3+} i Al^{3+} , en les condicions experimentals representades.



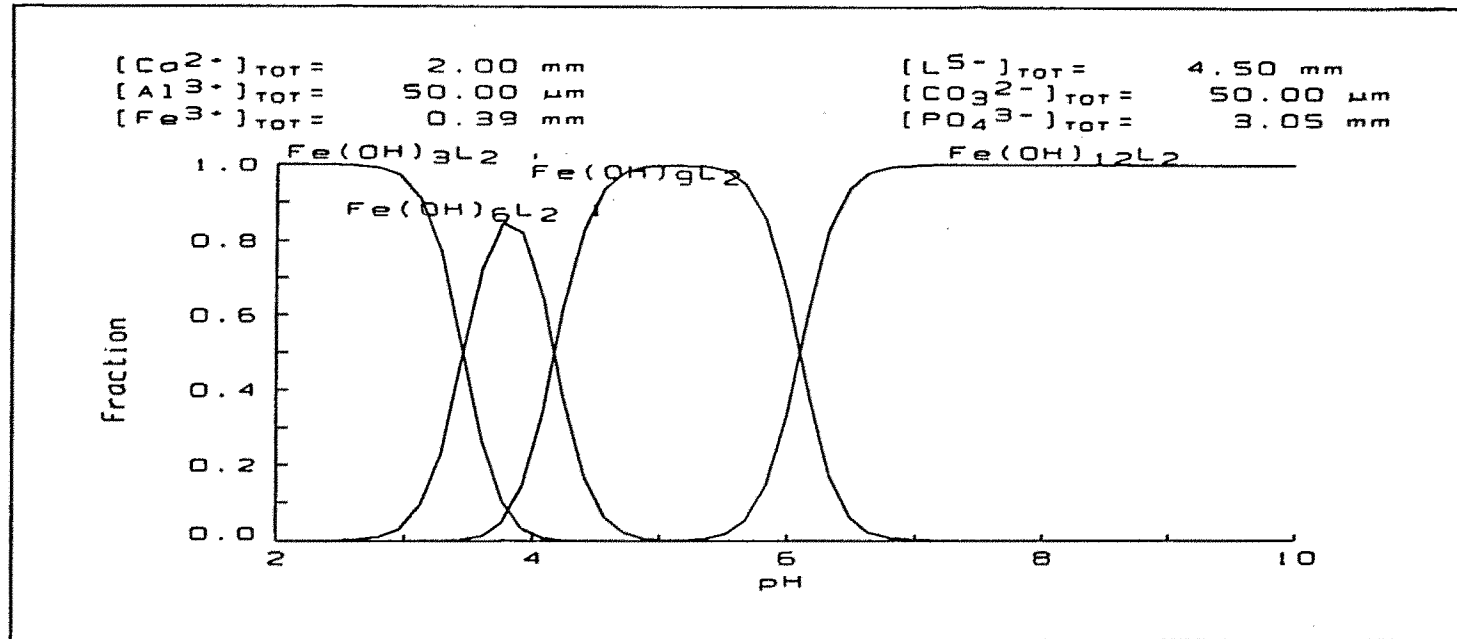
Gràfica 35.- Representació del Diagrama de Predominància de les diferents espècies que contenen Fe^{3+} en dissolució aquosa d'acord amb les dades recollides en la bibliografia. Les concentracions representades corresponen a: $Fe=3.9 \cdot 10^{-4}M$; $Al=5 \cdot 10^{-4}M$; $PO_4=3 \cdot 10^{-3} M$; $Ca= 2 \cdot 10^{-3} M$; $CO_3^{2-}=5 \cdot 10^{-4}M$.



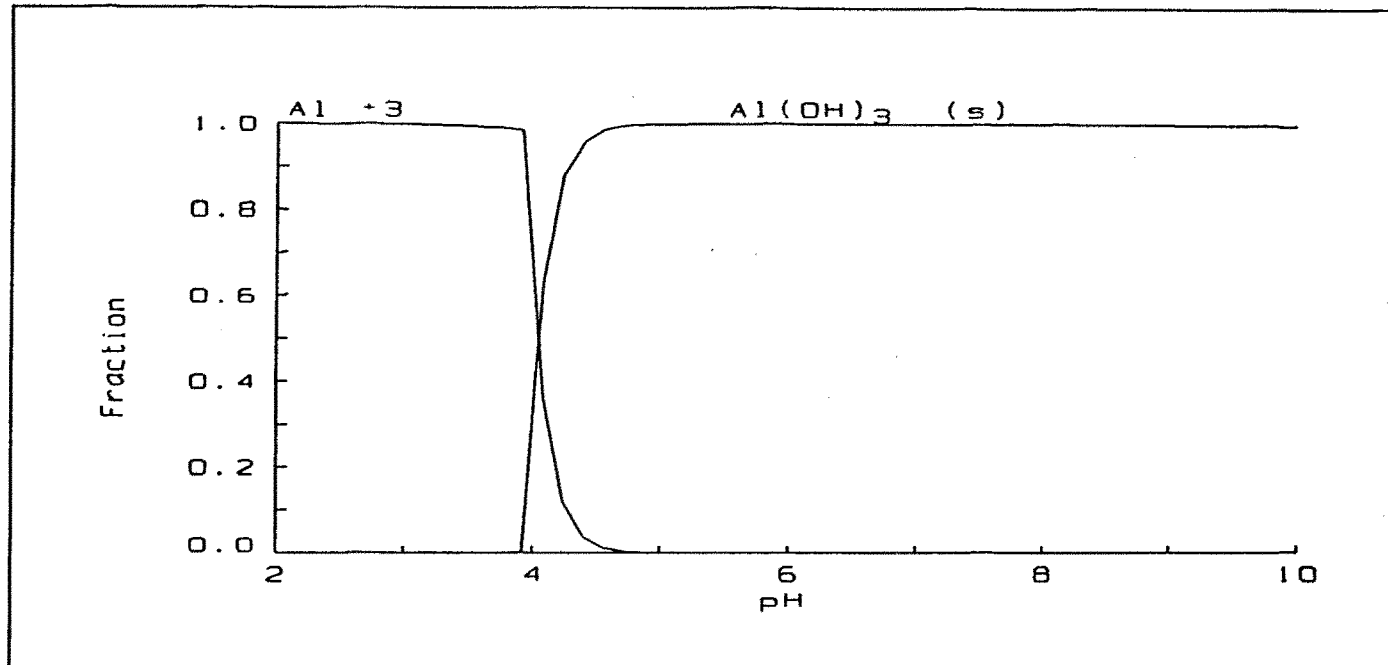
Gràfica 36.- Representació del Diagrama de Predominància de les diferents espècies en dissolució aquosa envers el catió Fe^{3+} . Aquesta gràfica correspon a la representació de les diferents constants de formació presents en la bibliografia juntament amb les dels complexos trobats en el present treball pel sistema $Fe-PO_4$ en l'interval de pH 2-5. Les concentracions representades són $Fe=3,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $PO_4=3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $Al=0.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $Ca=2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $CO_3^{2-}=5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$



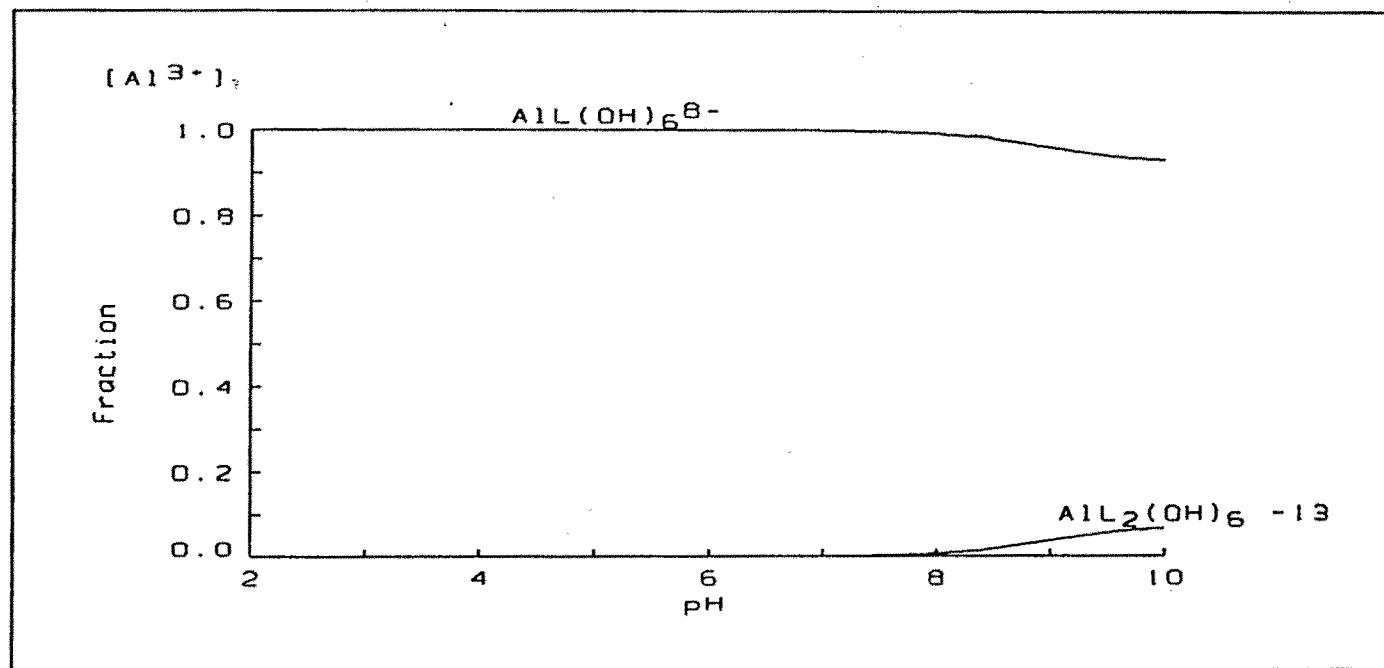
Gràfica 37.- Representació del Diagrama de Predominància de les diferents espècies en dissolució aquosa pel catió Fe^{3+} . Aquesta gràfica correspon a les diferents constants de formació presents en la bibliografia i les dels complexos Fe-PBTC trobades en el present treball per un interval de pH entre 2 i 5. Les concentracions representades corresponen a $\text{Fe}=3.9 \cdot 10^{-4}\text{M}$; $\text{PBTC}=4.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$; $\text{PO}_4=3 \cdot 10^{-3}\text{M}$; $\text{Ca}=2 \cdot 10^{-3}\text{M}$; $\text{CO}_3^{2-}=5 \cdot 10^{-4}\text{M}$; $\text{Al}^{3+}=5 \cdot 10^{-5}\text{M}$.



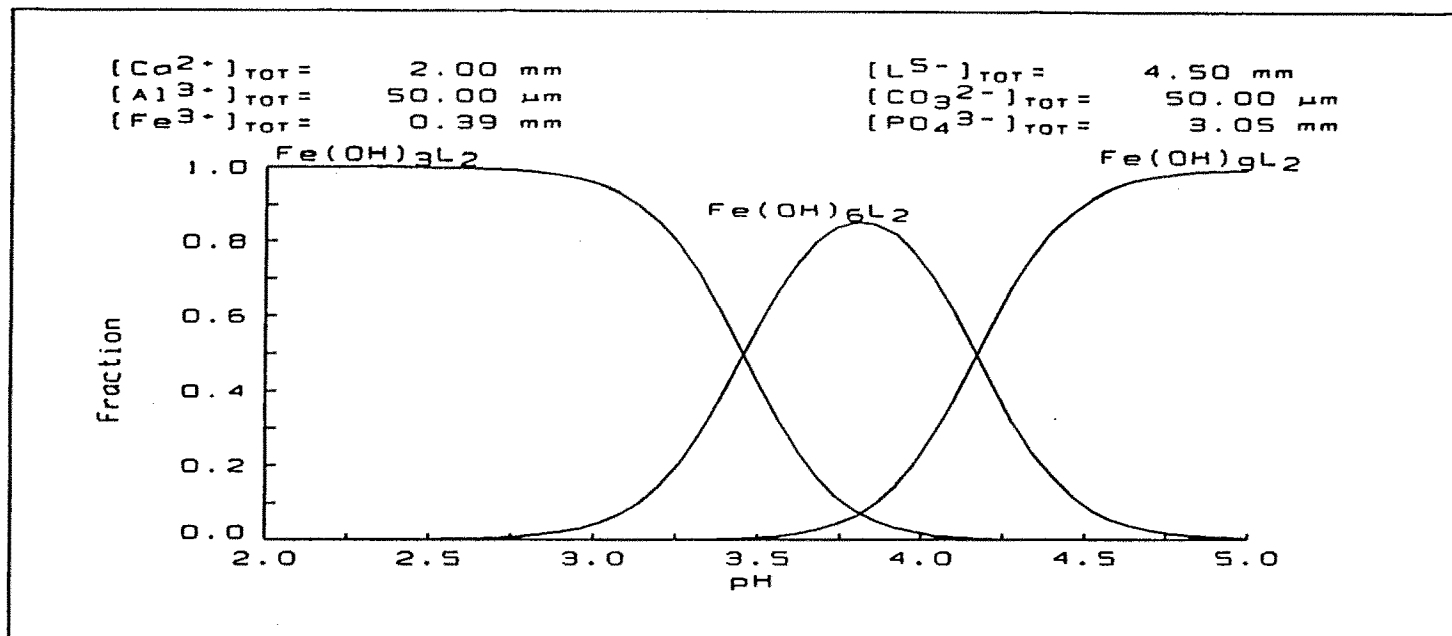
Gràfica 38.- Representació del Diagrama de Predominància de les diferents espècies en dissolució aquosa pel catió Fe^{3+} . Aquesta gràfica correspon a la representació de les diferents constants de formació trobades a la bibliografia afegint les dels complexos Fe-PBTC trobades en el present treball per un interval de pH entre 2-10. Les concentracions representades són les mateixes que en la gràfica anterior.



