

03065

10/2/82



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES
UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS
PROFESIONAL Y DE POSGRADO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGIA
ESPECIALIZACION, MAESTRIA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS DEL MAR**

**"ESTUDIO DE LA ASOCIACION ENTRE EL Cu (II)
Y LA MATERIA ORGANICA DISUELTA EN EL AGUA
SUPERFICIAL DE TRES LAGUNAS COSTERAS"**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DEL MAR
(ESPECIALIDAD OCEANOGRAFIA QUIMICA)**

P R E S E N T A

ANNE MARGRETHE HANSEN HANSEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

AGOSTO, 1982



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Esta tesis se desarrolló en el Laboratorio de Química Marina del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, de la Universidad Nacional Autónoma de México.

CONTENIDO

	Pág.
Prólogo	i
1. INTRODUCCION	1
1.1. Generalidades	1
1.2. Antecedentes	2
1.3. Objetivos	3
2. AREA DE ESTUDIO	5
2.1. Laguna Mitla	5
2.2. Laguna Coyuca	8
2.3. Laguna Tres Palos	8
3. MATERIALES Y METODOS	11
3.1. Obtención de las muestras	11
3.2. Análisis químicos	11
3.3. Análisis de materia orgánica disuelta	12
3.4. Cuantificación del número de ligandos	13
3.5. Titulación de 8-hidroxi-quinoleína	14
3.6. Cálculo de las constantes de equilibrio ..	14
3.6.1. Método de Van den Berg y Kramer ..	14
3.6.2. Método de Gamble	15
3.7. Limitaciones del método	18

	Pág.
4. RESULTADOS	20
5. DISCUSION Y CONCLUSIONES	33
6. LITERATURA CITADA	36

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1. Localización del área de estudio.
- Fig. 2. Laguna Mitla.
- Fig. 3. Laguna Coyuca.
- Fig. 4. Laguna Tres Palos.
- Fig. 5. Curvas de titulación con Cu^{2+} de muestra 1 y de muestra 1 tratada con luz UV.
- Fig. 6. El método utilizado para calcular la concentración total de ligandos.
- Fig. 7. Titulación con KOH de la muestra 1 y un blanco.
- Fig. 8. K_i contra X_{CuL} para las muestras 1, 2 y 3 a pH6.
- Fig. 9. \bar{K} contra X_{CuL} para las muestras 1, 2 y 3 a pH6.

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1. Composición química de las muestras.
- Tabla 2. Cálculo de la relación protones liberados/cobre acomplejado.
- Tabla 3. Valores de \bar{K} y de K_i para cada muestra a valores escogidos de X_{CuL} a pH6 y pH7.

PROLOGO

Para evaluar la asociación entre el cobre (II) y la materia orgánica disuelta en el agua, se utilizó el método de titulación potenciométrica.

Las muestras fueron colectadas en tres lagunas costeras del Estado de Guerrero, Méx.

La actividad de ión cúprico fue medida con un electrodo selectivo de cobre.

Un modelo desarrollado por Gamble et al (1980) fue empleado para el cálculo de las constantes de la formación de complejos entre el ión cúprico y los ligandos orgánicos en disolución.

Se encontraron concentraciones altas de ligandos orgánicos disueltos de las cuales una pequeña cantidad forma complejos muy fuertes con el cobre. La presencia natural de ligandos puede ser responsable de la disponibilidad de algunos micronutrientes y de la inactivación de metales pesados tóxicos en las lagunas estudiadas.

Agradezco la ayuda prestada para el desarrollo de este trabajo a todos mis compañeros y profesores; en particular a Hugo Fernández por la dirección de la tesis, a Enrique F. Mandelli y a James O. Leckie por sus consejos. A David Valdés por su ayuda en la colección de muestras; a Leticia Rosales, Raúl Guerrero, Alfonso V. Botello y a Gerardo Green por la revisión de la tesis y a Ma. Elena Estrella por la mecanografía de este trabajo.

1. INTRODUCCION

1.1. Generalidades.

Existe evidencia de que los metales "traza", que se encuentran en concentraciones del orden $\mu\text{g/l}$ se distribuyen en diversas formas fisico-químicas, aunque la naturaleza exacta de ellas ha sido sujeta a diferentes interpretaciones (Skogerboe et al, 1980). La especiación del metal disuelto en el agua define la manera en que participa en los procesos geoquímicos y biológicos.

Los metales pesados se encuentran en gran parte formando complejos con materia orgánica en aguas dulces y en el agua de mar (Leckie y Davis-III, 1979). Los complejos formados entre metales pesados y la materia orgánica en sistemas naturales juegan un papel importante en la migración y/o acumulación de iones metálicos (Takamatsu y Yoshida, 1978; Stumm y Morgan, 1970).

Se ha demostrado que las sustancias húmicas en suelos forman complejos fuertes con los metales "traza" (Sposito et al, 1976), pero estas sustancias también son importantes como ligandos para metales "traza" en el agua (Mantoura y Riley, 1975). Cuando la concentración de materia orgánica es de

15 mg/l o más, una gran cantidad del ión metálico se une a las sustancias húmicas; hecho que puede controlar la disponibilidad de micronutrientes en agua dulce (Wilson, 1978).

1.2. Antecedentes.

En la actualidad, el conocimiento de la composición y la concentración de ligandos orgánicos disueltos en el agua y su asociación con metales "traza" ha recibido considerable atención. Los compuestos orgánicos disueltos en el agua son de composición variable, principalmente relacionados con polímeros y materia coloidal, y se han utilizado sustancias húmicas y el método de titulación potenciométrica para este propósito (Truitt y Weber, 1981). Los estudios se han realizado bajo condiciones experimentales controladas y con muestras de ambientes naturales como lagos, ríos, etc. y con ácidos fúlvicos y húmicos extraídos de suelos (Van don Berg y Kramer, 1979 y 1980; Stevenson, 1977; Breshanan et al., 1978; Buffle et al., 1977).

También se han hecho estudios con compuestos orgánicos liberados por fitoplancton y bacterias. Estas sustancias forman complejos con metales "traza" en experimentos con cultivos de tales organismos, así como en sistemas naturales (McKnight y Morel, 1979; McKnight, 1978; Swallow et al., 1978).

Hasta la fecha existen muy pocos trabajos de este tipo en lagunas costeras aunque se sabe, que el cambio en salinidad que allí se encuentra, provoca alteraciones en la materia orgánica soluble y en los metales pesados asociados a ella (Day, 1978).

1.3. Objetivos.

El presente trabajo fue planeado para estudiar la interacción entre el cobre (II) y la materia orgánica disuelta en el agua, y para definir, si el método de titulación potenciométrica con el electrodo selectivo de cobre es aplicable en ambientes lagunar-estuarinos.

Se eligió al cobre como metal "traza" para este tipo de estudios, dada la disponibilidad y existencia de metodología adecuada, para desarrollar sus determinaciones.

Dado que el electrodo de cobre sólo opera cuando la concentración de iones cloruro es baja ($(\text{Cu}^{2+})(\text{Cl}^{-2}) < 1.6 \times 10^{-6}$), se eligieron lagunas de salinidades menores de 5 ‰ como son Mitla, Coyuca y Tres Palos. De estas tres, Mitla tiene la ventaja de ser una laguna cerrada con alta concentración de materia orgánica, por lo cual se evita la preconcentración, que puede alterar la composición química de la muestra.

Tres Palos y Coyuca no presentan tan altas concentraciones como Mitla; sin embargo, la preconcentración también puede evitarse.

