

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA**



**ESTUDIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS DEL  $Al(III)$  CON  
AMINOÁCIDOS. SISTEMA  $H^+ - Al(III) - SERINA$  Y  $H^+ - Al(III) - TREONINA$**

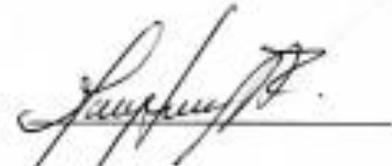
Trabajo Especial de Grado presentado  
ante la ilustre Universidad Central de  
Venezuela, por la Br. María Auxiliadora  
Kisler Rodríguez para optar al título de  
Licenciado en Química.

**Caracas, marzo 2018**

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

**ESTUDIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS DEL  $Al(III)$  CON AMINOÁCIDOS. SISTEMA  $H^+ - Al(III) - SERINA$  Y  $H^+ - Al(III) - TREONINA$**

Presentado por la Br. María Auxiliadora Kisler Rodríguez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



---

Dra. Mary Lorena Araujo  
(Tutor)



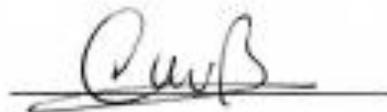
---

Dra. Mildred Rodríguez  
(Tutor)



---

Dr. José Daniel Martínez  
(Jurado)



---

Dra. Mary Carmen Bullón  
(Jurado)

Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela y la Dra. Mildred Rodríguez, Profesora e Investigadora Agregado del Departamento de Química de la Universidad Simón Bolívar.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**ESTUDIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS DEL Al(III) CON  
AMINOÁCIDOS. SISTEMA H<sup>+</sup>-Al(III)-SERINA Y H<sup>+</sup>-Al(III)-TREONINA**

Que presenta la Br. María Auxiliadora Kisler Rodríguez portador de la C.I.16.875.866, ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.



\_\_\_\_\_  
Dra. Mary Lorena Araujo  
(Tutor)



\_\_\_\_\_  
Dra. Mildred Rodríguez  
(Tutor)

## INDICE

AGRADECIMIENTOS .....		6
RESUMEN .....		8
1. INTRODUCCIÓN .....		10
1.1. Generalidades del aluminio .....		11
1.2. El aluminio en los sistemas de los seres vivos .....		14
1.3. Química en disolución acuosa del aluminio .....		17
1.4. Complejos de aluminio.....		25
1.5. Química de los ligandos (HL).....		30
1.5.1. Sistema $H^+$ - HL (HL = serina) .....		33
1.5.2. Sistema $H^+$ - HL (HL = treonina) .....		35
1.6. Complejos de Al(III) con aminoácidos serina y treonina .....		37
2. OBJETIVOS.....		39
2.1. Objetivo general.....		40
2.2. Objetivos específicos .....		40
3. FUNDAMENTO TEÓRICO .....		41
3.1. Ley de acción de masas .....		42
3.2. Actividad, coeficiente de actividad y escala de actividades .....		42
3.3. Medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ .....		45
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....		47
4.1. Instrumentos de medida .....		49
4.2. Procedimiento de medida .....		51
4.3. Tratamiento de los datos experimentales .....		52
5. RESULTADOS Y DISCUSION .....		57
5.1. Sistemas $H^+$ - ligando (HL) .....		58

5.1.1.	Determinación de las constantes ácidas de sistema $H^+$ - serina (HL) ..	58
5.1.2.	Determinación de las constantes ácidas de sistema $H^+$ - treonina (HL)	61
5.2.	Sistema $H^+$ - Al(III)- serina .....	64
5.3.	Sistema $H^+$ - Al(III)-treonina .....	71
6.	CONCLUSIONES .....	79
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	81
	ANEXO I: SIMBOLOS Y ABREVIATURAS .....	100
	ANEXO II.....	101
1.	Datos obtenidos para el Sistema $H^+$ - erina.....	101
2.	Datos obtenidos para el Sistema $H^+$ -Al(III)- serina .....	105
3.	Datos obtenidos para el Sistema $H^+$ -treonina.....	115
4.	Datos obtenidos para el Sistema $H^+$ -Al(III)-treonina .....	120

**AGRADECIMIENTOS**

*Quiero agradecer primero a mis padres por todo lo que me han dado, a mi papá que ya no se encuentra entre nosotros. A mi mamá que es la persona más importante y amada que tengo, por la que hoy soy quien soy, a quien le tengo el mayor respeto, agradezco infinitamente por tenerla a mi lado en todo el camino que he recorrido hasta hoy, también a mi hermana Teresa por su apoyo y ánimo.*

*Agradezco a mis tres mejores amigos Estefanía, Ronald y Dainadie que son parte de mi familia, por todo el apoyo y cariño que me dan siempre, aunque estén lejos físicamente, sé que están conmigo. A mis compañeros de trabajo y carrera Zuleima, Sikiu, Nairim, Iván y Grener por su amistad y aporte a este proyecto. También a mis queridas compañeras incondicionales Bárbara y Omerlin por el cariño y apoyo durante estos últimos años de carrera.*

*Quiero agradecer a todos en el Centro de Equilibrio en Solución, por recibirme con los brazos abiertos, en especial a mis compañeros de carrera y profesores Nataly Nunes y Julián Jaramillo, por su asesoramiento, por el apoyo y conocimiento que me brindaron para desarrollar este trabajo.*

*Agradezco muy especialmente a mis tutoras la Dra. Mary Lorena Araujo y la Dra. Mildred Rodríguez por darme su confianza para desarrollar este proyecto, por todo lo que aprendí y por exigirme dar lo mejor de mí durante su desarrollo. También quiero dar un agradecimiento especial a los profesores Dr. José Daniel Martínez y Dra. Mary Carmen Bullón por su apoyo, infinitas gracias.*

*A la Universidad Simón Bolívar por la ayuda recibida para el desarrollo de este proyecto, a la Facultad de Ciencias de la UCV y a la Magna Universidad Central de Venezuela, la casa que vence la sombras, de la cual me siento orgullosa, agradezco por haberme permitido esta experiencia de vida.*

**RESUMEN**

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas,  $H^+$  - aminoácido L (L= serina y treonina) y  $H^+$  - Al(III) – aminoácido L (L= serina y treonina), mediante medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$ , en solución acuosa a 25 °C y en NaCl 3,0 M como medio iónico inerte.

Los datos experimentales fueron analizados minimizando las funciones  $\theta_L(pH)$ ,  $\theta_B(pH)$ ,  $\theta_{Lf}(pH)$  y  $\theta_{Br}(pH)$  empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, para los sistemas  $H^+$  - aminoácido y  $H^+$  - Al(III) – aminoácido. La **tabla I** y **II** resume los resultados obtenidos.

**Tabla I.** Constantes de protonación, en términos de  $\log \beta_{p0r}$  y valores de  $pK_a$  calculados, para los sistemas  $H^+$ -L (L= serina y treonina (NaCl 3.0 M, a 25 °C).

Reacciones	$H^+$ -serina		$H^+$ -treonina	
	$\log \beta_{p0r} (3\sigma)$	$pK_a$	$\log \beta_{p0r} (3\sigma)$	$pK_a$
$L^- + H^+ \rightleftharpoons HL$	9.31(1)	2.50(2)	9.13(2)	2.29(3)
$L^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	11.81(2)	9.31(1)	11.42(2)	9.13(2)
$\sigma(\theta_L)$	0.027	-	0.037	-

**Tabla II.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqr}$  para el sistema  $H^+$ -Al(III)-ligando L (L= serina y treonina), en NaCl 3.0 M a 25 °C.

Especies	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$		
	(p,q,r)	Serina	Treonina
$[HAIL]^{3+}$	(1,1,1)	10.83(3)	-
$[(OH)_2Al_2L]^{3+}$	(-2,2,1)	0.08(3)	-0.56(7)
$[(OH)_2AIL_2]^-$	(-2,1,2)	2.71(23)	-3.6(2)
$[(OH)AIL]^+$	(-1,1,1)	-	1.3(1)
$\sigma(\theta_L)$		0.021	0.026

**Palabras Claves:** Aluminio, Aminoácidos, Serina, Treonina, Complejos de Aluminio, Al(III), Letagrop.

## **1. INTRODUCCIÓN**

## 1.1. Generalidades del aluminio

Es un elemento químico metálico, de símbolo Al, número atómico 13, peso atómico 26.9815, que pertenece al grupo 13 de la tabla periódica. El aluminio puro es blando y tiene poca resistencia mecánica, pero puede formar aleaciones con otros elementos para aumentar su resistencia y adquirir varias propiedades útiles. Las aleaciones de aluminio son ligeras, fuertes, y de fácil formación para muchos procesos de metalistería; son fáciles de ensamblar, fundir o maquinar y aceptan gran variedad de acabados. Por sus propiedades físicas, químicas y metalúrgicas, el aluminio se ha convertido en el metal no ferroso de mayor uso.<sup>1</sup>

El aluminio es un metal plateado con una densidad de 2.70 g/cm<sup>3</sup> a 20°C (1.56 oz/in<sup>3</sup> a 68°F). Consta de un solo isótopo, <sup>27</sup>Al. El aluminio cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras, con lados de longitud de 4.0495 angstrom. (0.40495 nanómetros). El aluminio se conoce por su alta conductividad eléctrica y térmica, lo mismo que por su gran reflectividad.<sup>1</sup>

La configuración electrónica del elemento es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ . El aluminio muestra una valencia de 3+ en todos sus compuestos, exceptuadas unas cuantas especies monovalentes y divalentes gaseosas a altas temperaturas.<sup>1</sup>

El aluminio es el elemento metálico más abundante en la Tierra y en la Luna, pero nunca se encuentra en forma libre en la naturaleza. Se halla ampliamente distribuido en las plantas y en casi todas las rocas, sobre todo en las ígneas, que contienen aluminio en forma de minerales de aluminosilicatos.<sup>1</sup>

Hans Christian Oersted (1777-1851) fue el primero capaz de aislar el aluminio en el año 1825, aunque no totalmente puro, y por tanto se pone en duda su logro. Oersted ideó la reacción de una amalgama de potasio sobre cloruro de aluminio, después del cambio, destiló en vacío la nueva amalgama para eliminar el mercurio.<sup>2</sup> En 1827 (1800-1882) es el primero en conseguir claramente y de manera repetida la separación del aluminio por reducción del cloruro de aluminio por el potasio. Obtiene un polvo gris de aluminio, el cual tiene presencia de óxidos y otras impurezas que impiden recogerlo en una sola masa. Después de mejorar su método, Wöhler conseguía ya en 1845, pequeños glóbulos de un metal suficientemente puro para describir correctamente las propiedades del aluminio.<sup>3</sup> Humphrey Davy propuso el nombre de aluminum al principio y luego lo cambió a aluminium por coherencia con la mayoría de los elementos que usaban el sufijo ium. De éste derivaron los nombres actuales en inglés y en otros idiomas.<sup>3</sup>

No fue hasta 1854 que el químico francés Henri-Etienne Sainte-Claire Deville consiguió desarrollar un proceso para obtener aluminio en cantidades más grandes, y estableció una planta experimental a gran escala.<sup>4</sup> Un año después exhibió aluminio en estado puro en la exposición de París. Por entonces, el aluminio era considerado un metal precioso, pues el kilo se vendía por cientos de dólares. Como anécdota cabe mencionar que Napoleón III se permitió el lujo de poseer una cubertería de aluminio y, además, también se usaba para hacer joyería y estatuas conmemorativas.<sup>4</sup>

Actualmente el proceso ordinario de obtención del metal consta de dos etapas, la obtención de la alúmina por el proceso de Bayer a partir de la bauxita, y posterior electrólisis del óxido para obtener el aluminio.<sup>3</sup>

Su aplicación en la construcción representa el mercado más grande de la industria del aluminio. Millares de casas emplean el aluminio en puertas, cerraduras, ventanas, pantallas, boquillas y canales de desagüe. El aluminio es también uno de los productos más importantes en la construcción industrial. El transporte constituye el segundo gran mercado. Muchos aviones comerciales y militares están hechos casi en su totalidad de aluminio. En los automóviles, el aluminio aparece en interiores y exteriores como molduras, parrillas, llantas (rines), acondicionadores de aire, transmisiones automáticas y algunos radiadores, bloques de motor y paneles de carrocería. Se encuentra también en carrocerías, transporte rápido sobre rieles, ruedas formadas para camiones, vagones, contenedores de carga y señales de carretera, división de carriles y alumbrado. En la industria aeroespacial, el aluminio también se encuentra en motores de aeroplanos, estructuras, cubiertas y trenes de aterrizaje e interiores; a menudo cerca de 80% del peso del avión es de aluminio. La industria de empaques para alimentos es un mercado en crecimiento rápido.<sup>5</sup>

En las aplicaciones eléctricas, los alambres y cables de aluminio son los productos principales. Se encuentra en el hogar en forma de utensilios de cocina, papel de aluminio, herramientas, aparatos portátiles, acondicionadores de aire, congeladores, refrigeradores, y en equipo deportivo como esquís y raquetas de tenis.<sup>5</sup>

Existen cientos de aplicaciones químicas del aluminio y sus compuestos. El aluminio en polvo se usa en pinturas, combustible para cohetes y explosivos y como reductor químico.<sup>5</sup>

El aluminio es estable al aire y resistente a la corrosión por el agua de mar, a muchas soluciones acuosas y otros agentes químicos. Esto se debe a la protección del metal por una capa impenetrable de óxido. A una pureza superior al 99.95%, resiste el

ataque de la mayor parte de los ácidos, pero se disuelve en agua regia. Su capa de óxido se disuelve en soluciones alcalinas y la corrosión es rápida.<sup>1</sup>

El aluminio es anfótero y puede reaccionar con ácidos minerales para formar sales solubles con desprendimiento de hidrógeno.<sup>1</sup> El aluminio fundido puede tener reacciones explosivas con agua. El metal fundido no debe entrar en contacto con herramientas ni con contenedores húmedos.<sup>1</sup>

A temperaturas altas, reduce muchos compuestos que contienen oxígeno, sobre todo los óxidos metálicos. Estas reacciones se aprovechan en la manufactura de ciertos metales y aleaciones.<sup>1</sup>

## **1.2. El aluminio en los sistemas de los seres vivos**

El aluminio es uno de los metales más ampliamente usados y también uno de los más frecuentemente encontrados en los compuestos de la corteza terrestre. Debido a este hecho, el aluminio es comúnmente conocido como un compuesto inocente. Pero todavía, cuando uno es expuesto a altas concentraciones, este puede causar problemas de salud. La forma soluble en agua del aluminio causa efectos perjudiciales, estas partículas son llamadas iones. Son usualmente encontradas en soluciones de aluminio combinadas con otros iones, por ejemplo, cloruro de aluminio.<sup>6</sup>

La toma de aluminio puede tener lugar a través de la comida, respirarlo y por contacto en la piel. La ingesta de concentraciones significantes de aluminio puede causar un efecto serio en la salud como:

- Daño al sistema nervioso central
- Demencia

- Pérdida de la memoria
- Apatía
- Temblores severos.

Los efectos del aluminio han atraído nuestra atención, mayormente debido a los problemas de acidificación. El aluminio puede acumularse en las plantas y causar problemas de salud a animales que consumen esas plantas. Las concentraciones de aluminio parecen ser muy altas en lagos acidificados. En estos lagos un número de peces y anfibios están disminuyendo debido a las reacciones de los iones de aluminio con las proteínas de las agallas de los peces y los embriones de las ranas.<sup>6</sup>

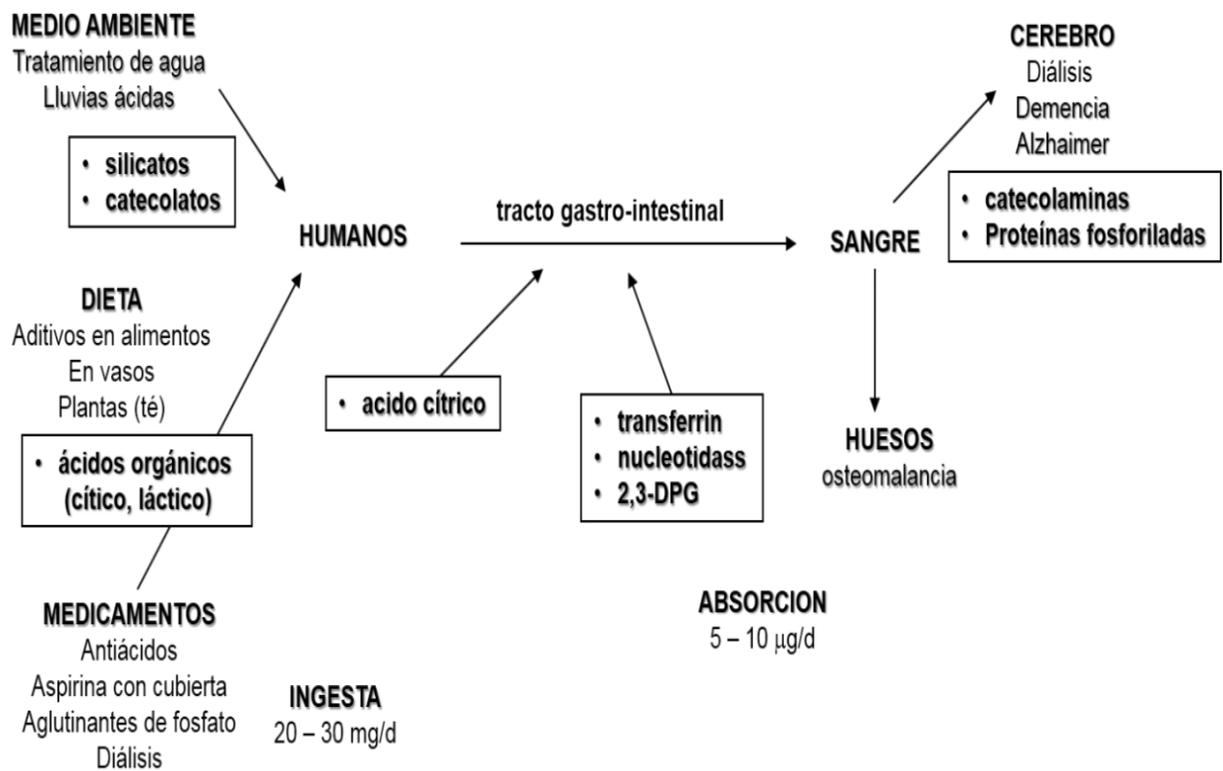
Elevadas concentraciones de aluminio no sólo causan efectos sobre los peces, sino también sobre los pájaros y otros animales que consumen peces contaminados e insectos y sobre animales que respiran el aluminio a través del aire.<sup>6</sup>

Las consecuencias para los pájaros que consumen peces contaminados es que la cáscara de los huevos es más fina y los pollitos nacen con bajo peso. Las consecuencias para los animales que respiran el aluminio a través del aire son problemas de pulmones, pérdida de peso y declinación de la actividad. Otro efecto negativo en el ambiente del aluminio es que estos iones pueden reaccionar con los fosfatos, los cuales causan que el fosfato no esté disponible para los organismos acuáticos.<sup>6</sup>

Altas concentraciones de aluminio no sólo pueden ser encontrados en lagos ácidos y aire, también en aguas subterráneas y suelos ácidos. Hay fuertes indicadores de que el aluminio puede dañar las raíces de los árboles cuando estas están localizadas en las aguas subterráneas.<sup>6</sup>

En términos de toxicidad aguda, tanto las formas inorgánicas del Al (son más tóxicas) como los complejos de Al con algún ligando orgánico, pueden ser capaces de cruzar membranas biológicas y contribuir a la bioacumulación crónica.<sup>7</sup>

En el siguiente esquema se muestra varias rutas por las cuales el Al puede entrar en el organismo humano por el entorno, la dieta o la medicación.



**Figura 1.** Varias rutas de entrada del Al(III) al cuerpo humano.<sup>8</sup>

Se estima, que si el Al es ingerido cada día entre 10-30 mg, sólo es absorbido por el organismo, una muy pequeña proporción (5-10 microgramos).<sup>6</sup> Compuestos de Al(III) como por ejemplo alumbres, son usados como aditivos en diferentes procesos que

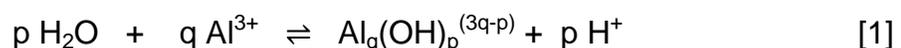
producen alimentos, por ejemplo, como la levadura en polvo en algunos países. Algunas plantas, por ejemplo, el té, pueden acumular una enorme cantidad de aluminio: el contenido de Al en las viejas hojas de té puede alcanzar aún el 3 %. Una significativa cantidad de aluminio puede ser liberada en los implementos de cocina fabricados de aluminio, cuando se emplean los mismos en la cocción de comidas ácidas. 7,8

El tratamiento médico, como la hemodiálisis, por ejemplo, a largo plazo, también puede elevar el nivel aluminio, se piensa que el mismo es proveniente del agua usada en el tratamiento. Los centros de diálisis ahora controlan el contenido de aluminio en el agua.<sup>9</sup> La ingesta de bajas cantidades de aluminio, no resulta un problema, porque puede ser eliminada en la orina (probablemente en forma de un complejo de citrato), pero grandes ingestas de este metal, al ser acumuladas en el organismo puede ejercer efectos dañinos, por ejemplo osteomalacia en los huesos, anemia micro citica en los glóbulos rojos o enfermedades neurodegenerativas en el cerebro.<sup>10</sup>

### 1.3. Química en disolución acuosa del aluminio

El aluminio se encuentra en estado trivalente en sus compuestos y en solución. Con un radio iónico de 0.6 Å, el ion  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  es un octaedro regular, con un número de hidratación de seis (el cual se denota como  $Al^{3+}$ ). Su tamaño pequeño lo conduce a una extensa hidrólisis de sus soluciones acuosas a partir de  $pH \geq 3$ .<sup>11</sup>

Si definimos hidrólisis en términos de Z, la función de formación, que representa el número medio de grupos  $OH^-$  unidos o iones  $H^+$  liberados por mol de  $Al^{3+}$ , ésta obedece a la reacción [1].<sup>11</sup>



Cada producto de la reacción anterior, puede ser descrito con la fórmula general  $Al_q(OH)_p^{(3q-p)+}$ . La constante de estabilidad de la reacción [1], es expresada en términos de  $\beta_{pq}$ . Si  $c_{pq}$  es la concentración de un complejo (p,q),  $h = [H^+]$ ,  $b = [Al^{3+}]$ , y se mantiene constante el coeficiente de actividad de reactivos y productos, por el empleo de un medio iónico muy concentrado,<sup>12</sup> entonces se cumple la ecuación [2].<sup>11</sup>

$$c_{pq} = \beta_{pq} h^{-p} b^q \quad [2]$$

La hidrólisis del  $Al^{3+}$  ha sido investigada desde hace más de 70 años. Se han hecho un gran número de estudios de soluciones de Al-OH, en diversas proporciones, diferentes temperaturas o soluciones envejecidas, ya que muchos de los complejos no son detectados a temperatura ambiente. Debido a la lentitud de las reacciones implicadas, es difícil de aplicar análisis de equilibrio,<sup>11,13</sup> y se supone que un sistema puede alcanzar condiciones de equilibrio mediante el aumento de la temperatura o por el envejecimiento de las soluciones.

Medidas de *emf*(H) realizadas por Brosset (1952),<sup>14</sup> utilizando  $NaClO_4$  2.0 M a 40 °C; Biderman (1964),<sup>15</sup> en  $NaClO_4$  3.0 M a 50 °C; Aveston (1965),<sup>16</sup> con  $NaClO_4$  1.0 M a 25 °C, Baes y Mesmer (1971) en KCl 1.0 M a 62 - 150 °C,<sup>17,18</sup> Öhman y W. Forsling (1981),<sup>19</sup> y Brown *et al.* (1985),<sup>20</sup> quienes utilizaron  $NaNO_3$  0.1 M como medio iónico a 25 °C, indican la formación de complejos polinucleares más o menos grandes a través de reacciones muy lentas.<sup>11</sup>

Empleando medidas de RMN  $^1H$  y  $^{27}Al$ , Akitt *et al.*<sup>21</sup> (1972) y Bottero *et al.*<sup>22</sup> (1980), llegaron a las mismas conclusiones.

Por otro lado, acideces intermedias en la estructura cristalina se han detectado por estudios de difracción de rayos X de las sales básicas de aluminio  $Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 11H_2O$ ,

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3 \cdot 74\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SeO}_3 \cdot 74\text{H}_2\text{O}$ .<sup>11</sup> Similares resultados fueron encontrados por Johansson (1960-62),<sup>23</sup> y  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ ,<sup>24</sup> respectivamente. El complejo  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  octaédrico comparte dos  $\text{OH}^-$ , entre los átomos de aluminio, el cual puede ser escrito como  $[\text{Al}^{\text{IV}}\text{O}_4\text{Al}^{\text{VI}}_{12}(\text{OH})_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ , constituido de 12 octaedros  $\text{AlO}_6$  con bordes y vértices compartidos dispuestos regularmente alrededor de un tetraedro  $\text{AlO}_4$ .