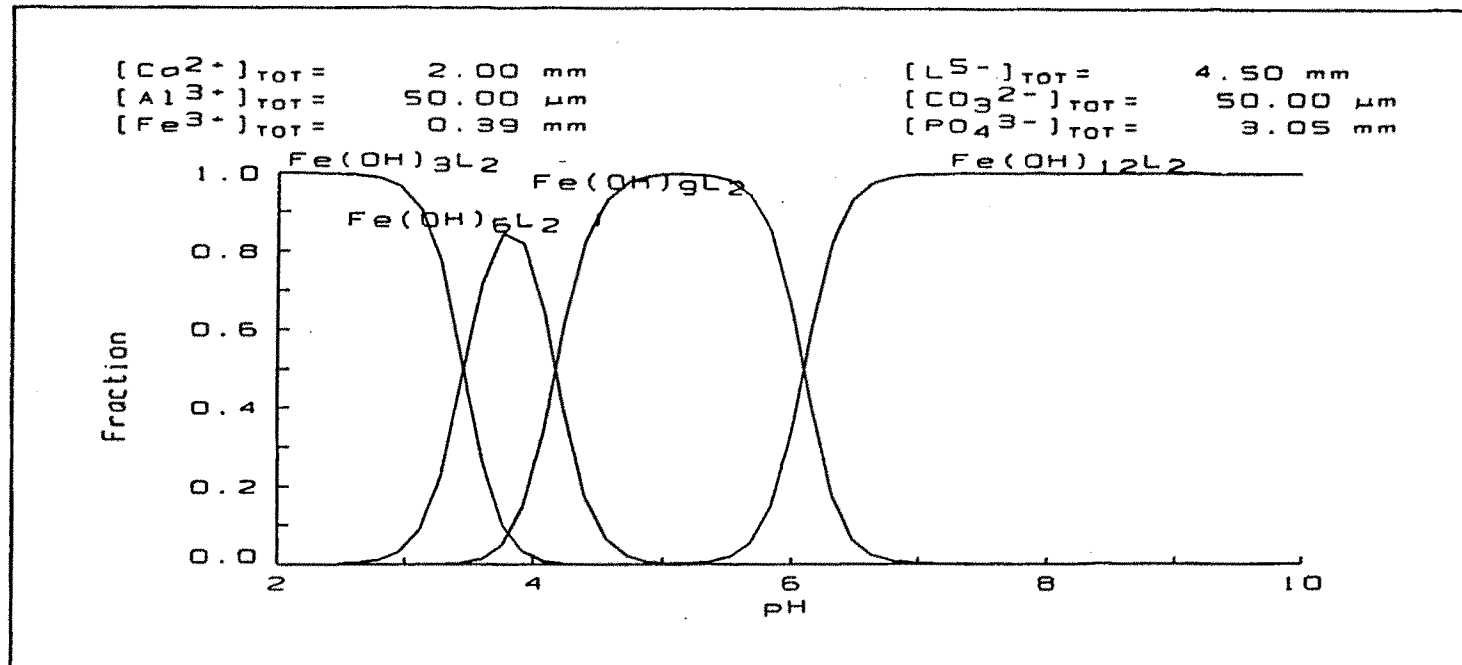
Gràfica 39.- Representació del Diagrama de Predomini per l' Al^{3+} en dissolució aquosa d'acord amb les dades recollides en la bibliografia. Les concentracions representades corresponen a $\text{Al} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\text{PO}_4 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\text{Ca} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\text{CO}_3^{2-} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\text{Fe} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.



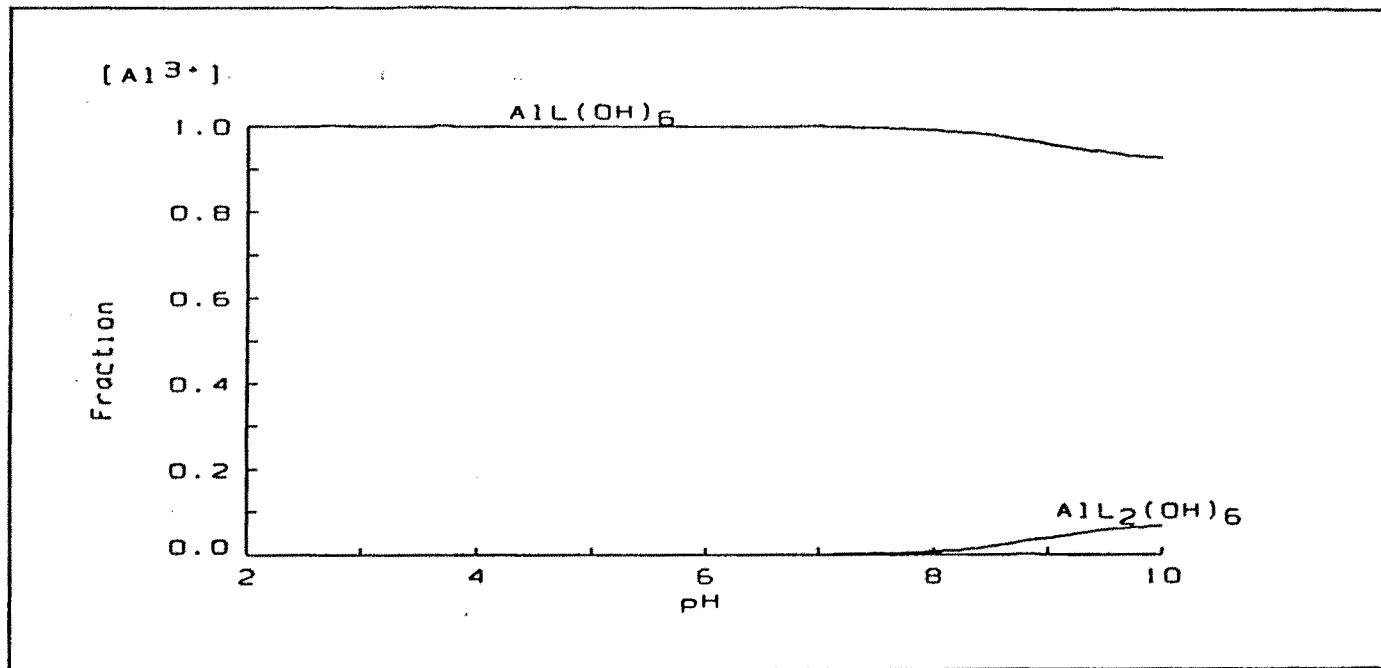
Gràfica 40.- Representació del Diagrama de Distribució per l' Al^{3+} en dissolució aquosa d'acord amb les constants de formació recollides en la bibliografia i la dels complexos trobats en el present treball pel sistema Al-PBTC. Les concentracions representades corresponen a $Al=0,5 \cdot 10^{-4} M$; $PBTC=4,5 \cdot 10^{-3} M$; $Fe=3,9 \cdot 10^{-3} M$; $PO_4=3 \cdot 10^{-3} M$; $CO_3^{2-}=5 \cdot 10^{-4} M$.



Gràfica 41.- Representació del Diagrama de Predominància de les diferents espècies en dissolució aquosa pel catió Fe^{3+} . El disseny d'aquesta gràfica correspon a les diferents constants de formació presents en la bibliografia i les constants de formació dels complexos trobats pels sistemes Fe-PBTC i Fe- PO_4 en el present treball per un interval de pH comprès entre 2 i 5. Les concentracions representades corresponen a: $Fe=3.9 \cdot 10^{-4}M$; $PBTC=4.5 \cdot 10^{-3}M$; $Al=0.5 \cdot 10^{-4}M$; $PO_4=3 \cdot 10^{-3}M$; $Ca=2 \cdot 10^{-3}M$; $CO_3^{2-}=5 \cdot 10^{-4}M$



Gràfica 42.- Representació del Diagrama de Predominància pel Fe^{3+} . Aquesta gràfica recull les constants de formació trobades en la bibliografia i les trobades en el present treball pels sistemes Fe-PBTC i Fe- PO_4 , per un interval de pH comprès entre 2 i 10. Les concentracions representades són les mateixes que en la gràfica anterior.



Gràfica 43.- Representació del diagrama de distribució en solució aquosa envers l' Al^{3+} . Aquesta gràfica conté les diferents constants de formació trobades en la bibliografia i les obtingudes en el present treball pel sistema H-Al-PBTC en presència de PO_4^{3-} . Les concentracions representades són $Al=0,5 \cdot 10^{-4}$ M; $Fe=3,9 \cdot 10^{-4}$ M; $PBTC=4,5 \cdot 10^{-3}$ M; $PO_4=3 \cdot 10^{-3}$ M; $CO_3^{2-}=5 \cdot 10^{-4}$ M; $Ca=2 \cdot 10^{-3}$ M.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Kemmer, F., *Manual del agua*. Nalco Chemical Company. Ed McGrawHill (1992).
- 2.- Catàleg Hoesch del producte comercial.
- 3.- Puigdomènech, I., *Simple Equilibrium Diagrams*. (Modified Solgaswater, vers. IBMPC-F5a. Royal Institute of Technology, Dept. Inorganic Chemistry, S-10044 Stockholm 70, Sweden).

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Els resultats que recullen els diferents treballs descrits en la memòria present, suposen una aportació sobre els temes estudiats que poden resumir-se d'acord amb les següents conclusions.

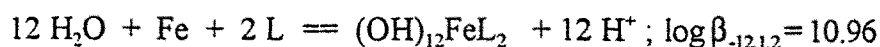
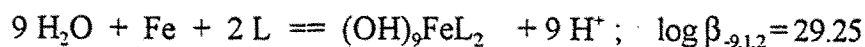
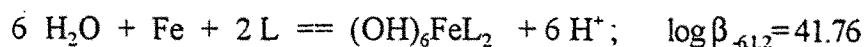
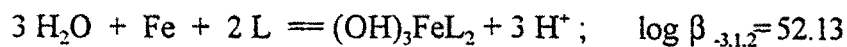
1.- Les proves de complexació entre el Fe^{3+} i diferents lligands presents en les aigües naturals i procedents de la indústria, en les condicions experimentals de temperatura i medi iònic corresponents al present treball (25°C i 0.5 M en NaNO_3), posen de manifest l'efecte complexant de l'àcid fosfòric, de la mescla d'àcids fosfòric-cítric i de l'àcid 2-Fosfonobutà -1,3,4-tricarboxílic (PBTC) en les seves corresponents condicions de pH. Els resultats obtinguts per l'àcid fosfòric i per la mescla dels àcids fosfòric-cítric difereixen de les dades obtingudes en la bibliografia. Aquest fet és conseqüència de les diferents condicions experimentals envers el pH emprades pels diferents autors amb l'objectiu d'evitar la formació de compostos insolubles. Per l'àcid 2-Fosfonobutà -1,3,4-tricarboxílic (PBTC) no es troba una informació bibliogràfica prèvia dels sistemes binaris H^+ -PBTC i Fe^{3+} -PBTC.

2.- Les proves de complexació entre l' Al^{3+} i un lligand orgànic present en les aigües procedents de la indústria, en les condicions experimentals de la present

memòria (25°C i 0.5 M en NaNO₃) , posen de manifest l'efecte complexant de l'àcid 2-Fosfonobutà -1,3,4-tricarboxílic (PBTC) en les condicions experimentals de pH corresponents. Els resultats obtinguts no es poden comparar amb l'informació bibliogràfica degut a que no s'ha trobat informació prèvia del comportament protolític del sistema PBTC ni del comportament del sistema Al-PBTC en dissolució aquosa.

3.- L'estudi exhaustiu dels sistemes complexants del Fe (III) i Al (III) donen com a resultat una descripció quantitativa del comportament d'aquests sistemes en dissolució. Per al sistema Fe³⁺ -PBTC s'evidencia l'existència d'espècies amb dos lligands en la seva estructura en tot l'interval de pH objecte d'estudi. Aquestes espècies presenten un predomini important respecte les espècies unides a una molècula de lligand pel mateix sistema.

El model de comportament del sistema Fe³⁺ -PBTC des de pH= 2 fins a pH= 7, ve representat per les equacions:

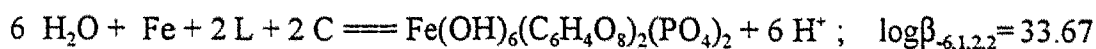
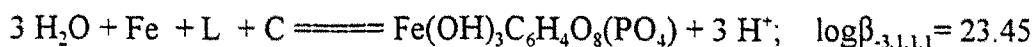
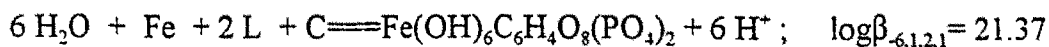


Per al sistema Al^{3+} -PBTC s'evidencia l'existència d'una espècie d'estequiometria (-6,1,2) per un $\text{pH} > 8$, però amb un α_{Al} petit. El complex d'estequiometria (-6,1,1) és dominant en tot l'interval objecte d'estudi. Aquest fet diferencial entre els dos cations es podria justificar per la diferència de tamany dels dos i per la possibilitat de participació dels orbitals $(n-1)d$ del Fe^{3+} en la formació d'enllaços amb el lligand.

El model de comportament del sistema Al-PBTC des de $\text{pH} = 2$ fins a $\text{pH} = 10$, ve representat per l'equació:



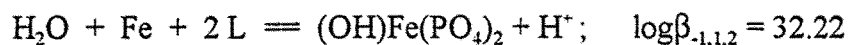
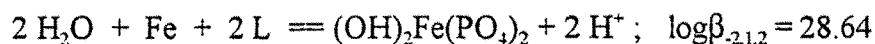
Els estudis del sistema mixte Fe^{3+} -Fosfat-Citrat dona com a resultat el següent model de comportament per un interval de pH comprès entre $\text{pH} = 2$ i $\text{pH} = 5$:



Aquest model no concorda amb els models trobats a la bibliografia, degut possiblement a les diferències en l'interval de pH objecte d'estudi. Les espècies hidroxilades es postulen per primera vegada en aquest treball. No apareixen espècies polinuclears.

Una situació semblant es troba amb la complexació del Fe^{3+} per l'àcid fosfòric.

L'estudi dona com a resultat el següent model:



Com es pot apreciar el model que presenta aquest sistema és un model format per espècies mononuclears hidroxilades. Aquest fet es troba en discrepància amb les espècies protonades mononuclears trobades en la bibliografia. Per aquest sistema s'amplia l'interval de pH objecte d'estudi entre pH=2 fins a pH=5.

4.-La formació de complexos Fe^{3+} amb els diferents lligands, es veu afectada per les reaccions de precipitació amb el pH i al temps. És possible, també que es formin espècies diferents amb l'edat de la mostra degut a diferents factors, entre ells, es poden considerar que els complexos trobats poden patir processos d'hidròlisi donant lloc als corresponents compostos insolubles depenen de la relació Fe(III)/ligand objecte d'estudi.

5.- D'acord amb els resultats del treball d'investigació es poden resumir en dos punts els factors que poden afectar a la caracterització química de les aigües tractades per a ús industrial i agrícola:

5.1.- Modificació del comportament químic del Fe^{3+} i de l' Al^{3+} en solució aquosa degut a la presència de substàncies que actuen com agents complexants d'aquests ions.

5.2.- La formació de nous complexos augmenta la solubilitat dels sistemes Fe^{3+} -l·ligand, especialment del PO_4^{3-} . Per concentracions petites d'aquest últim s'evita la formació de compostos insolubles. Els complexos mixtos, H^+ -Fe-Fosfat-Citrat, permeten ampliar l'interval de pH en què el catió fèrric es manté en dissolució aquosa, envers el sistema H^+ -Fe-Fosfat. La complexació s'afavoreix a l'augmentar la relació de concentracions Fe / Citrat.