2. AREA DE ESTUDIO.

Las lagunas estudiadas se encuentran ubicadas en el Estado de Guerrero sobre los 17° de latitud norte. El clima es cálido con temperatura media anual mayor de 22°C, siendo la temperatura media del mes más frío mayor de 18°C, con lluvias en verano. La precipitación media anual es de 1200 mm.

2.1. Laguna Mitia.

Esta laguna es un cuerpo de agua con un área de 34 km² (Lankford et al, 1976). La laguna es angosta y elongada con 25 km de longitud. Es somera con una profundidad media de 2.5 m en su porción central (Lankford, 1975). Actualmente, la Laguna Mitia no recibe descargas directas de ríos importantes. Esta laguna se encuentra separada del Océano Pacífico por una barra arenosa; la antigua boca lagunar se sitúa en el extremo sureste de la laguna y ha estado cerrada al mar durante casi dos décadas (Páez Osuna, comunicación personal). La consecuente acumulación de nutrientes y materia orgánica, junto con una pobre circulación, ha dado lugar a extensas zonas anóxicas en el fondo y una eutroficación avanzada (Mandelli y V. Botello, 1976).

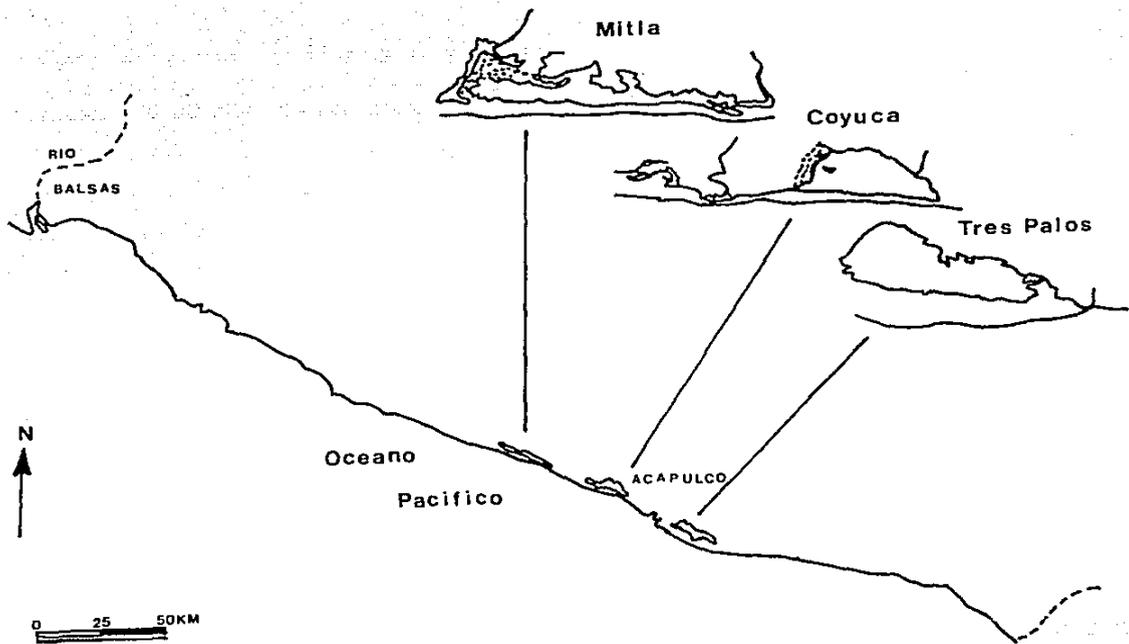


Fig.1. Localización del área de estudio

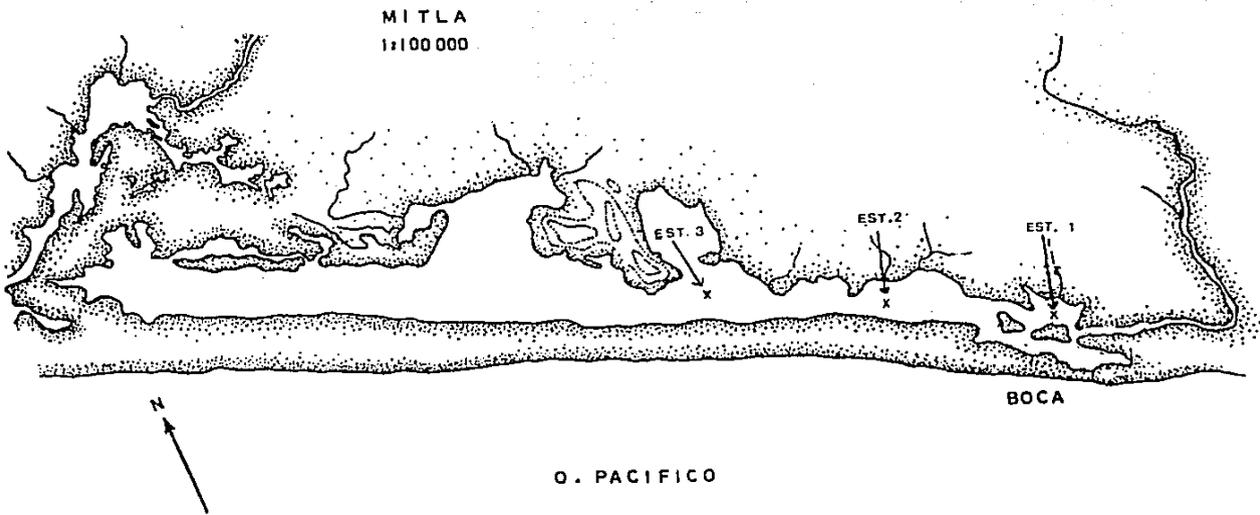


FIG. 2

2.2. Laguna Coyuca.

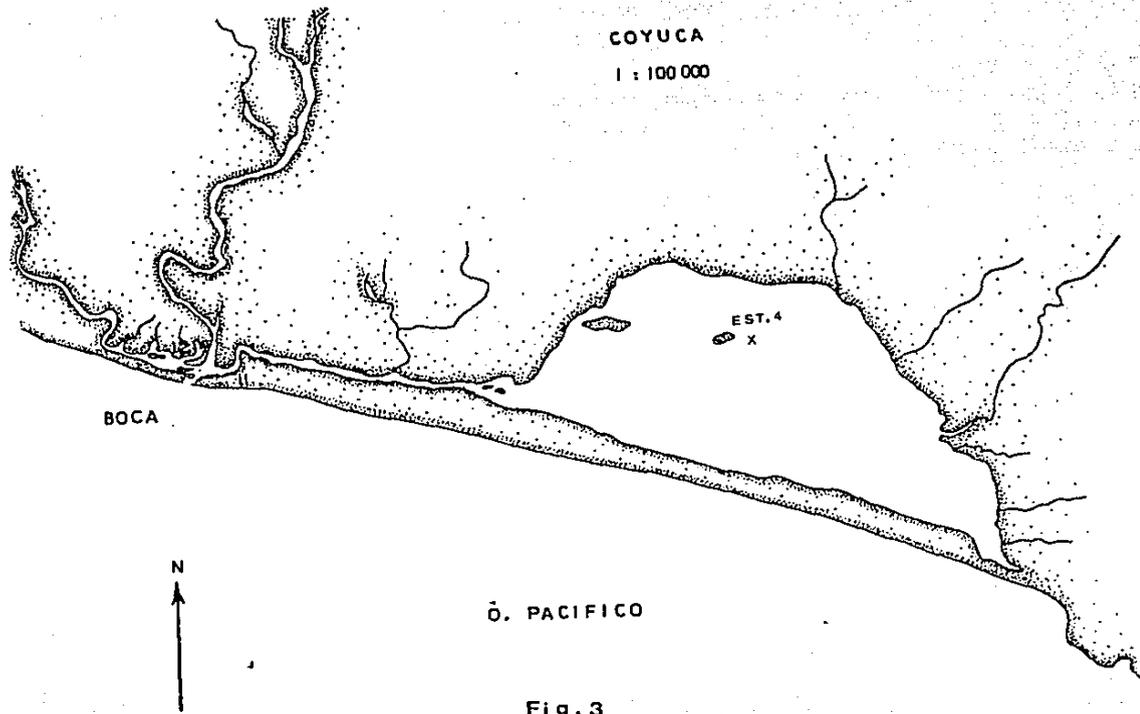
Esta laguna tiene un área de aproximadamente 28 km², midiendo 9 km a lo largo y 4 km a lo ancho con una profundidad máxima de 18 m (Ramírez, 1952). La profundidad promedio es de 2 a 3 m (Mee, 1977).

