



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Aplicació de tècniques voltamperomètriques i cronopotenciomètriques de redissolució a l'especiació d'ions metàl·lics

Núria Serrano i Plana



Departament de Química Analítica
Barcelona, 2007



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Departament de Química Analítica

Aplicació de tècniques voltamperomètriques i cronopotenciomètriques de redissolució a l'especiació d'ions metàl·lics

Tesi doctoral presentada per

Núria Serrano i Plana

per optar al grau de

Doctora en Química per la Universitat de Barcelona

Directors

Dr. José Manuel Díaz Cruz

Dra. Cristina Ariño Blasco

Programa de doctorat
QUÍMICA ANALÍTICA DEL MEDI AMBIENT I DE LA POL·LUCIÓ (Bienni 2002-2004)

Aplicació de tècniques voltamperomètriques i cronopotenciomètriques de redissolució a l'especiació d'ions metàl·lics

Memòria presentada per Núria Serrano i Plana
per optar al grau de **Doctora en Química**

El Dr. José Manuel Díaz Cruz i la Dra. Cristina Ariño Blasco, professors titulars del Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona

CERTIFIQUEN

que la present Tesi Doctoral presentada per Núria Serrano i Plana ha estat realitzada sota la seva direcció al Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, febrer de 2007

Dr. José Manuel Díaz Cruz

Dra. Cristina Ariño Blasco

Als meus pares i a la meva àvia
A tots els que heu estat sempre al meu costat

Compartirem misteris i desigs
d'arrel molt noble i secreta, en l'espai
de temps que algú permetrà que visquem.
Compartirem projectes i neguits,
plaers i dols amb dignitat extrema,
l'aigua i la set, l'amor i el desamor.

Fragment d'*Ara mateix* d'en Miquel Martí i Pol

PRÒLEG	1
Objectius	3
Presentació dels treballs	5
Abreviatures	9
I. INTRODUCCIÓ	13
<i>CAPÍTOL 1. Els metalls pesants en el medi ambient</i>	15
1.1 Introducció	17
1.2 Toxicitat dels metalls pesants	18
1.3 Biodisponibilitat dels metalls pesants	19
1.4 Mecanismes i estratègies per a la bioremediació de metalls pesants	22
1.4.1 Avantatges de la bioremediació	23
1.4.2 Desavantatges de la bioremediació	24
1.4.3 Fitoremediació	24
<i>CAPÍTOL 2. Mètodes electroanalítics</i>	27
2.1 Introducció	29
2.2 Mètodes voltamperomètrics	31
2.3 Tècniques de redissolució	36
2.3.1 Voltamperometria de redissolució anòdica (ASV) i cronopotenciometria de redissolució (SCP)	36
2.3.2 Cronopotenciometria de redissolució amb acumulació per adsorció (AdSCP)	41
2.3.3 Cronopotenciometria de redissolució per escombratge (SSCP)	41
2.4 Aplicació a l'estudi de complexos metàl·lics	42
2.4.1 Cas de la formació d'un complex làbil senzill	44
2.4.2 Cas de la formació d'un complex amb un lligand macromolecular	46
2.4.3 Cas de la formació d'un complex inert	50

2.4.4	Adsorció electròdica	51
2.5	Sistemes multi-metall	52
2.5.1	Formació de compostos intermetàl·lics durant l'etapa de deposició	53
2.5.2	Oxidació addicional	53
2.5.3	Reducció addicional	54
II.	EXPERIMENTAL	55
	<i>CAPÍTOL 3. Instrumentació i reactius</i>	57
3.1	Instrumentació	59
3.2	Reactius i solucions	61
	<i>CAPÍTOL 4. Elèctrodes sòlids</i>	65
4.1	Preparació de la superfície	67
4.2	Preparació de la pel·lícula de mercuri en el MF-GCRDE	68
4.3	Preparació i activació de la pel·lícula de mercuri en el MF-AgSAE	70
4.4	Seguiment de la superfície activa del MF-CGRDE per microscòpia òptica	70
	<i>CAPÍTOL 5. Metodologia experimental</i>	73
5.1	Calibratge de l'elèctrode selectiu de cadmi	75
5.2	Verificació del compliment de l'equació de Levich	78
5.3	Estimació del règim de redissolució en SCP	79
5.3.1	Dependència del temps de transició en SCP (τ) amb la intensitat	79
5.3.2	Dependència del temps de transició en SCP (τ) amb la concentració	80
5.4	Valoracions voltamperomètriques i cronopotenciomètriques	81
	<i>CAPÍTOL 6. Sistemes estudiats</i>	83
6.1	Introducció	85
6.2	Experiments amb Cd(II)-glicina	86
6.3	Experiments amb Cd(II)-PMA	87
6.4	Experiments amb Cd(II)-EDTA-PMA	90
6.5	Experiments amb Cd(II)-Pb(II)-ftalat	91
6.6	Experiments amb Cd(II)-iodur	91
6.7	Experiments amb metal·lotioneïnes	92

6.8 Experiments amb glutatió i fitoquelatines	95
---	----

CAPÍTOL 7. Tractament de dades **105**

7.1 Ajust de les corbes F_i vs. C_L i ϕ vs. C_L	107
--	-----

7.2 Tècniques quimiomètriques aplicades a mesures voltamperomètriques i cronopotenciomètriques	108
--	-----

7.3 Voltamperometria d'eliminació amb escombratge lineal (EVLS)	113
---	-----

7.4 SSCP-Analyzer	115
-------------------	-----

III. RESULTATS I DISCUSSIÓ **117**

CAPÍTOL 8. Estudis cronopotenciomètrics de redissolució per a l'especiació de metalls pesants emprant l'elèctrode de gotes de mercuri i l'elèctrode de pel·lícula de mercuri **119**

8.1 Comparison of constant-current stripping chronopotentiometry and anodic stripping voltammetry in metal speciation studies using mercury drop and film electrodes	123
--	-----

8.2 Suitability of stripping chronopotentiometry for heavy metal speciation using hydrogen peroxyde as oxidant: application to the Cd(II)-EDTA-PMA system	137
---	-----

8.3 Stripping chronopotentiometry and stripping voltammetry of mixtures of heavy metal ions producing close signals: The Cd(II)-Pb(II)-phthalate system	147
---	-----

Discussió dels resultats **159**

CAPÍTOL 9. Aplicació de la cronopotenciometria de redissolució per escombratge a l'especiació de metalls pesants **169**

9.1 Full-wave analysis of stripping chronopotentiograms at scanned deposition potential (SSCP) as a tool for heavy metal speciation: theoretical development and application to Cd(II)-phthalate and Cd(II)-iodide systems	173
--	-----

Discussió dels resultats **185**

<i>CAPÍTOL 10. Estudis cronopotenciomètrics de redissolució amb acumulació per adsorció dels complexos metàl·lics amb pèptids amb un contingut elevat de grups tiol</i>	189
10.1 Constant current stripping chronopotentiometry for the study of adsorbing inert and electrochemically nonreversible metal complexes at low concentrations: application to Cd and Zn metallothioneins	193
10.2 Adsorptive accumulation in constant current stripping chronopotentiometry as an alternative for the electrochemical study of metal complexation by thiol-containing peptides	203
<i>Discussió dels resultats</i>	219
IV. CONCLUSIONS	225
V. REFERÈNCIES	231
EPÍLEG	241