6.-D'acord amb la informació obtinguda dels diferents diagrames d'especiació del capítol 7, es poden extreure un conjunt de conclusions importants envers l'aplicació industrial del PBTC i del PO_4^{3-} com inhibidors de les incrustacions i com agents dispersants

6.1.- Es confirma la hipotesi de que els compostos que tenen en la seva estructura el grup PO_4^{3-} i àcids carboxílics actuen com inhibidors de les incrustacions amb una major eficàcia que els ortofosfatats pels cations objecte d'estudi (Fe^{3+} i Al^{3+}). Els resultats suggereixen un predomini dels complexos Fe^{3+} -PBTC envers els complexos formats per Fe^{3+} -ortofosfat en la zona àcida ($\text{pH}<6$) i una solubilitat important dels primers en la zona bàsica inclòs per $\text{pH}>10$. Els complexos Fe^{3+} -PBTC actuen com inhibidors de la formació de precipitats de FePO_4 per valors de $\text{pH}>6$.

6.2.- D'acord amb els resultats obtinguts en el present treball, els complexos M-PBTC ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$ i Al^{3+}) es poden emprar com agents dispersants de les espècies insolubles del Fe^{3+} i Al^{3+} . Aquests són utilitzats, actualment, en la indústria com inhibidors de la formació de precipitats de CaCO_3 , és imminent un augment del marge d'acció d'aquests compostos envers altres cations polivalents.

3.- Els diagrames de distribució corresponents ens mostren una tendència nul·la a un possible efecte sinèrgic entre les espècies PO_4^{3-} i el PBTC com agents inhibidors d'incrustacions i agents dispersants dels cations polivalents (Fe^{3+}), en les condicions experimentals estudiades

ANNEX 1

PREPARACIÓ DE DISSOLUCIONS

REACTIUS I SOLUCIONS

Es descriu a continuació alguns procediments emprats en la preparació i control de les dissolucions utilitzades en els diferents estudis de la memòria present.

NITRAT DE SODI

Es prepara a partir de NaNO_3 PANREAC r.a.. Per a la seva purificació es va procedir de la següent forma [1]: es dissolt 1 Qg de NaNO_3 en 2-3 litres d'aigua destil·lada i desionitzada (text: 18 cm) bullida, s'hi addiciona NaOH sòlid fins a un pH entre 8-9 i es deixa reposar durant 3-4 dies, seguidament es filtra la solució amb un filtre watmann de porositat petita, al filtrat s'afegeix HNO_3 fins a un pH 3-4, la solució es posa a evaporar i concentrar. Quan comença a cristal·litzar en calent, es deixa refredar i es filtra la massa cristal·lina al buit. Una vegada purificat el NaNO_3 , es prepara una dissolució "estoc" d'aquest, la seva concentració es determina pesant 10 ml de dissolució i evaporant a sequedat (118 °C), pesant, seguidament el residu sòlid. Es dona la concentració en grams de NaNO_3 /gram de dissolució.

HIDRÒXID DE SODI

Les dissolucions de NaOH utilitzades com reactiu valorant es preparen a partir d'una solució de NaOH al 50 % aproxí. Aquesta es prepara a partir de NaOH PAN-REAC r.a (97%) amb aigua destil·lada i desionitzada bullida. Al cap 2-3 dies, els carbonats, poc solubles, precipiten. Es filtra a través d'una placa filtrant porus 2 procurant que el filtre no quedi mai sec. El filtrat resultant es guarda en una ampolla de polietilè

Protocol.- Preparació de la dissolució de Na(OH) 0.5M :Pesar aproximadament 20g de dissolució de NaOH al 50 %, es dilueix amb aigua destil·lada lliure de carbonats en un aforat de 500 ml. Es guarda la dissolució resultant en una ampolla de polietilè amb tap especial per evitar l'adsorció de CO₂.

.- Preparació de la dissolució de hidrogenftalat de potassi KHC₈H₄O₄ : (PANREAC, M=204,23 g/mol ; 99.95%). Dessecar en estufa durant dues hores a 110°C i refredar en dessecador. Pesar mostres individuals de 1.5 g (amb una aproximació de 0,1 mg) en un matràs erlenmeyer de 250 ml i dissoldre en 50 a 75 ml d'aigua destil·lada. Afegir dues gotes de fenoftaleïna.

Metodologia de la valoració: Valorar la dissolució d'hidrogenftalat anterior amb la dissolució de Na(OH) preparada inicialment, fins que el color rosa de l'indicador es mantingui persistent durant uns 30 seg.

ÀCID NÍTRIC 0.0144 M

Les solucions d'àcid emprades en el treball es preparen de HNO₃ r.a. 65%; d=1.4; M=63.01 g/mol de la casa MERCK, diluint 1ml a 1000 ml de dissolució i afegint 41,47g de NaNO₃ sòlid NaNO₃ PANREAC r.a. 99.5% M=84.99g/mol.

Les estandarditzacions de les dissolucions així preparades es realitza amb una valoració àcid-base fent servir com valorant tris(hidroximetil)aminometà NH₂C(CH₂-OH)₃ i com indicador un de mixt ataronjat de metil: indigo carmí (1:3) [2]. Aquest indicador té color verd en medi alcalí, color gris a pH=4 i violeta en dissolucions més àcides, és útil per valoracions amb llum artificial. Es pot substituir per vermell de metil.

Metodologia de la valoració: Es pesa 1g de TRIS i es dilueix en 500ml d'aigua, 10ml d'aquesta dissolució es valoren amb HNO₃ anteriorment preparat.

NITRAT FÈRRIC 0.05M

Les dissolucions de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ es preparen a partir de Nitrat de Ferro(III)-nona-hidratat PANREAC p.a (98%). La dissolució "estoc" es fa a partir d'una quantitat pesada del sòlid abans esmentat, tot considerant un mitjà àcid ($\text{pH}=1$), mitjançant l'addició de HNO_3 i la quantitat de nitrat de sodi, sòlid, necessària per aconseguir el nivell de nitrat desitjat. D'aquesta manera la solució de Fe(III) conté **B** M de Fe^{3+} ; **H** M de H^+ i (0,5-**H**-3**B**) M en Na^+ .

El contingut de ferro(III) en la dissolució es determina per valoració redox amb $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [3]

Protocol:

.- Preparació del patró de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: Es pesen 10.21 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ PANREAC p.a (98%) i es dissolen, en aigua miliQ, en un aforat de 500 ml.. S'afegeix 4 ml de HNO_3 (65%) per assolir un $\text{pH}=1$ i 10.677g de NaNO_3 PANREAC r.a. prèviament purificat i completament lliure d'humitat per obtenir el medi iònic desitjat.

.- Preparació de la dissolució SnCl_2 0,25 M: Es pesen 6.00 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puríssim (98%), es dissolen en 10 ml de HCl, seguidament s'afegeix aigua en un aforat de 100 ml.

.- Preparació de la dissolució de HgCl_2 5%: Es pesen 2,5g de sal i es dissolen en H_2O fins arribar a 50ml en un aforat.

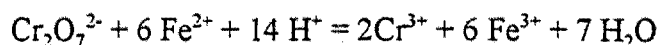
.- Preparació d'àcid sulfúric 3M: S'afegeix 84 ml d'àcid sulfúric (96% 1,83) en un aforat de 500 ml. S'acaba d'emplenar amb aigua destil·lada.

.- Preparació de l'indicador: Es pesen 0,2 g de difenilaminsulfonat de sodi i es dissolen en 100 ml d'aigua destil·lada.

.- Preparació de la solució de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.01N : Dessecar la sal, patró primari, durant dues hores a 150-200°C i refredar en un dessecador. Pesat, amb una aproximació d'un miligram, 0.25g de sal, en un aforat, utilitzar un embut per assegurar la no presència de pèrdues. Dissoldre el sòlid i diluir fins a 500 ml en un aforat.

Metodologia.-Reducció prèvia del ferro(III) a Ferro(II): Escalfar la solució de la mostra patró de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (10ml) fins quasi ebullició. Seguidament s'afegeix SnCl_2 0,25 M gota a gota fins que desapareix el color groc intens, apareix un groc verdós que no augmenta d'intensitat a l'escalfar la mostra; afegir dues gotes en excés. Refredar a temperatura ambient, i introduir ràpidament 10 ml de la solució de HgCl_2 . Es produirà una petita quantitat de Hg_2Cl_2 . Si no es forma precipitat o aquest és gris, s'ha de repetir el procés amb una mostra nova. De 2-3 minuts després s'afegeix 60 ml de la dissolució de sulfúric; 15 ml d'àcid fosfòric al 85% i 100 ml d'aigua destil·lada. Refredar i afegir 8 gotes d'indicador. Valorar amb el dicromat fins un color blau violeta

Fonament teòric.- La principal utilització del dicromat potàssic consisteix en la valoració del ferro(II):



El color taronja de la dissolució de dicromat no es prou intens per detectar el punt final de la valoració. El difenilaminsulfonat sòdic és l'indicador utilitzat. La forma oxidada de l'indicador és violeta i la reduïda pràcticament incolora. El canvi de coloració en una valoració directa és de verd a violeta.

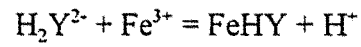
DETERMINACIÓ DE L'ACIDESA TOTAL DE LA DISSOLUCIÓ DE Fe^{3+} I Al^{3+}

Es fa mitjançant valoració potenciomètrica utilitzant EDTA com agent complexant del Fe^{3+} i d' Al^{3+} [4]. Es prepara una dissolució 0.01 M d'EDTA equimolecular a un volum determinat de dissolució de ferro o d'alumini (10 ml). Aquesta dissolució es valora amb la d'hidròxid de sodi de concentració exactament coneguda. Seguidament a una quantitat idèntica a la de l'apartat anterior d'EDTA, s'afegeix els 10 ml de dissolució de Fe^{3+} o d' Al^{3+} i es valora, de nou, amb NaOH.

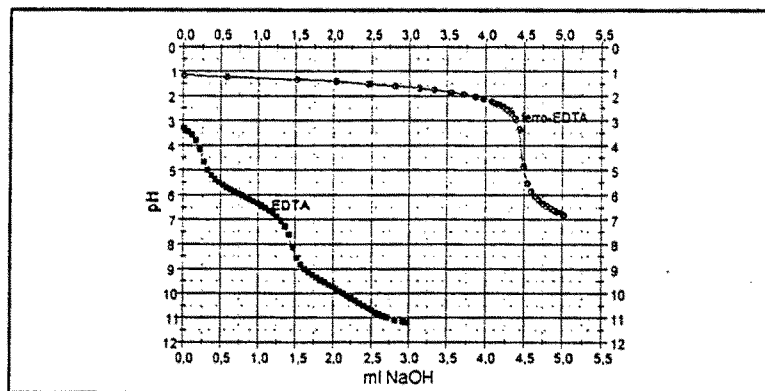
Amb aquest procediment es troben les dues corbes de valoració de la gràfica 35. La diferència entre ambdues corbes ens permet calcular l'acidesa lliure de la dissolució de ferro o d'alumini i que correspon a l'àcid alliberat per l'EDTA al complexar el Fe^{3+} o a l' Al^{3+} .

Fonament teòric: Es impossible determinar directament l'acidesa d'una dissolució de sal de Fe^{3+} , doncs, l'hidròxid comença a precipitar abans del final de la neutralització. Aquesta determinació es pot realitzar indirectament degut a la formació de complexos amb l'EDTA. A la dissolució que conté Fe^{3+} s'afegeix una quantitat equimolecular d'EDTA. El Fe^{3+} es complexa fortament i aquest no precipita fins assolir

un medi fortament alcali. Es pot explicar d'una forma semblant per l'alumini.



Els protons alliberats juntament amb els de la dissolució de sal són valorats posteriorment amb NaOH de concentració coneguda.

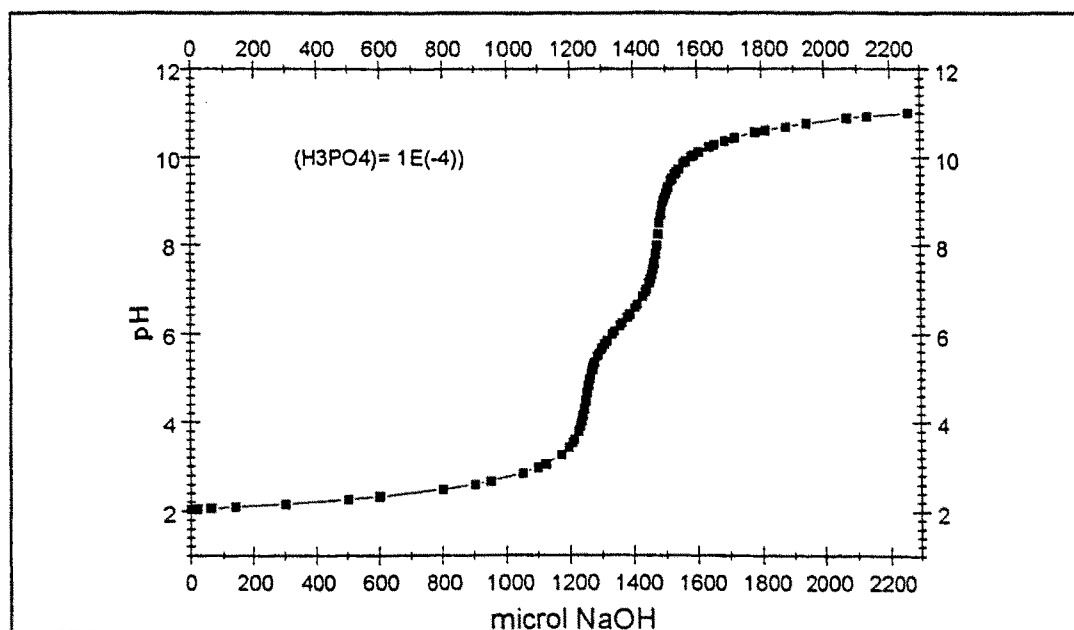


Gràfica 35.- Determinació de l'acidesa lliure de la dissolució patró de Fe^{3+}

ÀCID ORTOFOSFÒRIC 0.1176M

Es prepara un volum de dissolució estoc de 250 ml de concentració 0.1 M afegint 2 ml de H_3PO_4 PANREAC puríssim 85%; $d=0.59$; S'afegeix 10,63g de NaNO_3 sòlid per ajustar el medi iònic 0.5 M.