La laguna se comunica frecuentemente con el mar a través de un canal largo en el que también desemboca el Río Coyuca. La influencia marina se puede detectar en toda la laguna, varios meses después de haberse cerrado la boca (Guzmán Arroyo, comunicación personal).

2.3. Laguna Tres Palos.

La Laguna Tres Palos se encuentra en la costa chica del Estado de Guerrero y tiene una superficie de aproximadamente 55 km². Se ubica entre el Río Papagayo y el Río Sábana al sureste de Acapulco. Sus dimensiones máximas son de 16 km a lo ancho y 6 km a lo largo (Ramírez, 1952) y su profundidad media entre 2 y 3 m (Mee, 1977).

La laguna se abre al mar periódicamente a través de un largo y profundo canal. La influencia marina sólo se detecta en el área del canal (Guzmán Arroyo, comunicación personal).



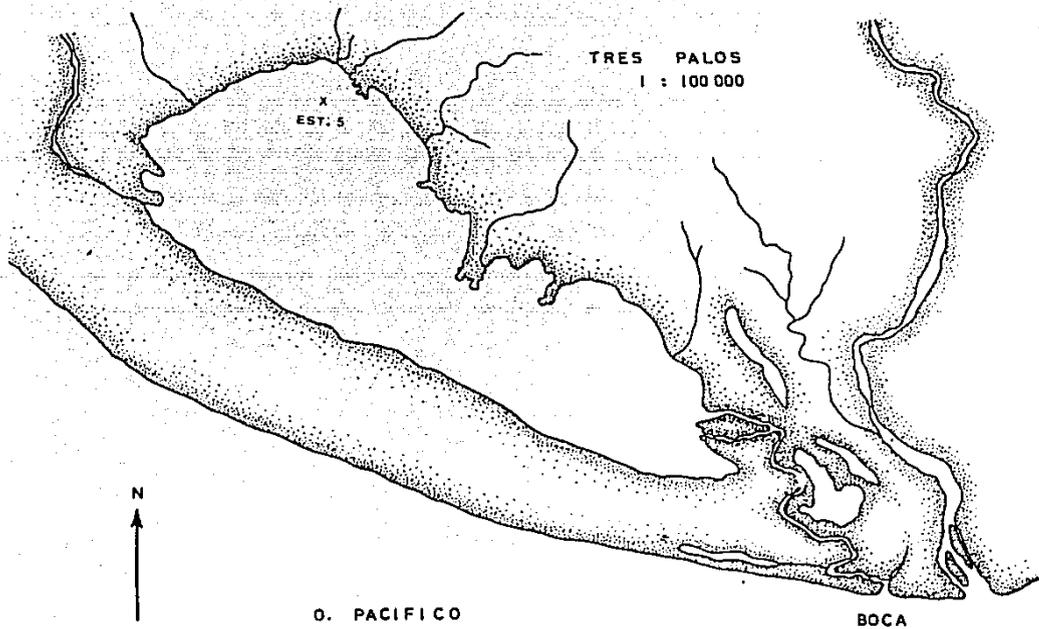


Fig. 4

3. MATERIALES Y METODOS

3.1. Obtención de las muestras.

Se colectaron cinco muestras de agua en las tres lagunas, en el mes de enero de 1981. Todas las muestras fueron superficiales con el fin de garantizar una buena oxigenación. Inmediatamente después de la colecta, las muestras fueron filtradas a través de membranas Millipore 0.45 μ y almacenadas en recipientes Pyrex previamente tratados con ácido, según la técnica descrita en Bruland et al, (1977). Las muestras se guardaron en la oscuridad y bajo refrigeración a 4°C.

3.2. Análisis químicos.

En las muestras filtradas se determinó la concentración de los siguientes iones: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-} según las técnicas descritas en APHA, AWWA y WPCF, 1975. Se secaron las membranas Millipore durante 2 hrs. a 100°C para la determinación del material suspendido. Parte de las muestras filtradas se expusieron a irradiación UV de alta intensidad por medio de un tubo de arco de mercurio de 1200w (Hanovia Engelhardt 189A), con objeto de oxidar la materia orgánica según la técnica de Armstrong et al, (1966).

Se determinó el contenido de carbono orgánico disuelto, COD, tanto en las muestras irradiadas como en las no irradiadas en un Analizador de Carbono Dohrman.

3.3. Análisis de materia orgánica disuelta.

Las muestras se analizaron por titulación con una disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a pH y temperatura constante y bajo atmósfera inerte. Las titulaciones se hicieron a pH 6 y a pH 7 para evitar la formación de productos de hidrólisis del cobre (Vuceta y Morgan, 1977; Buffle et al., 1981).

El vaso de titulación fue de boro-silicato, cubierto y de pared doble con circulación de agua a temperatura constante de 25°C. La atmósfera se mantuvo inerte burbujeando gas N_2 a través de la solución para evitar la formación de carbonatos. Las muestras fueron ajustadas al pH deseado agregando una solución de HNO_3 bidestilado. La disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ se agregó en alícuotas entre 0.1 ml y 0.25 ml para cubrir el intervalo de 10^{-7}M y 10^{-4}M de Cu total. Después de cada adición de la solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ se añadieron pequeñas cantidades de KOH libre de carbonatos para llevar el pH a su valor inicial.

La pendiente del electrodo selectivo al ión cúprico se determinó como la diferencia entre los potenciales obtenidos en so-

luciones de 10^{-5} M y 10^{-6} M de Cu (II). Estas soluciones se prepararon en KNO_3 de la misma fuerza iónica, que las muestras (5×10^{-2} M).

La actividad del ión cúprico se determinó con un electrodo selectivo de cobre modelo Orion 94-29 contra un electrodo de referencia Ag/AgCl de unión simple modelo Orión 90-01, utilizando un potenciómetro Orión modelo 701A. El pH se midió simultáneamente mediante un electrodo de vidrio Ingold HA 201 contra el mismo electrodo de referencia.

3.4. Cuantificación del número de ligandos.

Se hizo una titulación ácido-base de cada muestra con KOH libre de carbonatos. El pH se fijó en 3 con una solución de HNO_3 bidestilado y se titularon las muestras con la solución de potasa hasta llegar a pH11. El punto de equivalencia fue calculado por el método de Gran (1950 y 1952). Las diferencias entre la concentración de la muestra y el blanco determina el número aproximado de protones liberados.

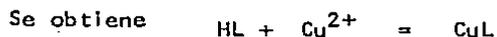
3.5. Titulación de 8-hidroxi-quinoleína.