Johansson ha completado los estudios de RMN de  $^{27}\text{Al}$  con soluciones en las cuales vario los valores de Z. Los picos de resonancia registrados pueden atribuirse al  $^{27}\text{Al}$  presente en el tetraedro  $\text{Al}^{\text{IV}}\text{O}_4$  y en el octaedro  $\text{AlO}_6$ . En solución ácida a  $\text{pH} < 3$  y  $Z = 0$ , todo el aluminio presente tiene un número de coordinación de 6; en solución alcalina a  $\text{pH} > 9$  y  $Z = 3 - 4$ , el aluminio tiene número de coordinación de 4 y en las soluciones correspondientes al complejo  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$  a  $\text{pH} \approx 5.5$  y  $Z \approx 2.5$ , ambos números de coordinación están presentes,<sup>25</sup> esto ya verificado en otros trabajos.<sup>21,22</sup>

Rausch y Bale,<sup>26</sup> empleando medidas de rayos-X en solución, logro determinar la existencia del complejo  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  en solución. Estos resultados constituyen una base importante para la interpretación de la hidrólisis del  $\text{Al}^{3+}$ , basado en la lentitud particular de las reacciones implicadas a temperatura ambiente, y en la baja precisión de los datos  $\text{emf}(\text{H})$  obtenidos a alta temperatura, ya que hay muchas dificultades experimentales en estas condiciones.<sup>15</sup>

Brosset (1952)<sup>27</sup> publicó un estudio sobre la hidrólisis de  $\text{Al}^{3+}$  en  $\text{NaClO}_4$  2.0 M como medio iónico, variando la acidez a 40 °C, empleando medidas de  $\text{emf}(\text{H})$ , con concentraciones (analíticas) del metal de, B = 2.21, 11.07 y 55.41 mM. Él interpreta los datos suponiendo que las especies  $[\text{Al}_2(\text{OH})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Al}_3(\text{OH})_6]^{3+}$  y  $\text{Al}_n(\text{OH})_3^{(n+1)3+}$  las cuales

están presente en medio ácido ( $Z = 0 - 3$ ), y el complejo de  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  en medio alcalino ( $Z = 3 - 4$ ).

Más tarde, estos datos fueron reinterpretados por Brosset et al. (1954)<sup>28</sup> en términos de la teoría de core+link hecha por Sillén (1954)<sup>29,30</sup> asumiendo que en el rango ácido de ( $Z = 0 - 2.5$ ) hay solo una única especie simple y varias especies polinucleares tales como  $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$ ,  $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ ,  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{33}]^{6+}$ , o una serie de complejos de fórmula general  $\text{Al}(\text{Al}_2(\text{OH})_5)_n^{n+3}$  presentes, confirman además la presencia de un solo complejo  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  en el rango alcalino ( $Z = 3-4$ ).

Biedermann (1964)<sup>31</sup> hizo un cuidadoso estudio de la hidrólisis de  $\text{Al}^{3+}$  en medio iónico 3.0 M de  $\text{NaClO}_4$  a 50 °C para  $B = 5 - 50$  mM. Los datos fueron también analizados empleando la teoría de core+link,<sup>29,30</sup> reportando la formación de las especies  $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$  y  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$ , la **tabla 1** (columna 6) muestra las constantes de estabilidad correspondientes.

**Tabla 1.** Constantes de estabilidad reportadas en la literatura de la hidrólisis del Al(III) en diferentes condiciones experimentales. <sup>11</sup>

Especies	-log $\beta_{por}$						
[AlOH] <sup>+</sup>						5.52(4)	5.33(1)
[Al(OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>							10.91(4)
[Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup>	7.07(6)	5.90	4.8(2)	3.95(7)			
[Al <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> ] <sup>5+</sup>		10.74	8.2(1)	7.01(9)		13.57(2)	13.13(1)
[Al <sub>7</sub> (OH) <sub>17</sub> ] <sup>4+</sup>					48.8(1)		
[Al <sub>13</sub> (OH) <sub>32</sub> ] <sup>7+</sup>	104.50(6)		64.3	52.9		109.2(1)	107.41(4) <sup>a</sup>
[Al <sub>13</sub> (OH) <sub>34</sub> ] <sup>7+</sup>					97.6(1)		
$\sigma(Z)$		0.006	0.028	0.014			
<b>Medio iónico</b> (mol.L <sup>-1</sup> )	1.0 NaClO <sub>4</sub>	1.0 KCl	1.0 KCl	1.0 (KCl)	3.0 NaClO <sub>4</sub>	1.0 NaCl	3.0 NaNO <sub>3</sub>
<b>T</b> (°C)	25	62.5	99.6	124.8	50	25	25
<b>B</b> (mol.L <sup>-1</sup> )	2.7-99.2	5-45	5-45	5-45	5-50	2.5-20	0.99-0.992
<b>Z</b>	≤ 2.43	≤ 2.4	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 2.5		≤ 2.5
<b>ref.</b>	16	17, 18			31	19	20

Entre otros polímeros posibles, cuya constante de estabilidad sigue siguiente expresión  $-\log_{10} \beta = 5.73 - 3.6q + 4.64p$  con  $p = 12 - 34$  y  $q = 5 - 14$ .

Aveston (1965)<sup>32</sup> publicó los resultados de la hidrólisis del Al(III) en medio iónico NaClO<sub>4</sub> 1.0 M a 25°C en la región  $Z \leq 2.43$ , realizando experimentos donde colocaba las soluciones hidrolizadas a 50°C durante 15 minutos y luego las almacenaba por dos semanas a 25°C. El análisis de sus datos dieron como resultado la formación de los

complejos  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$  y  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$ , esta propuesta está en acuerdo, con lo propuesto por Johansson para sólidos cristalinos.<sup>23,24</sup>

Baes y Mesmer (1971)<sup>17,18</sup> estudiaron la hidrólisis de Al(III) en medio iónico KCl 1.0 M, a 25 – 150 °C, para B = 5 - 45 mM, utilizando un electrodo de hidrógeno que permite mediciones precisas de acidez a temperaturas elevadas.<sup>29</sup> Ellos encontraron que el modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue el formado por las especies  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$  y  $[\text{Al}_{14}(\text{OH})_{34}]^{8+}$  o  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$ .<sup>17</sup> Sin embargo, más tarde llegaron a la conclusión de que el modelo formado por las especies  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$  y  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$  es el escenario más probable.<sup>18</sup> La **tabla 1** (columnas 3 - 5) contiene las constantes de estabilidad y las dispersiones  $\sigma(Z)$  correspondientes a 62.5, 99.6 y 124.8 °C, para este último modelo. Se puede observar que las constantes de estabilidad varían considerablemente con la temperatura. A partir de éstas fueron calculados los parámetros termodinámicos  $\Delta H_{\text{pq}}$  y  $\Delta S_{\text{pq}}$ .

Akitt et al. (1972)<sup>21</sup> estudiaron la hidrólisis de Al(III) en soluciones preparadas por diferentes métodos, concentraciones y temperaturas, en el rango  $0 < Z < 2.5$ , usando RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{27}\text{Al}$  y medidas *pH*. Propusieron la formación de las especies  $[\text{AlOH}]^{2+}$ ,  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$  y con menor certeza la  $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ .

Bottero et al. (1980),<sup>22</sup> empleando soluciones con concentración total de B = 0.1 M en el intervalo de  $0.5 \leq Z \leq 2.5$  estudiaron la hidrólisis de Al(III). Dejaron envejecer las soluciones por 24 horas a 25 °C, estudiándolas luego, por espectroscopia de RMN de  $^{27}\text{Al}$  y *emf(H)*, proponiendo la formación de las especies  $[\text{AlOH}]^{2+}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Al}_2(\text{OH})_x]^{(6-x)+}$  y  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{36}]^{3+}$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Öhman y Forsling (1981) <sup>19</sup> también investigó la hidrólisis del Al(III), cubriendo los rangos de  $2.5 \leq B \leq 20$  mM y  $1.5 \leq pH \leq 4.3$ , relacionados con los estudios de hidroxocarbonatos de Al(III) en NaCl 0.6 M a 25 °C. Encontraron las especies  $[AlOH]^{2+}$ ,  $[Al_3(OH)_4]^{5+}$  y  $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$ ; las constantes de estabilidad de estas especies, son dadas en la **tabla 1** (columna 7).

Brown et al. (1985)<sup>20</sup> estudiaron la hidrólisis de Al(III) en medio iónico de  $NaNO_3$  0.1 M a 25 °C, cubriendo el rango de  $0.099 \leq B \leq 0.992$  mM y  $4.0 \leq pH \leq 4.9$ . Validaron la presencia de las especies:  $[AlOH]^{2+}$ ,  $[Al(OH)_2]^+$ ,  $[Al_3(OH)_4]^{5+}$  y un polímero de alto peso molecular  $Al_q(OH)_p^{3q-p}$  con una relación de  $p/q \sim 2.46$  y  $q = 6 - 14$ . En la **tabla 1** (columna 8) contiene las constantes de estabilidad para las tres primeras especies y el polímero  $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$ .

Uno puede ver que la tendencia general es la formación preferencial de complejos polinucleares, además de una y/o dos especies mononucleares. La falta de acuerdo en los resultados obtenidos por los diferentes autores acerca de la composición del sistema puede atribuirse en parte al hecho de que las reacciones son muy lentas y no hay un verdadero equilibrio, sino más bien una dependencia del tiempo o que los productos formados este influenciada por el tipo de anión presente en el medio iónico, o la manera en que se prepararon las soluciones de Al(III).<sup>11</sup>

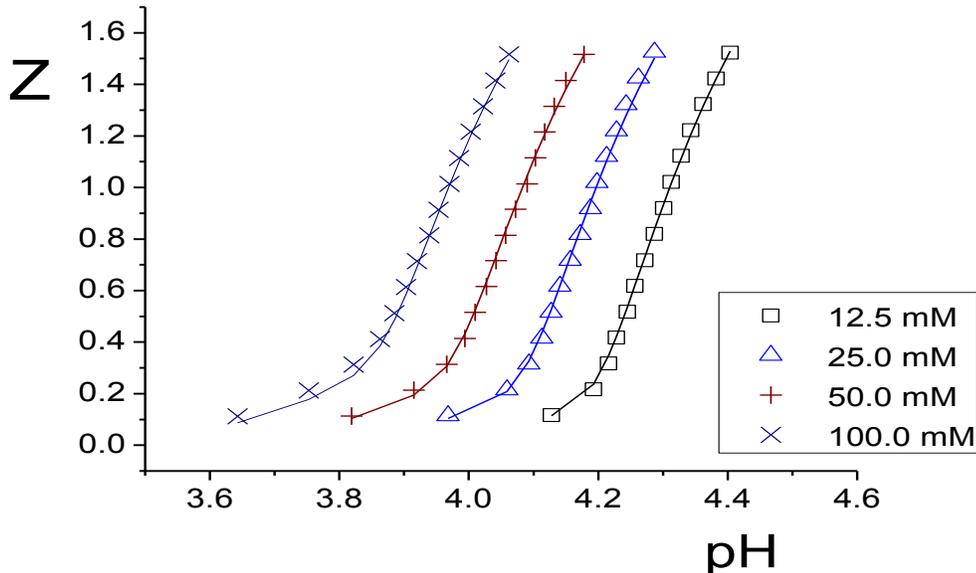
Marin y col., <sup>11</sup> más recientemente han reportado un trabajo sobre el estudio de la hidrólisis de Al(III) en NaCl 3.0 M, en medio ácido a 25 ° C, empleando medidas de  $emf(H)$ .<sup>11</sup> Fueron empleadas soluciones envejecidas, donde la mayoría de las veces se forman precipitados de sales básicas y además las reacciones son lentas por varias razones. El intervalo de concentraciones y Z empleados fue:  $0.0125 \leq B \leq 0.1000$  mol.L<sup>-1</sup> y  $0.1 \leq Z \leq 1.5$ . El análisis de los datos de las medidas de  $emf(H)$  empleando el método core+link y el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, indicaron la

formación de las especies:  $[\text{AlOH}]^+$ ,  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ ,  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{30}]^{9+}$ ,  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$  y  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$ .

La **tabla 2**, muestra los valores de las constantes de estabilidad de estas especies y la **figura 2**, los datos  $Z(\text{pH})$  de este sistema.<sup>11</sup>

**Tabla 2.** Constantes de estabilidad para la hidrólisis del Al(III) obtenida empleando soluciones envejecidas a 25 °C en NaCl 3.0 M.<sup>11</sup>

Especies	$-\log \beta_{pq}$
$[\text{AlOH}]^+$	(>6.1)
$[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	7.67(3)
$[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$	14.36(4)
$[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$	104.67(5)
$[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{7+}$	113.26(2)
$\sigma(Z)$	0.013



**Figura 2.** Datos  $Z(\text{pH})$  ( $Z$ =número medio de protones disociados por mol de Al(III)) en la hidrólisis del Al(III) obtenidas empleando soluciones envejecidas a 25°C en NaCl 3.0 M.<sup>11</sup>

#### 1.4. Complejos de aluminio

Debido a la alta carga positiva del aluminio  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  se requiere de ligandos fuertemente dadores como los carboxilatos, fenolatos, catecolato y el fosfato (estos ligandos son biomoléculas). Se ha demostrado que estas biomoléculas, tienen funciones tales que pueden implicar respuesta a procesos de transporte, y también en las acciones biológicas y fisiológicas del aluminio en los sistemas vivos.<sup>33</sup>

No es tan sencillo realizar el estudio de formación de complejos en solución con el aluminio en concentraciones a nivel milimolar y relaciones ligando: metal de 1:1 a 5. Se ha encontrado que la fuerza de los complejos Al-ligando varía en la secuencia: ácido dicarboxílico > ácido hidroxycarboxílico > ácido carboxílico > aminoácido.<sup>8</sup>

La complejidad de la química acuosa de Al también ha afectado a los estudios de la toxicidad de Al. Los estudios de fraccionamiento del plasma sanguíneo, muestran que la mayoría del aluminio, está unido a proteínas, principalmente en la transferrina proteína de transporte.<sup>33-41</sup>

Los grupos fosfatos terminales de los nucleótidos (moléculas orgánicas formadas por la unión covalente de un monosacárido de cinco carbonos (pentosa), una base nitrogenada y un grupo fosfato), son ligandos que coordinan fuertemente al Al, a  $pH > 6$ , formando complejos mono y dinucleares.<sup>42</sup> En cambio los ácidos nucleicos (moléculas poliméricas, formadas por repetición de monómeros denominados nucleótidos, unidos por enlaces fosfodiéster) son moléculas cuyos grupos fosfatos actúan (a  $pH \leq 2$ ) como ligandos más débiles, unas 105 veces con menor fuerza que los nucleótidos. Por lo tanto, es bastante obvio que el ADN no puede competir como ligando, con el ATP u otros nucleótidos o bifosfatos, para el Al(III).<sup>43</sup>

Se ha observado interacciones entre el ácido silícico y el Al, en estudios realizados tanto en el tracto gastrointestinal como en el interior de las placas seniles. Las placas seniles son depósitos extracelulares de  $\beta$ -amiloide en la sustancia gris del cerebro y que se asocian con la degeneración de las estructuras neuronales, así como una abundancia en microglía y de astrocitos. Un número elevado de estas placas amiloides y ovillos de fibrina son elementos característicos de la enfermedad de Alzheimer,<sup>44</sup> aunque la correlación entre la densidad de placas de amiloide y la severidad de la enfermedad es pobre.<sup>45</sup> Browne et al.,<sup>46</sup> y Farmer et al.,<sup>47</sup> reportaron la formación de un solo complejo mononuclear  $[\text{AlOSi}(\text{OH})_3]^{2+}$  en medio ácido, empleando altas concentraciones de ácido silícico. Esto ha sido cuestionado por Exley et al.,<sup>48</sup> dado que la concentración de ácido silícico en fluidos biológicos es baja, y es muy dudoso que un complejo de éstas características tenga un papel significativo en la química biológica del aluminio.<sup>49</sup>

Se ha demostrado que el ácido silícico, reduce la toxicidad y la disponibilidad biológica del aluminio<sup>48, 50-52</sup> aparentemente por la formación de hidrox-aluminosilicatos por adsorción de ácido silícico. Aunque las dificultades metodológicas hasta ahora han impedido la derivación de los datos cuantitativos, útiles que describan la formación y estabilidad de los hidrox-aluminosilicatos<sup>48</sup>, su formación depende de manera crítica de la concentración de ácido silícico presente, una concentración mínima de éste (del orden de 100  $\mu\text{M}$ ) es suficiente para proteger contra la toxicidad (disponibilidad biológica) del Al.

La identificación de aluminosilicatos amorfos en el núcleo de las placas seniles en la enfermedad de Alzheimer<sup>53</sup> ha inspirado mucha especulación acerca de la formación de aluminosilicatos amorfos y cristalinos en plasma y otros fluidos biológicos.<sup>49, 54-55</sup>

El aluminio también se adhiere fácilmente a las moléculas que contienen Fe, como la transferrina, proteína de transporte. En las transferrinas los metales se unen, generando un complejo ternario entre el metal, la proteína, y un anión carbonato (que se conoce como el anión sinérgico).<sup>33</sup>

En cuanto a la especiación del aluminio en el plasma sanguíneo, alrededor de 1980 fue cuando se determinó que una exposición prolongada al aluminio, en pacientes sometidos a diálisis, fue la causa principal de la encefalopatía de diálisis (demencia, persistencia de niveles séricos elevados de aluminio, alteraciones electroencefalográficas características, etc.).<sup>33</sup>

También el aluminio se ve involucrado en la enfermedad de osteomalacia, ésta se asocia a un defecto de mineralización apareciendo un marcado exceso de osteoide (cursando con severas fracturas). El aluminio, que proveniente del agua empleada para diálisis, rica en este metal e inadecuadamente depurada, se fija en el frente de mineralización provocando formas graves de osteodistrofia fracturante. El adecuado tratamiento del agua con Osmosis Inversa, ha hecho desaparecer virtualmente la intoxicación aluminica aguda. Hoy en día, la osteomalacia es rara de encontrar, asociándose a casos que de forma prolongada han cursado son hipofosforemia y/o acidosis.<sup>33,56</sup>

Los primeros estudios sobre el acomplejamiento del aluminio con proteínas presentes en el suero, fueron realizados por cromatografía de exclusión por tamaño, pero éstos no fueron capaces de resolver la albúmina y transferrina.<sup>57, 58</sup> Recientemente mediante cromatografía de afinidad y de intercambio aniónico,<sup>59-63</sup> fue caracterizado el complejo Al-transferrina, como la única proteína con enlace aluminio importante en el suero normal.<sup>33</sup>

La siguiente tabla reúne los diferentes complejos Al-proteína y su proporción dentro del plasma sanguíneo, reportados por diferentes autores.

**Tabla 3.** Complejos Al-proteína y su proporción % dentro del plasma sanguíneo.

% Al - proteína	Método/cond.	Especies	log $\beta_{\text{pqr}}$	Ref.
57 %	<i>emf</i> (H)/NaCl 0.15 M, 37 °C	Al(OH) <sub>3</sub> [Al(OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [Al(OH)] <sup>2+</sup> Al(PO <sub>4</sub> ) [Al(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup> [Al <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(OH)] <sup>+</sup> [Al <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	19.959(4) 17.999(2) 11.387(2) 15.6(4) 20.88(13) 19.07(15) 22.25(4)	64
63 %		Al(PO <sub>4</sub> ) , [AlH <sub>-1</sub> Cta] <sup>-</sup> , Al(HPO <sub>4</sub> )Cta] <sup>2-</sup>		65
83 %		Cta, OH <sup>-</sup>		66
80 %		[AlH <sub>-1</sub> Cta(OH)] <sup>2-</sup> , [AlH <sub>-1</sub> Cta] <sup>-</sup> , Al(PO <sub>4</sub> ), [Al(oxa Al(PO <sub>4</sub> ))(OH) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>		67
81 %		[Al(PO <sub>4</sub> )(OH)] <sup>-</sup> , [AlH <sub>-1</sub> Cta] <sup>-</sup> , Al(OH) <sub>3</sub> , [Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , Al(PO <sub>4</sub> )		68

\*Cta: citrato, ox: oxalato

Hallazgos recientes han implicado a los astrocitos (son las principales y más numerosas células gliales en los organismos más complejos. Se trata de células de linaje neuroectodérmico que asumen un elevado número de funciones clave para la realización de la actividad nerviosa.) como el objetivo principal de la acción tóxica de aluminio.<sup>69-72</sup> Por lo tanto, el cultivo primario de astrocitos proporcionaría un buen modelo para la evaluación de lesión neurotóxica. Por desgracia, la mayoría de los trabajos sobre los efectos tóxicos de aluminio ha comprendido un examen de los

efectos directos de aluminio en las células neuronales, mientras que las obras de los efectos tóxicos de aluminio en los astrocitos se están quedando atrás.<sup>73</sup>

Hay escasez de datos sobre complejos de aminoácidos de aluminio. El glicinato de aluminio es un componente de algunos fármacos importantes, incluyendo antiácidos y analgésicos. Investigaciones anteriores han revelado que cuando los voluntarios tomaron medicamentos que contienen glicinato de aluminio, el porcentaje de aluminio absorbido desde el tracto intestinal fue de 0.38%, que es más de 100 veces en comparación con los medicamentos que contienen  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Aunque esto puede no estar directamente relacionado con la absorción de aluminio por las células cerebrales, sin embargo, merece atención.<sup>74</sup>

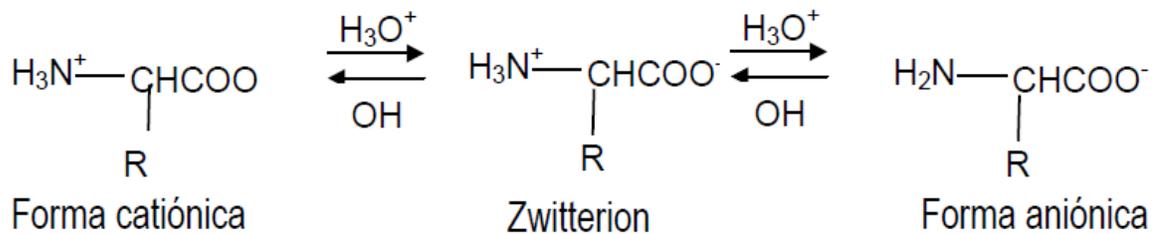
### 1.5. Química de los ligandos (HL)

En este trabajo fueron empleados los aminoácidos serina y treonina como ligandos. Un aminoácido es una molécula orgánica que en su estructura contiene un grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) y un grupo carboxilo ( $\text{COOH}$ ). Los aminoácidos son los monómeros a partir de los cuales se forman las proteínas, en cuyo caso pasan a denominarse residuos de aminoácidos debido a la pérdida de los elementos del agua al unirse dos aminoácidos. En la naturaleza existen más de 700 aminoácidos diferentes, pero solo 20 de ellos se encuentran codificados en el DNA y por tanto son los constituyentes de las proteínas en donde se encuentran contenidos en distintas proporciones.<sup>75</sup>

Las estructuras de la mayoría de los aminoácidos los hacen ópticamente activas, es decir, que puede rotar el plano de luz polarizada en diferente dirección dependiendo del estereoisómero que se trate. Entre ellos hay que distinguir entre los que rotan el plano hacia la izquierda, levorrotatorios, levógiros o L, y los que lo hacen hacia la derecha, dextrorrotatorios, dextrógiros o D. En la naturaleza encontramos una mezcla de ambos que se denomina racémica, pero los aminoácidos que forman las proteínas son, la gran mayoría, L.<sup>75</sup>

Los aminoácidos tienen puntos de fusión relativamente elevados y descomponen habitualmente por encima de  $200^\circ\text{C}$ . Son muy solubles en agua pero muy poco solubles en disolventes no polares. Poseen momentos dipolares grandes y sus disoluciones acuosas tienen constantes dieléctricas elevadas. Todos estos hechos sugieren que estos compuestos son especies cargadas tanto en las redes cristalinas como en solución.<sup>76</sup>

La forma predominante del aminoácido depende del  $pH$  de la solución. El  $pH$  en el cual un aminoácido tiende a adoptar una forma bipolar neutra (igual número de cargas positivas que negativas) se denomina punto isoeléctrico, en el cual se forma la especie conocida como *zwitterion* (del holandés *zwitter*, que significa híbrido), la cual es una especie bipolar con carga neta cero, ver **figura 3**.<sup>77</sup>