L'estandardització de la dissolució es fa valorant la dissolució anterior amb NaOH de concentració coneguda. La valoració es potenciomètrica determinant la concentració d'àcid fosfòric a partir de les corbes de cal·librat [5] i amb el Mètode de la Primera Derivada [6]



Gràfica 36.- Corba de valoració de l'àcid fosfòric amb NaOH 0.5M

ÀCID CÍTRIC 0.01539M

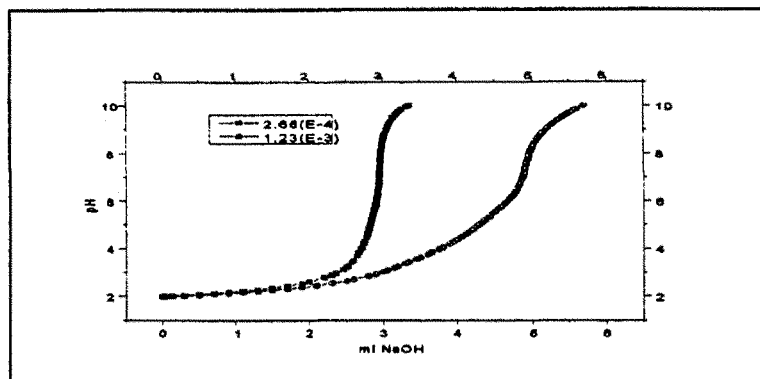
Es prepara un volum de dissolució estoc de 250 c.c de concentració 0.01539 aproximadament igual a la concentració d'àcid fosfòric, afegint 0.8125 g d'àcid cítric PANREAC 99.5%. S'afegeix NaNO_3 per ajustar el medi iònic.

L'estandardització de la dissolució es fa valorant la dissolució anterior amb NaOH de concentració coneguda. La valoració és potenciomètrica determinant la concentració d'àcid a partir de les corbes de calibrat [5] i amb el Mètode de la Primera Derivada [6]

ÀCID 2-FOSFONO-1,2,4-BUTANOTRICARBOXÍLIC 0,0181 M

Es prepara un volum de dissolució estoc de 1.000 c.c de concentració 0.0181M, afegint 10,8 g de dissolució al 50% d'àcid. S'afegeix NaNO_3 per ajustar el medi iònic.

L'estandardització de la dissolució es fa valorant la dissolució anterior amb NaOH de concentració coneguda. La valoració és potenciomètrica determinant la concentració d'àcid a partir de les corbes de calibrat [5]. i amb el Mètode de la Primera Derivada [6]



Gràfica 37.- Representació de les corbes de valoració de l'àcid PBTC amb NaOH 0.5 N. Es representa les corbes de valoració per dues concentracions diferents d'àcid.

NITRAT D'ALUMINI 0.05 M

Les dissolucions de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ es preparen a partir de nitrat d'alumini -nona-hidratat PANREAC (p.a ,99%). La dissolució "estoc" es fa a partir d'una quantitat pesada del sòlid abans esmentat, tot considerant un mitjà àcid ($\text{pH}=1$), mitjançant l'addició de HNO_3 i la quantitat de nitrat de sodi, sòlid, necessària per aconseguir el nivell de nitrat desitjat. D'aquesta manera la solució de Al(III) conté **B** M de Al^{3+} ; **H** M de H^+ i $(0,5\text{-H-}3\text{B})$ M en Na^+ .

El contingut de Al(III) en la dissolució es determina per valoració de complexació per retrocés amb EDTA [7].

Protocol:

.- Preparació del patró de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: Es pesen 4.74 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ PANREAC (p.a. 99%) i es dissolen, en aigua destil·lada i desionitzada, en un aforat de 250 ml.. S'afegeix 1ml de HNO_3 (65%) per assolir un $\text{pH} < 1$ i 7.26g de NaNO_3 PANREAC r.a. prèviament purificat i completament lliure d'humitat per obtenir el medi iònic desitjat.

.- Preparació del patró de $\text{Zn}(\text{SO}_4)$ 0.05 M: Es pesen 1.63g de Zn granulat i es dissolen amb H_2SO_4 diluït . La dissolució resultant es neutralitza amb NaOH. Seguidament s'afora amb un matràs fins a 250ml.

Preparació de l'indicador Eriocromo T.- Es prepara dissolen 0.2 g d'indicador en 15 ml de trietanolamina i s'afegeix 5 ml. d'etanol per reduir la viscositat.

Metodologia.- Pipetejar 25 ml d'una dissolució (aprox. 0.05 M) en un Erlenmeyer i addicionar amb una bureta un petit excés d'EDTA 0.05M, ajustar fins a un pH 7-8 per addició d'una dissolució de NH_3 . Bullir la dissolució resultant uns 5 min. per assegurar la complexació de l'alumini per l'EDTA. Refredar a temperatura ambient i ajustar el

pH fins 7-8. Afegir 50 mg negre d'eriocromo T (NET) com indicador i valorar ràpidament amb una dissolució estàndard de ZnSO_4 0.05M fins que el color canviï de blau a vermell vi. Esperar uns minuts fins que tota la dissolució adquireix un color violeta-vermellós degut a la transformació del complex de Zn a complex NET-Al. Aquest procés és irreversible

LLISTAT REACTIUS I MATERIAL

Taula 18.- Llistat d'alguns reactius i material emprat en el present treball

Material	Reactius
Elèctrode de pH Orion	Fenoftaleïna
Elèctrode de referència Orion	Nitrat de Ferro (III) -nona hidratat-
Valorador automàtic Orion	Dicromat de Potassi
Placa filtrant porus 4	Clorur d'Estany (II)
Filtres Wattmann (1822070)	Difenilaminsulfonatsodic
Pesa-substància	EDTA (Sal disòdica)
Aforats 50 c.c *4	Àcid Sulfúric
Aforats 100 c.c *6	Clorur de mercuri (II)
Aforats 500 c.c *3	Àcid Ortofosfòric
Aforats 1000 c.c *2	Àcid Cítric
Erlenmeyers 250 c.c *6	Nitrat de Sodi
Erlenmeyers 100 c.c *4	Àcid Nítric
Embuts *3	Hidroxid Sòdic
Vasos de Precipitats (variats)	Tris(hidroximetil)aminometà
Pipetes (variades)	Ataronjat de metil
Provetes 100 c.c *3	Vermell de metil
Provetes 10 c.c *3	Bifalal Potàssic
Provetes 25 c.c *2	A. 2-fosfòno-1,2,4-butanotricarboxílic
Buretets	Nitrat d'alumini -nona hidratat-
	Negre d'eriocrom T
	Sulfat de Zinc
	Trietanolamina

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Mimeograph., *Some Laboratory Methods*, (The Royal Institute of technology. Stockholm, (1956))
- 2.- Bermejo,F., *Química Analítica General Cuantitativa e Instrumental*. (Paraninfo, Madrid, (1981))
- 3.- Skoog, D.A. West, D.M., *Fundamentos de Química Analítica* (Reverté, Barcelona, (1988))
- 4.- Charlot,G., *Química Analítica General* (Toray-Masson,1(1971))
- 5.- Harold, F.W., *Análisis Químico Instrumental Moderno* (Reverter, 26 (1974))
- 6.- Manual Orion Ea940. (Copyright 1986-1991 orion Research, Inc. 960 Autochemistry System)
- 7.- Vogel, A.I., *Quantitative Inorganic Analysis* (Longmans, London, (1963))

ANNEX 2

PROGRAMES DE CONTOL I DE CÀLCUL

PROGRAMA DE RUTINA QUE REGULA EL FUNCIONAMENT AUTOMÀTIC DEL SISTEMA DE MESURES POTENCIOMÈTRIQUES

El disseny i connexions de l'equip de mesura potenciomètrica ha estat descrit en l'apèndix 1. Un programa de rutina de software, en Tbasic, controla l'equip .

El PC capta mesures de potencial cada .3 segons, aquestes mesures són emmagatzemades per l'ordinador. Un cop transcorregut el temps d'estabilització fixat pel programa de control (5 minuts) es calcula la derivada que es pot definir com:

$$derivada = pendent \pm t_{d/2} \times E.S. (pend)$$

on E.S.(pend) és la desviació típica del pendent i $t_{d/2}$ és la t de Student al 95% de confiança ($d=0.05$), de manera que es té un valor màxim de l'interval de confiança del pendent.

Si el valor de la derivada és molt elevat, capta una nova mesura de potencial i rebutja la primera, tornat a calcular la derivada. Això ho va repetint fins que la derivada sigui inferior a la fixada, en aquest cas pren el valor mig de totes les mesures realitzades com potencial acceptable. A continuació el programa ordena una nova addició de valorant prefixat o variable segon l'increment de potencial observat i es repeteix el procés. Aquesta rutina segueix fins el valor màxim de pH establert.

El diagrama de funcionament del programa [1] que regula l'equip es pot considerar com:

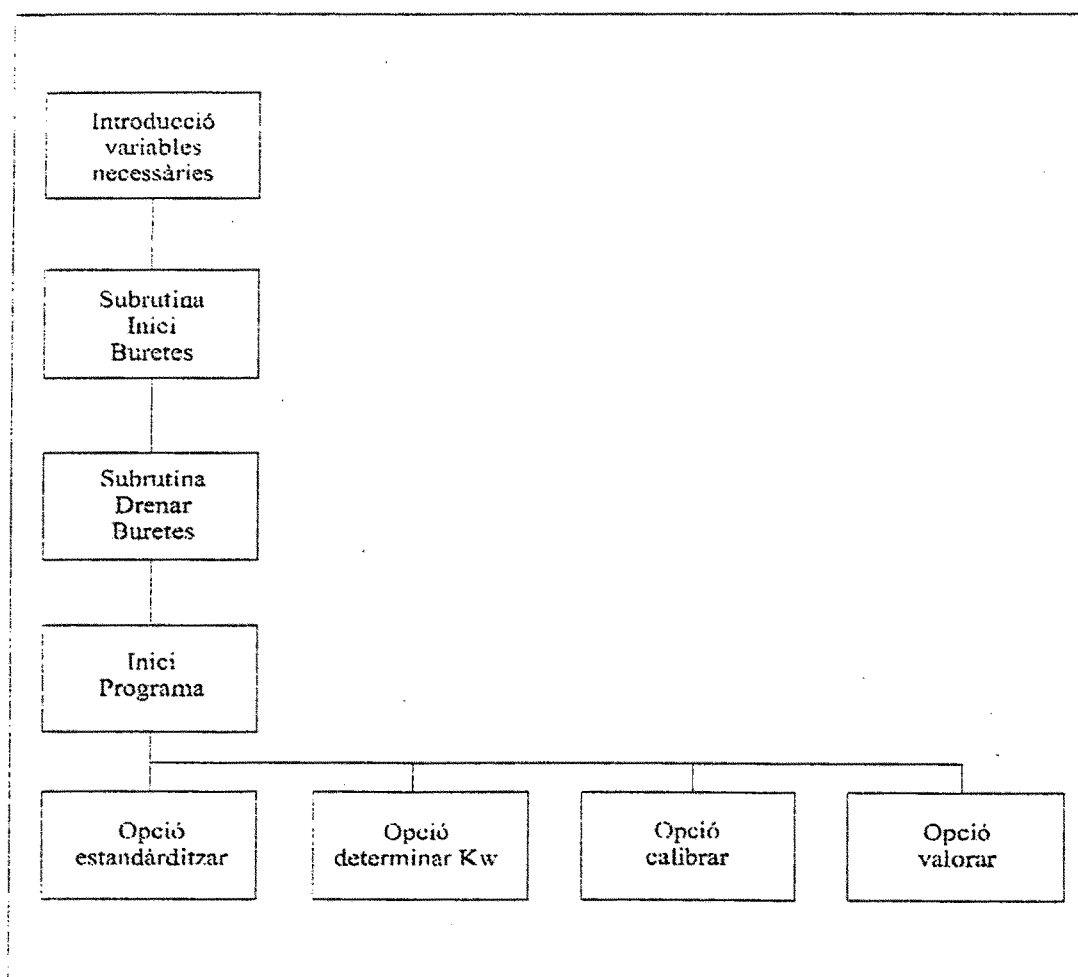


Diagrama 1.- Diagrama d'ordinador que regula les diferents opcions. En el present treball s'utilitza l'opció de calibrar i la de valorar.

En el present treball s'utilitza únicament les opcions de calibració i valoració.

Aquestes opcions es representen en els **diagrames 2 i 3**.

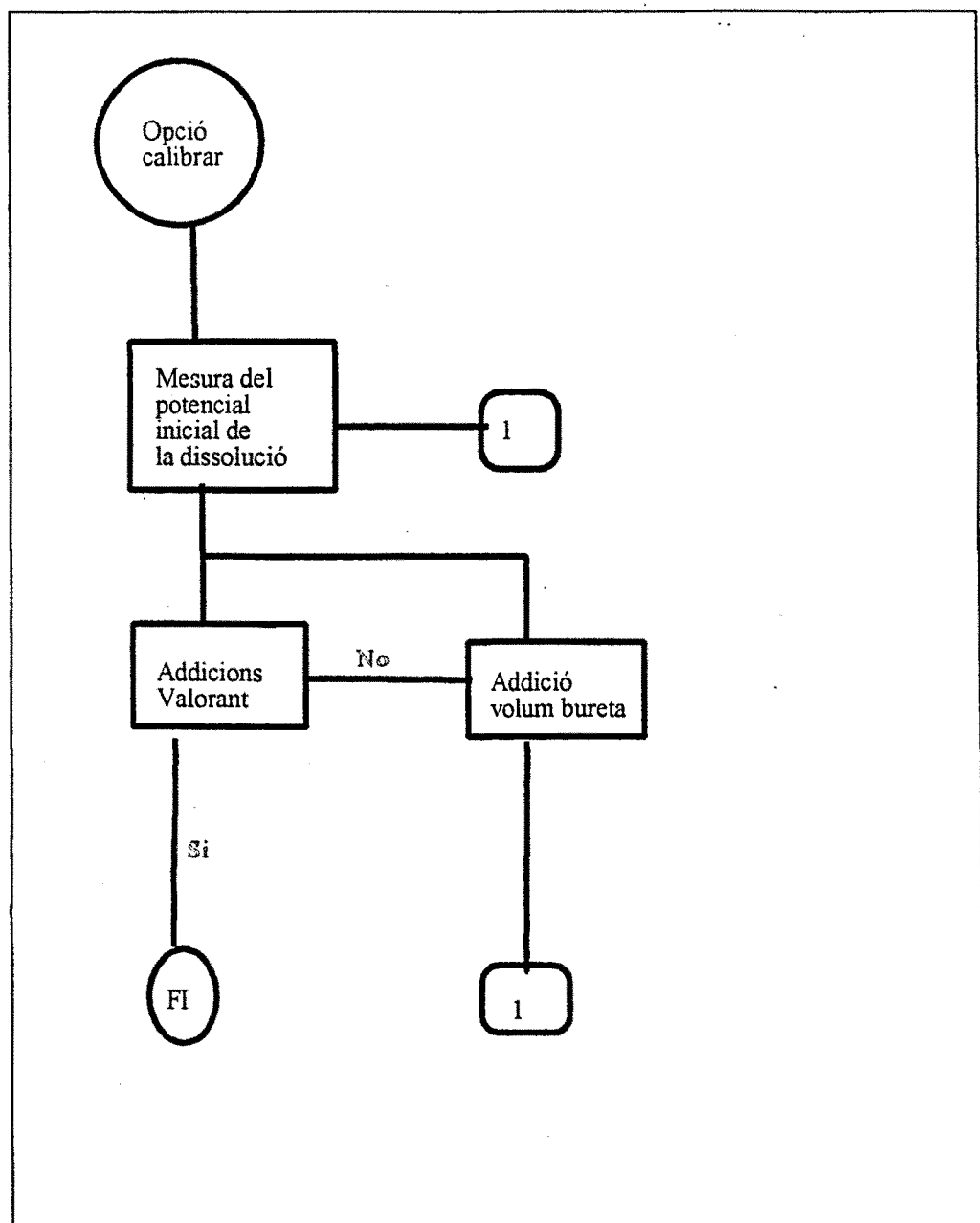


Diagrama 2.- diagrama d'ordinador que regula l'opció de calibració de elèctrode.