Para comprobar el funcionamiento del método se usó 8-hidroxi-quinoleína como sustancia de referencia. Se hicieron 6 titulaciones de la misma forma que las muestras a pH 6 y en una disolución de 0.05 M de KNO_3 .

3.6. Cálculo de las constantes de equilibrio.

3.6.1. Método de Van den Berg y Kramer.

Se han utilizado diferentes métodos para describir la asociación entre iones metálicos y sustancias orgánicas disueltas. Van den Berg y Kramer (1979 y 1980) utilizaron la relación 1 a 1 para describir la asociación entre el ión cúprico y los ligandos orgánicos disueltos. Para la reacción de formación del complejo:



la siguiente

constante de
$$K_{\text{eq}} = \frac{(\text{CuL})}{(\text{HL}) (\text{Cu}^{2+})} \quad (1)$$

equilibrio:

Al substituir esta expresión en la ecuación de balance de masas para el ligando, que está dada por

$$(L_{\text{tot}}) = (HL^-) + (CuL) \quad (2)$$

se obtiene la siguiente relación

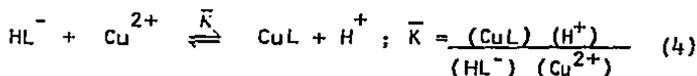
$$\frac{(Cu^{2+})}{(CuL)} = \frac{1}{(L_{\text{tot}}) \cdot K_{\text{eq}}} + \frac{(Cu)}{(L_{\text{tot}})} \quad (3)$$

Si se hace la gráfica (Cu^{2+}) contra $\frac{(Cu)}{(CuL)}$ se obtiene una curva de donde (L_{tot}) y K_{eq} se pueden obtener.

3.6.2. Método de Gamble.

Aunque el método de Van den Berg y Kramer se puede utilizar para la determinación de (L_{tot}) no es tan acertado para el cálculo de la constante de equilibrio, ya que algunos autores han indicado que, al tratar mezclas complejas como los ligandos orgánicos, que se encuentran en la naturaleza, no se pueden utilizar modelos tan sencillos como aquellos para moléculas más pequeñas en sustancias conocidas y bien definidas (Gamble et al, 1970; Breshanan et al, 1978).

Ellos argumentan que la función de equilibrio, \bar{K} , definida de la siguiente forma:



es, en realidad, una variable y una función de la composición de la muestra.

Matemáticamente, Gamble et al (1980) demostraron, que \bar{K} se puede expresar de la siguiente forma:

$$\bar{K} = \frac{1}{X_{HL^-}} \sum_{i=1}^n K_i (X_{HL^-})^i \quad (5)$$

donde "i" se refiere al sitio de asociación i en la mezcla "X_{HL⁻}" es la fracción iónica del ligando libre, que se encuentra principalmente monoprotonado a pH 6 (Breshanan et al, 1978). "n" es el número total de componentes en la mezcla polidispersa de ligandos orgánicos.

Eso significa, que el valor \bar{K} es el promedio ponderado de todas las constantes K_i para cada uno de los componentes en la muestra. Como el número de funciones K_i individuales es muy grande, se puede reemplazar la suma en la Ecuación 5 con una integral:

$$\bar{K} = \frac{1}{X_{HL^-}} \int_0^{X_{HL^-}} K_i dx_{HL^-} \quad (6)$$

Por diferenciación se obtiene, que K_i se expresa en términos del valor experimental, \bar{K} :

$$K_i = \frac{d(X_{HL^-}) \bar{K}}{dX_{HL^-}} \quad (7)$$

Recordando, que las fracciones molares, X , de las diferentes formas de los ligandos en la solución todas suman 1:

$$(L_{tot}) = (CuL) + (HL^-) + (H_2L) \quad (8)$$

$$\text{ó} \quad 1 = X_{CuL} + X_{HL^-} + X_{H_2L} \quad (9)$$

En el intervalo de pH del presente trabajo (pH 6-7), X_{H_2L} es despreciable en comparación con las otras formas del ligando, y se obtiene, que:

$$1 = X_{CuL} + X_{HL^-} \quad (10)$$

y por diferenciación

$$dX_{HL^-} = -dX_{CuL} \quad (11)$$

Substituyendo Ecuación 11 en la 7 se obtiene

$$K_i = \frac{-d(X_{HL^-}) \bar{K}}{dX_{CuL}} \quad (12)$$

$$\text{ó} \quad K_i = -\frac{dX_{HL^-} \bar{K}}{dX_{CuL}} - X_{HL^-} \frac{d\bar{K}}{dX_{CuL}} \quad (13)$$

Recordando, que $dX_{CuL} = -dX_{HL}$, se obtiene la siguiente Ecuación:

$$K_i = \bar{K} - X_{HL} \frac{d\bar{K}}{dX_{CuL}} \quad (14)$$

\bar{K} se calculó según la Ecuación 4 para cada adición de ión cúprico en las titulaciones, y la Ecuación 14 se utilizó para los cálculos de K_i .

3.7. Limitaciones del método.

El uso del electrodo selectivo de cobre ha sido restringido a estudios en agua dulce, aunque la interferencia del ión cloruro sólo ocurre, si el producto $(Cu^{2+})(Cl^{-})^2$ excede 1.6×10^{-6} (Orion Research, 1979). En este trabajo, que fue realizado con agua de lagunas hipohalinas y con concentraciones de Cu_{tot} entre $10^{-7}M$ y $10^{-4} M$, el valor crítico del ión cloruro sería

$\sqrt{\frac{1.6 \times 10^{-6}}{10^{-4}}} = 0.13M$ ó 4.5 g/l. No se consideró la formación de complejos entre Cu (II) y los iones inorgánicos en las muestras debido a que las constantes de formación de complejos entre el Cu (II) y los iones Cl^{-} y SO_4^{2-} (valores de Sillén y Martell, 1967 y 1971) son alrededor de 6 órdenes de magnitud menores que aquellos reportados para ácidos fúlvicos y húmicos en soluciones acuosas (Buffle et al., 1980).

Buffle et al (1980) demostraron que la competencia de Ca^{2+} es despreciable a concentraciones tan altas como 5×10^{-3} M de Ca^{2+} en la presencia de 10^{-5} M de Cu_{tot} y 35 mg/l de L_{tot} . Los mismos autores encontraron constantes de formación de complejos entre Ca^{2+} y la materia orgánica de tres órdenes de magnitud menores, que las constantes para el Cu^{2+} y la materia orgánica.

Mantoura et al (1978) encontraron constantes para el Cu^{2+} con compuestos húmicos de $\log K = 9.3$ a pH 8 a una fuerza iónica de 0.02, mientras las constantes para el Ca^{2+} eran de 3.8 en las mismas condiciones de pH y fuerza iónica.

4. RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestran los valores obtenidos en los análisis de las muestras, así como el pH ambiental en el momento del muestreo.

El promedio de 6 titulaciones de 8-hidroxi-quinoleína dió $\log K = 9.6$ con una desviación estandar de 0.2. El valor reportado en Sillén y Martell (1971) es de 9.1, valor ajustado a pH 6. Los valores reportados en la literatura y resumidos en Van den Berg y Kramer (1979) varían entre 9.0 y 10.7 a pH 7.6.