**Figura 3.** Equilibrios en una especie *zwitteriónica*.<sup>77</sup>

Los grupos amino y carboxilo, así como los grupos R de los aminoácidos son grupos ionizables que actúan como ácidos o bases débiles. El  $pK_a$  del grupo carboxilo de los aminoácidos es de aproximadamente 2 y el  $pK_a$  del grupo amino de aproximadamente 10 (debe recordarse que el  $pK_a$  de un ácido es el valor de  $pH$  en el cual existe igual concentración de la especie dadora de electrones como de la especie aceptora de electrones o dicho de otra forma, igual concentración de la forma protonada y desprotonada; por consiguiente, por debajo del valor de  $pK_a$  predominará la forma protonada y por encima de este la forma desprotonada). Debido a lo anterior a un valor de  $pH$  fisiológico el grupo carboxilo habrá perdido un protón ( $\text{COO}^-$ ) mientras que el grupo amino se encontrará aun protonado ( $\text{NH}_3^+$ ).<sup>78</sup>

En forma *zwitteriónica* un aminoácido puede actuar como ácido (el grupo amino puede donar un protón) y como base (el grupo carboxilo puede aceptar un protón); por tanto los aminoácidos son sustancias anfóteras (sustancias que pueden reaccionar

como ácidos o como bases), más a menudo denominadas anfóteros (anfóteros que son sustancias iónicas).<sup>78</sup>

Un concepto de vital importancia al considerar las propiedades eléctricas de los aminoácidos es el de *punto isoeléctrico (pI)*; el cual puede ser definido como el valor de *pH* al cual un aminoácido tiene carga neta 0. El **pI** de un aminoácido coincide con la forma zwitteriónica de este, por consiguiente puede afirmarse que un aminoácido tiene carga positiva a un *pH* por debajo de su **pI** y tiene carga negativa a un *pH* por encima de su **pI** debido a que por debajo del **pI** predomina la especie protonada (cargada positivamente) y por encima predomina la especie desprotonada (cargada negativamente). Todos los aminoácidos poseen una forma zwitteriónica, sin embargo en el caso de los aminoácidos con un grupo R ionizable, el establecimiento de la forma zwitteriónica se verá influenciado por las características de cada grupo R en particular.<sup>78,79</sup>

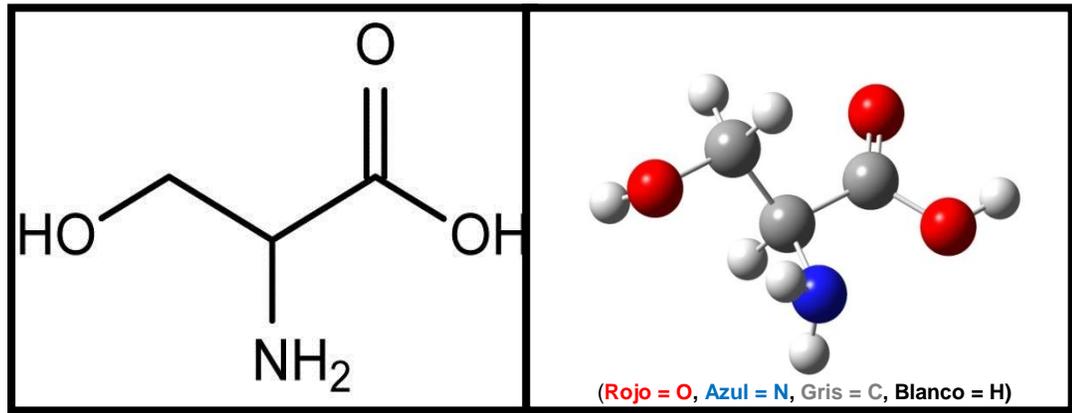
Generalmente los aminoácidos se clasifican dependiendo de la polaridad de sus grupos R.<sup>76</sup> Los aminoácidos se dividen también en **esenciales** y **no esenciales**.<sup>80</sup>

**Los esenciales:** son aquellos que no pueden ser sintetizados en el organismo, y por ende deben incorporarse en la dieta mediante ingesta. Se los puede listar en los siguientes: histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, treonina, triptófano y valina.<sup>8</sup>

**Los no esenciales:** son aquellos que son sintetizados en el organismo. Estos son: alanina, arginina, asparragina, aspártico, cisteína, cistina, glutámico, glutamina, glicina, hidroxiprolina, prolina, serina y tirosina.<sup>8</sup>

### 1.5.1. Sistema H<sup>+</sup>- HL (HL = serina)

La serina (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>) ácido 2-amino-3-hidroxiopropanoico, **figura 4**, es uno de los 20 aminoácidos constituyentes de las proteínas. Es junto a la treonina, los únicos aminoácidos que poseen una cadena lateral hidroxilada.<sup>81, 82</sup>



**Figura 4.** Estructura de la serina.<sup>82</sup>

Pertenece al grupo de aminoácidos con cadenas laterales polares sin carga. Fue descubierta en los productos de hidrólisis de fibra de seda por Weyn en 1888 y descubierta por Strecker en 1950.<sup>82,83</sup>

La serina se encuentra frecuentemente en los enlaces *peptídicos* de las proteínas. En los mamíferos, es un aminoácido alimenticio no esencial y glucogénico (puede convertirse en glucosa y glucógeno). En cualquiera de sus formas libre o combinada está presente en gusanos de seda y lombrices, así como también en antibióticos *peptídicos* en forma de residuos como por ejemplo, las *polimixinas*.<sup>84-87</sup> En los seres humanos, la serina junto con otros aminoácidos, interviene en la desintoxicación del organismo, en el crecimiento del tejido muscular, en el metabolismo de las grasas y los ácidos grasos. Entre otras cosas, humecta la piel.<sup>81-86</sup>

Es fundamental, porque a partir de la serina se puede realizar la síntesis de otros aminoácidos, como el , la y la .<sup>88</sup>

Funciones de la serina:

- Gracias a la serina se puede realizar la síntesis de otros aminoácidos.
- Forma parte de las vainas de mielina que protegen las fibras nerviosas.
- Importante para el funcionamiento del ADN y el ARN.
- Ayuda en el crecimiento de los músculos y es útil en la formación de células.
- Ayuda a la formación de anticuerpos y en la producción de inmunoglobulinas.
- Necesaria para el correcto metabolismo de los ácidos grasos y las grasas.
- Ayuda a mantener un buen sistema inmunológico.<sup>88</sup>

En la **tabla 4** se muestra los valores de  $pK_a$  reportados en la bibliografía, obtenidos en diferentes escalas de actividades.

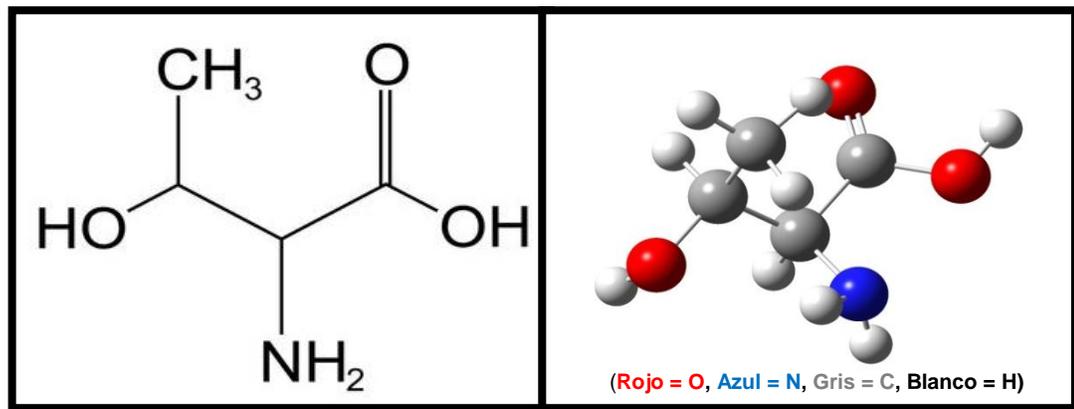
**Tabla 4.** Valores de  $pK_a$  de la serina, reportados en la bibliografía, obtenidos en diferentes escalas de actividades.

Medio Iónico /°C	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Referencia
NaCl (0.25 M, 25°C)	2.17*	9.03*	89
NaCl (1.0 M, 25°C)	2.16(2)	9.02(1)	90
NaCl (0.15 M, 37 °C)	2.107(2)	8.708(1)	91
NaCl (0.15 M, 20°C)	1.47*	9.18*	92
NaCl (0.15 M, 37°C)	2.152*	8.728*	87
NaCl (0.15 M, 25°C)	2.21*	8.95*	93
NaCl (3.0 M, 25°C)	2.45*	9.50*	94

\*Los errores en los valores de  $pK_a$ , no fueron reportados.

### 1.5.2. Sistema H<sup>+</sup>- HL (HL = treonina)

La treonina o ácido 2-amino-3-hidroxi-butanoico (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>), **figura 5**, es un aminoácido esencial que ayuda a mantener el adecuado equilibrio proteico del organismo.<sup>82</sup>



**Figura 5.** Estructura de la treonina. <sup>82</sup>

Su estructura química no fue determinada hasta 1935 por W. C. Rose y col,<sup>95</sup> siendo el último de los veinte aminoácidos naturales en ser conocido. Al igual que la serina, tiene una cadena lateral hidroxilada. Pertenece al grupo de aminoácidos con cadenas laterales polares sin carga, y se encuentra con frecuencia en los centros activos de las enzimas. A diferencia de todos los demás aminoácidos, posee dos carbonos asimétricos, con lo que presenta cuatro estereoisómeros; sin embargo, en las moléculas de proteína solo aparece uno de los cuatro isómeros posibles de este aminoácido, L-treonina. Participa como promedio en un 6%, en relación con todos los aminoácidos, de la composición de las proteínas. <sup>82, 83,96</sup>

La treonina es un aminoácido importante para la formación de colágeno y elastina, y combinado con ácido aspártico y metionina ayuda a las funciones hepática y lipotrópica.<sup>97</sup> Sin treonina suficiente en el cuerpo, las grasas pueden acumularse en el hígado, pudiendo ocasionar en última instancia insuficiencia hepática.<sup>9</sup>

La treonina se encuentra en el corazón, el sistema nervioso central y los músculos esqueléticos, y ayuda a prevenir la acumulación de grasa en el hígado. Debido a que contribuye a la producción de anticuerpos, la treonina fortalece el sistema inmunológico,<sup>97</sup> siendo útil en el tratamiento de algunos tipos de depresión.

La treonina también puede ser valiosa en el tratamiento de la enfermedad de Lou Gherigs, también conocido esclerosis lateral amiotrófica (ALS), porque aumenta los niveles de glicina en el sistema nervioso central. Investigaciones indican que los síntomas de la esclerosis múltiple (EM), una enfermedad que afecta el sistema nervioso y la función muscular, pueden disminuirse con la administración de suplementos de treonina.<sup>83</sup>

Este aminoácido está presente en muchos alimentos tanto de origen animal como vegetal. Productos lácteos, carne, cereales, champiñones y verduras contienen treonina. Las personas vegetarianas tienen una alta probabilidad de presentar deficiencia porque el contenido de este aminoácido en los granos es bajo, la mejor fuente del mismo está presente en las carnes.<sup>83,97</sup>

En la **tabla 5** se muestra los valores de  $pK_a$  reportados en la bibliografía, obtenidos en diferentes escalas de actividades.

**Tabla 5.** Valores de  $pK_a$  de la treonina reportados en la bibliografía, obtenidos en diferentes escalas de actividades.

Medio Iónico / °C	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Referencia
NaCl 0.25 M, 25 °C	2.17*	8.92*	89
NaCl 1.0 M, 25 °C	2.15(2)	8.91(1)	90
NaCl 0.15 M, 37 °C	2.123(3)	8.610(2)	91
NaCl 0.15 M, 20 °C	1.45*	9.08*	99
NaCl 0.15 M, 37 °C	2.21*	8.42*	100

\*Los errores en los valores de  $pK_a$ , no fueron reportados

### 1.6. Complejos de Al(III) con aminoácidos serina y treonina

S. Dayde y col.,<sup>91</sup> empleando medidas de fuerzas electromotrices en NaCl 0.15 M a 37 °C, reportan las constantes de formación de una única especie, el complejo  $[Al_2(OH)_2L]^{3+}$  (L = serina, treonina e histidina), **tabla 6**.

**Tabla 6.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqr}$  del complejo  $[Al_2(OH)_2L]^{3+}$  (L= serina, treonina e histidina) obtenidos en NaCl 0.15 M a 37°C.<sup>91</sup>

Especie	$\log \beta_{pqr}$
$[Al_2(OH)_2Ser]^{3+}$	0.198(2)
$[Al_2(OH)_2Treo]^{3+}$	-0.177(5)
$[Al_2(OH)_2His]^{3+}$	1.163(1)

Por otro lado, T. Kiss et al., en 1997,<sup>90</sup> empleando medidas de fuerzas electromotrices en KCl 0.2 M a 25 °C, reportan la formación de los complejos  $[AlL]^{2+}$ ,  $[Al_2(OH)L]^+$  y  $[Al_2(OH)L]^{4+}$ , la **tabla 7**, reúne las constantes de formación de las especies reportadas, para los complejos formados en los sistemas  $H^+$ -Al(III)-serina,  $H^+$ -Al(III)-treonina.

**Tabla 7.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqr}$  de los complejos formados en los sistemas  $H^+$ -Al(III)-serina, y  $H^+$ -Al(III)-treonina, (KCl 0.2 M a 25 °C).<sup>90</sup>

<b>Especie</b>	<b><math>\log \beta_{pqr}</math> H<sup>+</sup>-Al(III)-serina</b>	<b><math>\log \beta_{pqr}</math> H<sup>+</sup>-Al(III)-treonina</b>
$[AlL]^{2+}$	5.66(11)	5.51(12)
$[Al(OH)L]^+$	0.62(23)	0.94(15)
$[Al_2(OH)L]^{4+}$	3.75(11)	-

## **2. OBJETIVOS**

## 2.1. Objetivo general

Estudio sobre la formación de los complejos del sistema  $H^+$ -Al(III)-aminoácidos en medio iónico de NaCl 3.0 M, a una temperatura de 25°C, empleando medidas de fuerzas electromotrices.

## 2.2. Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez de los aminoácidos: serina y treonina por medio de medidas de  $emf(H)$  en el medio iónico NaCl 3.0 M a 25°C.
- Determinar las constantes de formación de los complejos formados del sistema  $H^+$ -Al(III)- HL (HL = serina y treonina) mediante medidas de  $emf(H)$  en el medio iónico NaCl 3.0 M a 25°C.

### **3. FUNDAMENTO TEÓRICO**

### 3.1. Ley de acción de masas

La interacción de varios reactantes **H**, **B** y **L** para formar uno o varios complejos de forma  $H_p B_q L_r$ , brevemente (p, q, r), según la reacción de equilibrio [4], en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM), según la ecuación [4];



donde h, b, c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, L y  $c_{pqr}$ ,  $\beta_{pqr}$  y  $\Phi_{pqr}$  representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p,q,r), respectivamente.<sup>92</sup>

$$c_{pqr} = \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q L^r \quad [5]$$

### 3.2. Actividad, coeficiente de actividad y escala de actividades

La actividad de una sustancia es la medida de la concentración efectiva de las especies, la cual, está relacionada con la concentración (c), mediante el coeficiente de actividad ( $\gamma$ ).<sup>93</sup>

$$a = \gamma \cdot c \quad [6]$$

El coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto a la ideal que depende del radio y la carga del ion, de la temperatura de la disolución y de la concentración del electrolito. En

soluciones muy diluidas, donde la fuerza iónica es mínima, esa capacidad se vuelve constante y el coeficiente de actividad tiende al valor de la unidad. En tales circunstancias, la actividad y la concentración molar son idénticas (lo mismo que las constantes de equilibrio termodinámico y de concentración). Sin embargo, conforme aumenta la fuerza iónica, el ion pierde parte de su eficacia y disminuye su coeficiente de actividad.<sup>94</sup> En soluciones poco concentradas, el coeficiente de actividad de una especie dada es independiente de la naturaleza del electrolito y depende sólo de la fuerza iónica, pero para una fuerza iónica dada, el coeficiente de actividad de un ion se desvía de la unidad a medida que aumenta su carga.

En las disoluciones electrolíticas es difícil definir los conceptos de actividad y coeficientes de actividad a diferencia de las no electrolíticas. Esto debido al principio de neutralidad eléctrica, puesto que, además de la especie a estudiar existen en la disolución iones tanto positivos como negativos y no se puede variar uno sin que automáticamente varíe el otro, por lo que es muy complicado medir las actividades individuales de los iones.<sup>94</sup>

Los electrolitos son empleados en estudios de equilibrios en solución, mediante el uso del método del medio iónico; es decir, en lugar de usar agua como disolvente, se utiliza una disolución concentrada de una sal inerte (como KCl 3.0 M) y manteniendo la concentración de las especies reaccionantes y productos mucho más baja que la de los iones del medio, debido a esto es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc.<sup>94,95</sup>

El potencial químico de una especie en una disolución real está relacionado con la actividad "a" mediante la expresión [7].

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad [7]$$

Observando [7], en condiciones donde el estado estándar de una disolución hipotética de molaridad  $c^* = 1 \text{ mol L}^{-1}$  en la que los iones presentan un comportamiento ideal, la actividad está relacionada con la concentración molar,  $c$ , por medio de la expresión [8].

$$a = \gamma c / c^\circ \quad [8]$$

Donde el coeficiente de actividad,  $\gamma$ , depende de la composición, concentración, y temperatura de la disolución. Cuando la disolución se aproxima a la idealidad (definida sobre la base del cumplimiento de la ley de Henry) a bajas concentraciones, el coeficiente de actividad tiende a 1, entonces bajo estas condiciones, el coeficiente de actividad y la concentración en el equilibrio se hacen iguales.<sup>96</sup>

Esto no es posible en la práctica, sin embargo como el coeficiente de actividad depende directamente de la fuerza iónica de la disolución, estas se mantienen constantes y son conocidas. En particular, en las reacciones en la que intervienen ligandos aniónicos, el valor de la constante de equilibrio cambiará con la variación en la fuerza iónica de la disolución.<sup>97,98</sup>

Con el método del medio iónico inerte se logra que los coeficientes de actividad permanezcan constantes, cuidando de que las concentraciones de los reactivos y los productos no superen el 20% de la concentración del medio iónico. Al hacer constantes los coeficientes de actividad, se define una nueva escala haciendo igual a uno el producto de los coeficientes de actividad.<sup>99</sup>

### 3.3. Medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$

Desde sus comienzos la electroquímica se ha aplicado al análisis químico. Entre los métodos instrumentales actuales se distinguen aquellos basados en la medida del potencial (potenciometría). La medida del  $pH$ , es probablemente la medida electroanalítica más corriente que hace uso de esta técnica. Estas medidas presentan una gran sensibilidad, por lo que la matriz de la muestra representa un factor muy importante a tomar en cuenta al momento de evaluar las interferencias. Por ello cuando existen problemas de especificidad es preferible realizar valoraciones potenciométricas en lugar de la potenciometría directa.<sup>100</sup>

Toda determinación potenciométrica basa su principio de medida en la diferencia de potencial, en condiciones de corriente nula, entre dos electrodos sumergidos en la disolución. Cada electrodo constituye una semi-celda, [9].



S = disolución problema en equilibrio

Uno de ellos es denominado electrodo externo de referencia (REF), cuyo potencial es constante en relación con el de la disolución muestra. Un electrodo de referencia utilizado con frecuencia es el de calomelanos, que se compone de mercurio en contacto con una solución saturada de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  y una solución de  $\text{KCl}$  de concentración conocida. El potencial del electrodo para esta semi-celda está determinado por la reacción [10].<sup>98</sup>



La otra semi-celda, es denominada electrodo selectivo de iones, que es el electrodo de medida o electrodo indicador, que conlleva un electrodo interno de referencia impregnado en una disolución de referencia separada de la disolución de muestra por una pared permeable llamada membrana. Para la determinación del  $pH$  de una disolución, se utiliza el electrodo selectivo de iones  $H^+$ , también llamado electrodo de vidrio (EV), que se trata de una delgada pared de vidrio formada por orto silicatos con un fuerte contenido en sodio, aproximadamente un 25%.<sup>98</sup>

A 25°C el potencial ( $mV$ ) de la pila [9] viene dado por la ecuación [11], siendo  $E_0$  el potencial normal y  $J$ , una constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida //.

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [11]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de  $H^+$  [12].<sup>100</sup>

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [12]$$

A  $pH < 7$  se tiene que  $h = H$  y la ecuación [11] se reescribir como [13].

$$E - 59.16 \log H = E_0 + J H \quad [13]$$

En función de esto, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [9], valorando con una alícuota de la solución  $\{H\}$  por adiciones sucesivas de la disolución  $\{OH\}$ , hasta alcanzar el punto de equivalencia.<sup>100</sup>

}

#### **4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

En la **tabla 8**, se muestran los reactivos y disoluciones empleadas en este trabajo.

**Tabla 8.** Reactivos y disoluciones empleadas.

Reactivo	Disolución	Concentración
NaCl suprapuro Merck	Medio iónico {mi}	3000 mM
HCl solución madre	Ácido fuerte {H}	H = 1.00 M NaCl = 3000 mM
NaOH ampolla Fixanal Riedel-de-Haën, Sigma-Aldrich	Base fuerte {OH}	OH = 1.00 M NaCl = 3000 mM
AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	{A(III)}	Al(III) = 40 mM v mL {H} NaCl = 3000 mM
Serina Merck p.a	Ligando	Por pesada directa
Treonina Merck p.a	Ligando	Por pesada directa
Ftalato ácido de Potasio (KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )	-	Por pesada directa
Fenolftaleína	Indicador	
Agua tridestilada	-	
EDTA	-	50mM
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	-	50mM
Etanol	-	
Ácido acético glacial	Buffer	
Acetato de amonio		
Ditizona	Indicador	
Acetona	-	
N <sub>2</sub> libre de O <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub>	-	Pasado por un conjunto de vasos lavadores con disoluciones de ácido, base y medio iónico

Las disoluciones fueron preparadas según:

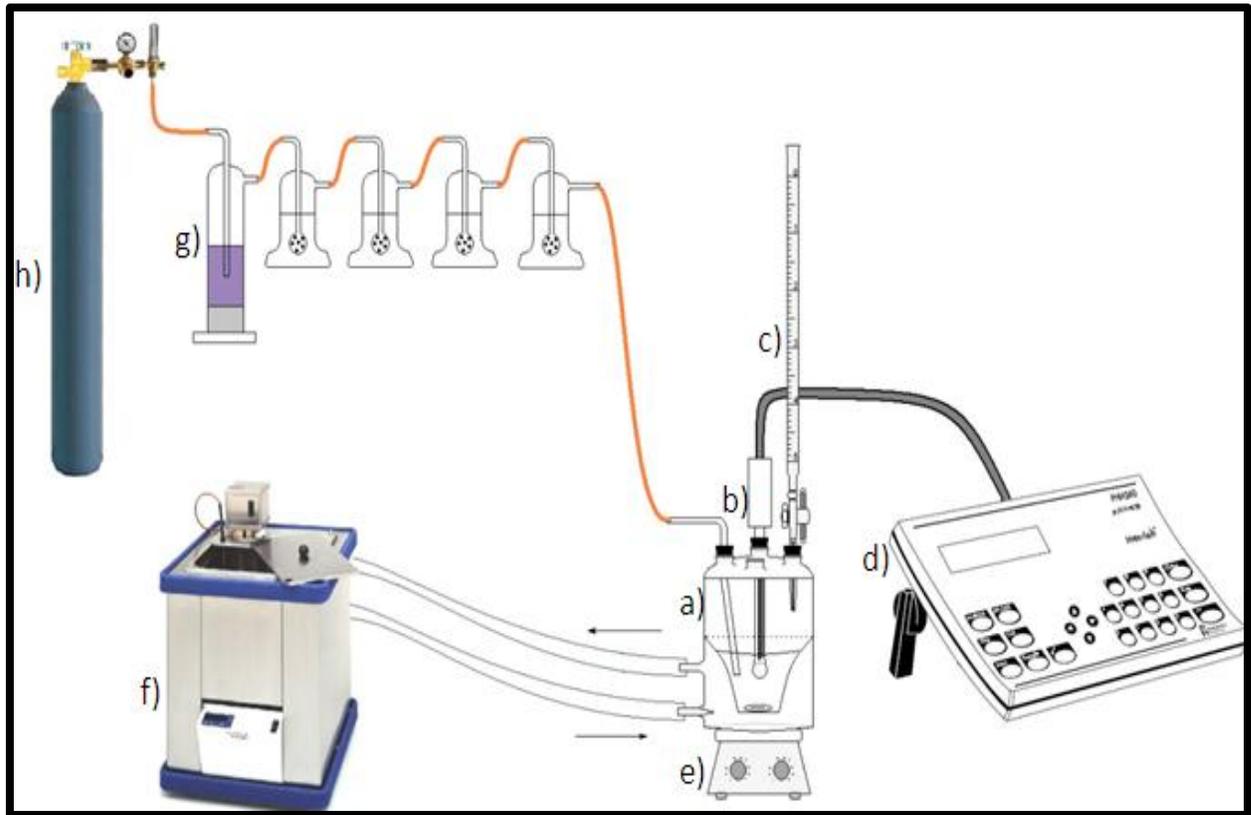
- {OH} = disolución de NaOH 100.0 mM, NaCl 3000 mM se preparó de la siguiente manera: a un balón aforado se añadió un peso de NaCl y una alícuota de la solución madre de NaOH. Una vez disuelto el NaCl, la disolución se aforó en atmósfera de N<sub>2</sub>, y posteriormente fue estandarizada frente a ftalato ácido de potasio (KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>), empleando fenolftaleína como indicador.
- {H} = disolución de HCl 100.0 mM, NaCl 3000 mM se preparó de la siguiente manera: a un balón aforado se añadió un peso de NaCl y una alícuota de la solución madre de HCl. Una vez disuelto el NaCl la disolución se aforó y fue estandarizada frente a la solución de {OH}.
- {mi} = disolución de medio iónico 3000 mM, se preparó por pesada de NaCl, disolución y aforo.
- {Al(III)} = disolución de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 40 mM, HCl 1 mM y NaCl 3000 mM. A un balón aforado se añadió una cantidad pesada de NaCl, se adicionó una alícuota de la solución madre de HCl y un peso de AlCl<sub>3</sub>.6 H<sub>2</sub>O, previa disolución se aforó y la disolución resultante fue valorada por retroceso con EDTA, frente a una disolución de sulfato de zinc heptahidratado (ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), empleando Ditzona como indicador.