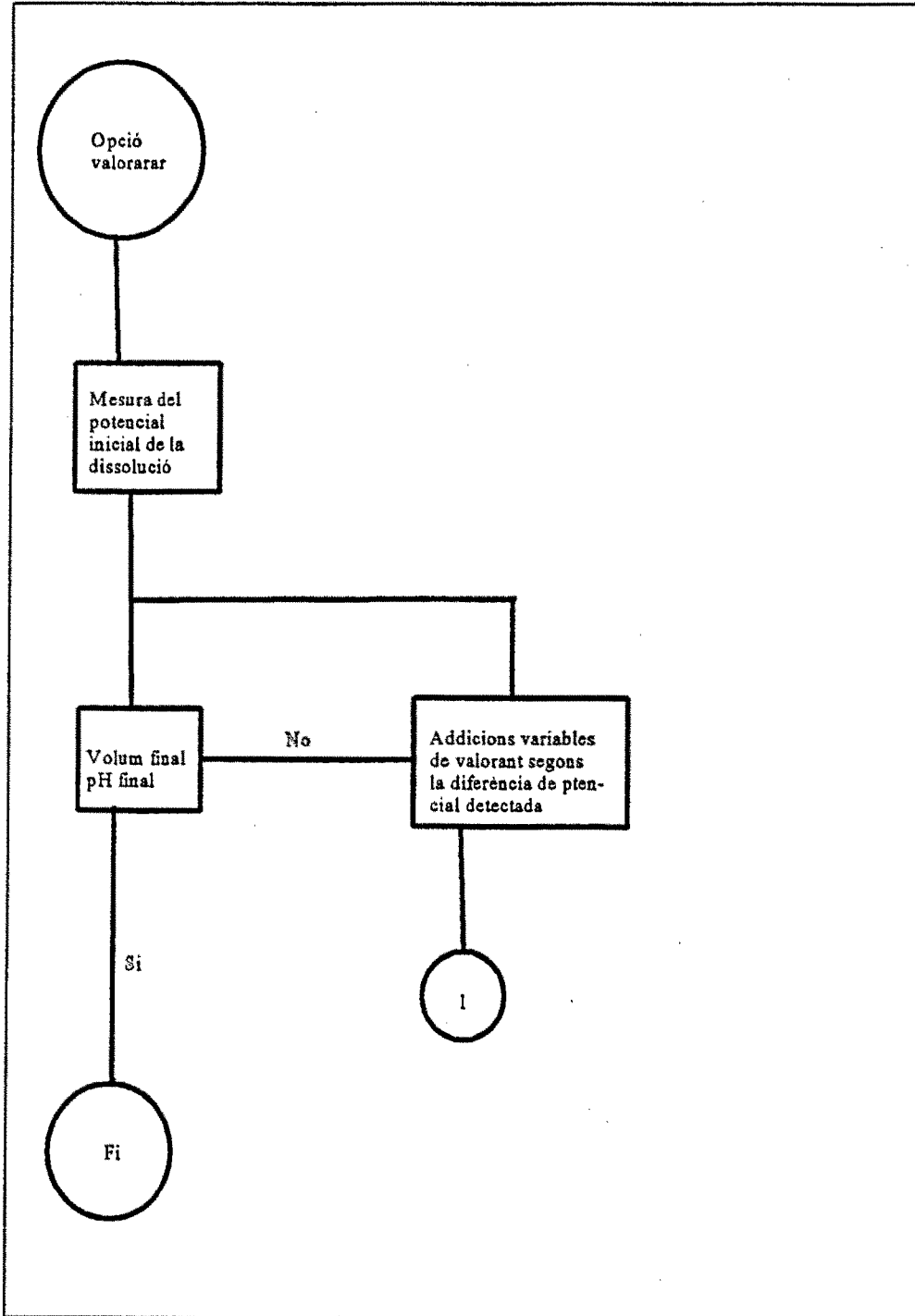


Diagrama 3.- Diagrama de flux del programa que regula l'opció de la valoració

En el **diagrama 4** es pot apreciar l'organigrama corresponent a les ordres regulades per l'ordinador per la presa de dades i càlcul de la derivada.

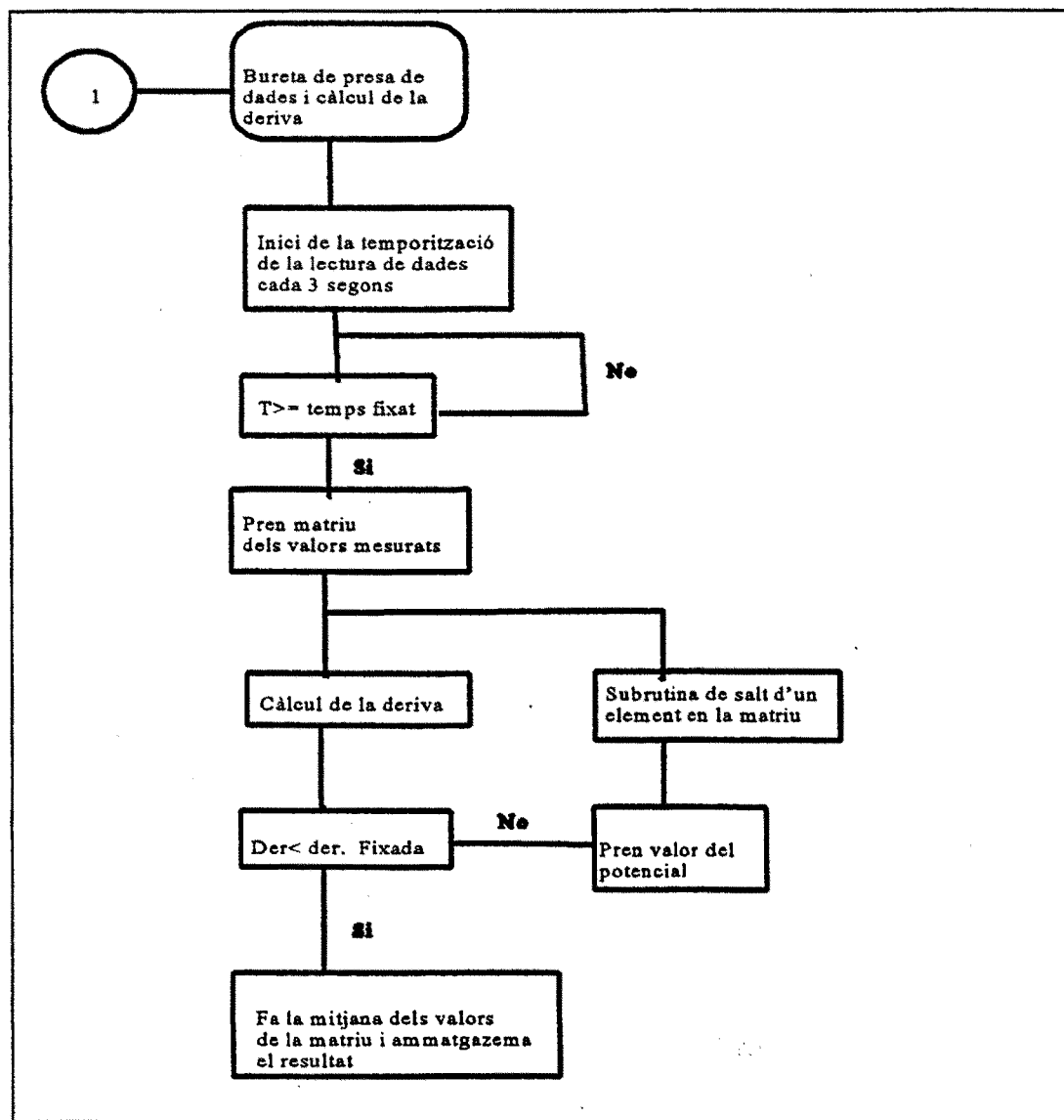


Diagrama 4. diagrama de flux del programa de càlcul per ordinador de la derivada i de control de la subrutina de la presa de dades

Un exemple de sortida de les dades potenciomètriques obtingudes per

l'ordinador es mostra a continuació:

Fecha: 07-12-1995 12:25:41

cheq cal= 30 derivada cal= .5
cheq mtra= 60 derivada mtra= .2

vol ini calibrado: 100000

aliquota 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

Vol (µl): 60 mV: +238.9 pH: 2.180 Tiempo: 1.0 min

Vol (µl): 140 mV: +238.1 pH: 2.194 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 300 mV: +236.4 pH: 2.222 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 500 mV: +234.1 pH: 2.261 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 700 mV: +231.6 pH: 2.303 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 900 mV: +228.8 pH: 2.351 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 1100 mV: +225.6 pH: 2.405 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 1300 mV: +222.1 pH: 2.464 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 1500 mV: +218.0 pH: 2.533 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 1700 mV: +213.1 pH: 2.616 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 1900 mV: +207.1 pH: 2.718 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 2000 mV: +203.5 pH: 2.778 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 2200 mV: +194.5 pH: 2.931 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 2300 mV: +188.5 pH: 3.032 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 2350 mV: +184.9 pH: 3.093 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 2450 mV: +175.8 pH: 3.247 Tiempo: 1.2 min

Vol (µl): 2500 mV: +169.7 pH: 3.350 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 2524 mV: +166.2 pH: 3.409 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 2572 mV: +157.4 pH: 3.558 Tiempo: 1.2 min

Vol (µl): 2596 mV: +151.9 pH: 3.651 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 2608 mV: +148.5 pH: 3.708 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 2632 mV: +140.5 pH: 3.843 Tiempo: 1.1 min

Vol (µl): 2644 mV: +135.5 pH: 3.928 Tiempo: 1.2 min

Vol (µl): 2656 mV: +129.8 pH: 4.024 Tiempo: 1.2 min

Vol (µl): 2662 mV: +126.6 pH: 4.078 Tiempo: 1.2 min

Vol (µl): 2674 mV: +119.3 pH: 4.202 Tiempo: 1.2 min

Vol (µl): 2680 mV: +115.3 pH: 4.269 Tiempo: 1.2 min

Vol (µl): 2692 mV: +106.2 pH: 4.423 Tiempo: 1.3 min

Vol (µl): 2698 mV: +101.6 pH: 4.501 Tiempo: 1.2 min

Vol (µl): 2710 mV: +92.7 pH: 4.651 Tiempo: 1.4 min

Vol (µl):	2716	mV:	+88.6	pH:	4.721	Tiempo:	1.4 min
Vol (µl):	2728	mV:	+81.1	pH:	4.847	Tiempo:	1.4 min
Vol (µl):	2734	mV:	+78.0	pH:	4.900	Tiempo:	1.3 min
Vol (µl):	2746	mV:	+72.2	pH:	4.998	Tiempo:	1.4 min
Vol (µl):	2752	mV:	+69.6	pH:	5.042	Tiempo:	1.2 min
Vol (µl):	2764	mV:	+64.8	pH:	5.123	Tiempo:	1.4 min
Vol (µl):	2776	mV:	+60.6	pH:	5.194	Tiempo:	1.4 min
Vol (µl):	2800	mV:	+53.4	pH:	5.316	Tiempo:	1.4 min
Vol (µl):	2812	mV:	+50.4	pH:	5.366	Tiempo:	1.3 min
Vol (µl):	2836	mV:	+44.9	pH:	5.459	Tiempo:	1.4 min
Vol (µl):	2848	mV:	+42.5	pH:	5.500	Tiempo:	1.3 min
Vol (µl):	2872	mV:	+38.1	pH:	5.574	Tiempo:	1.3 min
Vol (µl):	2920	mV:	+30.7	pH:	5.699	Tiempo:	1.4 min
Vol (µl):	2944	mV:	+27.5	pH:	5.754	Tiempo:	1.3 min
Vol (µl):	2992	mV:	+21.6	pH:	5.853	Tiempo:	1.3 min
Vol (µl):	3016	mV:	+19.1	pH:	5.896	Tiempo:	1.2 min
Vol (µl):	3064	mV:	+14.2	pH:	5.978	Tiempo:	1.3 min
Vol (µl):	3112	mV:	+9.8	pH:	6.053	Tiempo:	1.2 min
Vol (µl):	3208	mV:	+1.7	pH:	6.190	Tiempo:	1.3 min
Vol (µl):	3256	mV:	-2.3	pH:	6.257	Tiempo:	1.4 min

Fin de valoración

CÀLCUL DEL DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓ DE LES ESPECIES EN DISSOLUCIÓ.