Laguna	Mitla			Coyuca	Tres Palos
Muestra	1	2	3	4	5
pH <u>in situ</u>	8.7	9.8	10.6	9.4	9.6
COD mg/l en muestras	22.2	19.3	20.5	5.0	9.7
COD mg/l en muestras irradiadas	1.0	0.8	0.4	0.2	0.7
Cl ⁻ mg/l	1560	1740	1710	1810	1850
SO ₄ ²⁺ mg/l	183	189	186	180	246
Ca ²⁺ mg/l	32.8	30.7	29.8	24.9	34.5
Mg ²⁺ mg/l	111	107	107	108	118
Mat. susp. mg/l	45.3	72.0	71.4	18.9	27.7

Tabla 1. Composición química de las muestras.

En el estudio de constantes empíricas de asociación entre metales y sustancias orgánicas disueltas es importante, que los sistemas experimentales tengan composición semejante a la ambiental con respecto a todos los constituyentes relevantes. Para ilustrar esto, se pueden comparar las curvas obtenidas al titular el agua sin tratamiento ninguno y una alícuota libre de materia orgánica (foto-oxidada).

En la Fig. 5 se muestra la curva obtenida al titular la muestra 1 con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y de la muestra tratada con irradiación UV. Se grafica $p\text{Cu} = 5 + \frac{E_0 - E}{S}$ contra (Cu_{tot}) , donde

$p\text{Cu}$ = el logaritmo negativo de la concentración de ión cúprico,

E_0 = el potencial obtenido a una concentración de 10^{-5} M de

ión cúprico y en una disolución de 5×10^{-2} M de KNO_3 .

S = la pendiente del electrodo determinada entre 10^{-6} M y 10^{-5} M de Cu_{tot} .

En la Fig. 5 se observa la importancia que tiene la materia orgánica sobre la forma en que se encuentra el cobre. Hasta una concentración de 5×10^{-7} M de ión cúprico se encuentra 100% asociado a la materia orgánica. Este porcentaje va disminuyendo conforme aumenta la concentración de Cu_{tot} y la curva obtenida para la muestra se acerca a la curva para la muestra oxidada con luz UV.

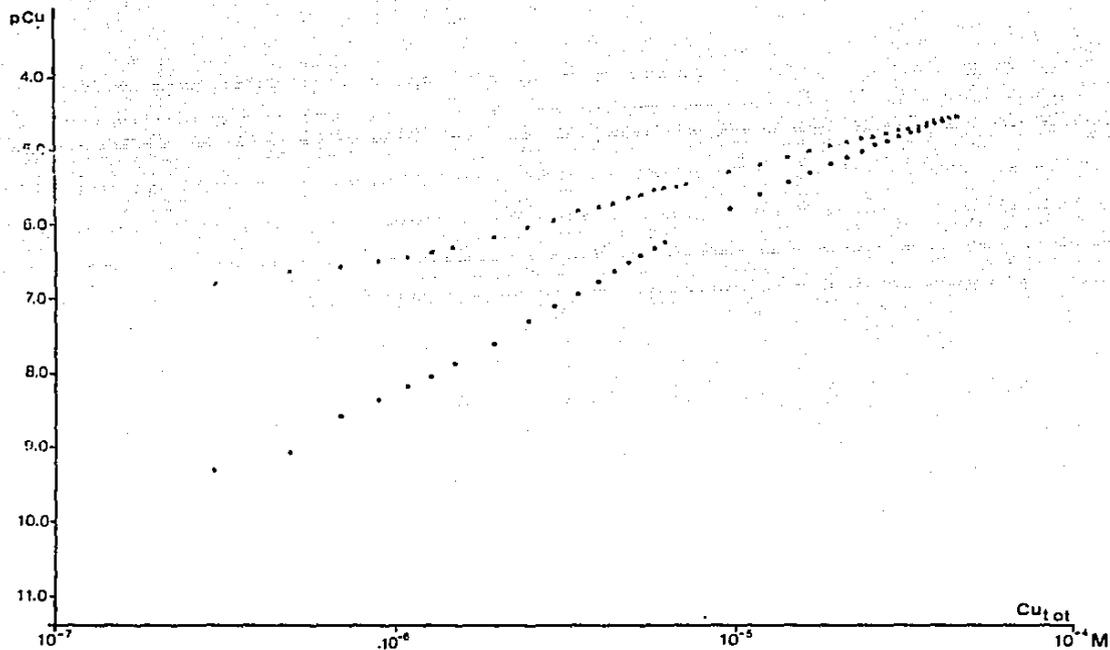


Fig.5. Curvas de titulación con Cu^{2+} de muestra 1 (•)
y de muestra 1 tratada con luz UV (*)

En la Fig. 6 se muestra el método de Van den Berg y Kramer para calcular la concentración total de ligando, que se asocia con el ión cúprico. La pendiente da el valor inverso de cobre asociado que, al final de la titulación, debe ser igual a (L_{tot}) .

Las curvas obtenidas al hacer la titulación de la muestra 1, ajustada a pH 3 con HNO_3 con KOH libre de carbonatos, y de un blanco de HNO_3 sólo ajustada a una fuerza iónica de 0.05 M de KNO_3 , tienen la forma ilustrada en la Fig. 7.

Las diferencias en equivalentes de protones liberados, calculada por el método de Gran (1950 y 1952) de las titulaciones con KOH, se dan en la Tabla 2, donde también se presentan las siguientes relaciones: protones liberados/COD (eq/mg), cobre acomplejado/COD (eq/mg) y protones liberados/cobre acomplejado. El valor de la última se acerca a 1 para cada una de las muestras y consecuentemente se supone, que los complejos formados guardan la relación 1 a 1 entre ión cúprico y ligando orgánico.

En la Tabla 3 se dan algunos valores del valor promedio, \bar{K} y el valor obtenido por diferenciación, K_i , para cada muestra a valores escogidos de la fracción molar del ligando, que se encuentra en forma de complejo con el cobre, X_{CuL} . Se observa, que tanto los valores de \bar{K} como los de K_i son más altos a pH 6 que a pH 7. A pH 6 se observa, que para valores dados de