#### 4.1. Instrumentos de medida

Se emplearon los siguientes instrumentos de medida.

- Material volumétrico previamente calibrado.
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pHC2401-8.
- Potenciómetro Orión 420 A+.
- Baño - Termostato de agua fabricado en el Centro de equilibrios en solución (CES).
- Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.

En la **figura 6**, se muestra un esquema con el montaje del equipo empleado en este trabajo



**Figura 6.** Esquema del equipo empleado. a) Celda de reacción. b) Electrodo de vidrio con referencia interna. c) Bureta. d) pHmetro. e) Sistema de agitación. f) Termostato de agua. g) Vasos lavadores. h) Cilindro de  $N_2$ .<sup>100</sup>

## 4.2. Procedimiento de medida

Las medidas de  $emf(H)$ , se llevaron a cabo, valorando una disolución S contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de una disolución T añadidas desde una bureta. Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatzado a 25.0 °C, haciendo bombear agua desde un termostato a 25.0 °C. El reactor está provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocaron: el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases.

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de  $N_2$ , libre de  $CO_2$  y  $O_2$ , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, NaOH 0.1 M y NaCl 3.0 M, con el fin de eliminar  $O_2$ , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25.0 °C.<sup>100</sup>

La determinación de las constantes de acidez de los ligandos, tanto para la serina como para la treonina, se realizó en dos etapas, en la primera se determinaron los parámetros  $E_0$  y J de la ecuación [11] correspondiente a la pila representada en la ecuación [9], valorando una alícuota de la disolución {H} contenida en el reactor, con la disolución {OH} hasta alcanzar la neutralidad. Culminada la etapa uno y sin remover el electrodo se inició la segunda etapa, donde se pesó y agregó una cantidad del aminoácido para obtener una concentración de 10mM, seguidamente se añadió una alícuota de ácido y se tituló con la disolución {OH} por triplicado.

Para el caso del sistema  $H^+$ -Al(III)-aminoácido, culminada la etapa uno y sin remover el electrodo (segunda etapa), se añadió al reactor un peso de aminoácido, una

alícuota de la solución de Al(III), y una alícuota de ácido, la mezcla se valoró con una disolución de {OH}. Fueron empleadas varias relaciones *ligando: metal* ( $R= 1:1; 1:2; 1:4$ ).

### 4.3. Tratamiento de los datos experimentales

Una de las herramientas fundamentales en la determinación de constantes de formación empleando medidas de  $emf(H)$ , es el uso de las llamadas funciones de formación, que permiten dar una mejor interpretación a los resultados experimentales. Las funciones  $\theta_L$  y  $\theta_B$  por ejemplo, las cuales representan el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando y metal respectivamente, mostrada en las ecuaciones [14], o bien una equivalente a esta  $Z_L$  y  $Z_B$  que representa el número de protones disociados por mol de ligando y metal respectivamente, [15], permiten manejar e interpretar la data de medidas de fuerzas electromotrices ( $emf$ ) de una forma más sencilla.<sup>101</sup>

$$\theta_L = \frac{H-h+a}{L} \quad \theta_B = \frac{H-h+a}{B} \quad [14]$$

$$Z_L = \frac{h-H-a}{L} \quad Z_B = \frac{h-H-a}{B} \quad [15]$$

Donde  $h$  y  $a$  representan las concentraciones en el equilibrio de  $H^+$  y  $OH^-$  y las letras mayúsculas  $H$ ,  $L$  y  $B$  las concentraciones totales analíticas de protones, ligando y metal.

El cálculo de las concentraciones de especies en el equilibrio es la tarea principal "*del análisis de equilibrio*" de reacciones químicas cuyo equilibrio es desconocido; para ello se trata entonces de diseñar experimentos que generen un conjunto de datos, los

cuales pueden ser tratados de tal modo, que a través del seguimiento de la concentración en el equilibrio, de uno de los componentes de la reacción, se pueda llegar a deducir las especies principales que conforman el equilibrio, y sus correspondientes constantes de formación. Pero no siempre la obtención de un modelo adecuado de especies que ajuste a los datos experimentales resulta fácil de deducir.<sup>101, 1102</sup>

Diferentes programas computacionales, como el LETAGROP,<sup>102,103</sup> SCOGS,<sup>104</sup> LEAST,<sup>104</sup> MINQUAD y SUPERQUAD,<sup>104</sup> han sido empleados para la determinación de constantes de equilibrio.

Si tenemos por ejemplo el caso de complejos del tipo  $H_pB_q$  (hidrólisis de un metal B), en primer lugar se plantean los correspondientes balances de masa, que en este caso vendrán expresados por las ecuaciones [16] y [17].<sup>101,106</sup>

$$B = b + \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [16]$$

$$BZ = H - h = \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [17]$$

Los valores de  $\beta_{pq}$  pueden ser determinados a partir del conjunto de datos ( $B$ ,  $Z$ ,  $h$ ). Naturalmente no es directo, saber cuáles, son los valores exactos de  $p$  y  $q$ , de manera de poder establecer la estequiometría correcta del complejo, pero *suposiciones* que van en acuerdo con las características electrónicas y geométricas del metal y el o los ligandos, pueden dar una idea del tipo de coordinación que presentarán las especies, facilitando las *suposiciones correctas*, de los valores  $(p, q)$ , construyendo así el denominado “*modelo teórico de especies*” que esté en acuerdo con los valores experimentales.<sup>106</sup>

La ecuación [17] también puede expresarse como [18].

$$BZ = H - h - \Delta = \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [18]$$

El valor de  $h$  está relacionado directamente con la ecuación Nernst [11],<sup>107</sup> la cual se utiliza para calcular el potencial de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298 K ó 25 °C).<sup>106</sup>

Para determinar los valores de los parámetros  $E_0$  y  $j$ , se realiza una titulación ácido – base, los datos obtenidos de esta etapa son analizados empleando el programa LETAGROP,<sup>102,103</sup> minimizando la función [29], empleando el método de mínimos cuadrados.

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [19]$$

Los mínimos cuadrados, es una técnica de análisis numérico encuadrada dentro de la optimización matemática, en la que, dados un conjunto de pares (o ternas, etc.), se intenta encontrar la función que mejor se aproxime a los datos (un "mejor ajuste"), de acuerdo con el criterio de mínimo error cuadrático.<sup>102,103</sup> El *método de los mínimos cuadrados* ordinarios consiste entonces en hacer mínima la suma de los cuadrados residuales, es decir lo que tenemos que hacer es hallar los estimadores que hagan que esta suma sea lo más pequeña posible.<sup>108</sup>

Ahora bien, si tenemos n conjunto de datos [20], por ejemplo para un complejo  $H_p B_q L_r$ .

$$\theta_L(\text{pH}, H, B, L)_{ns} \quad [20]$$

Se puede suponer entonces un modelo [21] de especies más probable:

$$(p, q, r, \beta_{pqr})_{ns} \quad [21]$$

Cuyos correspondientes valores calculados del modelo [20] vendrá definido por el siguiente conjunto de datos, que por simplicidad lo llamaremos *modelo*, según [22],<sup>105</sup>

$$\theta_L^*(pH, B, L, (p,q,r, \beta_{pqr}))_{nk} \quad [22]$$

Donde nk representa las constantes  $\beta_{pqr}$ . Los errores sistemáticos en  $E_o$ , j y en las concentraciones H, B y C los denominaremos nks según la expresión [23]

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [23]$$

Se puede buscar entonces aquel *modelo*, que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U o bien, de las respectivas dispersiones [24], donde ns, es el n° de experimentos y (n = ns.np) el n° de datos en cada uno de ellos, siendo np el número de puntos en cada caso.<sup>106</sup>

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{((ns-np)-nk)}} \quad [24]$$

La función que se minimiza en este caso viene dada por la ecuación [25].

$$U_2 = \sum (\theta_L - \theta_L^*)^2 \quad [25]$$

También para sistemas de tres o más componentes, desde hace años en el Centro de Equilibrios en Solución, se comenzó a desarrollar el tratamiento  $\theta_{fondo}(\theta_f)$ .<sup>109</sup> El análisis es simple, consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones

conocidas que ocurren en el sistema las cuales liberan o consumen protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera considerar sólo la parte que es de interés, que son las reacciones de formación de complejos.<sup>109</sup>

El análisis  $\theta_f$  en particular consiste en substraer del número total de moles de protones liberados, aquella fracción que corresponda a las reacciones ácido-base del ligando, y la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal. En estos casos se ha modificado apropiadamente el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP<sup>102,103</sup> y (LETAGROP/FONDO)<sup>109</sup> a fin de analizar las funciones [26,27,28].

$$U_3 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [26]$$

$$U_3 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [27]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{Lf} - \theta_{Lf}^*)^2 \quad [28]$$

También es posible minimizar el potencial medido a través de  $emf(H)$ . En este caso la función que se trata, viene dada por la ecuación [29].

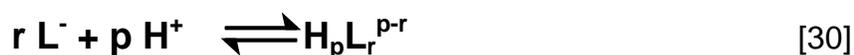
$$U_5 = \sum (E - E^*)^2 \quad [29]$$

## **5. RESULTADOS Y DISCUSION**

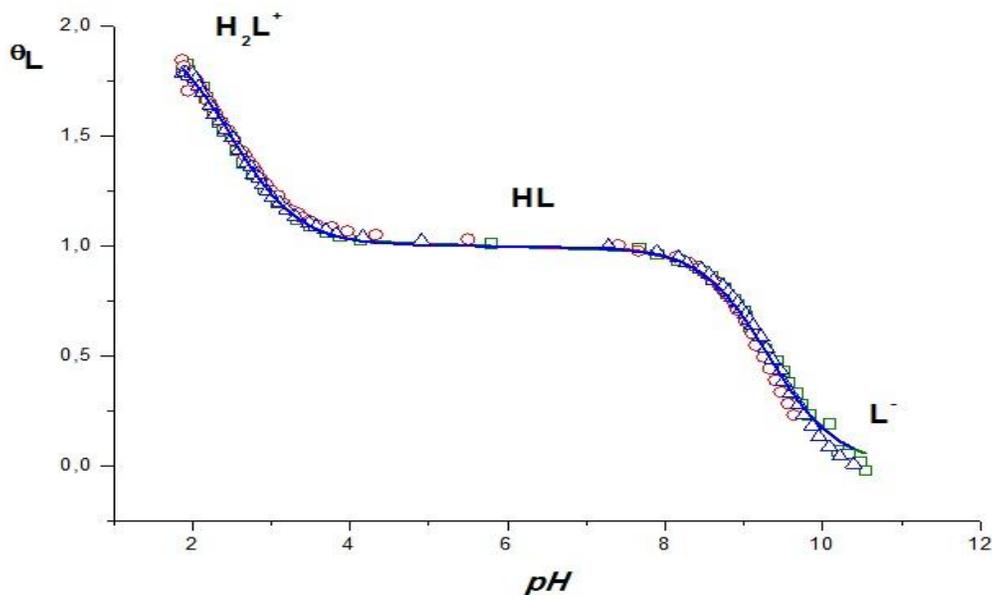
## 5.1. Sistemas $H^+$ - ligando (HL)

### 5.1.1. Determinación de las constantes ácidas de sistema $H^+$ - serina (HL)

Los datos del sistema  $H^+$  - serina fueron tratados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, <sup>102,103</sup> minimizando la función  $\theta_L(pH)$ , según el nivel de reacciones [30].



En la **figura 7** se muestra los valores de la función  $\theta_L(pH)$ , donde los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo, fue construida suponiendo las especies y sus respectivas constantes de protonación, resumidas en la **tabla 9**, se observa un excelente ajuste entre el modelo de especies propuesto y los datos experimentales.



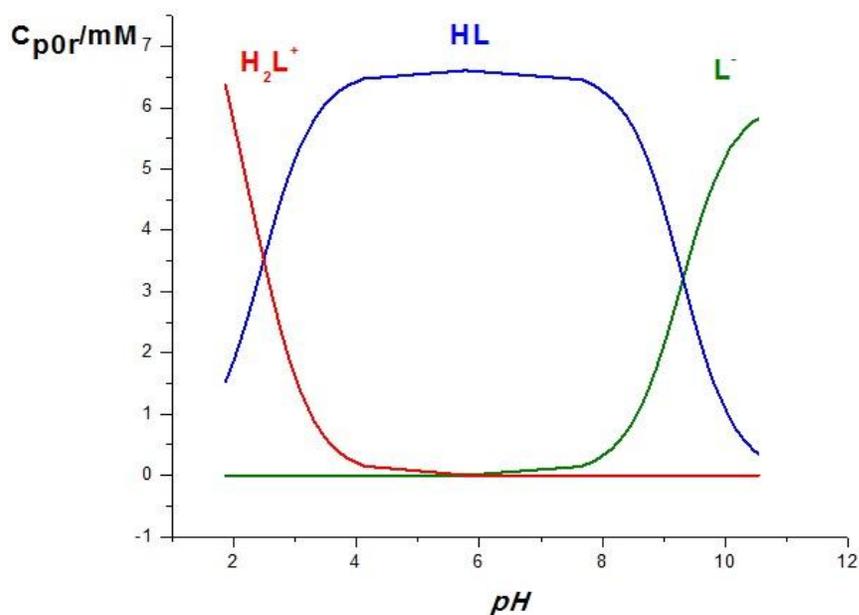
**Figura 7.** Curva  $\theta_L(pH)$ , para el sistema  $H^+$  - serina en NaCl 3.0 M, a 25 °C, obtenida mediante medidas de  $emf(H)$ .

En la figura anterior podemos observar que en el intervalo  $2 \leq pH \leq 3$  y  $\theta_L \cong 2$ , existe la especie protonada  $H_2L^+$ , es capaz de perder sucesivamente dos protones hasta formar la especie neutra HL y posteriormente el ion  $L^-$ .

**Tabla 9.** Constantes de protonación, en términos de  $\log \beta_{por}$  y valores calculados de  $pK_a$ , para el sistema  $H^+$ -serina obtenidas en NaCl 3.0 M, a 25 °C, mediante medidas de  $emf(H)$ .

Modelo	$\log \beta_{por} (3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$L^- + H^+ \rightleftharpoons HL$	9.31(1)	2.50(2)
$L^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	11.81(2)	9.31(1)
$\sigma(\theta_L)$	0.027	

A partir de las constantes de protonación dadas en la tabla anterior, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies para este sistema, **figura 8**.



**Figura 8.** Diagrama de distribución de las especies del sistema  $H^+$ -serina, (NaCl 3.0 M, a 25 °C,  $emf(H)$ ).

Como se observa en la figura anterior, en el intervalo  $2 \leq pH \leq 2.5$  la especie más abundante es la protonada  $H_2L^+$ , mientras que para la zona  $2.5 \leq pH \leq 9.5$  predomina el HL, mientras que en el intervalo  $9.5 \leq pH \leq 10.5$  prevalece la especie  $L^-$ . Las intersecciones de las curvas representan los valores de  $pK_a$  mostrados en la **tabla 9**.

En la **tabla 10** reúne de forma comparativa los valores de los  $pK_a$  obtenidos en este trabajo con los reportados en la bibliografía en NaCl 3.0 M a 25 °C, empleando medidas de  $emf(H)$ .

**Tabla 10.** Valores comparativos de  $pK_a$  de la serina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía en NaCl 3.0 M a 25 °C.

Medio iónico M /°C ( $emf(H)$ )	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Referencia
NaCl (3.0 M, 25°C)	2.45*	9.50*	94
NaCl (3.0 M, 25°C)	2.50(2)	9.31(1)	<b>Este trabajo</b>

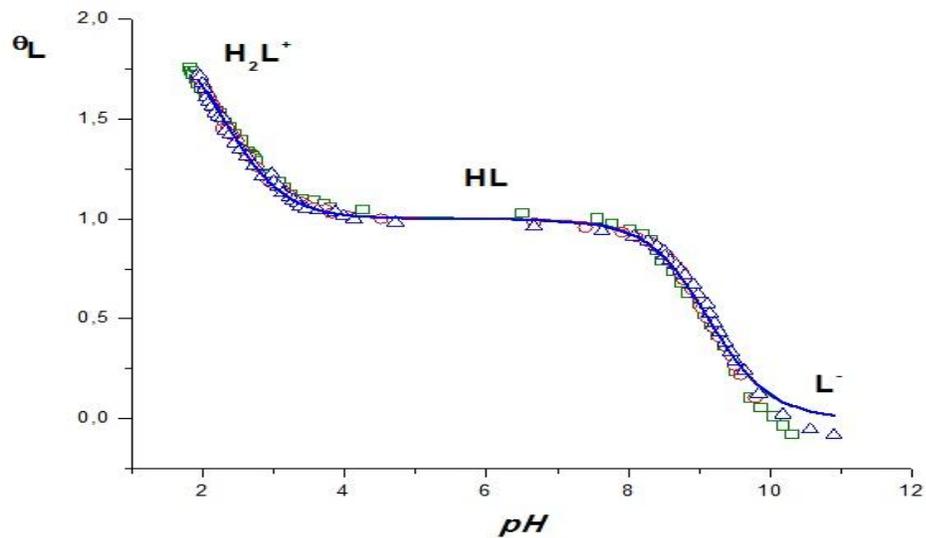
\*Los errores en los valores de  $pK_a$  no fueron reportados

De la tabla anterior se observa que el  $pK_{a1}$  obtenido para la serina es similar al reportado en la literatura, pero el  $pK_{a2}$  difiere sustancialmente pudiendo atribuirse a errores experimentales.

### 5.1.2. Determinación de las constantes ácidas de sistema $H^+$ - treonina (HL)

Los datos del sistema  $H^+$ - treonina fueron tratados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, <sup>134,135</sup> minimizando la función  $\theta_L(pH)$ , según el nivel de reacciones [40].

En la **figura 9** se indican los valores de  $\theta_L(pH)$ , donde los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo, fue construida suponiendo las especies y sus respectivas constantes de protonación, resumidas en la **tabla 11**, se observa un buen ajuste entre el modelo de especies propuesto y los datos experimentales.



**Figura 9.** Curva  $\theta_L(pH)$ , para el sistema  $H^+$  - treonina en NaCl 3.0 M, a 25 °C, obtenida mediante medidas de  $emf(H)$ .

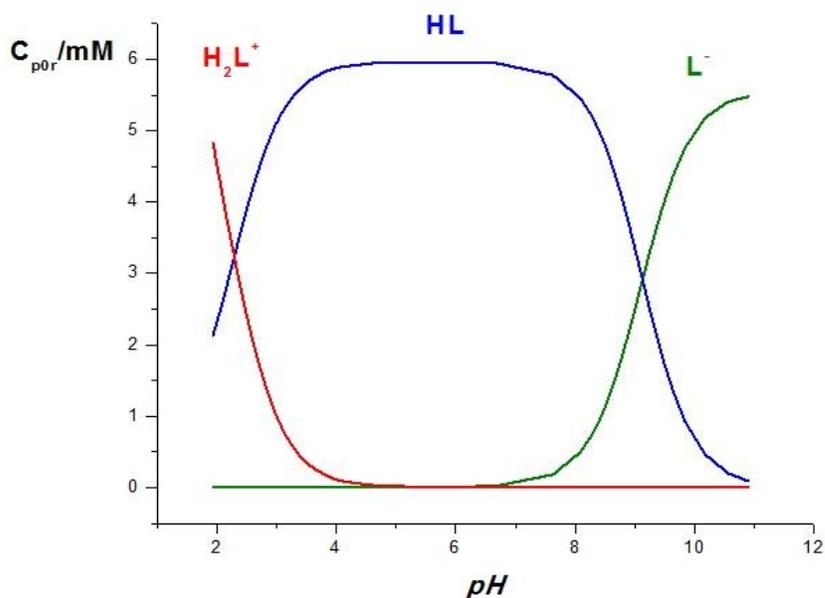
En la figura anterior podemos observar que en el intervalo  $2.0 \leq pH \leq 3.0$  los valores de  $\theta_L$  tienden a 2, donde está presente la especie protonada  $H_2L^+$ , la cual es capaz de perder sucesivamente dos protones hasta formar la especie neutra HL y

posteriormente el ion  $L^-$ . La **tabla 11**, resume las constantes de protonación, en términos de  $\log \beta_{p0r}$ , y los valores calculados de  $pK_a$  de este sistema.

**Tabla 11.** Constantes de protonación, en términos de  $\log \beta_{p0r}$  y valores calculados de  $pK_a$ , para el sistema  $H^+$ -treonina obtenidas en NaCl 3.0 M, a 25 °C, mediante medidas de  $emf(H)$ .

Modelo	$\log \beta_{p0r} (3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$L^- + H^+ \rightleftharpoons HL$	9.13(2)	2.29(3)
$L^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	11.42(2)	9.13(2)
$\sigma(\theta_L)$	0.032	

A partir de las constantes de protonación dadas en la tabla anterior, se construyó el correspondiente diagrama de distribución de especies para este sistema, **figura 10**.



**Figura 10.** Diagrama de distribución de las especies del sistema  $H^+$ -treonina, (NaCl 3.0 M, a 25 °C,  $emf(H)$ ).

Como se observa en la **figura 23**, en el intervalo  $2 \leq pH \leq 2.5$  la especie más abundante es  $H_2L^+$ , mientras que para la zona  $2.5 \leq pH \leq 9$  predomina HL, en el intervalo  $9 \leq pH \leq 11$  prevalece la especie iónica  $L^-$ . Las intersecciones de las curvas representan los valores de  $pK_a$  mostrados en la **tabla 11**.

En la **tabla 12** se reúnen de forma comparativa los valores de los  $pK_a$  obtenidos en este trabajo con los reportados en la bibliografía en diferentes escalas de actividades.

**Tabla 12.** Valores comparativos de  $pK_a$  de la treonina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.

<b>Medio Iónico, °C (emf(H))</b>	<b><math>pK_{a1}</math></b>	<b><math>pK_{a2}</math></b>	<b>Referencia</b>
NaCl 0.25 M, 25 °C	2.17*	8.92*	89
NaCl 1.0 M, 25 °C	2.15(2)	8.91(1)	90
NaCl 0.15 M, 37 °C	2.123(3)	8.610(2)	91
NaCl 0.15 M, 20 °C	1.45*	9.08*	99
NaCl 0.15 M, 37 °C	2.21*	8.42*	100
NaCl 3.0 M, 25 °C	2.29(3)	9.13(2)	<b>Este trabajo</b>

\*Los errores en los valores de  $pK_a$  no fueron reportados

De la tabla anterior se observa que los valores de  $pK_a$  obtenidos en este trabajo se encuentran en un mismo orden de magnitud que los reportados por los demás autores, en las diferentes escalas de actividades.

## 5.2. Sistema H<sup>+</sup> - Al(III)- serina

Los datos del sistema H<sup>+</sup>-Al(III)-serina fueron analizados empleando los programas LETAGROP<sup>102,103</sup> y LETAGROP/FONDO<sup>109</sup> según el esquema de reacción general [31]. Fueron analizadas las funciones  $\theta_L(\text{pH})$ ,  $\theta_{L_f}(\text{pH})$ ,  $\theta_B(\text{pH})$ ,  $\theta_{B_f}(\text{pH})$  y  $E(V)$  y fueron los valores de las constantes de formación de los complejos formados, en términos de  $\log \beta_{pqr}$ , **tabla 13**. El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue:  $[\text{HAIL}]^{3+}$ ,  $[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{L}]^{3+}$  y  $[(\text{OH})_2\text{AIL}_2]^-$ . Los experimentos se realizaron a  $\text{pH} \geq 4.6$ , debido a que, en  $\text{pH}$  mayores ocurría precipitación local.