Per explicar el funcionament del programa de càlcul del diagrama de distribució de diferents espècies existents en un medi aquós ho farem via un exemple pràctic. Es vol conèixer la distribució de les espècies de Fe^{3+} en dissolució aquosa en presència del lligand 2-Fosfonobutà- 1,3,4- tricarboxílic en medi iònic 0.5M de NaNO_3 i pH entre 2 i 7. El programa emprat és l'anomenat SED [3], aquest consta de tres parts:

1^a Part: Introducció i tractament de les dades mitjançant la funció INPUT. El programa ens va demanant les dades amb preguntes. Les qüestions que va fent el programa es poden a continuació:

El programa demana una sèrie de dades i les respostes apareixen en cursiva. L'exemple s'ha fet per 0.32 mM de Fe^{3+} i 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): LH_4^{1-}

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 L2(OH)12Fe -19: -12 1 2

Enter log(beta) for L2(OH)12Fe -19: 10.25

Soluble complex 16

Enter identification text (1-20 characters): $L(OH)_3Fe_2^{-2}$

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): $L(OH)_6Fe_2^{-5}$

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 regularly

LTV -- if $\log(\text{Tot. conc.})$ varies regularly

LA -- if $\log(\text{Activity})$ is constant

LAV -- if $\log(\text{Activity})$ varies regularly

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 $\log(\text{activity})$ for H^+ : -7 -2

¹ La concentració total de cada component s'ha de donar en mols/litre encara que no s'especifiqui. $Beta^1$ = constant de formació.

i un cop s'han introduït les dades apareix en pantalla el següent:

3, 17, 1,0

H⁺

Fe⁻³

L⁻³

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

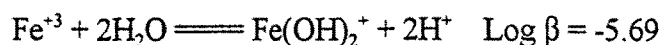
t,0.0045

lav, -7 -2

La primera línia ens mostra a) el nombre de components principals, en aquest exemple 3: el H^+ , el Fe^{3+} i el L^{5-} (PBTC), b) el nombre de complexos (17, tal i com es pot veure en l'exemple), c) el nombre de precipitats (només es considera la forma el $Fe(OH)_3$) i d) el nombre de compostos sòlids (cap). En la segona, tercera i quarta línia apareixen els tres components principals. Entre les línies 5 i 22 surten els diferents complexos que es formen, la seva estequiometria i la constant de formació, per exemple en la línia 6:



el complex $Fe(OH)_2^+$ apareix a l'esquerra de la línia, i a la seva dreta hi trobem la constant de formació del complex i tot seguit, en funció de l'estequiometria i de l'ordre en que hem col·locat els components principals (línies 2 a 4) apareixen els mols de H^+ , els de Fe^{3+} i els de L^{5-} que participen en cada equilibri (-2 1 0), d'acord amb la reacció:



l'espècie H^+ apareix a dreta de l'equació química. Aquest programa obliga a posar compositius els components que en l'equilibri es troben en l'esquerra i negatius els localitzats a la dreta -. En la línia 23 surten dels components principals, el que en el diagrama ha d'aparèixer en l'eix de les Y (Fe^{3+}) i el que ho ha de fer en l'eix de les X (H^+).

En les línies posteriors hi tenim la concentració total del component que ha de sortir en l'eix de les Y i el rang de pH del component en l'eix de les X.

Si hem comès algun error, volem fer alguna modificació de l'arxiu o simplement volem sortir-ne, si premem l'opció ajuda (?), ens apareix el següent:

I - Insert lines

D - Delete lines

C - Change lines

L - List the file

M - Modify this chemical system (! for help)

E - Exit (save the file as it is)

Insert lines: Permet afegir nous equilibris i compostos. Si ens hem deixat algun equilibri el podem introduir, prement a priori l'opció Insert lines (I).

Delete lines: Operació que permet eliminar línies.

Change lines: Permet fer canvis. Aquesta és l'operació més útil, perquè conservant els mateixos equilibris podem variar les concentracions, els components principals i els compostos que es troben en l'eix de les Y i en el de les X.

List lines: Si hem fet un canvi i volem veure com ens ha quedat, premem la tecla "I" i apareixen en pantalla totes les dades del problema que han estat introduïdes, incloent-hi els canvis.

Exit: Opció que ens permet sortir de la funció INPUT.

2ª Part: Càlcul del diagrama mitjançant la funció SED.

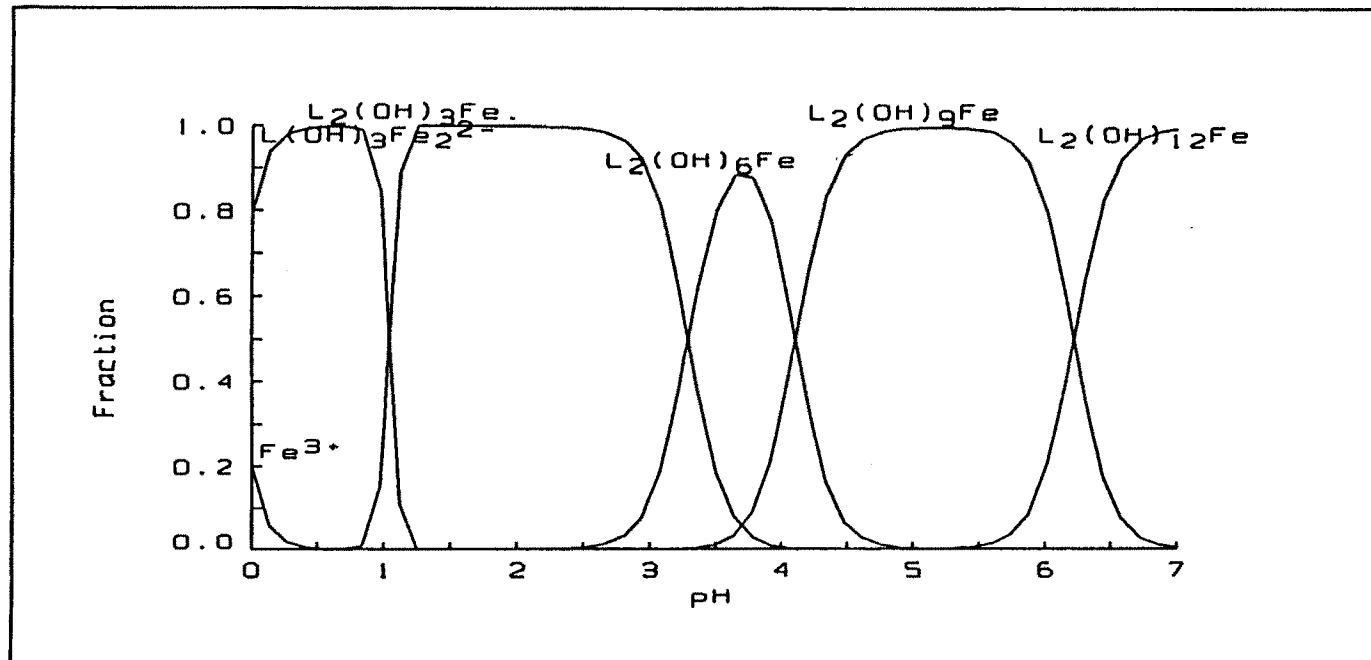
Un cop hem sortit d'INPUT, apareix en pantalla:

a:\>

Tot seguit hem d'escriure SED. Llavors el programa ens demana el nom de l'arxiu i li hem de donar el nom arbitrari que li hem donat al començar la funció INPUT. A continuació el programa fa els càlculs, ens torna a demanar el nom de l'arxiu i al donar-li ens mostra la gràfica obtinguda (**Figura 1**)

Sortim de la funció SED prement ENTER i ens torna a sortir:

a:\>



Gràfica 38.- Diagrama de Distribució envers el pH de les diferents espècies presents en dissolució aquosa, d'acord amb les constants de formació introduïdes en el programa de càlcul SED. El sistema representat correspon a: Fe³⁺-PBTC i les concentracions són Fe=0.32 mM; PBTC=4.50 mM.

3ª Part: Transformació de la gràfica en llenguatge HPGL per poder-la recuperar posteriorment en Word Perfect.

a l'aparèixer a:\> en pantalla hem d'escriure Plot-hp i ens surt el següent:

```
a:\>plot-hp
```

```
GRAPHIC "HEWLETT-PACKARD" UTILITY
```

```
This program will reformat a plot file (*.plot) into HPGL language (Hewlett-Packard  
plotters).
```

```
USAGE: c:>plot-hp plot-file-name].
```

```
Enter the name of the input plot file [.PLT],(?Menu,Ctrl-Z=Quit):
```

Llavors al demanar-nos el nom de l'arxiu li hem de donar el mateix que per la funció INPUT i SED.

Al donar el nom arbitrari i prémer ENTER, sortim de la funció plot i ens torna a sortir:

```
a:\>
```

Per últim hem d'entrar en Word Perfect si volem imprimir la gràfica i les dades del

problema, pel s'escriu wp a continuació de a:\> per entrar dins d'aquest programa. Una vegada estem dins de Word Perfect hem de seguir LES següents passes per poder reproduir la gràfica.

1) Canvi de l'extensió de cd.hpg per cd.hgl. Aquest s'ha de fer dins de l'índex del arxius, on s'hi entra prement el comandament F5.

2) Reproducció de la gràfica en pantalla prement el comandament alt+F9, amb el que surten varies opcions de les que hem de triar 1. Il·lustración. Llavors en surten unes quantes més de les que hem de triar 1. crear . Finalment en aquest pas apareix en pantalla una llista de possibilitats: en la primera ens demana el nom de l'arxiu, on hem de posar cd.hgl. Les altres permeten configurar la gràfica.

3) Si a part de tenir la gràfica volem incloure-hi les dades del problema (equilibris, components principals, etc.), s'ha de recuperar l'arxiu cd.dat. Aquest conté les dades de la funció INPUT i s'aconsegueix en l'índex d'arxius, prement el comandament F5.

4) Finalment podem imprimir la gràfica amb la funció Mayús+F7.

El programa SED ens permet representar les diferents espècies de cadmi en funció de la concentració de sal, fent algunes modificacions de les dades del problema des de la funció INPUT. Els passos a seguir per fer la modificació s'indiquen a continuació:

- 1) Entrar en la funció INPUT, indicar el nom del arxiu anterior (cd) i en aparèixer la llista de dades escriure "c". Amb el que en pantalla ens surt el següent (les lletres en cursiva són les respostes que s'han de donar):

```
Enter : How many lines to change: l
```

```
The 3 line number to change: 24
```

```
Old contents of line 24 was:
```

```
t, 0.0045
```

```
Enter its new contents (ctrl-z=leave unchanged):
```

```
t, 0.00..
```

```
What to do next? (? Help) e
```

Al fer aquest canvi modifiquem la concentració de PBTC quedant la resta de paràmetres constant. Al sortir de la funció INPUT prement e, es graven els canvis fets.

Es torna a tenir un problema que per resoldre'l s'ha de començar a partir de la segona part.

PROGRAMA DE CÀLCUL PER L'ESTANDARDITZACIÓ DE DISSOLUCIONS ÀCID-BASE

Les valoracions àcid-base de les diferents dissolucions de reactius (**Annex1**) s'estandarditzen emprant les tècniques analítiques de la Primera derivada i Segona derivada [2] Aquestes tècniques es fonamenten en l'addició de petites aliquotes de valorant a la mostra originant petites variacions de potencial. Es pot aplicar tant la primera derivada com la segona derivada a la dada analítica generada durant la valoració i que serà l'indicatiu del punt d'equivalència. Les tècniques accepten el fet que el canvi en mV originat per l'addició de valorant és molt elevat en el punt d'equivalència donant una primera derivada apreciable de la dada analítica, però en canvi la segona derivada ha de donar zero en aquest punt. Són tècniques precises i molt útils en les valoracions rutinàries. Aquestes tècniques es troben incorporada en l'ORION EA 960 (**Apèndix 1**). En el **diagrama 5** es representa una simplificació de la rutina del mètode d'escrit com Primera Derivada. L'input de la primera o segona derivada coincideixen, l'única diferència es troba a l'inici en el moment de triar la tècnica.

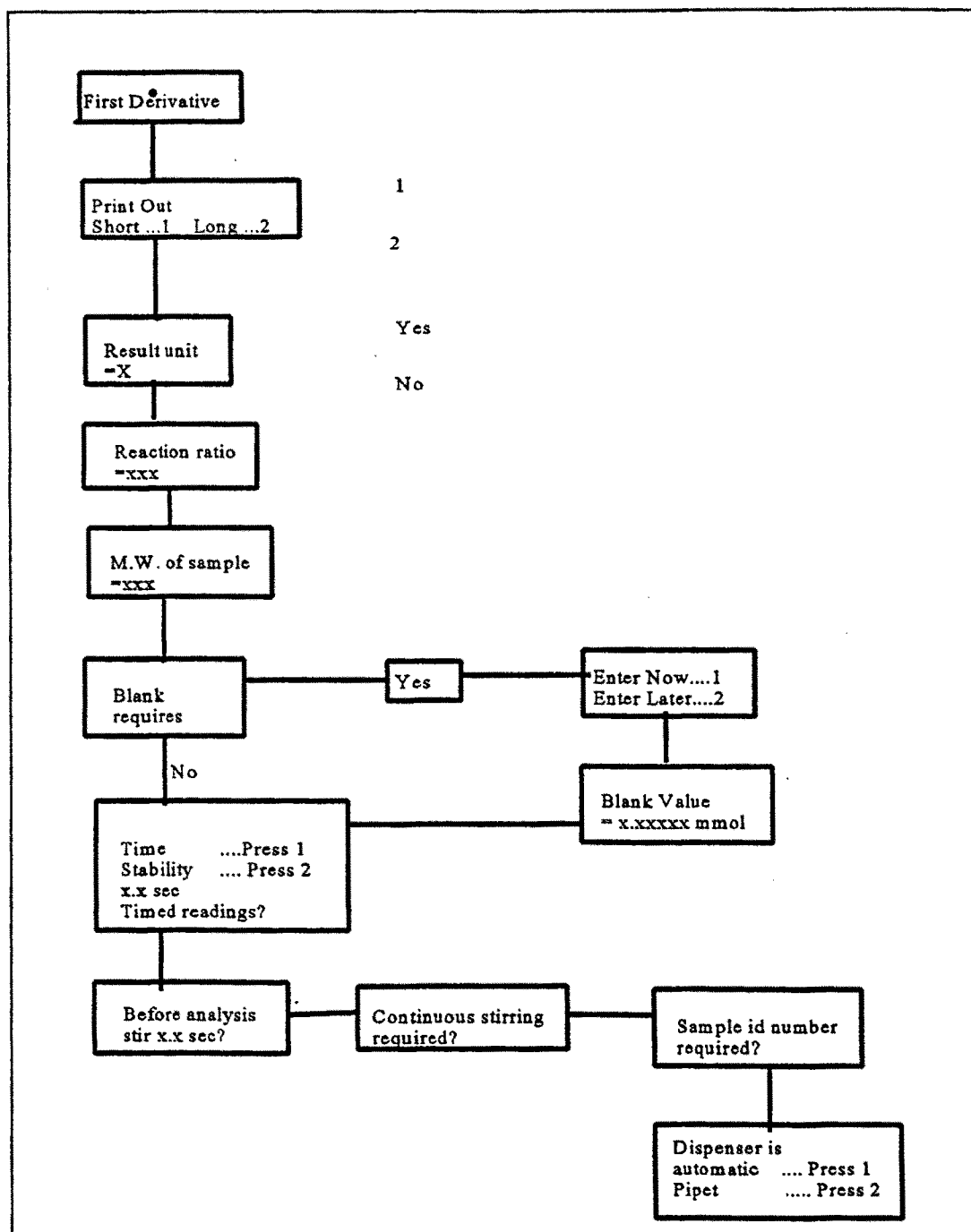


Diagrama 6.- Representació esquemàtica de l'input del mètode d'estandarització de la segona derivada