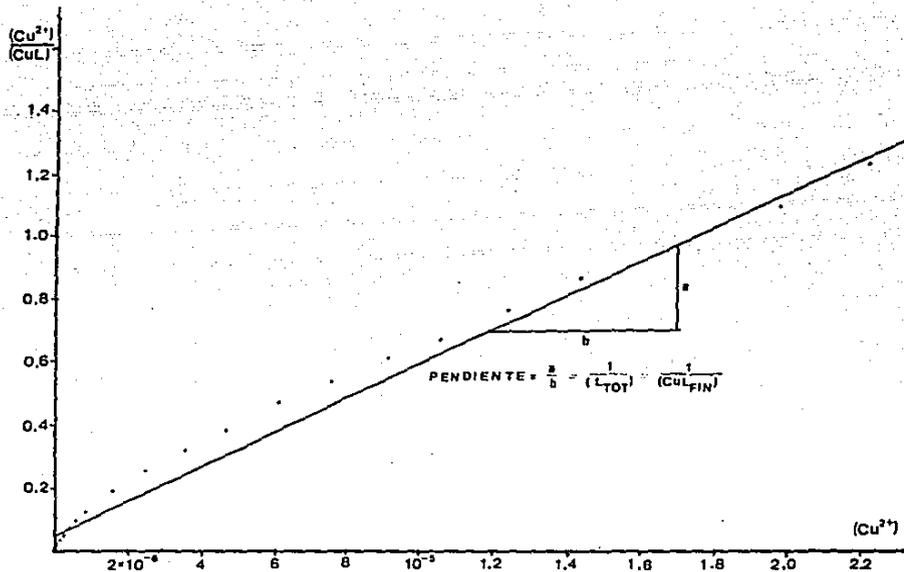


Fig.6. El método utilizado para calcular la concentración total de ligandos

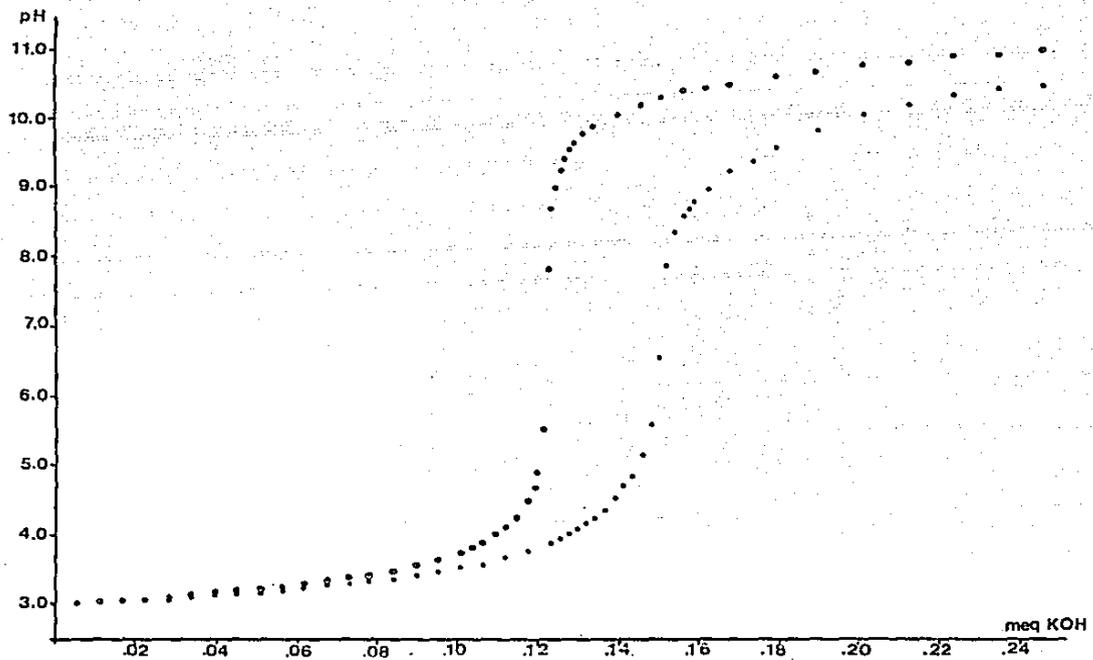


Fig.7. Titulación con KOH de la muestra 1(●) y un blanco(○)

Muestra	1	2	3	4	5
protones (eq/l)	2.06×10^{-5}	2.91×10^{-5}	2.43×10^{-5}	2.69×10^{-5}	2.46×10^{-5}
L_{tot} (eq/l)	2.9×10^{-5}	3.0×10^{-5}	3.1×10^{-5}	2.3×10^{-5}	2.6×10^{-5}
$\frac{\text{protones}}{COD}$ (eq/g)	0.9×10^{-3}	1.6×10^{-3}	1.2×10^{-3}	5.4×10^{-3}	2.5×10^{-3}
$\frac{L_{tot}}{COD}$ (eq/g)	1.3×10^{-3}	1.6×10^{-3}	1.5×10^{-3}	4.7×10^{-3}	2.7×10^{-3}
$\frac{\text{protones}}{L_{tot}}$	0.7	1.0	0.8	1.2	1.0

Tabla 2. Cálculo de la relación protones liberados/cobre acomplejado.

Muestra		1		2		3		4		5	
pH	X _{CuL}	\bar{K}	Ki	\bar{K}	Ki	\bar{K}	Ki	\bar{K}	Ki	\bar{K}	Ki
6	0.04	14.1	88.38	4.0	68.5	9.6	326.7				
	0.06	7.9	131.9	2.7	29.0	5.8	79.5	1.8	7.8	1.4	10.0
	0.16	2.4	21.3	1.1	9.0	1.6	19.4	1.1	4.6	0.6	3.7
	0.29	0.9	4.3	0.5	1.5	0.6	1.9	0.8	0.9	0.2	1.1
	0.44	0.5	1.2	0.3	0.6	0.4	1.1	0.7	0.9	0.2	0.2
	0.60	0.4	0.5	0.2	0.3	0.3	0.3	0.5	0.6	0.2	0.2
7	0.04	0.6	18.7	0.7	15.4	0.7	8.9	0.01	0.04	0.04	0.51
	0.06	0.3	4.4	0.5	5.7	0.5	7.2	0.01	0.03	0.03	0.20
	0.16	0.1	0.5	0.2	1.6	0.1	1.2	0.008	0.03	0.02	0.09
	0.30	0.05	0.17	0.06	0.19	0.07	0.27	0.006	0.007	0.01	0.04
	0.43	0.04	0.08	0.04	0.07	0.04	0.12				

Tabla 3. Valores de \bar{K} y de Ki para cada muestra a valores escogidos de X_{CuL} a pH 6 y pH 7.

X_{CuL} se obtienen los valores más altos de K_i , así como para \bar{K} en la muestra 1, que se obtuvo cerca de la desembocadura del Canal de El Carrizal. Allí se encontraba el contenido más alto de COD y la materia orgánica se suponía estar compuesta principalmente por sustancias húmicas.

Se suponía que las sustancias orgánicas disueltas presentes en la estación ubicada en la parte media de la laguna (muestra 3) estaban compuestas principalmente por productos de desecho de algas. Allí los valores más bajos encontrados de \bar{K} 's y de K_i 's están de acuerdo con datos reportados en la literatura para esas sustancias (McKnight et al., 1978).

A pH 7 los valores de \bar{K} y de K_i fueron similares para todas las muestras de Laguna Mitla.

Así los promedios ponderados, \bar{K} , como las constantes de equilibrio individuales, K_i , fueron mayores a pH 6 que a pH 7 para las muestras de las Lagunas Coyuca y Tres Palos. Sin embargo, en las muestras de esas lagunas los valores fueron menores que para las muestras de Laguna Mitla.

Al final de las titulaciones, la proporción K_i/\bar{K} se aproxima a 1. De la ecuación 14 se observa que, cuando X_{HL^-} se aproxima a cero, todos los ligandos orgánicos se encuentran formando complejos con el ión cúprico y los valores de K_i se asemejan a los de \bar{K} y, consecuentemente, K_i/\bar{K} se aproxima a 1.

Las Figs. 8 y 9 muestran en forma gráfica la variación de K_1 y \bar{K} , respectivamente, conforme aumenta la fracción molar de X_{CuL} , la fracción del ligando, que se encuentra unida al ión cúprico.