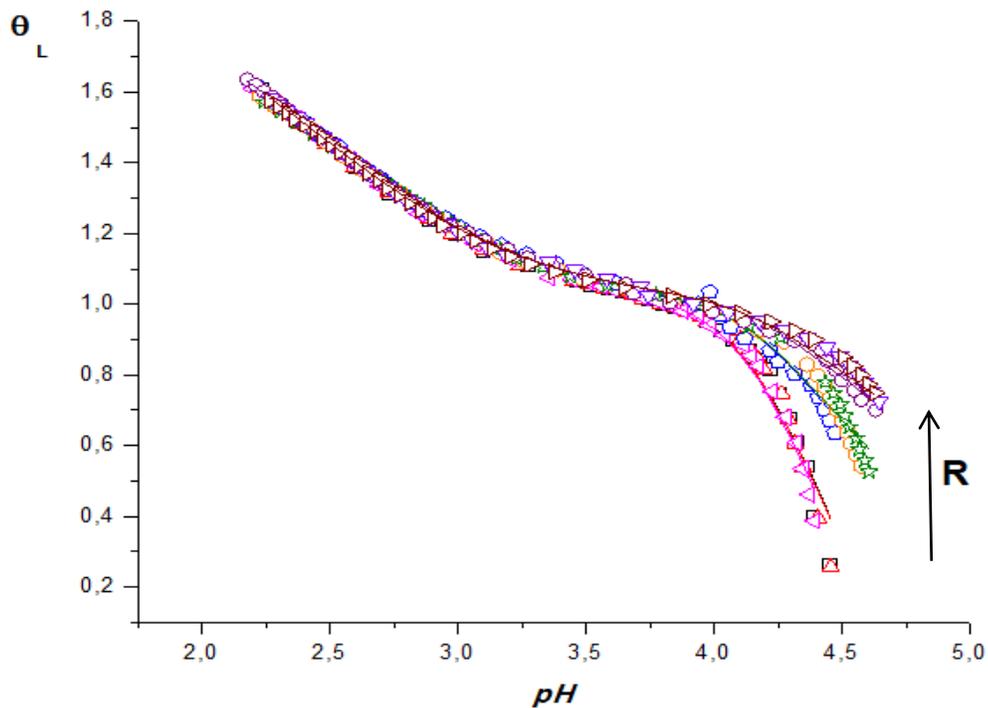
**Tabla 13.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqr}$  para el sistema H<sup>+</sup>-Al(III)-serina, en NaCl 3.0 M a 25 °C.

Especies	p q r	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$			
		$\theta_L$	$\theta_B$	$\theta_{L_f}$	$\theta_{B_f}$
$[\text{HAIL}]^{3+}$	1 1 1	10.83(3)	10.97(6)	11.27(2)	11.04(2)
$[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{L}]^{3+}$	-2 2 1	0.08(3)	0.19(3)	0.53(3)	0.26(3)
$[(\text{OH})_2\text{AIL}_2]^-$	-2 1 2	2.71(23)	2.77(14)	3.28(11)	2.85(13)
$\sigma(\theta_L)$	-	0.021	-	-	-
$\sigma(\theta_B)$	-	-	0.038	-	-
$\sigma(\theta_{L_f})$	-	-	-	0.080	-
$\sigma(\theta_{B_f})$	-	-	-	-	0.039

En la tabla anterior se observa que, de las funciones analizadas, la función  $\theta_L(\text{pH})$  arrojo menor valor de dispersión  $\sigma(\theta_L)$ . Las constantes obtenidas para el complejo

$[\text{HAIL}]^{3+}$  con todas las funciones analizadas, son bastante parecidas, mientras que las de la especie  $[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{L}]^{3+}$ , difieren marcadamente, de forma similar ocurre para el complejo  $[(\text{OH})_2\text{AlL}_2]^-$ .

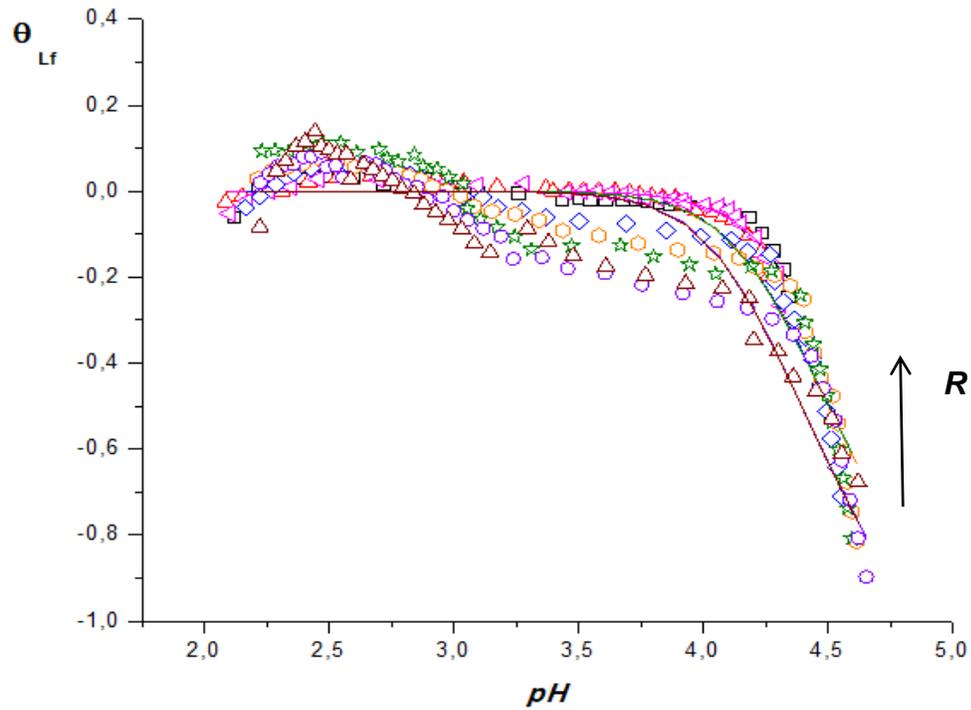
En las **figuras 11, 12, 13 y 14** se muestran los resultados expresados según las funciones  $\theta_L(\text{pH})$ ,  $\theta_{Lf}(\text{pH})$ ,  $\theta_B(\text{pH})$  y  $\theta_{Bf}(\text{pH})$ , del sistema  $\text{H}^+$  - Al(III)- serina. Los puntos representan los valores experimentales, y la curva de trazo continuo fueron construidas empleando el modelo de especies y las constantes dadas en la **tabla 13**.



**Figura 11.** Datos  $\theta_L(\text{pH})$  del sistema  $\text{H}^+$ -Al(III)-serina (NaCl 3.0 M, 25 °C)  $R = 1, 2$  y  $4$ .

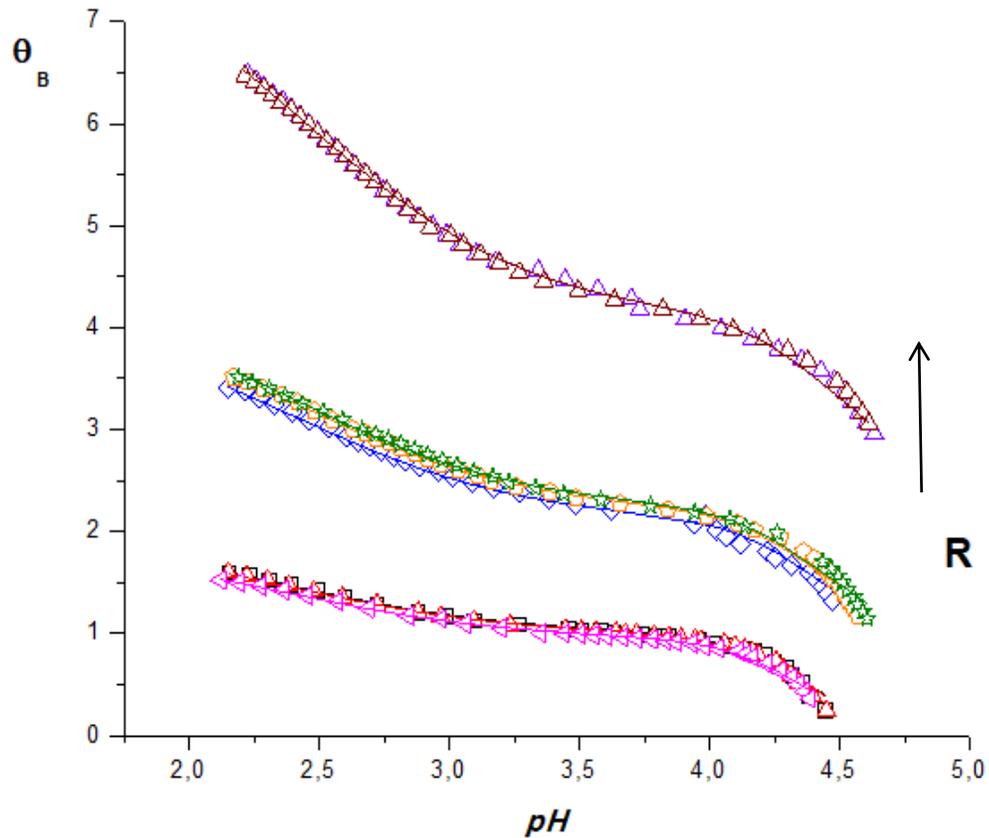
En la **figura 12**, se observa que todas las curvas se superponen hasta  $\text{pH} \approx 4.0$  y luego se separan, para las diferentes relaciones  $R$  empleadas, en este intervalo, la

formación de los complejos se hace independiente de la concentración de ligando añadido.



**Figura 12.** Datos  $\theta_{L_f}(pH)$  del sistema  $H^+$ -Al(III)-serina (NaCl 3.0 M, 25 °C)  $R = 1, 2$  y  $4$ .

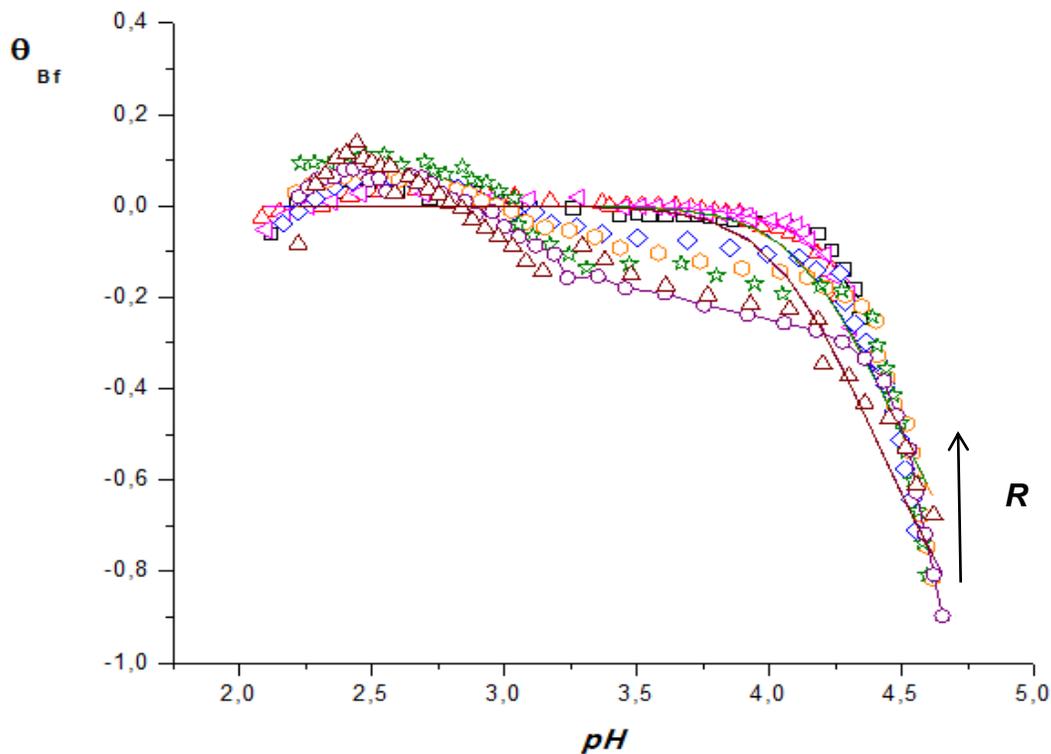
La figura anterior la función  $\theta_{L_f}(pH)$ , descuenta la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal y las reacciones ácido-base del ligando. En este caso las curvas tienden a superponerse a  $pH$  muy ácidos y a  $pH$  alrededor de 4. A  $pH$  intermedios se observa una separación de las curvas.



**Figura 13.** Datos  $\theta_B(pH)$  del sistema  $H^+$ -Al(III)-serina (NaCl 3.0 M, 25 °C)  $R = 1, 2$  y  $4$ .

Para el caso de la función  $\theta_B(pH)$ , **figura 13**, se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto en las diferentes relaciones  $R$  empleadas. Las curvas se separan marcadamente al aumentar la relación  $R$ .

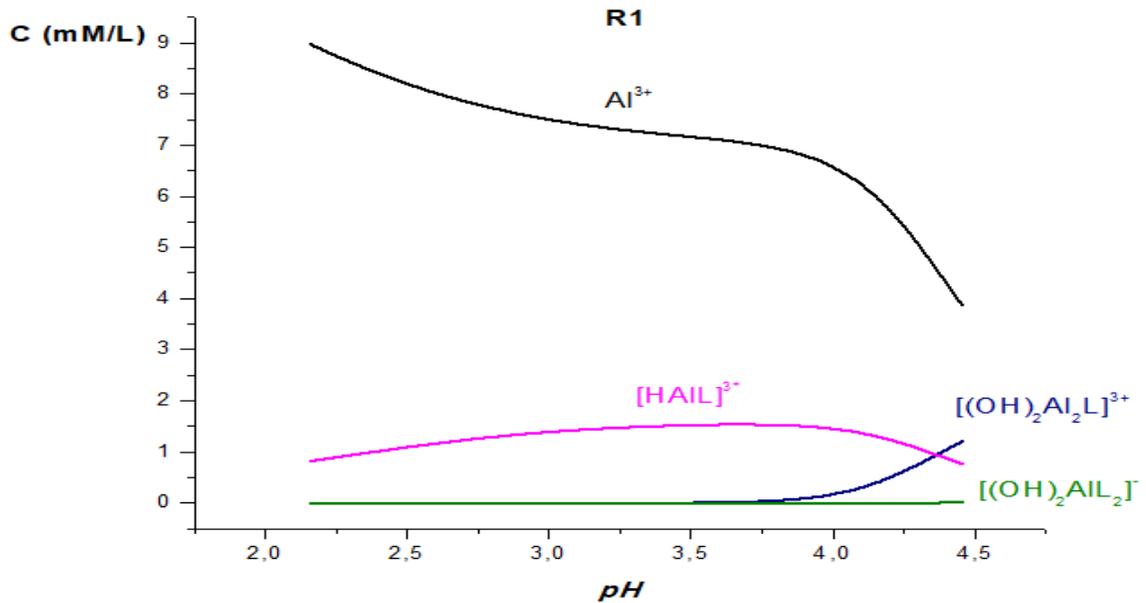
La **figura 14**, muestra un comportamiento similar al presentado en la **figura 12** de la función  $\theta_{L_f}(pH)$ .



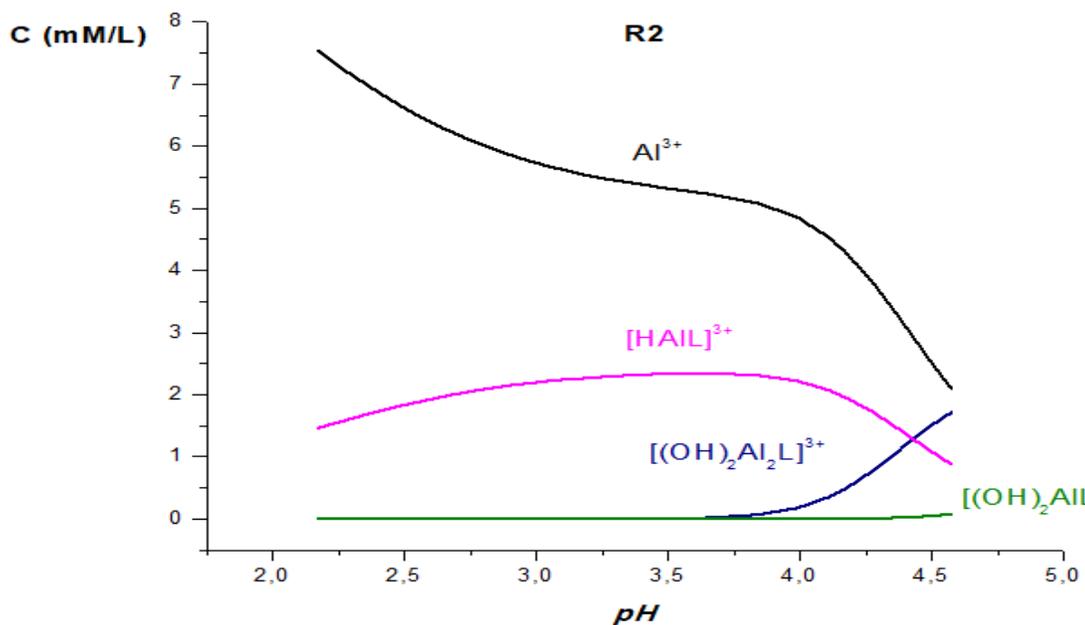
**Figura 14.** Datos  $\theta_{Bf}(pH)$  del sistema  $H^+$ -Al(III)-serina (NaCl 3.0 M, 25 °C)  $R = 1, 2$  y  $4$ .

A partir del modelo y los valores de las constantes dadas en la **tabla13** fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figuras 15, 16 y 17** para las relaciones  $R = 1, 2, 4$ .

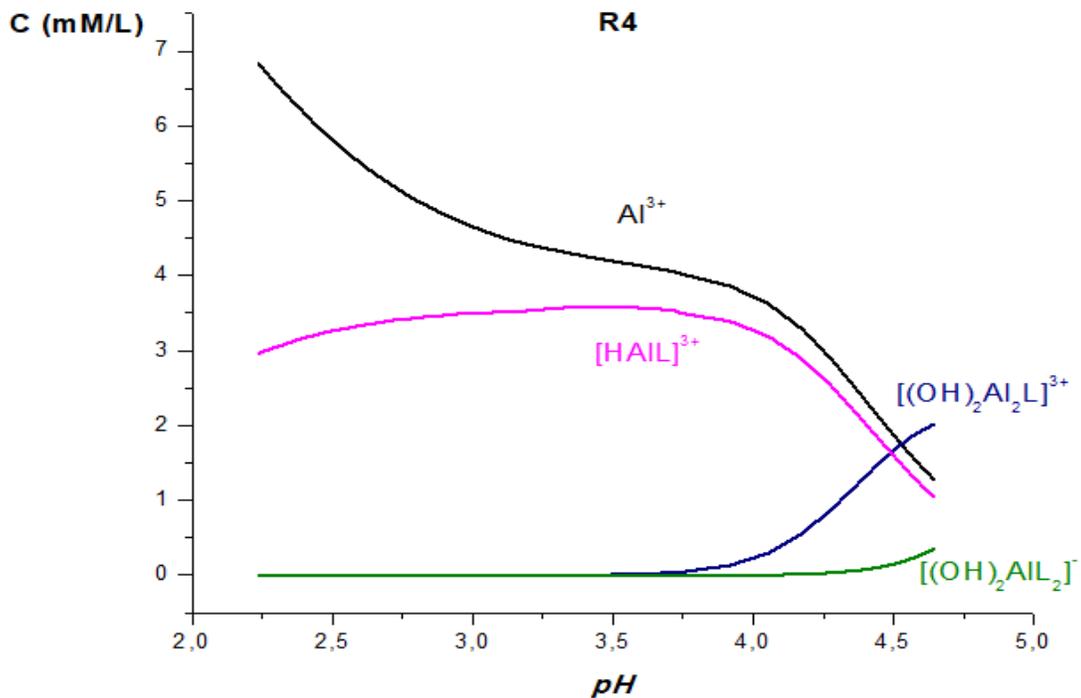
En la **figura 15**, podemos observar una gran proporción de metal libre en todo el intervalo de  $pH$  empleado. El complejo  $[HAIL]^{3+}$  es el más abundante en el intervalo  $2.0 \leq pH \leq 4.5$  mientras que el dímero  $[(OH)_2Al_2L]^{3+}$  se forma a  $pH \geq 4$ . La hidroxoespecie  $[(OH)_2AIL_2]^-$  en esta relación  $R$  empleada se forma en cantidades casi despreciables.



**Figura 15.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -Al(III)-ser para la relación  $R = 1$ , ( $B = 10$  mM)



**Figura 16.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -Al(III)-ser para la relación  $R = 2$ , ( $B = 10$  mM).



**Figura 17.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+$ -Al(III)-ser para la relación  $R = 4$ , ( $B = 10 \text{ mM}$ ).

Al aumentar la relación  $R$ , figura 16 y 17, se observa un incremento en la concentración de los complejos  $[\text{HAIL}]^{3+}$ ,  $[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{L}]^{3+}$  y  $[(\text{OH})_2\text{AlL}_2]^-$ . Altas concentraciones de ligando presente en la disolución favorece la formación de los complejos y en particular en la formación de las dos hidroxoespecies.

### 5.3. Sistema H<sup>+</sup> - Al(III)-treonina

Los datos del sistema H<sup>+</sup>-Al(III)-treonina al igual que el sistema anterior, fueron analizados empleando los programas LETAGROP<sup>102,103</sup> y LETAGROP/FONDO<sup>109</sup> según el esquema de reacción general [31]. Fueron analizadas las funciones  $\theta_L(\text{pH})$ ,  $\theta_{L_f}(\text{pH})$ ,  $\theta_B(\text{pH})$ ,  $\theta_{B_f}(\text{pH})$  y E(V). En los experimentos realizados para el estudio de este sistema, a partir de  $\text{pH} \cong 4.7$ , ocurrió precipitación local.

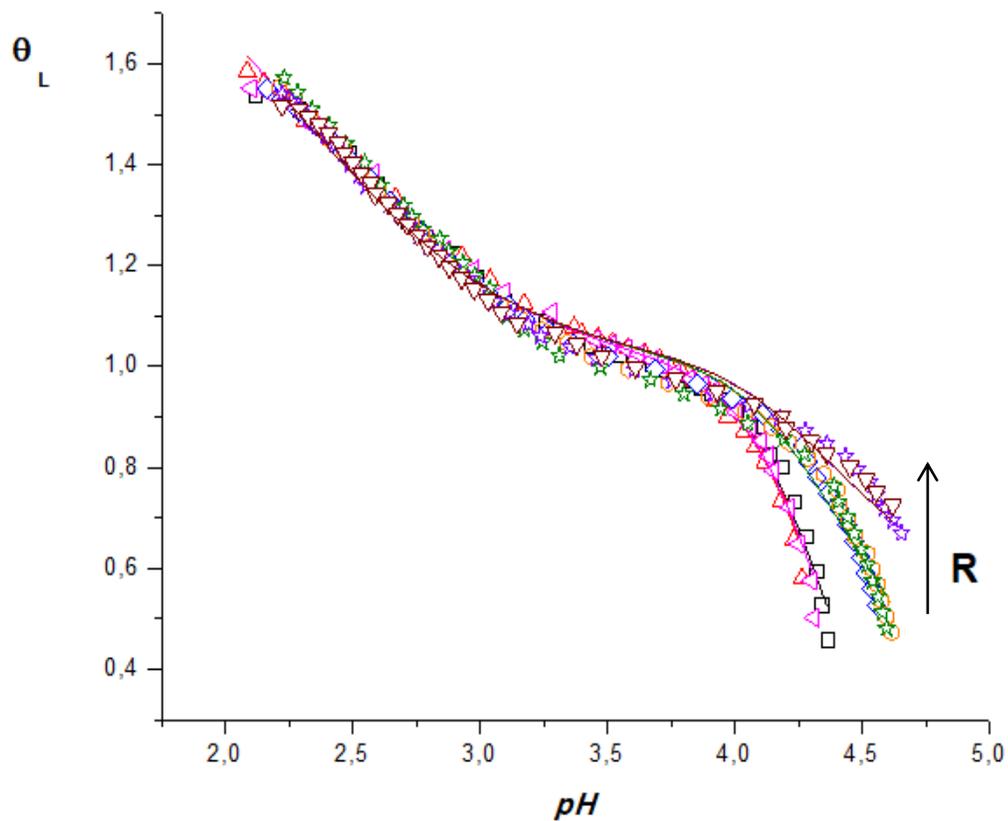
El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue el conformado por las especies  $[\text{OHAlL}]^+$ ,  $[(\text{OH})_2\text{AlL}_2]^-$  y  $[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{L}]^{3+}$ . La **tabla 14** resume la especiación y sus correspondientes constantes de formación en términos de **log  $\beta_{pqr}$** .