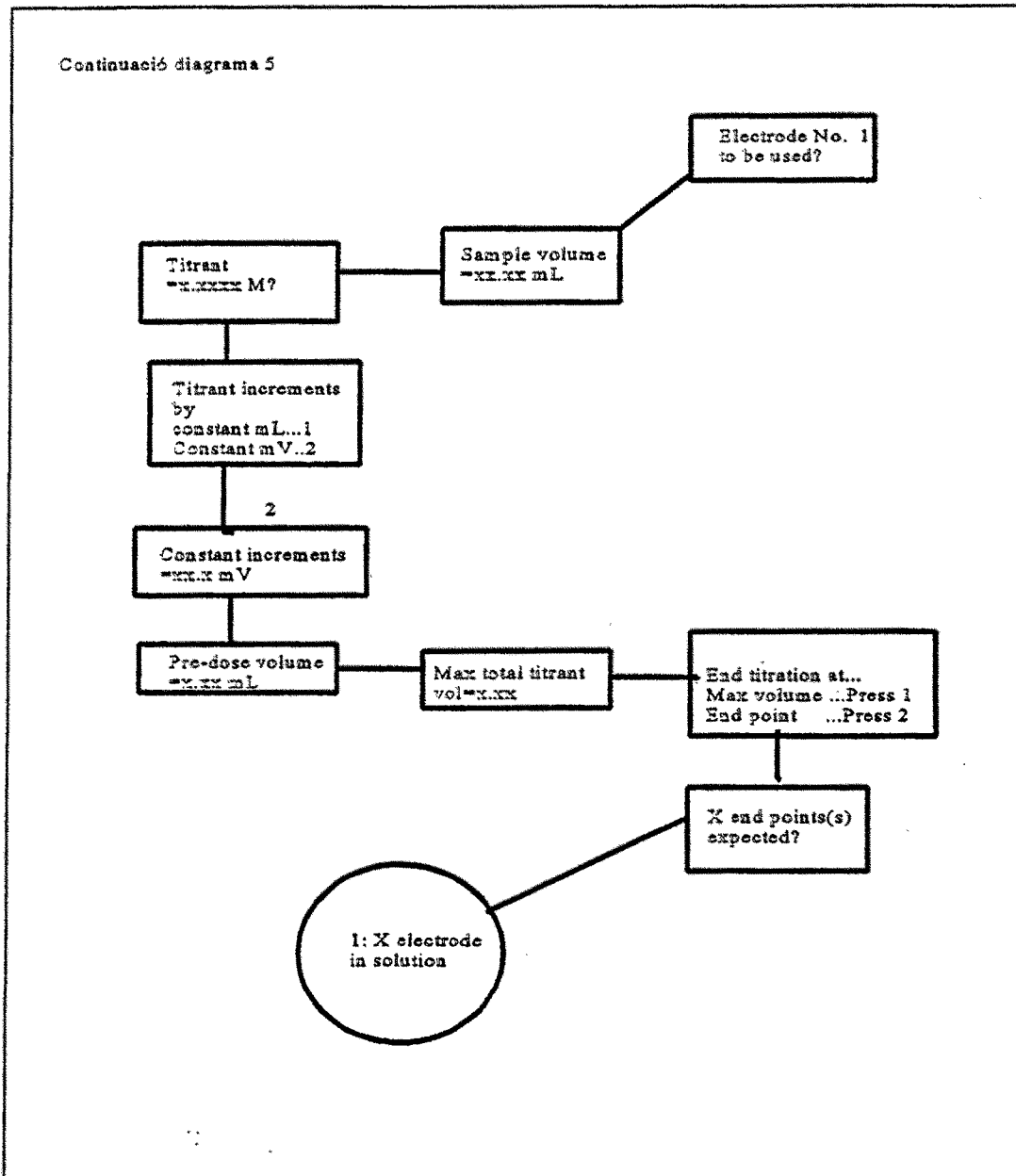


Diagrama 5:- Continuació

Exemple d'una valoració utilitzant el mètode de la Primera Derivada:

Copyright 1986-1991 Orion Research, Inc.

960 AUTOCHEMISTRY SYSTEM Rev 5.00

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

Annex 2

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
pH= 5.61

11 v= 0.574 mL E= 7.7 mV 16 sec
-1.3 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 5.71

12 v= 0.626 mL E= 2.5 mV 16 sec
-0.8 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 5.79

13 v= 0.678 mL E= -2.4 mV 16 sec
-2.2 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 5.88

14 v= 0.731 mL E= -7.4 mV 16 sec
-5.3 mV/min drift +/- 0.3 mV noise
pH= 5.96

15 v= 0.783 mL E= -11.6 mV 16 sec
-1.7 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 6.04

16 v= 0.835 mL E= -16.2 mV 16 sec
-1.3 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 6.11

17 v= 0.887 mL E= -20.7 mV 16 sec
-2.0 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 6.19

18 v= 0.939 mL E= -25.5 mV 16 sec
-5.9 mV/min drift +/- 0.3 mV noise
pH= 6.27

19 v= 0.992 mL E= -30.3 mV 16 sec
-1.7 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 6.36

20 v= 1.044 mL E= -35.5 mV 16 sec
-1.7 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 6.44

21 v= 1.096 mL E= -40.9 mV 16 sec
-3.6 mV/min drift +/- 0.2 mV noise

pH= 6.54
22 v= 1.148 mL E= -47.0 mV 16 sec
-2.4 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 6.64
23 v= 1.200 mL E= -53.7 mV 16 sec
-1.8 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 6.76
24 v= 1.252 mL E= -61.8 mV 16 sec
-5.7 mV/min drift +/- 0.2 mV noise
pH= 6.89
25 v= 1.305 mL E= -71.4 mV 16 sec
-4.4 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 7.06
26 v= 1.357 mL E= -83.8 mV 16 sec
-5.9 mV/min drift +/- 0.1 mV noise
pH= 7.27
27 v= 1.409 mL E= -103.6 mV 28 sec
-0.4 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 7.61
28 v= 1.461 mL E= -134.4 mV 28 sec
-3.4 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 8.14
29 v= 1.513 mL E= -159.9 mV 28 sec
-2.2 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 8.57
30 v= 1.566 mL E= -174.8 mV 16 sec
-8.6 mV/min drift +/- 0.1 mV noise
pH= 8.83
31 v= 1.618 mL E= -185.4 mV 16 sec
-6.0 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 9.01
32 v= 1.670 mL E= -193.8 mV 16 sec
-5.6 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 9.15
33 v= 1.722 mL E= -200.6 mV 16 sec
-3.0 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 9.27
34 v= 1.774 mL E= -206.7 mV 16 sec
-3.5 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 9.37
35 v= 1.827 mL E= -212.5 mV 16 sec
-4.0 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 9.47
36 v= 1.879 mL E= -217.5 mV 15 sec
-4.9 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 9.56
37 v= 1.931 mL E= -223.0 mV 16 sec
-4.8 mV/min drift +/- 0.2 mV noise
pH= 9.65
38 v= 1.983 mL E= -228.0 mV 16 sec
-3.4 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 9.74
39 v= 2.035 mL E= -233.1 mV 16 sec
-3.4 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 9.83
40 v= 2.087 mL E= -238.4 mV 16 sec
-2.8 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 9.92
41 v= 2.140 mL E= -243.5 mV 16 sec
-2.6 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 10.00
42 v= 2.192 mL E= -249.1 mV 16 sec
-4.0 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 10.10
43 v= 2.244 mL E= -254.7 mV 16 sec

Annex 2

- 1.6 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 10.20
- 44 v= 2.296 mL E= -260.8 mV 16 sec
-6.5 mV/min drift +/- 0.2 mV noise
pH= 10.30
- 45 v= 2.348 mL E= -266.8 mV 16 sec
-3.6 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 10.40
- 46 v= 2.401 mL E= -272.8 mV 16 sec
-3.4 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 10.51
- 47 v= 2.453 mL E= -278.7 mV 16 sec
-5.5 mV/min drift +/- 0.1 mV noise
pH= 10.61
- 48 v= 2.505 mL E= -284.1 mV 16 sec
-4.4 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 10.70
- 49 v= 2.557 mL E= -289.1 mV 16 sec
-3.3 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 10.79
- 50 v= 2.609 mL E= -293.6 mV 16 sec
-7.2 mV/min drift +/- 0.2 mV noise
pH= 10.86
- 51 v= 2.662 mL E= -297.4 mV 16 sec
-3.0 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 10.93
- 52 v= 2.714 mL E= -300.9 mV 16 sec
-3.4 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 10.99
- 53 v= 2.818 mL E= -306.6 mV 16 sec
-4.5 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 11.09
- 54 v= 2.922 mL E= -311.5 mV 16 sec
-7.9 mV/min drift +/- 0.2 mV noise
pH= 11.17
- 55 v= 2.975 mL E= -313.8 mV 16 sec
-3.8 mV/min drift +/- 0.0 mV noise
pH= 11.21

22.1 min

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
10	dE/dv=	-114.1	d2E/dv2=	217.8
11	dE/dv=	-104.0	d2E/dv2=	166.5
12	dE/dv=	-96.8	d2E/dv2=	88.0
13	dE/dv=	-94.8	d2E/dv2=	82.2
14	dE/dv=	-88.2	d2E/dv2=	95.1
15	dE/dv=	-84.9	d2E/dv2=	9.2
16	dE/dv=	-87.2	d2E/dv2=	-34.3
17	dE/dv=	-88.5	d2E/dv2=	-42.0
18	dE/dv=	-91.6	d2E/dv2=	-73.3
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
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
41	dE/dv=	-101.9	d2E/dv2=	-75.1
42	dE/dv=	-107.4	d2E/dv2=	-98.4
43	dE/dv=	-112.2	d2E/dv2=	-76.9
44	dE/dv=	-115.4	d2E/dv2=	-33.2
45	dE/dv=	-115.7	d2E/dv2=	8.3
46	dE/dv=	-114.6	d2E/dv2=	71.7
47	dE/dv=	-108.2	d2E/dv2=	142.5
48	dE/dv=	-99.7	d2E/dv2=	171.3
49	dE/dv=	-90.3	d2E/dv2=	191.5
50	dE/dv=	-79.7	d2E/dv2=	190.2

Annex 2

51 dE/dv= -70.4 d2E/dv2= 201.6
52 dE/dv= -58.7 d2E/dv2= 126.9
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

Signal/Noise= 5

Relative Scale

vol =====

0.000	+	*	
0.096	+	*	
0.192		+ *	
0.288		+ *	
0.384	+	*	
0.480	+	*	
0.576	+	*	
0.672	+	*	
0.768	+	*	
0.864	+	*	
0.960	+	*	
1.056	+	*	
1.151	+	*	
1.247	+	*	
1.343		**	
1.439	*	+	
1.535	*	+	
1.631	**		
1.727	+	*	
1.823	+	*	
1.919	+	*	
2.015	+	*	
2.111	**		
2.207	**		
2.303	**		
2.399	**		
2.495	**		
2.591	**		
2.687	+		
2.783	+		
2.879	+		
2.975	*		

mL =====

Symbols: * = mV, + = first derivative

BIBLIOGRAFIA

1.- Ricart, M., *Estudi de complexació d'àcids fúlvics del sòl amb Cu^{+2} mitjançant valoracions potenciomètriques*. (Treball Final de Carrera. E.P.S. Universitat de Girona (1994)).

2.- Manual Pràctic Orion 960 Autochemistry System (1991)

3.- Puigdomènech, I., *Simple Equilibrium Diagrams Modified Solgaswaer, vers. IBMPC-F5a*. (Royal Institute of Technology, Dept. Inorganic Chemistry, S-10044 Stockhom 70, Sweden).

ANNEX 3

TAULA DE CONSTANTS DE FORMACIÓ

Taula 1.- Representació de les diferents constants de formació emprades per l'elaboració de les gràfiques del capítol 7. Model definit per (Fe 3+; Al 3+; Ca 2+; PO4 3-; CO3 2-; PBTC; H+)

Especie	Logβ	Model
Fe(OH) 2+	-2,66	1 0 0 0 0 0 -1
Fe(OH)2 +	-5,69	1 0 0 0 0 0 -2
Fe(OH)4-	-21,45	1 0 0 0 0 0 -4
Fe(OH)3	-13,09	1 0 0 0 0 0 -3
Fe2(OH)2 4+	-2,9	2 0 0 0 0 0 -2
Fe3(OH)4 5+	-2,54	3 0 0 0 0 0 -4
Al(OH) 2+	8,02	0 1 0 0 0 0 -1
Al(OH)2 1+	16,8	0 1 0 0 0 0 -2
Al(OH)3	24,7	0 1 0 0 0 0 -3
Al(OH)4 1-	31,5	0 1 0 0 0 0 -4
Al3(OH)4 2+	41,4	0 3 0 0 0 0 -4
HPO4 2+	11,74	0 0 0 1 0 0 1
H2PO4 -	18,4500	0 0 0 1 0 0 2
H3PO4	20,35	0 0 0 1 0 0 3
** Fe(OH)2(PO4)2 5-	28,64	1 0 0 2 0 0 -2
**Fe(OH)(PO4)2 4-	32,22	1 0 0 2 0 0 -1

HCO3 1-	10,33	0 0 0 0 1 0 1
H2CO3	18,15	0 0 0 0 1 0 2
**HL 4-	9,02	0 0 0 0 0 1 1
**H2L 3-	15,88	0 0 0 0 0 1 2
**H3L 2-	21,08	0 0 0 0 0 1 3
**H4L 1-	25,14	0 0 0 0 0 1 4
**H5L	29,13	0 0 0 0 0 1 5
**Fe(OH)3L2 10-	48,63	1 0 0 0 0 2 -3
**Fe(OH)6L2 13-	38,21	1 0 0 0 0 2 -6
**Fe(OH)9L2 16-	25,64	1 0 0 0 0 2 -9
**Fe(OH)12L2 19-	6,28	1 0 0 0 0 2 -12
**Al(OH)6L 8-	15,86	0 1 0 0 0 1 -6
**Al(OH)6L2 13-	17,73	0 1 0 0 0 2 -6
Fe(OH)3 (s)	-3,54	1 0 0 0 0 0 -3
Al(OH)3 (s)	32,5	0 1 0 0 0 0 -3
FePO4 (s)	21,9	1 0 0 1 0 0 0
Ca3(PO4)2 (s)	26	0 0 3 2 0 0 0
CaCO3 (s)	8,4	0 0 1 0 1 0 0

* Concentracions: Fe: 0.00039M; Al: 0.00005M; Ca: 0.00200M; PO₄: 0.00305M; CO₃: 0.00005M; PBTC: 0.00450M

** Constants obtingudes en el present treball

APÈNDIX 1

SISTEMA AUTOMATITZAT D'ADQUISICIÓ DE DADES

INTRODUCCIÓ

Un dels objectius pel desenvolupament experimental de la recerca proposada és no tan sols l'elecció de la tècnica analítica més adient per a l'estudi de sistemes en equilibri químic sinó especialment l'acurada generació de la informació experimental. Això implica, per una banda, una preparació i control acurat dels reactius i solucions emprats als diferents estudis i per l'altra, la verificació de les dades experimentals a les diferents situacions dels sistemes en equilibri. Aquesta verificació necessita tan la generació i adquisició d'un gran nombre de dades que cobreixin un ampli marge de les variables de cada sistema com la determinació de les característiques de reversibilitat que implícitament condicionen l'estat d'equilibri d'un sistema químic.