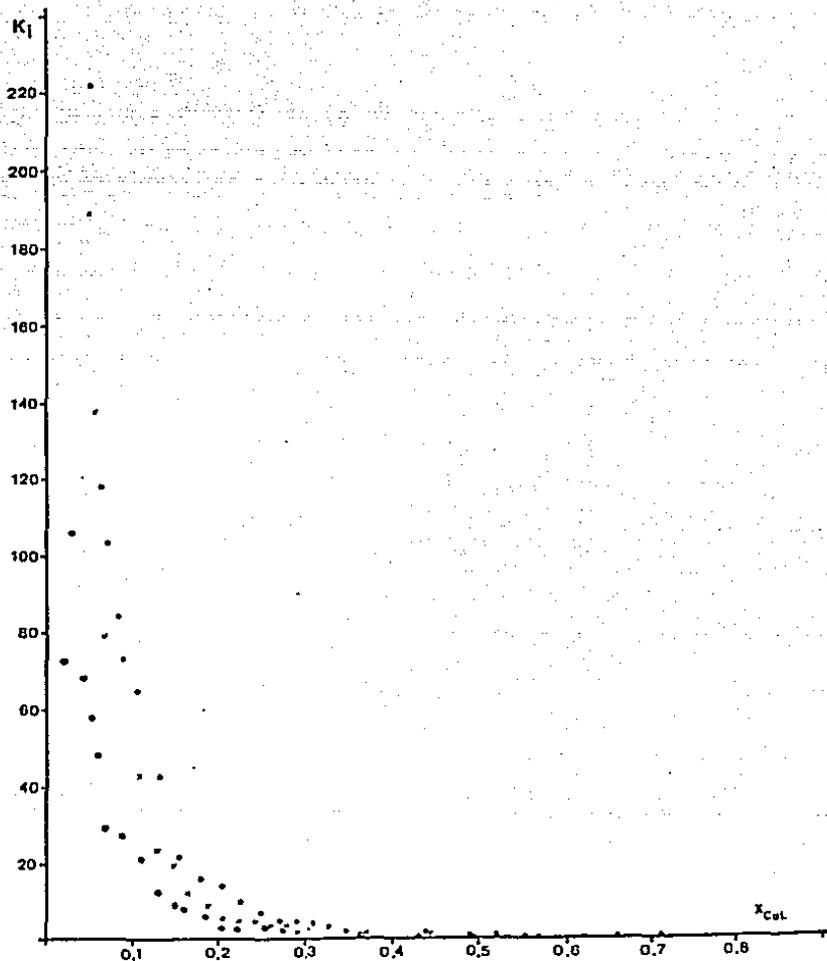


Fig. 8. K_I contra x_{CuL} para las muestras 1(\bullet), 2(\times) y 3(\circ)

a pH 6.

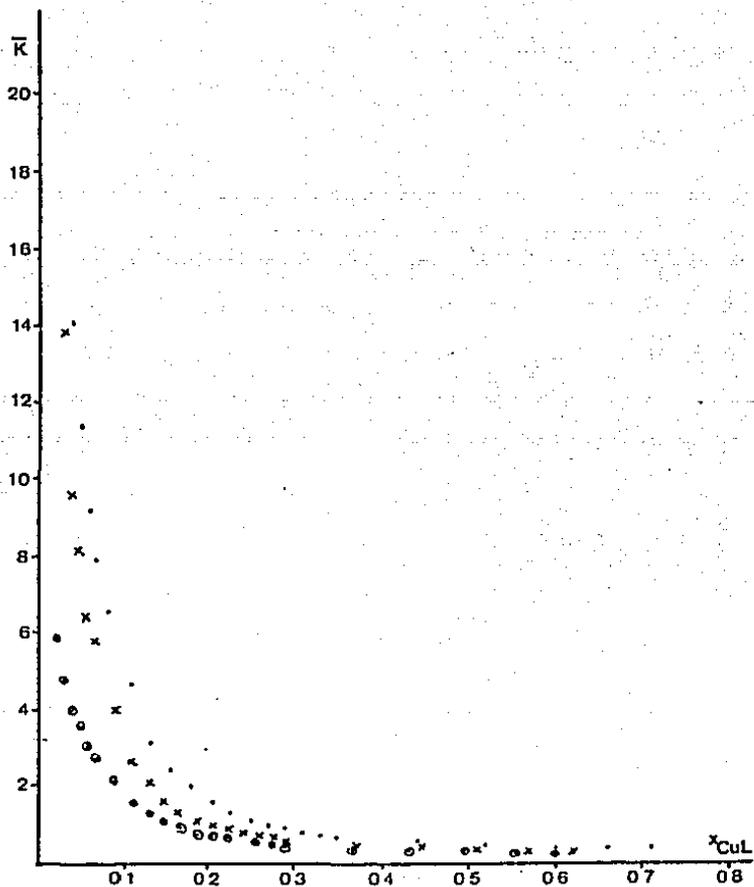


Fig. 9. \bar{K} contra x_{CuL} para las muestras 1(•), 2(×) y 3(○)
a pH 6 .

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los resultados de las titulaciones con 8-hidroxiquinoleína de muestran una buena reproducibilidad del método (ver Resultados). La desviación estandar en la determinación de una constante $\log K = 9.6$ fue de 0.2. El intervalo de variación del electrodo selectivo de cobre es de 4% (Orion Research, 1979) independientemente de la concentración medida.

En la interpretación de los resultados es importante recordar, que las determinaciones de la capacidad acomplejante en las muestras de agua miden la concentración de ligandos libres o de ligandos ya ocupados pero fácilmente desplazados por el cobre.

Mantoura (1981) define la capacidad de acomplejamiento de una muestra como el número de moles de metal acomplejado por litro de muestra y hace un resumen de los valores reportados en diferentes trabajos. Este autor encuentra valores promedios de 4.63 $\mu\text{mol/l}$ para aguas residuales, 1.35 $\mu\text{mol/l}$ para agua dulce y 0.27 $\mu\text{mol/l}$ para agua de mar. Los valores encontrados en este trabajo oscilan entre 23y 31 $\mu\text{mol/l}$ (ver Tabla 2). Valores tan altos han sido reportados para algunos ríos (Rama-moorthy y Kushner, 1975; Beck et al., 1974).

Los valores tan altos de concentración de los ligandos y las constantes de equilibrio encontrados demuestran, que los complejos orgánicos juegan un papel importante en la especiación del Cu (II) en las lagunas estudiadas.

Dado que el método empleado en este trabajo para el cálculo de las constantes de equilibrio difiere de los métodos utilizados por otros autores, es difícil la comparación con datos ya publicados. Otra dificultad se debe a la variación entre diferentes muestras con respecto a su capacidad de formación de complejos con el ión cúprico. Sin embargo, los primeros valores de K_i en la Tabla 3: $\log \left(\frac{K_i}{a_{H^+}} \right) = \log 8.84 \times 10^8 = 8.9$, se encuentran entre los valores más altos reportados en la literatura (Mantoura, 1981). Valores más altos fueron encontrados para ácidos húmicos extraídos de suelos (Ernst et al., 1975; Gamble et al., 1980).

Generalmente se han encontrado constantes mayores al aumentar el pH, porque a mayor pH aumenta el número de ligandos disociados, que puedan participar en el acomplejamiento del Cu^{2+} (Mantoura, 1981). Esto no fue encontrado en este trabajo. Mantoura (1981) hace un resumen de los valores reportados de las constantes de disociación para ácidos húmicos:

Constantes tipo 1 (grupos carboxílicos) pK_a 3.6 - 4.8

Constantes tipo 2 (grupos fenólicos) pK_a 6.2 - 9.3

A pH 7 es probable, que empiezan a disociarse los grupos fenólicos y la estequiometría cambia ya que la relación Cu^{2+} - ligando orgánico no necesariamente guarda la relación 1 a 1 en todas condiciones.

Otra razón, puede ser el deterioro causado por la formación de productos de hidrólisis que empieza a este pH (Vuceta y Morgan, 1977). Al pH ambiental de estas lagunas (ver Tabla 1) un mayor número de ligandos se encuentran en su forma disociada pero a tan altos valores de pH también habrá que considerar la formación de productos de hidrólisis del ión cúprico.

Los valores reportados en este trabajo de K_i son mayores que los reportados para \bar{K} en todas las muestras. Valores muy altos de K_i relativo a \bar{K} indican la presencia de ligandos fuertes en concentraciones muy bajas (Gamble et al., 1980).