**Tabla 14.** Constantes de formación en términos de **log  $\beta_{pqr}$**  para el sistema H<sup>+</sup>-Al(III)-treonina, en NaCl 3.0 M a 25 °C.

Especies	p q r	log $\beta_{pqr}$ (3 $\sigma$ )		
		$\theta_L$	$\theta_B$	$\theta_{B_f}$
$[\text{OHAlL}]^+$	-1 1 1	1.3(1)	1.4(1)	1.2(2)
$[(\text{OH})_2\text{AlL}_2]^-$	-2 1 2	-3.6(2)	-4.3(3)	-3.8(2)
$[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{L}]^{3+}$	-2 2 1	-0.56(7)	-0.69(9)	-0.52(7)
$\sigma(\theta_L)$	-	0.026	-	-
$\sigma(\theta_B)$	-	-	0.066	-
$\sigma(\theta_{B_f})$	-	-	-	0.069

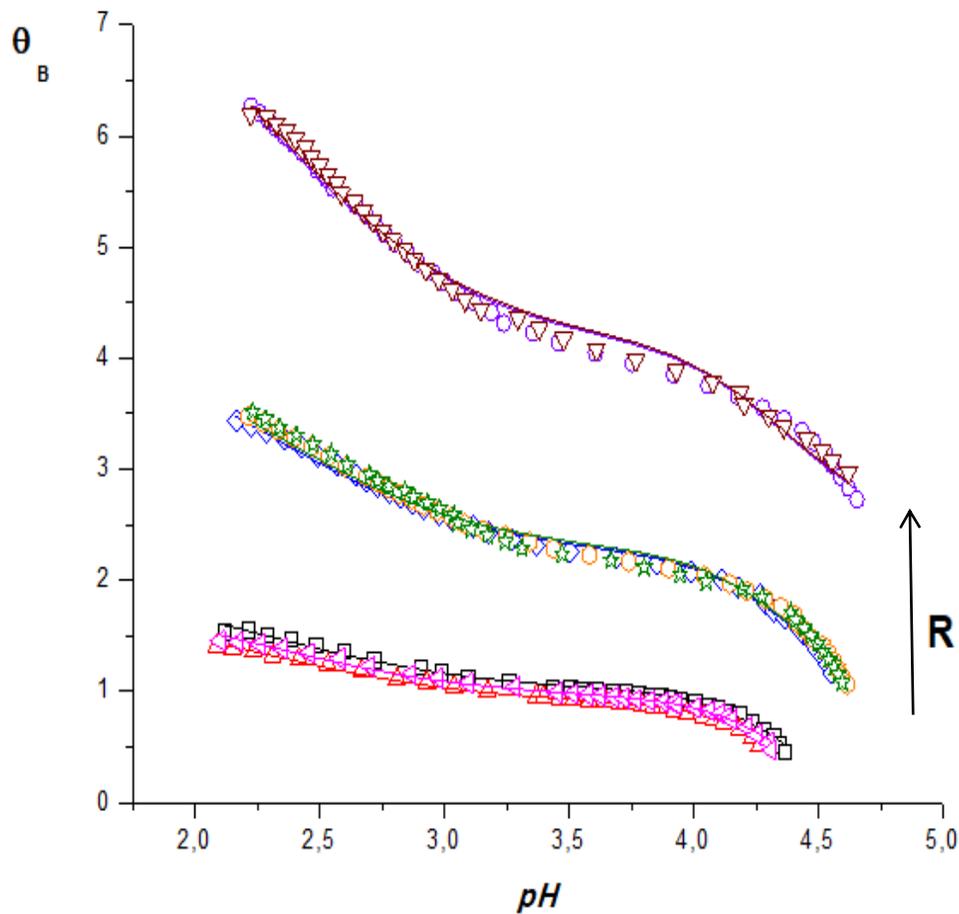
En la tabla anterior se observa que, de las funciones analizadas, la función  $\theta_L(\text{pH})$  es la que arrojo menor dispersión  $\sigma(\theta_L)$ . Las constantes obtenidas para todos los complejos con todas las funciones analizadas, son bastante parecidas.

En las **figuras 18, 19 y 20** se muestran los resultados expresados según las funciones  $\theta_L(pH)$ ,  $\theta_B(pH)$ ,  $\theta_{Bf}(pH)$ , del sistema  $H^+$ -Al(III)- treonina. Los puntos representan los valores experimentales y la curva de trazo continuo, fueron construidas empleando el modelo de especies y las constantes dadas en la **tabla 14**.



**Figura 18.** Datos  $\theta_L(pH)$  del sistema  $H^+$ -Al(III)-treonina (NaCl 3.0 M, 25 °C)  $R = 1, 2$  y  $4$ .

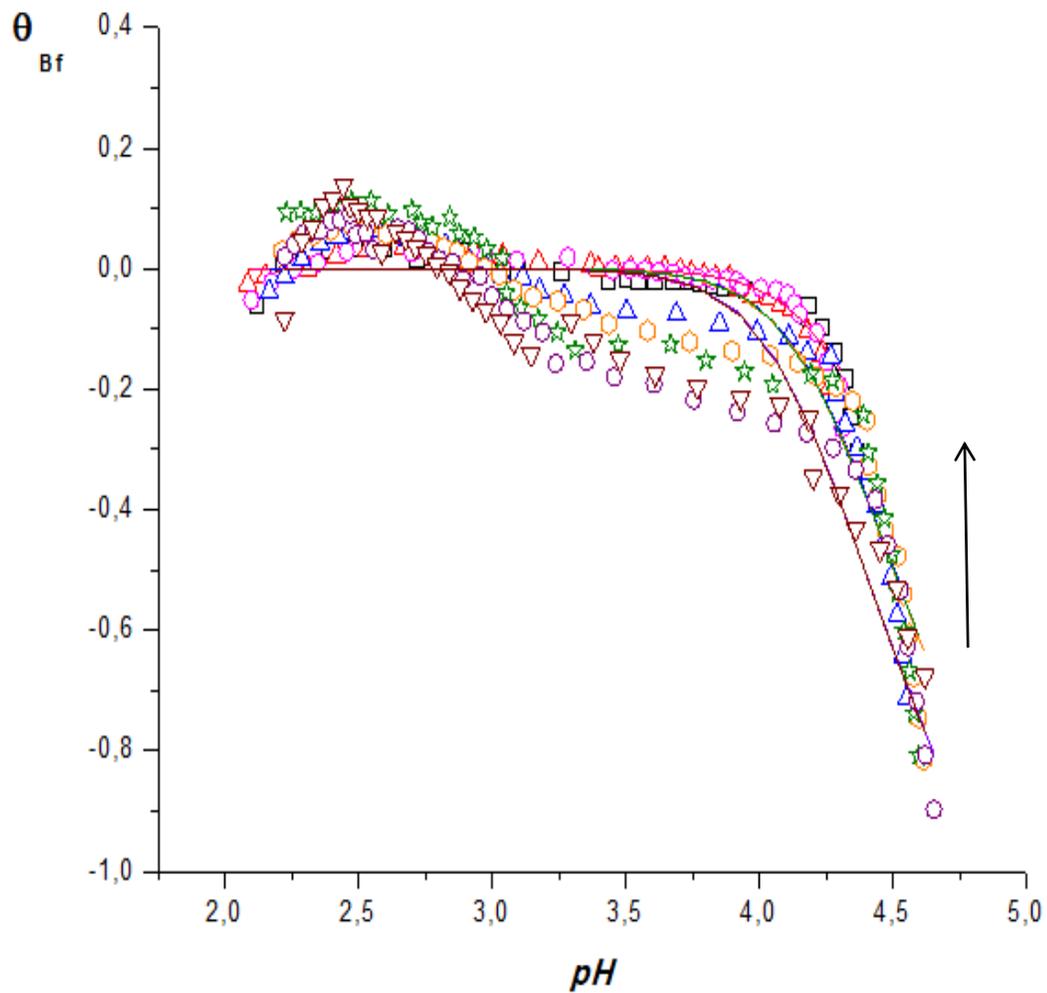
En la **figura 18**, se observa que todas las curvas se superponen desde  $pH = 2.0$  hasta  $pH = 4.0$  donde se separan, para las diferentes relaciones  $R$  empleadas.



**Figura 19.** Datos  $\theta_B(pH)$  del sistema  $H^+$ -Al(III)-treonina (NaCl 3.0 M, 25 °C)  $R=1, 2$  y  $4$ .

Para el caso de la función  $\theta_B(pH)$ , **figura 19**, el comportamiento es similar al encontrado con el sistema  $H^+$ -Al(III)-ser en el análisis de esta función, **figura 13**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto para las diferentes relaciones  $R$  empleadas. Las curvas se separan marcadamente al aumentar la relación  $R$ .

En la **figura 20** se muestran los resultados del análisis de los datos de la función  $\theta_B(pH)$ , donde se observa una tendencia de las curvas a unirse a  $pH < 2.5$  y  $pH > 4$ ; y una separación de las mismas a valores  $pH$  intermedios.



**Figura 20.** Datos  $\theta_{Bf}(pH)$  del sistema  $H^+$ -Al(III)-treonina (NaCl 3.0 M, 25 °C)  $R=1, 2$  y  $4$ .

A partir de los valores de las constantes dadas en la **tabla 14** fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figuras 21, 22 y 23** para las relaciones  $R = 1, 2$  y  $4$ .

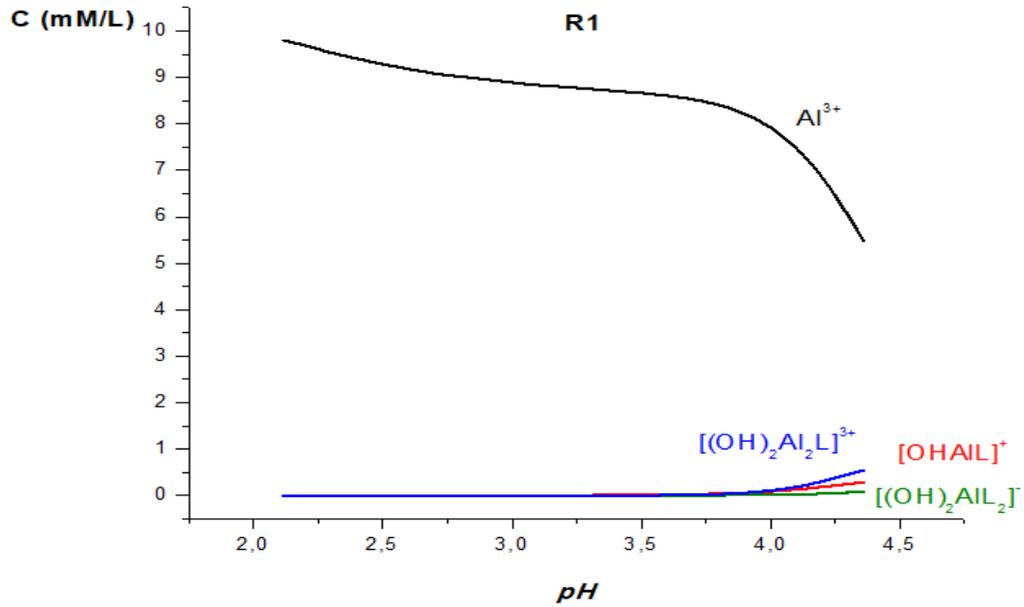


Figura 21. Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+\text{-Al(III)-treo}$  para  $R=1$ .

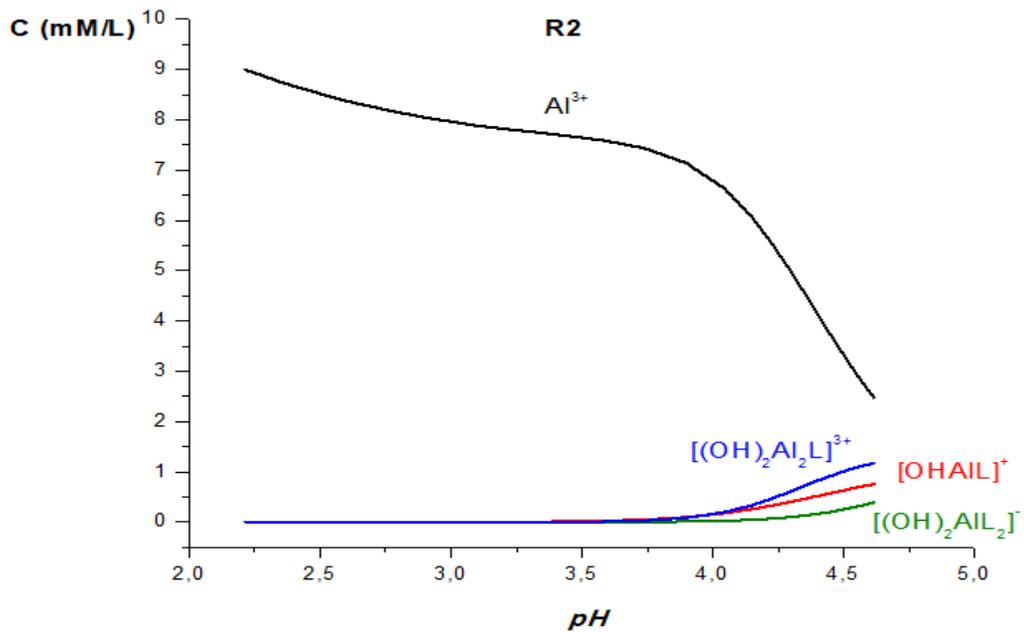
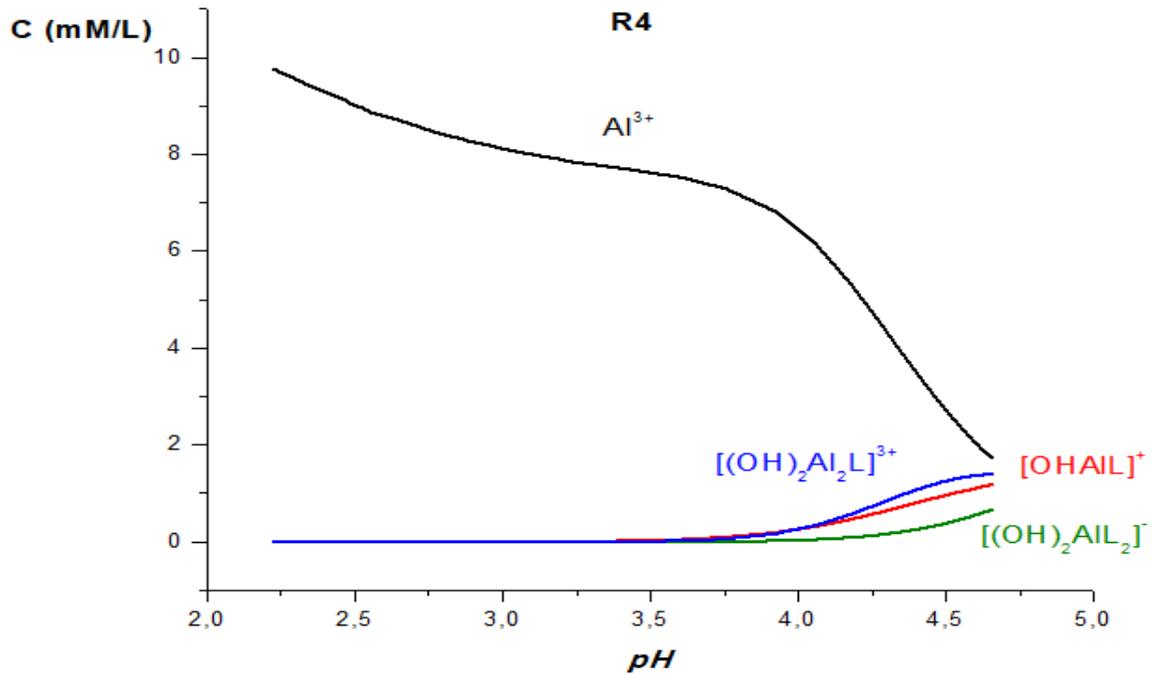


Figura 22. Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+\text{-Al(III)-Treo}$  para  $R=2$ .



**Figura 23.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -Al(III)-treo para  $R=4$ .

En la **figura 22**, relación  $R = 2$  se observa la presencia de muy pequeñas cantidades de las especies  $[OHAlL]^+$ ,  $[(OH)_2AlL_2]^-$  y  $[(OH)_2Al_2L]^{3+}$  y gran cantidad de metal libre en todo el rango de  $pH$ . Todas estas especies se forman a  $pH \geq 4$ . Al aumentar la relación  $R$ , apenas aumenta la concentración de todas las especies, **figuras 22 y 23**.

A modo comparativo la **tabla 15** muestra, los resultados de la especiación y constantes de formación de los sistemas  $H^+$ -Al(III)-serina y  $H^+$ -Al(III)-treonina obtenidas en este trabajo y las reportadas por otros autores.

**Tabla 15.** Tabla comparativa de los complejos y constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqr}$ , de los sistemas  $H^+$ -Al(III)- serina y  $H^+$ -Al(III)- treonina reportadas en la literatura y las obtenidas en este trabajo.

Especie	$\log \beta_{pqr}$ L = serina		$\log \beta_{pqr}$ L = treonina	
	Ref.	Este trabajo	Ref.	Este trabajo
$[OHAlL]^+$	0.62(23) <sup>ref.90</sup>	-	0.94(15) <sup>ref.90</sup>	1.30(1)
$[(OH)_2Al_2L]^{3+}$	0.198(2) <sup>ref.91</sup>	0.08(3)	-0.177(5) <sup>ref.91</sup>	-0.56(7)
$[(OH)Al_2L]^{4+}$	3.75(11) <sup>ref.90</sup>	-	-	-
$[(OH)_2AlL_2]^-$	-	2.71(23)	-	-3.6(2)
$[AlL]^{2+}$	5.66(11) <sup>ref.90</sup>	-	5.51(12) <sup>ref.90</sup>	-
$[HAIL]^{3+}$	-	10.83(3)	-	-

Nota: ref. 90 (KCl 0.2 M a 25 °C); 91 (NaCl 0.15 M a 37 °C)

En la tabla anterior se observa coincidencia del complejo,  $[OHAlL]^+$  obtenido en este trabajo y el reportado por Kiss y col.<sup>90</sup> para los sistemas  $H^+$ -Al(III)-serina y  $H^+$ -Al(III)-treonina. Si se compara el valor de la constante de formación obtenida en este trabajo para esa especie ( $[OHAlL]^+$ ) en el sistema  $H^+$ -Al(III)-treonina, es ligeramente diferente a la reportada por Kiss.<sup>90</sup>

Por otro lado, al comparar la especiación obtenida en este trabajo y la reportada por Daydé y col.,<sup>91</sup> solo es coincidente la hidroxoespecie  $[(OH)_2Al_2L]^{3+}$  tanto para el sistema  $H^+$ -Al(III)-serina como para el sistema  $H^+$ -Al(III)-treonina, pero los valores de las constantes de formación son totalmente diferentes.

En el trabajo de Daydé y col.,<sup>91</sup> se señala que la especiación del Al(III) tanto con la serina como la treonina, se ve afectada por la relación metal:ligando, debido a la débil capacidad coordinante de estos ligandos hacia el centro metálico, sugiriendo el empleo de grandes concentraciones de ligando. En este trabajo se emplearon relaciones

metal:ligando entre 1 y 10. El trabajo señala además el efecto de la hidrólisis del metal sobre la especiación de estos sistemas.

Daydé empleó los datos de la hidrólisis ya reportado por Venturini y col.,<sup>110</sup> en 1987, en NaCl 0.15 M y 37 °C, según:  $[(\text{OH})\text{Al}]^{2+}$  ( $-\log \beta_{\text{pq}} = 8.577(2)$ );  $[(\text{OH})_3\text{Al}]$  ( $-\log \beta_{\text{pq}} = 26.138(4)$ );  $[(\text{OH})_4\text{Al}]^-$  ( $-\log \beta_{\text{pq}} = 29.044(12)$ );  $[(\text{OH})_{11}\text{Al}_3]^{2-}$  ( $-\log \beta_{\text{pq}} = 91.025(99)$ );  $[(\text{OH})_{15}\text{Al}_6]^{3+}$  ( $-\log \beta_{\text{pq}} = 149.278(15)$ ) y  $[(\text{OH})_{22}\text{Al}_8]^{2+}$  ( $-\log \beta_{\text{pq}} = 214.973(18)$ ), mientras que la hidrólisis considerada como base para el tratamiento de los datos de los sistemas  $\text{H}^+$ -Al(III)-serina y  $\text{H}^+$ -Al(III)-treonina de este trabajo, fue:  $[(\text{OH})\text{Al}]^+$  ( $\log \beta_{\text{pq}} = (<6.1)$ );  $[(\text{OH})_2\text{Al}_2]^{4+}$  ( $-\log \beta_{\text{pq}} = 7.67(3)$ ) y  $[(\text{OH})_4\text{Al}_8]^{5+}$  ( $-\log \beta_{\text{pq}} = 14.36(4)$ ) reportada en NaCl 3.0 M, 25 °C empleando soluciones envejecidas.<sup>11</sup> Como se observa en primer lugar, la especiación y constantes son muy diferentes y además el método y condiciones de medida también, por lo que se puede suponer entonces, que la hidrólisis puede estar afectando la formación de los complejos de los sistemas bajo estudio.

En el caso del trabajo de Kiss y col.,<sup>90</sup> también ellos determinaron la hidrólisis del Al(III) en KCl 0.2 M a 25 °C ( $-\log \beta_{\text{pq}} = 5.52$   $[(\text{OH})\text{Al}]^{2+}$ ;  $-\log \beta_{\text{pq}} = 13.57$   $[(\text{OH})_4\text{Al}_3]^{5+}$ ;  $-\log \beta_{\text{pq}} = 109.1$   $[(\text{OH})_{32}\text{Al}_{13}]^{7+}$ ) y  $-\log \beta_{\text{pq}} = 23.46$   $[(\text{OH})_4\text{Al}]^-$ . Para la especiación Al(III)-serina y treonina, emplearon muy altas relaciones metal:ligando (1:10, 1:15, 1:20, 1:25, 1:30 y 1:40).

Como vemos en ambos trabajos la especiación de la hidrólisis y las relaciones metal:ligando empleadas en cada caso son diferentes y aún a las empleadas en este trabajo. Se sugiere hacer el estudio de la hidrólisis en NaCl 3.0 M, pero no con soluciones envejecidas, sino en NaCl 3.0 M a 25 °C, para ver si el efecto de las especies hidrolíticas del Al(III) controlan o determinan la especiación final del Al(III) con ligandos como los empleados en este trabajo.

## **6. CONCLUSIONES**

1. Se determinaron las constantes de acidez del sistema  $H^+$ -serina, en NaCl 3.0 M a 25 °C y por medio de medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$ :  $\log \beta_{p0r} = 9.31(1)$  y  $\log \beta_{p0r} = 11.81(2)$  y a partir de estos valores se calcularon los correspondientes valores de  $pK_{a1} = 2.50(2)$  y  $pK_{a2} = 9.31(1)$ .
2. Se determinaron las constantes de acidez del sistema  $H^+$ -treonina, en NaCl 3.0 M a 25 °C y por medio de medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$ :  $\log \beta_{p0r} = 9.13(2)$  y  $\log \beta_{p0r} = 11.42(2)$  y a partir de estos valores se calcularon los correspondientes valores de  $pK_{a1} = 2.29(3)$  y  $pK_{a2} = 9.13(2)$ .
3. Fue obtenida la especiación del sistema  $H^+$ -Al(III)-serina y las correspondientes constantes de formación de los complejos encontrados variando la relación  $R$ , en NaCl 3.0 M a 25 °C. El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue:  $[HAIL]^{3+}$  ( $\log \beta_{111} = 10.83(3)$ ),  $[(OH)_2Al_2L]^{3+}$  ( $\log \beta_{-221} = 0.08(3)$ ) y  $[(OH)_2AIL_2]^-$  ( $\log \beta_{-212} = 2.71(23)$ ).
4. Fue obtenida la especiación del sistema  $H^+$ -Al(III)-treonina y las correspondientes constantes de formación de los complejos encontrados variando la relación  $R$ , en NaCl 3.0 M a 25 °C. El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue:  $[OHAIL]^+$  ( $\log \beta_{-111} = 1.30(1)$ );  $[(OH)_2Al_2L]^{3+}$  ( $\log \beta_{-221} = -0.56(7)$ ) y  $[(OH)_2AIL_2]^-$  ( $\log \beta_{-212} = -3.6(2)$ ).
5. Al comparar la especiación de los sistemas  $H^+$ -Al(III)-ser y  $H^+$ -Al(III)-treo, hay muy poca coincidencia con lo reportado en la literatura.
6. La controversia presentada en la bibliografía en relación a la especiación de los sistemas  $H^+$ -Al(III)-ser y  $H^+$ -Al(III)-treo, pudiera atribuirse a los diferentes métodos de medida, a la relación ligando: metal  $R$  empleada y la especiación usada en los análisis de los datos.