La generació, adquisició i emmagatzematge d'aquest volum d'informació és limitat per la capacitat física de l'experimentador. Per l'altra banda, la transferència de dades entre les diverses passes del procés és un factor essencial per a l'estudi proposat. Aquest aspecte és determinat, fonamentalment, pel medi de transmissió (normalment l'experimentador) i per la velocitat de transferència.

Les limitacions descrites poden ésser superades mitjançant la substitució total o parcial (segons els casos) de l'intervenció de l'experimentador. Aquest procés s'anomena en termes generals automatització.

Sobre aquest tema s'han escrit nombrosos articles i llibres especialitzats que posen de manifest els avantatges del seu coneixement i la seva aplicabilitat al laboratori. L'automatització és la forma per la qual un aparell esdevé apte per operar amb un mínim d'intervenció humana i un màxim d'eficiència. Aquests objectius s'aconsegueixen com conseqüència de realitzar les mesures i observacions apropiades i aconseguir controlar convenientment el seu comportament. Històricament, l'automatització es desenvolupa com un estat evolutiu natural que segueix al procés de mecanització. Mecanització és el terme emprat per descriure aquelles situacions en les que les màquines s'utilitzen bé per simplificar, bé per facilitar les tasques que els homes han de fer. La mecanització no implica, habitualment, la substitució de la persona per la màquina, i la feina dels operadors humans consisteix en controlar i manipular les màquines. Per altra banda, en l'automatització el control de les màquines no es realitza per la intervenció directa humana sinó que és una altra màquina (o bé la mateixa), mitjançant un programa de control, la que opera i controla el procés.

S'ha descrit abans les qualitats de l'automatització com "un mínim d'intervenció humana i un màxim d'eficiència". Aquestes són les premisses de les que es parteix a l'hora de construir i dissenyar, partint d'aparells independents, el sistema automàtic emprat en aquest treball, i que es descriu en aquest apèndix, i els programes de control descrits en l'**Annex 2**.

Una valoració potenciomètrica és el resultat d'una successió d'estats d'equilibri mesurats puntualment, que s'aconsegueixen variant la concentració d'un o més reactius per diverses tècniques. La determinació dels successius estats d'equilibri es fa tot seguint el potencial d'un o més elèctrodes, sensibles a una o més de les espècies presents en l'equilibri, aplicant un criteri d'estabilitat determinat, que intenta garantir, a criteri de l'experimentador, l'assoliment real per part del sistema de l'equilibri químic.

L'aplicació de l'automatització a la realització de valoracions potenciomètriques comporta dos avantatges molt clars:

1.- El fet de poder incrementar el nombre de mesures experimentals, per una mateixa valoració, en ésser el sistema automatitzat un "experimentador incansable" amb el conseqüent augment de definició del sistema

2.- El poder garantir l'aplicació estricta del criteri d'estabilitat de totes i cada una de les mesures experimentals en estar lliure el sistema automàtic de la subjectivitat que afecta a l'experimentador humà.

Lògicament, hi han altres avantatges com, entre d'altres:(i) l'eliminació d'errors que habitualment es produeixen en provocar la variació de la concentració de les

espècies presents en l'equilibri. (ii) obtenció d'un llistat dels potencials dels successius estats d'equilibri. Aquestes avantatges, però no poden considerar-se exclusius d'un sistema totalment automatitzat.

A fi i efecte de dur a terme el procés de valoració potenciomètrica, un sistema automatitzat ha de tenir les funcions següents:

- 1.- Realitzar l'adquisició automàtica de dades dels potencials químics mesurats.
- 2.- Controlar l'addició dels reactius a la cel·la de treball, mitjançant microburetes.
- 3.- Aplicar els criteris d'equilibri químic establerts per l'experimentador a les diferents situacions dels sistema en estudi.

Amb l'objectiu d'assolir correctament aquestes funcions s'utilitza, en el present treball, un sistema automàtic format per (i) un potenciòmetre automàtic de la casa Orion (Orion Ea-940) que mesura el potencial absolut en mV i el pH generat pel sistema químic en la cel·la d'estudi i indica en tot moment la quantitat de valorant afegit en microL. (ii) una microbureta automàtica que es fa servir per variar la concentració de H^+ en la cel·la, en el present treball s'utilitza una microbureta que accepta tota mena

de xeringues de precisió. La xeringa emprada en tot el treball és de 0.5 ml. (iii) un ordinador que recull les lectures del potenciòmetre, verifica l'assoliment de l'equilibri aplicant el criteri d'estabilitat i controlava l'addició de valorant a la cel·la.

Aquests aparells que, malgrat tenir un funcionament independent, poden ésser connectats entre si per aconseguir un conjunt homogeni ideal per a tota mena de valoracions potenciomètriques. El funcionament conjunt dels tres aparells està regulat per un programa informàtic descrit en l'**annex 2**

El sistema utilitzat per realitzar les valoracions potenciomètriques automàtiques es representa en la **figura 1**, consta dels següents elements.

1.- Vas de reacció: Vas de precipitat de 150 ml.

2.- Elèctrodes: En les valoracions àcid-base es fa servir dos elèctrodes. (i) un elèctrode de vidre sensible al pH de la casa Orion (Ross pH half Cell, 0-14 pH, glass body 81-01), és relativament estable i amb resposta ràpida en l'interval de pH de treball. (ii) un elèctrode de referència de Ag/AgCl de la casa Orion (Ross Reference Half Cell, glass body model 8005) en el seu interior s'introdueix una dissolució de NaNO_3 0.5M.

3.- Potenciòmetre Orion EA 940: Té dues possibles entrades per a elèctrodes sensibles i dues de referència, una presa de terra, una font de corrent polaritzada per titracions Karl Fischer, una entrada per connectar un compensador de temperatures i un port sèrie RS-232C per interconnectar-lo amb l'ordinador (**Figura 2**). Els intervals de mesura són:

pH	-2.00-19.999
concentració	0.00001-99999
milivlots	-1999.9-1999.9 (abs i rel)
temperatura	-10-100°C

La precisió de l'aparell és de ± 0.1 mV i els requeriments són que es disposa de 220V de CA i 50 Hz. Té acoblat l'EA 960.

4.- PC: La part principal de la instal·lació, un PC que mitjançant diferents programes controla i coordina l'acció conjunta de tot l'equip. Aquests disposa de dos ports sèrie RS-232 per a la comunicació amb perifèrics externs.

5.- Agitador: Està provist d'un motor que proporciona un interval de velocitats ampli.

6.- Microbureta: Una bureta de CRISON MICRO BU 2030

amb polsador manuals i connexió d'entrada provinent de l'ordinador i connexió de sortida a la xarxa elèctrica. La microbureta porta una xeringa Hamilton de 0.5 µL de vidre amb un èmbol de teflon, la qual aspira i dispensa reactiu valorant mitjançant uns tubs de polietilè de la casa CRISON.

El funcionament de l'equip és: s'estableix les connexions principals Potenciòmetre-PC-Microbureta en sèrie entre si, una vegada es té la quantitat mesurada de solució d'analit s'hi submergeixen els elèctrodes, prèviament connectats al Potenciòmetre, el sistema d'agitació regulat manualment i el tub procedent de la microbureta que aspira la dissolució de NaOH 0.5M. Aquesta dissolució es troba protegida contra la carbonatació. Un programa de rutina de software, en Tbasic, controla tot l'equip corresponent.

El PC capta mesures de potencial cada 3 segons, aquestes mesures són emmagatzemades per l'ordinador. Un cop transcorregut el temps d'estabilització fixat pel programa de control (5 minuts) es calcula la derivada.

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

on E.S.(pend) és la desviació típica del pendent i $t_{d,2}$ és la t de Student al 95% de confiança ($d=0.05$), de manera que es té un valor màxim de l'interval de confiança del pendent.

Si el valor de la derivada és molt elevat, capta una nova mesura de potencial i rebutja la primera, tornat a calcular la deriva. Això ho va repetint fins que la deriva sigui inferior a la fixada, en aquest cas pren el valor mig de totes les mesures realitzades com el potencial acceptable. A continuació el programa mana una addició de valorant prefixat o variable segon l'increment de potencial observat i es repeteix el procés. Aquesta rutina segueix fins el valor màxim de pH establert.

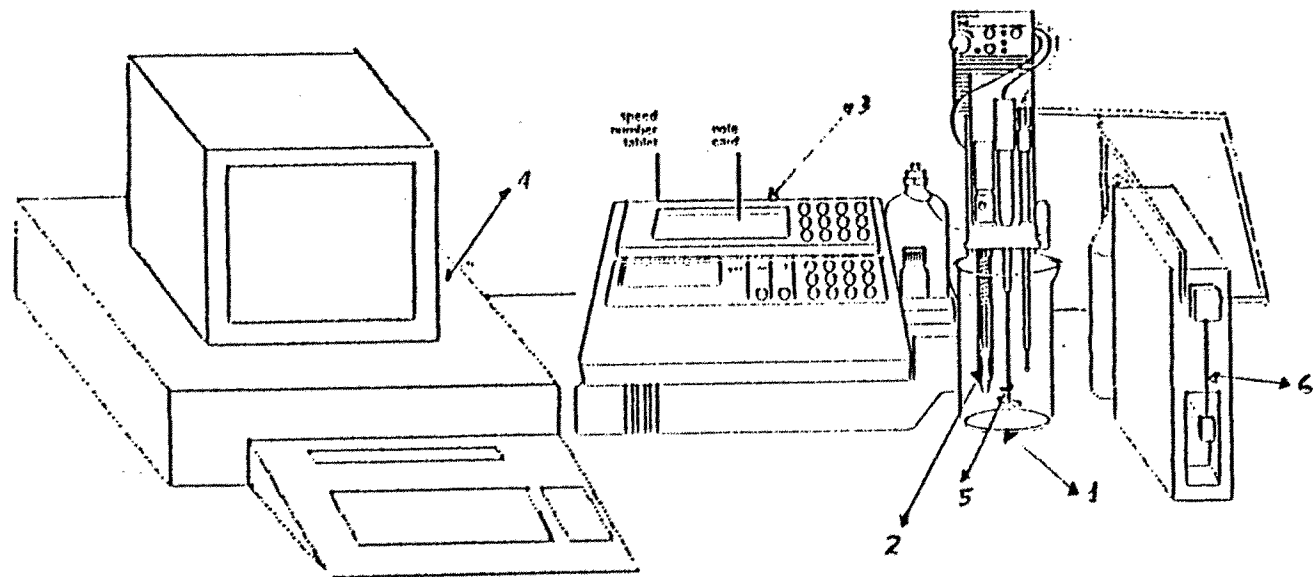


Figura 1.- Esquema del sistema automatitzat emprat per les mesures experimentals potenciomètriques (1)

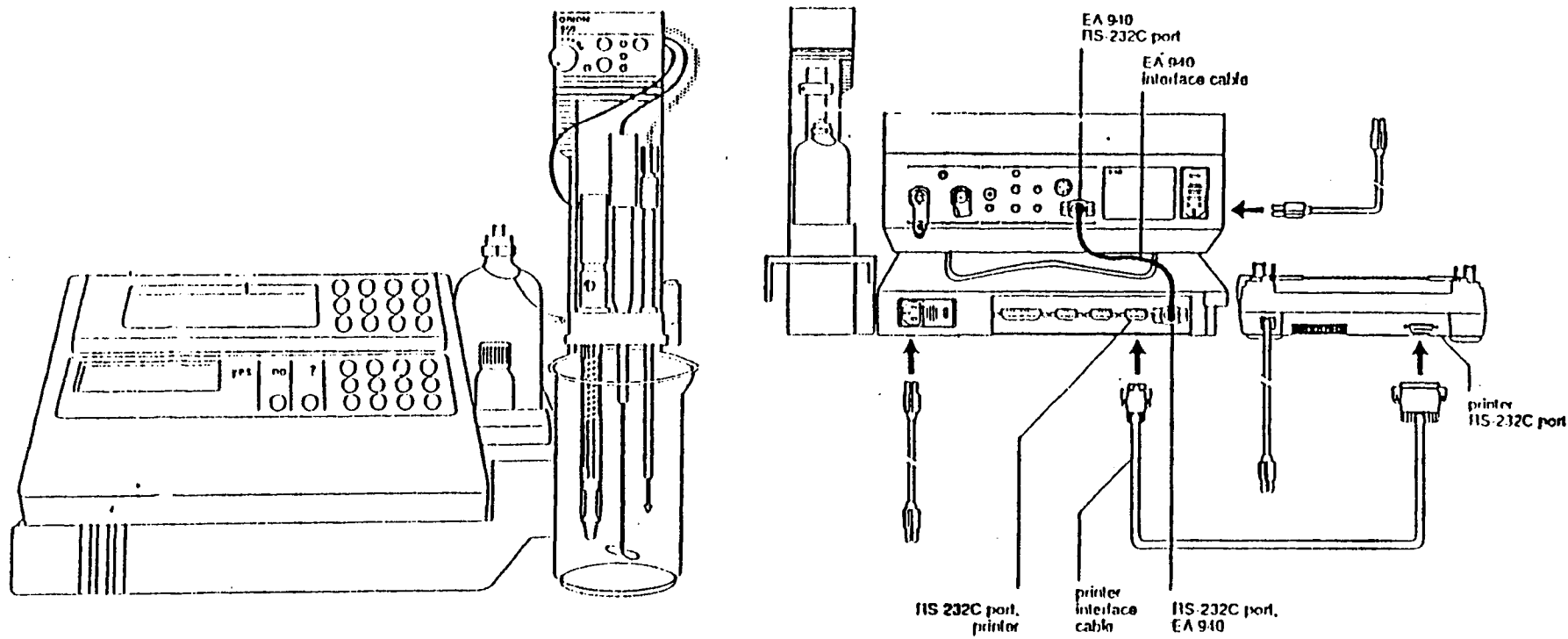


Figura 2.- Sistema de connexions del Potenciometre EA 940 i EA 960 (2)