El presente método para evaluar la interacción Cu (II) materia orgánica es seguramente el modelo más acertado para describir este tipo de reacciones cuando no se conoce bien la naturaleza química de las sustancias orgánicas disueltas.

LITERATURA CITADA

- APHA, AWWA, WPCF, 1975. Standard methods for the examination of water and wastewater. New York, 14 Ed.
- ARMSTRONG, F. A. J., P. M. WILLIAMS y J. D. H. STRICKLAND, 1966. Photo-oxidation of organic matter in seawater by ultraviolet radiation, analytical and other applications. Nature (211): 481-483.
- BECK, K. C., J. H. REUTER y E. M. PERDUE, 1974. Organic and inorganic geochemistry of some coastal plain rivers of the south eastern U. S. Geochim. Cosmochim. Acta, 38: 341-364.
- BRESHANAN, W. T., C. L. GRANT y J. H. WEBER, 1978. Stability constants for the complexation of copper (II) with water and soil fulvic acids measured by an ion selective electrode. Anal. Chim., 59: 1675-1679.
- BRULAND, K. W., R. P. FRANKS, G. A. KNAUER y J. H. MARTIN, 1977. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the nanogram per liter level in sea water. Anal. Chim. Acta, 105: 233-245.

BUFFLE, J., F. GRETER y W. HAERDI, 1977. Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes.

Anal. Chem., 49: 216-222.

- - - - -, P. DELADOEY, F. L. GRETER y W. HAERDI, 1980. Study of the complex formation of copper (II) by humic and fulvic substances. Anal. Chim. Acta, 116: 255-274.

DAY, J. H., 1978. The effect of plants and animals on the chemistry of estuarine sediments. En: Biogeochemistry of estuarine sediments. Proceedings of a UNESCO-SCOR Workshop, Meireux, Belgium.

ERNST, R., H. E. ALLEN y K. H. MANCY, 1975. Characterization of trace metal species and measurement of trace metal stability constants by electrochemical techniques.

Water Res., 9: 969-979.

GAMBLE, D. S., M. SCHNITZER e I. HOFFMAN, 1970. Cu^{2+} -fulvic acid chelation equilibrium in 0.1M KCl at 25°C. Can.

J. Chem. 48: 3197-3204.

GAMBLE, D. S., A. W. UNDERDOWN y C. H. LANGFORD, 1980. Copper (II) titration of fulvic acid ligand sites with theoretical, potentiometric, and spectrophotometric analysis. Anal. Chem., 52: 1901-1908.

GRAN, G., 1950. Determination of the equivalent point in potentiometric titrations. Acta Chem. Scand.: 559-577.

- - - - , 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. Analyst, 77: 661.

LANGFORD, R. L., 1975. Informe final de la Segunda Etapa de Estudio sobre el Uso de la Zona Costera de los Estados de Michoacán y Guerrero. Subprograma de Geología. Centro de Cienc. del Mar y Limnol., Univ. Nat. Autón. Méx.

- - - - - , M. GUTIERREZ-ESTRADA y A. CARRANZA-EDWARDS, 1976. Informe final de la Tercera Etapa de Estudio sobre Uso de la Zona Costera en los Estados de Michoacán y Guerrero. Subprograma de Geología. Centro de Cienc. del Mar y Limnol., Univ. Nat. Autón. Méx.

LECKIE, J. O. y J. A. DAVIS-III, 1979. Aqueous environmental chemistry of copper. En: J. O. Nriagu, Ed. Copper in the Environment. Part I. Ecological Cycling. Wiley. N. Y. Cap. 5.

MANDELLI, E. y A. V. BOTELLO, 1976. Informe final de la Tercera Etapa de Estudio sobre Uso de la Zona Costera en los Estados de Michoacán y Guerrero. Subprograma de Hidrología. Cent. Cienc. del Mar y Limnol., Univ. Nat. Autón. México.

MANTOURA, R. F. C. y J. P. RILEY, 1975. The use of gel filtration in the study of metal binding by humic acids and related compounds. Anal. Chim. Acta, 78: 193-200.

- - - - - , 1981. Organo-metallic interaction in natural waters. En: Marine Org. Chemistry. (E. K. Duursma y R. Dawson, Eds.). Elsevier Oceanography Series, Amsterdam. Cap. 7: 179-223.

Mc KNIGHT, D. M., 1978. Potentiometric Determination of Copper Complexation by Extracellular organic Compounds from Phytoplankton. M. en C. tesis MIT, Depto. de Ing. Civil, Cambridge, Mass.

- - - - - y F. M. M. MOREL, 1979. Release of weak and strong Copper-complexing agents by algae. Limnol. & Oceanogr., 24 (5): 823-837.

- MEE, L. D., 1977. The chemistry and hydrography of some tropical coastal lagoons - Pacific Coast of México. Tesis Doctoral. Depto. de Oceanografía, Univ. de Liverpool.
- ORION RESEARCH, Inc., 1979. Instruction Manual. Cupric Electrode Model 94-29.
- RAMAMOORTHY, S. y D. J. KUSHNER, 1975. Heavy metal binding sites in river water. Nature, 256: 399-401.
- RAMIREZ, G. R., 1952. Estudio ecológico preliminar de las aguas costeras cercanas a Acapulco. Rev. Soc. Mex. Hist. Nat., 13: 199-218.
- SILLEN, L. G. y A. E. MARTELL, 1971. Stability constants of metal-ion complexes. Chem. Soc. Spec. Publ. (17) y (25), London.
- SKOGERBOE, R. B., S.A. WILSON y J. G. OSTERYOUNG, 1980. Exchange of comments on scheme for classification of heavy metals species in natural waters. Anal. Chem., 52: 1960-1962.

- SPOSITO, G., K. M. HOLTZCLAW y J. BAHAM, 1976. Analytical properties of the soluble, metal-complexing fractions in sludge-soil mixtures: II. Comparative structural chemistry of fulvic acid. Soil Sci. Soc. Am. J., 40: 691-697.
- STEVENSON, F. J., 1977. Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method. Soil Sci., 123: 10-17.
- STUMM, W. y J. J. MORGAN, 1970. Aquatic Chemistry. Wiley-Interscience, New York.
- SWALLOW, K. C., J. C. WESTALL, D. M. Mc KNIGHT, N. M. L. MOREL y F. M. M. MOREL, 1978. Potentiometric determination of copper complexation by phytoplankton exudates. Limnol. & Oceanogr., 23 (3): 538-542.
- TAKAMATSU, T. y T. YOSHIDA, 1978. Determination of stability constants of metal-humic acid complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes. Soil Sci., 125: 377-386.
- TRUITT, R. E. y J. H. WEBER, 1981. Determination of complexing capacity of fulvic acid for copper (II) and Cadmium (II) by dialysis titration. Anal. Chem., 53: 337-342.

VAN DEN BERG, C. M. G. y J. R. KRAMER, 1979. Determination of complexing capacities of ligands in natural waters and conditional stability constants of the copper complexes by means of manganese dioxide. Anal. Chim. Acta, 106: 113-120.

-----, 1980. Conditional stability constants for copper ions with ligands in natural waters. En: J. O. Nriagu, Ed. Copper in the Environment. Part I. Ecological Cycling. Wiley, New York, Cap. 6.

VUCETA, J. y J. J. MORGAN, 1977. Hydrolysis of Cu (II). Limnol. & Oceanogr., 22: 742-746.

WILSON, D. E., 1978. An equilibrium model describing the influence of humic materials on the speciation of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Mn^{2+} in freshwaters. Limnol. & Oceanogr., 23: 499-507.