## **7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. J. Emsley, *Nature's Building Blocks*, Oxford University Press, USA (2001).
2. Página web: <http://www.indexal.com/es/node/136>, consultada 23/04/2016.
3. página web: <http://aluminio.org/?p=944>, consultada 23/04/2016.
4. J. Leal, *Medición del trabajo aplicado a la empresa D´Vargas Repujado en Aluminio S.A. de C.V*, TEG, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (2008).
5. J. Wright, *Environmental Chemistry*, Taylor & Francis, (2003).
6. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Second Edition, Elsevier (1997).
7. P. Rubini, A. Lakatos, D. Champmartin, T. Kiss, *Coord. Chem. Rev.*, 228, 137-152 (2002).
8. T. Kiss, T. Jakusch, M. Kilyen, E. Kiss, A. Lakatos, *Polyhedron*, 19, 2389 (2000).
9. J.A. Varner, K.F. Jensen, W. Horvath, R.L. Isaacson, *Brain Res.* 784, 284 (1998).
10. E. Marklund, L.-O. Ohman, *Acta Chem. Scand.* 44, 353 (1990).
11. A. Marín, M.L Araujo, J.D. Martínez, V. Lubes, F. Brito, *Studies on aluminium chemistry. 1. Hydrolysis of  $Al^{3+}$  in aged 3.0 mol.L<sup>-1</sup> (Na)Cl acidic solution at 25 °C*. Journal Solution Chem., vol 44, n°12, 2316-2331 (2015).
12. G. Biedermann, L.G. Sillén, *Studies on the hydrolysis of metal ions, IV: Liquid-junction potentials and constancy of activity factors in NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> ionic medium*. Arkiv Kemi, 5, 425 (1953).
13. L.G. Sillén, *Some recent results on hydrolytic equilibria, Pure and Applied Chemistry*, 17(1), 55 (1968).
14. C. Brosset, *On the reactions of the aluminum ion with water, Acta Chem. Scand.*, 6, 910 (1952).
15. G. Biedermann, *Study on the hydrolysis equilibria of cations by emf methods*, Department of Chemistry, Inorganic Chemistry, The Royal Institute of Technology (KTH), S-100 44 Stockholm, Sweden. Thesis. Published in *Svensk Kemisk Tidskrift*, 76 362 (1964). T275.

16. J. Aveston, *Hydrolysis of the aluminium ion: ultracentrifugation and acidity measurements*, *J. Chem. Soc.*, 4438 (1965).
17. R.E. Mesmer, C.F. Baes, Acidity measurements at elevated temperatures. V. Aluminum ion hydrolysis, *Inorg. Chem.*, 10(10), 2290 (1971).
18. C. F. Baes, R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons, New York (1976).
19. LO. Öhman, W. Forsling, *Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution. 3. A potentiometric study of aluminium(III) hydrolysis and aluminium(III) hydroxo carbonates in 0.6 M Na(Cl)*, *Acta Chem. Scand.*, 35A, 795 (1981).
20. P.L. Brown, R.N. Sylva, G.E. Batley, J. Ellis, The hydrolysis of metal ions. Part 8. Aluminium(III), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1967 (1985).
21. J.W. Akitt, N.N. Greenwood, N.L. Khandelwal, G.D. Lester,  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerisation of the hexaquo-aluminium(III) cation, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 604 (1972).
22. J.Y. Bottero, J.M. Cases, F. Flessinger, J.E. Poisier, *Studies of hydrolyzed aluminum chloride solution. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions*, *J. Phys. Chem.* 84, 2933 (1980).
23. G. Johansson, *The crystal structures of  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  and  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$* , *Acta Chem. Scand.*, 16, 403 (1962).
24. G. Johansson, G. Lundgren, L.G. Sillén, R. Söderquist, *On the crystal structure of a basic aluminium sulfate and the corresponding selenite*, *Acta Chem. Scand.*, 14, 769 (1960).
25. A. Nesse, G. Garbossa, G. Pérez, D. Vittori, N. Pregi, *Aluminio: culpable o inocente?*, *Revista Química Viva*, 2(1), 9 (2003).
26. W.V. Rausch, H.D. Bale, *Small-Angle X-Ray Scattering from Hydrolyzed Aluminum Nitrate Solutions*, *J. Chem. Phys.*, 40(11), (1964) 3391.
27. C. Brosset, *Acta Chem. Scand.*, 6, 910 (1952).

28. C. Brosset, G. Biedermann, L. G. Sillén, *Studies on the hydrolysis of metal ions, XI: The aluminium ion, Al<sup>3+</sup>*. *Acta Chem. Scand.* 8, 1917–1926 (1954).
29. L.G. Sillén, *On Equilibria in systems with polynuclear complex formation. I. Methods of deducing the composition of the complexes from experimental data. core-links complexes*. *Acta Chem. Scand.* 8, 299–317 (1954).
30. L.G. Sillén, *On equilibria in systems with polynuclear complex formation. II. Testing simple mechanisms which give core+links complexes of composition B(A<sub>t</sub>B)<sub>n</sub>*. *Acta Chem. Scand.* 8, 318–335 (1954).
31. G. Biedermann, *Study on the hydrolysis equilibria of cations by emf methods*. *Sven. Kem.*, 76, 1–23 (1964).
32. J. Aveston, *Hydrolysis of the aluminium ion ultracentrifugation and acidity measurements*. *J. Chem. Soc.* 4438–4443 (1965).
33. W.R. Harris, G. Berthon, J. Ph. Day, Ch. Exley, T. P. Flaten, W.F. Forbes, T. Kiss, Ch. Orvig, Paolo F. Zatta, *Speciation of aluminum in biological systems*, *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 48, 543–568 (1996)
34. J.R.J. Sorenson, I.R. Campbell, L.B. Tepper, R.D. Lingg, *Aluminum in the environment and human health*. *Environ. Health Perspect.* 8:3–95 (1974).
35. D.J. Chadwick, J. Whelan, *Aluminum in biology and medicine*. Ciba Foundation Symposium, New York: Wiley vol. 169 (1992).
36. W.F. Forbes, C. A. McAiney, L. M. Hayward, N. Agwani. *Geochemical risk factors for mental functioning, based on the Ontario Longitudinal Study of Aging (LSA) II. The role of pH*. *Can. J. Aging* 13, 249–267 (1994).
37. W.F. Forbes, J. F. Gentleman, C. J. Maxwell. *Concerning the role of aluminum in causing dementia*. *Exp. Gerontology* 30, 23–32 (1995a).
38. L.C. Neri, D. Hewitt. *Aluminium, Alzheimer's disease and drinking water*. *Lancet* 338, 390 (1991).
39. D.R.C. McLachlan. *Aluminium and the risk for Alzheimer's disease*. *Environmetrics* 6, 233–275 (1995).

40. T.P. Flaten. *Geographical associations between aluminium in drinking water and death rates with dementia (including Alzheimer's disease), Parkinson's disease, and amyotrophic lateral sclerosis in Norway. Environ. Geochem. Health* 12, 152–167 (1990).
41. C.N. Martyn, C. Osmond, J. A. Edwardson, D.J.P. Barker, E.C. Harris, R.F. Lacey. *Geographical relation between Alzheimer's disease and aluminium in drinking water. Lancet* i, 59–62 (1989).
42. T. Kiss, I. Sóvágó, R.B Martin. *Al<sup>3+</sup> binding by adenosine 5'-phosphates: AMP, ADP, and ATP. Inorg. Chem.* 30,2130–2132 (1991).
43. R.B. Martin. *Aluminum: A neurotoxic product of acid rain. Acc. Chem. Res.* 27:204–210 (1994).
44. T. García, D. Jay. *Fosforilación de tau y enfermedad de Alzheimer (en español). 329Gac Méd Méx*, vol.140, No. 3, (2004).
45. V. Bernhardt, M. Rommy. *Mecanismos neurobiológicos de la enfermedad de Alzheimer. Rev. chil. neuro-psiquiatr.* [online]. jun. (2005), vol.43, no.2 [citado 03 octubre de 2008], p.123-132. Disponible en la World Wide Web: [\[1\]](#). ISSN 0717-9227.
46. B.A. Browne, C.T. Driscoll. *Soluble aluminum silicates: Stoichiometry, stability, and implications for environmental geochemistry. Science* 256,1667–1670 (1992).
47. V.C. Farmer, D.G. Lumsdon. *An assessment of complex formation between aluminum and silicic acid in acidic solutions. Geochim. Cosmochim. Acta* 58,3331–3334 (1994).
48. C. Exley, J. D. Birchall. *Comment on "An assessment of complex formation between aluminium and silicic acid in acidic solutions."* *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1017 (1995).
49. R.A. Vobe, D.R. Williams. *Chemical speciation of aluminium in blood plasma with reference to silica. Chem. Spec. Bioavail.* 4, 85–87 (1992).

50. J.A. Edwardson, P.B. Moore, I.N Ferrier, J.S. Lilley, G.W.A Newton, J. Barker, J. Templar, J.P. Day.. *Effect of silicon on gastrointestinal absorption of aluminium. Lancet* 342, 211–212 (1993).
51. M.J. Hodson, D.E. Evans. *Aluminium/silicon interactions in higher plants. J. Exp. Bot.* 46, 161–171 (1995).
52. J.D. Birchall, C. Exley, J.S. Chappell, M.J. Phillips. *Acute toxicity of aluminium to fish eliminated in silicon-rich acid waters. Nature* 338, 146–148 (1989).
53. J.M. Candy, J. Klinowski, R.H. Perry, E.K. Perry, A. Fairbairn, A.E. Oakley, T. A. Carpenter, J.R. Attack, G. Blessed, J.A. Edwardson. *Aluminosilicates and senile plaque formation in Alzheimer's disease. Lancet* I, 354–357 1986.
54. M. Chaussidon, P. Netter, M. Kessler, H. Membre, P. Fener, S. Delons, F. Albarède. *Dialysis-associated arthropathy: Secondary ion mass spectrometry evidence of aluminum silicate in  $\beta_2$ -microglobulin amyloid synovial tissue and articular cartilage. Nephron* 65, 559–563 (1993).
55. R.B. Martin. *Aluminosilicate stabilities under blood plasma conditions. Polyhedron* 9, 193–197 (1990).
56. S.E.E. Sociedad Española de Nefrología, pagina web: [http://www.senefro.org/modules.php?name=atlas&d\\_op=seeitem&iditem=42&idsection=3&idsubsection=](http://www.senefro.org/modules.php?name=atlas&d_op=seeitem&iditem=42&idsection=3&idsubsection=), consultada 05/05/2016.
57. S.W. King, J. Savory, M.R. Wills. *Aluminum distribution in serum following hemodialysis. Ann. Clin. Lab. Sci.* 12, 143–149 (1982).
58. G.A. Trapp. *Aluminum binding to organic acids and plasma proteins. Implications for dialysis encephalopathy. J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.* 6, 15–20 (1985).
59. M.R. Wills, J. Savory. *Aluminum and chronic renal failure: sources, absorption, transport, and toxicity. Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.* 27, 59–107 (1989).
60. F.Y. Leung, A.B. Hodsman, N. Muirhead, A.R. Henderson. *Ultrafiltration studies in vitro of serum aluminum in dialysis patients after deferioxamine chelation therapy. Clin.Chem.* 31, 20–23 (1985).

61. M. Cochran, D. Patterson, S. Neoh, B. Stevens, R. Mazzachi. *Binding of Al by protein in plasma of patients on maintenance hemodialysis. Clin. Chem.* 31, 1314–1316 (1985).
62. E.B. González, J.P. Parajon, J.I.G. Alonso, Sanz-Medel. A. *Analytical approaches to the problem of protein binding of aluminum in blood serum. J. Anal. Atomic Spectrosc.* 4:175–179 (1989).
63. C.D. Hewitt, J.P. Day. *Separation of plasma proteins by high performance ion-exchange chromatography to determine metal carrier proteins. In Trace elements in human health and disease: Extended abstracts. 2nd Nordic Symposium, Odense* (1987).
64. S. Daydé, M. Filella, G. Berthon. *Aluminum speciation studies in biological fluids. Part 3. Quantitative investigation of aluminum-phosphate complexes and assessment of their potential significance in vivo. J. Inorg. Biochem.* 38, 241–259 (1990).
65. G.E. Jackson. *Aluminium, gallium and indium in biological fluids—A computer model of blood plasma. Polyhedron* 9,163–170 (1990).
66. D.J. Clevette, C. Orvig. *Comparison of ligands of differing denticity and basicity for the in vivo chelation of aluminium and gallium. Polyhedron* 9, 151–161 (1990).
67. J.R. Duffield, K. Edwards, D.A. Evans, D.M. Morrish, R.A. Vobe, D.R. Williams. *Low molecular mass aluminum complex speciation in biofluids. J. Coord. Chem.* 23, 277–290 (1991).
68. W.R. Harris. *Equilibrium model for speciation of aluminum in serum. Clin. Chem.* 8, 1809–1818 (1992).
69. A. Campbell, D. Hamai, S.C. Bondy, *Differential toxicity of aluminum salts in human cell lines of neural origin: implications for neurodegeneration, Neuro Toxicology* 22, 63–71 (2001).
70. C. Struys-Ponsar, O. Guillard, P. van den Bosch de Aguilar, *Effects of aluminum exposure on glutamate metabolism: a possible explanation for its toxicity, Exp. Neurol.* 163, 157–164 (2000).

71. S.X. Guo-Ross, E.Y. Yang, T.J. Walsh, S.C. Bondy, *Decrease of glial fibrillary acidic protein in rat frontal cortex following aluminum treatment*, *J. Neurochem.* 73 1609–1614 (1999).
72. M.B. Suarez-Fernández, A.B. Soldado, A. Sanz-Medel, J.-A. Vega, A. Novelli, M.T. Fernandez-Sanchez, *Aluminum-induced degeneration of astrocytes occurs via apoptosis and results in neuronal death*, *Brain Res.* 835, 125- 136 (1999).
73. F. Matsushima, S. Meshitsuka, *Ingestion and excretion of aluminum in foods and pharmaceuticals*, *Jpn. J. Hyg.* 56, 528–534 (2001).
74. E. De Voto, R.A. Yokel, *The biological speciation and toxicokinetics of aluminum*, *Environ. Health Perspect.* 102 940– 951 (1994).
75. L.G. Wade, *Química Orgánica*, Quinta Edición, Editorial Pearson Educación, S. A., Madrid (2004).
76. L.G. Wade, *Química Orgánica*, 2a Ed., Pearson Press, México (1995).
77. <http://quimica6huerto.blogspot.com/2013/04/tabla-de-aminoacidos.html>, página web, consultada 14/05/2016.
78. F. Rodríguez, página web, [http://sevuprimero.weebly.com/uploads/9/8/6/3/9863937/estructura\\_y\\_propiedades\\_e\\_peptidos\\_y\\_aminocidos.pdf](http://sevuprimero.weebly.com/uploads/9/8/6/3/9863937/estructura_y_propiedades_e_peptidos_y_aminocidos.pdf) consultada 14/05/2016
79. <http://www.vi.cl/gepe/10-04%20%28a%29.jpg>, página web, consultada 14/05/2016.
80. IUPAC-IUBMB Joint Commission on Biochemical Nomenclature. "Nomenclature and Symbolism for Amino Acids and Peptides", *Pure & Appl. Chem.*, vol. 56, 5, 595-624 (1984).
81. V. Sojo, *Estudio de los complejos de Vanadio(IV) y Serina por medio de Medidas de emf(H) (KCl 3.0 M, 25 °C)* TEG, Esc. Química, Fac. de ciencias UCV. (2006).
82. G. Cabezas, *Estudios de formación de complejos ternarios entre el sistema v (III)-ácido salicílico y los aminoácidos serina, treonina, metionina y fenilalanina, mediante medidas de emf(H) (KCl 3,0 M, 25°C)*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2014).

83. S. West. Mason. *Textbook of Biochemistry*. Segunda edición. Editorial The Macmillan Company. New York (1956).
84. D. Rawn, *Biochemistry*, 1ª Ed., vol. 1, Interamericana Mc. Graw Hill, Baecelona (1989).
85. *Oxford Dictionary of Biochemistry and Molecular Biology*, Rev. Ed., Nueva York (2000).
86. R. Tadia, *Natural Science Research*, 41, 561 (1985).
87. V. Brumas, N. Alliey, G. Berthon, *J. Inorg. Biochem.*, 52, 287 (1993).
88. Página web: <http://www.natursan.net/prolina-aminoacido-no-esencial/> consultada 22/05/2016.
89. N. Al-Ani, A. Olin, *Chemica Scripta*, 23, 161 (1984).
90. T. Kiss, I. Sovago y I. Toth, A. Lakatos, R. Bertani, A. Tappararo, G. Bombi, R.B. Martín, *Complexation of aluminium(III) with several bi- and tri-dentate amino acids*, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 1967-1972 (1997).
91. S. Dayde, D. Champmartin, P. Rubini, G. Berthon. *Aluminium speciation studies in biological fluids. Part 8. A quantitative investigation of Al(III)- amino acid complex equilibria and assessment of their potential implications for aluminium metabolism and toxicity*. *Inorg. Chimica Acta*, 339 513-524 (2002)
92. A. Braibanti, F. Dallavalle,, T B. Veroni. *Analysis of variance applied to determination of equilibrium constants*. *Talanta*, 29, 725 (1982).
93. T. Kruck, B. Sarkar, *Can. J. Chem.*,51, 3549; 3555 (1973).
94. E. Bottari, R. Porto, *Ann. Chim. (Rome)*, 75, 393 (1985).
95. D. Voet, Ch.W. Pratt, J.G. Voet. *Fundamentals of Biochemistry: Life at the Molecular*, 4<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons (2012).
96. De Sousa. J.D., *Estudios de formación de complejos de cromo (III) con los aminoácidos serina y treonina en solución acuosa (KCl 1,5M, 25°C)*. TEG, Esc. Química, Fac. de Ciencias. UCV. (2008).
97. S. Ege, *Química orgánica. Estructura y reactividad*. Tercera edición. Editorial Reverte. S.A. España (2004).

98. J. Fornaguera, G. Gómez, *Bioquímica. La ciencia de la vida*, Costa Rica: Editorial Universidad Estatal a Distancia (EUNED), 2004.
99. N. Vlasova, N. Davidenko, *Zhur. Neorg. Khim.*, 30, 1738 (E,988) (1985).
100. Xu Xiliang, Huang Zhongxian, *Acta Chimica Sinica*, 1005 (1986).
101. T. Predrag, J. Ratomir, *Study of Equilibria in the Aluminium(III) Glycine and Alanine Systems*, *Chem.* 675, 217-228, (1989).
102. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Second Edition, Elsevier (1997).
103. P. Rubini, A. Lakatos, D. Champmartin, T. Kiss, *Coord. Chem. Rev.*, 228, 137-152 (2002).
104. T. Kiss, T. Jakusch, M. Kilyen, E. Kiss, A. Lakatos, *Polyhedron*, 19, 2389 (2000).
105. J.A. Varner, K.F. Jensen, W. Horvath, R.L. Isaacson, *Brain Res.* 784, 284 (1998).
106. E. Marklund, L.-O. Ohman, *Acta Chem. Scand.* 44, 353 (1990).
107. A. Marín, M.L Araujo, J.D. Martínez, V. Lubes, F. Brito, *Studies on aluminium chemistry. 1. Hydrolysis of  $Al^{3+}$  in aged 3.0 mol.L<sup>-1</sup> (Na)Cl acidic solution at 25 °C*. *Journal Solution Chem.*, vol 44, n°12, 2316-2331 (2015).
108. G. Biedermann, L.G. Sillén, *Studies on the hydrolysis of metal ions, IV: Liquid-junction potentials and constancy of activity factors in NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> ionic medium*. *Arkiv Kemi*, 5, 425 (1953).
109. L.G. Sillén, *Some recent results on hydrolytic equilibria*, *Pure and Applied Chemistry*, 17(1), 55 (1968).
110. C. Brosset, *On the reactions of the aluminum ion with water*, *Acta Chem. Scand.*, 6, 910 (1952).
111. G. Biedermann, *Study on the hydrolysis equilibria of cations by emf methods*, Department of Chemistry, Inorganic Chemistry, The Royal Institute of Technology (KTH), S-100 44 Stockholm, Sweden. *Thesis*. Published in *Svensk Kemisk Tidskrift*, 76 362 (1964). T275.
112. J. Aveston, *Hydrolysis of the aluminium ion: ultracentrifugation and acidity measurements*, *J. Chem. Soc.*, 4438 (1965).

113. R.E. Mesmer, C.F. Baes, Acidity measurements at elevated temperatures. V. Aluminum ion hydrolysis, *Inorg. Chem.*, 10(10), 2290 (1971).
114. C. F. Baes, R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons, New York (1976).
115. LO. Öhman, W. Forsling, *Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution. 3. A potentiometric study of aluminium(III) hydrolysis and aluminium(III) hydroxo carbonates in 0.6 M NaCl*, *Acta Chem. Scand.*, 35A, 795 (1981).
116. P.L. Brown, R.N. Sylva, G.E. Batley, J. Ellis, The hydrolysis of metal ions. Part 8. Aluminium(III), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1967 (1985).
117. J.W. Akitt, N.N. Greenwood, N.L. Khandelwal, G.D. Lester,  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerisation of the hexaquo-aluminium(III) cation, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 604 (1972).
118. J.Y. Bottero, J.M. Cases, F. Flessinger, J.E. Poisier, *Studies of hydrolyzed aluminum chloride solution. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions*, *J. Phys. Chem.* 84, 2933 (1980).
119. G. Johansson, *The crystal structures of  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  and  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$* , *Acta Chem. Scand.*, 16, 403 (1962).
120. G. Johansson, G. Lundgren, L.G. Sillén, R. Söderquist, *On the crystal structure of a basic aluminium sulfate and the corresponding selenite*, *Acta Chem. Scand.*, 14, 769 (1960).
121. A. Nesse, G. Garbossa, G. Pérez, D. Vittori, N. Pregi, *Aluminio: culpable o inocente?*, *Revista Química Viva*, 2(1), 9 (2003).
122. W.V. Rausch, H.D. Bale, *Small-Angle X-Ray Scattering from Hydrolyzed Aluminum Nitrate Solutions*, *J. Chem. Phys.*, 40(11), (1964) 3391.
123. C. Brosset, *Acta Chem. Scand.*, 6, 910 (1952).
124. C. Brosset, G. Biedermann, L. G. Sillén, *Studies on the hydrolysis of metal ions, XI: The aluminium ion,  $\text{Al}^{3+}$* . *Acta Chem. Scand.* 8, 1917–1926 (1954).

125. L.G. Sillén, *On Equilibria in systems with polynuclear complex formation. I. Methods of deducing the composition of the complexes from experimental data. core-links complexes. Acta Chem. Scand.* 8, 299–317 (1954).
126. L.G. Sillén, *On equilibria in systems with polynuclear complex formation. II. Testing simple mechanisms which give core+links complexes of composition  $B(A_iB)_n$ . Acta Chem. Scand.* 8, 318–335 (1954).
127. G. Biedermann, *Study on the hydrolysis equilibria of cations by emf methods. Sven. Kem.*, 76, 1–23 (1964).
128. J. Aveston, *Hydrolysis of the aluminium ion ultracentrifugation and acidity measurements. J. Chem. Soc.* 4438–4443 (1965).
129. W.R. Harris, G. Berthon, J. Ph. Day, Ch. Exley, T. P. Flaten, W.F. Forbes, T. Kiss, Ch. Orvig, Paolo F. Zatta, *Speciation of aluminum in biological systems, Journal of Toxicology and Environmental Health*, 48, 543–568 (1996)
130. J.R.J. Sorenson, I.R. Campbell, L.B. Tepper, R.D. Lingg, *Aluminum in the environment and human health. Environ. Health Perspect.* 8:3–95 (1974).
131. D.J. Chadwick, J. Whelan, *Aluminum in biology and medicine. Ciba Foundation Symposium*, New York: Wiley vol. 169 (1992).
132. W.F. Forbes, C. A. McAiney, L. M. Hayward, N. Agwani. *Geochemical risk factors for mental functioning, based on the Ontario Longitudinal Study of Aging (LSA) II. The role of pH. Can. J. Aging* 13, 249–267 (1994).
133. W.F. Forbes, J. F. Gentleman, C. J. Maxwell. *Concerning the role of aluminum in causing dementia. Exp. Gerontology* 30, 23–32 (1995a).
134. L.C. Neri, D. Hewitt. *Aluminium, Alzheimer's disease and drinking water. Lancet* 338, 390 (1991).
135. D.R.C. McLachlan. *Aluminium and the risk for Alzheimer's disease. Environmetrics* 6, 233–275 (1995).
136. T.P. Flaten. *Geographical associations between aluminium in drinking water and death rates with dementia (including Alzheimer's disease), Parkinson's disease, and*

- amyotrophic lateral sclerosis in Norway. Environ. Geochem. Health* 12, 152–167 (1990).
137. C.N. Martyn, C. Osmond, J. A. Edwardson, D.J.P. Barker, E.C. Harris, R.F. Lacey. *Geographical relation between Alzheimer's disease and aluminium in drinking water. Lancet* i, 59–62 (1989).
138. T. Kiss, I. Sóvágó, R.B. Martin. *Al<sup>3+</sup> binding by adenosine 5'-phosphates: AMP, ADP, and ATP. Inorg. Chem.* 30,2130–2132 (1991).
139. R.B. Martin. *Aluminum: A neurotoxic product of acid rain. Acc. Chem. Res.* 27:204–210 (1994).
140. T. García, D. Jay. *Fosforilación de tau y enfermedad de Alzheimer (en español).* 329*Gac Méd Méx*, vol.140, No. 3, (2004).
141. V. Bernhardt, M. Rommy. *Mecanismos neurobiológicos de la enfermedad de Alzheimer. Rev. chil. neuro-psiquiatr.* [online]. jun. (2005), vol.43, no.2 [citado 03 octubre de 2008], p.123-132. Disponible en la World Wide Web: . ISSN 0717-9227.
142. B.A. Browne, C.T. Driscoll. *Soluble aluminum silicates: Stoichiometry, stability, and implications for environmental geochemistry. Science* 256,1667–1670 (1992).
143. V.C. Farmer, D.G. Lumsdon. *An assessment of complex formation between aluminum and silicic acid in acidic solutions. Geochim. Cosmochim. Acta* 58,3331–3334 (1994).
144. C. Exley, J. D. Birchall. *Comment on "An assessment of complex formation between aluminium and silicic acid in acidic solutions."* *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1017 (1995).
145. R.A. Vobe, D.R. Williams. *Chemical speciation of aluminium in blood plasma with reference to silica. Chem. Spec. Bioavail.* 4, 85–87 (1992).
146. J.A. Edwardson, P.B. Moore, I.N. Ferrier, J.S. Lilley, G.W.A. Newton, J. Barker, J. Templar, J.P. Day.. *Effect of silicon on gastrointestinal absorption of aluminium. Lancet* 342, 211–212 (1993).
147. M.J. Hodson, D.E. Evans. *Aluminium/silicon interactions in higher plants. J. Exp. Bot.* 46, 161–171 (1995).

148. J.D. Birchall, C. Exley, J.S. Chappell, M.J. Phillips. *Acute toxicity of aluminium to fish eliminated in silicon-rich acid waters. Nature* 338, 146–148 (1989).
149. J.M. Candy, J. Klinowski, R.H. Perry, E.K. Perry, A. Fairbairn, A.E. Oakley, T. A. Carpenter, J.R. Atack, G. Blessed, J.A. Edwardson. *Aluminosilicates and senile plaque formation in Alzheimer's disease. Lancet* I, 354–357 1986.
150. M. Chaussidon, P. Netter, M. Kessler, H. Membre, P. Fener, S. Delons, F. Albarède. *Dialysis-associated arthropathy: Secondary ion mass spectrometry evidence of aluminum silicate in  $\beta_2$ -microglobulin amyloid synovial tissue and articular cartilage. Nephron* 65, 559–563 (1993).
151. R.B. Martin. *Aluminosilicate stabilities under blood plasma conditions. Polyhedron* 9, 193–197 (1990).
152. S.E.E. Sociedad Española de Nefrología, pagina web: =, consultada 05/05/2016.
153. S.W. King, J. Savory, M.R. Wills. *Aluminum distribution in serum following hemodialysis. Ann. Clin. Lab. Sci.* 12, 143–149 (1982).
154. G.A. Trapp. *Aluminum binding to organic acids and plasma proteins. Implications for dialysis encephalopathy. J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.* 6, 15–20 (1985).
155. M.R. Wills, J. Savory. *Aluminum and chronic renal failure: sources, absorption, transport, and toxicity. Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.* 27, 59–107 (1989).
156. F.Y. Leung, A.B. Hodsman, N. Muirhead, A.R. Henderson. *Ultrafiltration studies in vitro of serum aluminum in dialysis patients after deferioxamine chelation therapy. Clin.Chem.* 31, 20–23 (1985).
157. M. Cochran, D. Patterson, S. Neoh, B. Stevens, R. Mazzachi. *Binding of Al by protein in plasma of patients on maintenance hemodialysis. Clin. Chem.* 31, 1314–1316 (1985).
158. E.B. González, J.P. Parajon, J.I.G. Alonso, Sanz-Medel. A. *Analytical approaches to the problem of protein binding of aluminum in blood serum. J. Anal. Atomic Spectrosc.* 4:175–179 (1989).

159. C.D. Hewitt, J.P. Day. *Separation of plasma proteins by high performance ion-exchange chromatography to determine metal carrier proteins. In Trace elements in human health and disease: Extended abstracts. 2nd Nordic Symposium, Odense (1987).*
160. S. Daydé, M. Filella, G. Berthon. *Aluminum speciation studies in biological fluids. Part 3. Quantitative investigation of aluminum-phosphate complexes and assessment of their potential significance in vivo. J. Inorg. Biochem. 38, 241–259 (1990).*
161. G.E. Jackson. *Aluminium, gallium and indium in biological fluids—A computer model of blood plasma. Polyhedron 9, 163–170 (1990).*
162. D.J. Clevette, C. Orvig. *Comparison of ligands of differing denticity and basicity for the in vivo chelation of aluminium and gallium. Polyhedron 9, 151–161 (1990).*
163. J.R. Duffield, K. Edwards, D.A. Evans, D.M. Morrish, R.A. Vobe, D.R. Williams. *Low molecular mass aluminum complex speciation in biofluids. J. Coord. Chem. 23, 277–290 (1991).*
164. W.R. Harris. *Equilibrium model for speciation of aluminum in serum. Clin. Chem. 8, 1809–1818 (1992).*
165. A. Campbell, D. Hamai, S.C. Bondy, *Differential toxicity of aluminum salts in human cell lines of neural origin: implications for neurodegeneration, Neuro Toxicology 22, 63–71 (2001).*
166. C. Struys-Ponsar, O. Guillard, P. van den Bosch de Aguilar, *Effects of aluminum exposure on glutamate metabolism: a possible explanation for its toxicity, Exp. Neurol. 163, 157–164 (2000).*
167. S.X. Guo-Ross, E.Y. Yang, T.J. Walsh, S.C. Bondy, *Decrease of glial fibrillary acidic protein in rat frontal cortex following aluminum treatment, J. Neurochem. 73 1609–1614 (1999).*
168. M.B. Suarez-Fernández, A.B. Soldado, A. Sanz-Medel, J.-A. Vega, A. Novelli, M.T. Fernandez-Sanchez, *Aluminum-induced degeneration of astrocytes occurs via apoptosis and results in neuronal death, Brain Res. 835, 125–136 (1999).*

169. F. Matsushima, S. Meshitsuka, *Ingestion and excretion of aluminum in foods and pharmaceuticals*, *Jpn. J. Hyg.* 56, 528–534 (2001).
170. E. De Voto, R.A. Yokel, *The biological speciation and toxicokinetics of aluminum*, *Environ. Health Perspect.* 102 940– 951 (1994).
171. L.G. Wade, *Química Orgánica*, Quinta Edición, Editorial Pearson Educación, S. A., Madrid (2004).
172. L.G. Wade, *Química Orgánica*, 2a Ed., Pearson Press, México (1995).
173. <http://quimica6huerto.blogspot.com/2013/04/tabla-de-aminoacidos.html>, página web, consultada 14/05/2016.
174. F.Rodríguez, página web, [http://sevuprimero.weebly.com/uploads/9/8/6/3/9863937/estructura\\_y\\_propiedades\\_e\\_peptidos\\_y\\_aminocidos.pdf](http://sevuprimero.weebly.com/uploads/9/8/6/3/9863937/estructura_y_propiedades_e_peptidos_y_aminocidos.pdf) consultada 14/05/2016
175. <http://www.vi.cl/gepe/10-04%20%28a%29.jpg>, página web, consultada 14/05/2016.
176. IUPAC-IUBMB Joint Commission on Biochemical Nomenclature. *Pure & Appl. Chem.*, vol. 56, 5, 595-624 (1984).
177. V. Sojo, *Estudio de los complejos de Vanadio(IV) y Serina por medio de Medidas de emf(H) (KCl 3.0 M, 25 °C)* TEG, Esc. Química, Fac. de ciencias UCV. (2006).
178. G. Cabezas, *Estudios de formación de complejos ternarios entre el sistema v (III)-ácido salicílico y los aminoácidos serina, treonina, metionina y fenilalanina, mediante medidas de emf(H) (KCl 3,0 M, 25°C)*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2014).
179. S. West. Mason. *Textbook of Biochemistry*. Segunda edición. Editorial The Macmillan Company. New York (1956).
180. D. Rawn, *Biochemistry*, 1<sup>a</sup> Ed., vol. 1, Interamericana Mc. Graw Hill, Baecelona (1989).
181. *Oxford Dictionary of Biochemistry and Molecular Biology*, Rev. Ed., Nueva York (2000).

182. R. Tadia, *Natural Science Research*, 41, 561 (1985).
183. V. Brumas, N. Alliey, G. Berthon, *J. Inorg. Biochem.*, 52, 287 (1993).
184. Página web: <http://www.natursan.net/prolina-aminoacido-no-esencial/> consultada 22/05/2016.
185. N. Al-Ani, A. Olin, *Chemica Scripta*, 23, 161 (1984).
186. T. Kiss, I. Sovago y I. Toth, A. Lakatos, R. Bertani, A. Tapparo, G. Bombi, R.B. Martín, *Complexation of aluminium(III) with several bi- and tri-dentate amino acids*, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 1967-1972 (1997).
187. S. Daydé, D. Champmartin, P. Rubini, G. Berthon. *Aluminium speciation studies in biological fluids. Part 8. A quantitative investigation of Al(III)- amino acid complex equilibria and assessment of their potential implications for aluminium metabolism and toxicity*. *Inorg. Chimica Acta*, 339 513-524 (2002)
188. A. Braibanti, F. Dallavalle,, T B. Veroni. *Analysis of variance applied to determination of equilibrium constants*. *Talanta*, 29, 725 (1982).
189. T. Kruck, B. Sarkar, *Can. J. Chem.*, 51, 3549; 3555 (1973).
190. E. Bottari, R. Porto, *Ann. Chim. (Rome)*, 75, 393 (1985).
191. J. Davila; “*Estudio de los complejos de valencia mixta V(IV,V) sistema  $V_2O_3^{3+}$  fenilalanina (KCl 3.0 M, 25°C)*”, TEG, Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
192. M. L. Araujo: *Termodinámica del Vanadio(V) en Solución*, Tesis Doctoral, Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (1991).
193. A.C. González; “*Estudio de los complejos de vanadio (IV,V) valencia mixta con aminoácidos. Sistema  $H^+-V(IV,V)$  - valina (KCl 3.0 M, 25° C)*”, TEG, Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
194. P.W. Atkins, *Química física*. Barcelona, Ediciones Omega, S.A., (1999).
195. R. Angelici, *Synthesis and technique in inorganic chemistry*, W.B. Saunder Company, (1977).

196. J.D. Martinez, *Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos*. Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Asistente. Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
197. F. Rouessac, A. Rouessac, *Análisis químico. Métodos y técnicas instrumentales modernas*. Madrid : McGraw Hill/Interamericana, (2003).
198. L.G.Sillén, *Master Variables and Activity Scales, en Advances in Inorganic Chemistry series*. (1967).
199. N. Leiva, *Estudio de la formación de los complejos de vanadio (V) con aminoácidos. sistema  $H^+$ - $VO_2^+$ -Leucina (KCl 3.0M, 25°C)*. TEG, Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
200. L.G. Sillén, *Acta, Chem. Scand.*, 16, 159 (1962).
201. N. Ingrid, L.G. Sillén, *ArkivKemi*, 23, 47 (1964).
202. L.G. Sillén, B. Warqvist, *ArkivKemi*, p. 31, 315, 341, 353, 365 ,377.(1968).
203. A. Sabattini, A. Vacca, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1693 (1972).
204. A. Sabattini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*, 21, 53 (1974).
205. M. L. Araujo, *Contribución al estudio de complejos de vanadio y aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de Ascenso a categoría de Profesor Titular, UCV, (2007).
206. H. Nernst, *Annalen der Physik und Chemie N. F.*, 31, 760 – 789 (1887).
207. I.G. Sayce, *Talanta*, 15, 1397 (1968).
208. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. China, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6, p. 501-512 (2005).

**ANEXOS**

## ANEXO I: SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

H, B, L	Concentraciones totales (analíticas) de H <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup> , aminoácidos (HL)
h, b, h <sub>L</sub>	Concentraciones en equilibrio de H <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup> , HL
$\beta_{pqr}$	Constante de equilibrio en el nivel HL
$L_{pqr}$	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
<i>emf</i> (H)	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV) , pila REF // <b>S</b> / EV
E <sub>0</sub>	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // <b>S</b> / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // <b>S</b> / EV
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (Na, H)Cl 3.0 M
{mi}	Medio iónico NaCl 3.0 M
{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte Na(Cl,OH) 3.0 M
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // <b>S</b> / EV
M	Moles/L
mM	Milimoles/L
Ns	Nº de experimentos
Np	Nº de puntos en un experimento
Nk	Nº de complejos
pH	-log h
REF	Semipila de referencia, pila REF // <b>S</b> / EV
S	Disolución problema en el reactor
T	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
$\theta_B$	Nº medio de H <sup>+</sup> asociados / mol de Al <sup>3+</sup>
$\theta_L$	Nº medio de H <sup>+</sup> asociados / mol de ligando
R	Relación ligando metal
R	Representación de grupos alquilos
$\sigma$	Dispersión = $\sqrt{U/(ns.np - nk)}$

## ANEXO II

### 1. Datos obtenidos para el Sistema H<sup>+</sup> - erina

#### EXPERIMENTO #1

$H_s = 0.02829$ ,  $L_s = 0.0098$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 49.9126$ ,  $E_0 = 408.50198$ ,  $J_H = 12.77108$

V	E	pH	$\theta_L$	$\theta_L^*$	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	292.2	2.156	1.6354	1.6296	-0.0058
0.94	287.6	2.233	1.6135	1.5886	-0.0249
1.95	283.1	2.309	1.5631	1.5473	-0.0158
2.95	277.9	2.396	1.5129	1.4985	-0.0144
3.95	271.9	2.496	1.4585	1.4420	-0.0164
4.96	265.8	2.599	1.3871	1.3859	-0.0012
5.96	258.3	2.725	1.3152	1.3207	0.0055
6.96	249.0	2.882	1.2376	1.2483	0.0106
7.46	242.6	2.990	1.1999	1.2049	0.0051
7.97	236.3	3.096	1.1534	1.1679	0.0146
8.47	226.0	3.270	1.1136	1.1179	0.0042
8.97	214.8	3.459	1.0656	1.0759	0.0103
9.07	211.7	3.511	1.0562	1.0658	0.0096
9.17	207.5	3.582	1.0476	1.0526	0.0050
9.27	204.4	3.635	1.0371	1.0429	0.0058
9.47	198.1	3.741	1.0150	1.0216	0.0066
9.57	194.9	3.795	1.0035	1.0089	0.0054
9.67	192.0	3.844	0.9916	0.9955	0.0039
9.97	184.9	3.964	0.9538	0.9501	-0.0037
10.17	181.6	4.020	0.9275	0.9198	-0.0076
10.37	178.8	4.068	0.9008	0.8880	-0.0128
10.57	174.7	4.137	0.8744	0.8290	-0.0454
10.78	172.5	4.174	0.8458	0.7910	-0.0548
10.98	170.2	4.213	0.8186	0.7463	-0.0723
11.48	167.9	4.252	0.7496	0.6977	-0.0519
11.98	165.4	4.294	0.6806	0.6399	-0.0407
12.48	164.0	4.318	0.6113	0.6064	-0.0048
12.98	161.4	4.362	0.5422	0.5398	-0.0024
13.99	160.2	4.382	0.4018	0.5111	0.1093
14.99	156.4	4.446	0.2632	0.4093	0.1461

**EXPERIMENTO #2**

$H_s = 0.02789$ ,  $L_s = 0.007492$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 49.9126$ ,  $E_0 = 407.79047$ ,  $J_H = 7.40153$

<b>V</b>	<b>E</b>	<b>pH</b>	<b><math>\theta_L</math></b>	<b><math>\theta_L^*</math></b>	<b><math>\theta_L^* - \theta_L</math></b>
0.00	297.0	1.856	1.8835	1.8470	-0.0365
0.44	295.5	1.881	1.8545	1.8393	-0.0153
0.94	293.6	1.913	1.8288	1.8291	0.0003
1.44	292.5	1.932	1.7474	1.8229	0.0756
1.94	288.9	1.992	1.8082	1.8017	-0.0065
2.45	286.2	2.038	1.8012	1.7845	-0.0167
2.95	283.7	2.080	1.7736	1.7676	-0.0060
3.45	280.9	2.127	1.7496	1.7477	-0.0020
3.95	278.0	2.175	1.7172	1.7262	0.0090
4.45	274.7	2.231	1.6901	1.6999	0.0098
4.95	271.2	2.290	1.6569	1.6706	0.0137
5.45	267.1	2.359	1.6268	1.6344	0.0076
5.96	262.5	2.437	1.5929	1.5920	-0.0009
6.46	257.6	2.520	1.5485	1.5452	-0.0033
6.96	251.8	2.618	1.5021	1.4889	-0.0132
7.36	246.8	2.703	1.4566	1.4405	-0.0161
7.56	243.6	2.757	1.4372	1.4101	-0.0271
7.76	240.8	2.804	1.4101	1.3840	-0.0261
7.96	237.8	2.855	1.3820	1.3568	-0.0252
8.16	234.0	2.919	1.3570	1.3236	-0.0334
8.36	230.3	2.982	1.3275	1.2929	-0.0346
8.56	224.5	3.080	1.3058	1.2484	-0.0574
8.76	220.6	3.146	1.2697	1.2212	-0.0486
8.96	214.4	3.250	1.2394	1.1824	-0.0570
9.06	209.5	3.333	1.2276	1.1557	-0.0720
9.16	206.8	3.379	1.2078	1.1423	-0.0655
9.26	201.1	3.475	1.1938	1.1173	-0.0765
9.37	196.1	3.560	1.1761	1.0986	-0.0775
9.47	184.2	3.761	1.1652	1.0644	-0.1008
9.57	172.8	3.954	1.1480	1.0423	-0.1057
9.67	151.5	4.314	1.1310	1.0189	-0.1120
9.77	82.1	5.487	1.1111	1.0012	-0.1100
9.87	-30.9	7.397	1.0847	0.9902	-0.0945
9.97	-45.5	7.644	1.0577	0.9829	-0.0748
10.07	-73.6	8.119	1.0308	0.9505	-0.0803

10.17	-83.8	8.291	1.0039	0.9281	-0.0758
10.27	-91.3	8.418	0.9770	0.9060	-0.0710
10.37	-97.2	8.518	0.9501	0.8846	-0.0655
10.47	-102.4	8.606	0.9232	0.8623	-0.0610
10.57	-107.3	8.689	0.8964	0.8380	-0.0584
10.67	-111.0	8.751	0.8695	0.8175	-0.0520
10.77	-115.4	8.825	0.8427	0.7905	-0.0521
10.87	-118.2	8.873	0.8158	0.7719	-0.0439
10.97	-120.0	8.903	0.7889	0.7593	-0.0295
11.17	-126.2	9.008	0.7352	0.7125	-0.0227
11.37	-131.4	9.096	0.6816	0.6694	-0.0123
11.57	-134.0	9.140	0.6279	0.6466	0.0187
11.77	-139.8	9.238	0.5745	0.5935	0.0190
11.97	-144.2	9.312	0.5211	0.5516	0.0305
12.17	-148.6	9.387	0.4678	0.5089	0.0411
12.37	-152.5	9.453	0.4145	0.4710	0.0565
12.57	-158.0	9.546	0.3619	0.4182	0.0563
12.77	-162.5	9.622	0.3092	0.3763	0.0671
12.98	-167.5	9.706	0.2570	0.3318	0.0749
13.18	-172.4	9.789	0.2051	0.2910	0.0859
13.38	-179.5	9.909	0.1551	0.2374	0.0824
13.58	185.9	3.732	0.0531	1.0685	1.0154
13.78	-193.1	10.139	0.0586	0.1549	0.0963
13.98	-200.1	10.257	0.0135	0.1225	0.1090

### EXPERIMENTO #3

$H_s = 0.02810$ ,  $L_s = 0.0077$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 49.9126$ ,  $E_0 = 408.558$ ,  $J_H = 13.2015$

V	E	pH	$\theta_L$	$\theta_L^*$	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	297.9	1.900	1.8870	1.8332	-0.0538
0.44	295.8	1.936	1.8867	1.8216	-0.0651
0.94	293.6	1.973	1.8664	1.8088	-0.0577
1.44	290.8	2.020	1.8683	1.7914	-0.0769
1.94	288.4	2.060	1.8399	1.7757	-0.0642
2.45	286.0	2.100	1.8035	1.7591	-0.0444
2.95	283.4	2.144	1.7673	1.7402	-0.0272
3.45	288.6	2.057	1.4051	1.7770	0.3719
3.95	277.2	2.249	1.7027	1.6913	-0.0114
4.45	274.0	2.303	1.6581	1.6642	0.0061
4.95	270.0	2.370	1.6235	1.6287	0.0053

5.45	265.7	2.442	1.5810	1.5894	0.0084
5.96	260.6	2.528	1.5405	1.5407	0.0002
6.46	255.6	2.613	1.4831	1.4921	0.0090
6.96	249.8	2.711	1.4224	1.4360	0.0136
7.16	246.8	2.761	1.4011	1.4075	0.0064
7.36	244.8	2.795	1.3674	1.3889	0.0215
7.56	240.6	2.866	1.3505	1.3508	0.0003
7.76	238.1	2.908	1.3166	1.3290	0.0124
7.96	234.8	2.964	1.2861	1.3013	0.0151
8.16	230.8	3.032	1.2571	1.2695	0.0125
8.36	225.2	3.126	1.2320	1.2288	-0.0032
8.56	219.8	3.218	1.2010	1.1939	-0.0071
8.76	213.4	3.326	1.1689	1.1579	-0.011
8.96	203.2	3.498	1.1402	1.1119	-0.0283
9.06	197.8	3.590	1.1232	1.0927	-0.0306
9.16	190.7	3.710	1.1066	1.0719	-0.0347
9.26	183.0	3.840	1.0883	1.0543	-0.0340
9.37	163.0	4.178	1.0742	1.0257	-0.0485
9.47	118.9	4.923	1.0565	1.0047	-0.0518
9.57	-21.4	7.295	1.0323	0.9923	-0.0400
9.67	-57.8	7.910	1.0063	0.9688	-0.0376
9.77	-74.1	8.186	0.9804	0.9427	-0.0377
9.87	-80.2	8.289	0.9544	0.9285	-0.0259
9.97	-91.2	8.475	0.9285	0.8943	-0.0342
10.07	-97.2	8.577	0.9026	0.8701	-0.0325
10.17	-100.4	8.631	0.8766	0.8553	-0.0213
10.27	-107.4	8.749	0.8507	0.8182	-0.0325
10.37	-111.3	8.815	0.8248	0.7945	-0.0303
10.47	-115.0	8.877	0.7989	0.7700	-0.0289
10.57	-118.4	8.935	0.7731	0.7458	-0.0273
10.67	-121.5	8.987	0.7472	0.7222	-0.0249
10.77	-124.4	9.036	0.7213	0.6990	-0.0223
10.87	-127.1	9.082	0.6954	0.6765	-0.0190
10.97	-130.0	9.131	0.6697	0.6513	-0.0184
11.17	-135.9	9.231	0.6182	0.5975	-0.0207
11.37	-139.8	9.297	0.5665	0.5605	-0.0060
11.57	-144.3	9.373	0.5151	0.5170	0.0019
11.77	-150.6	9.479	0.4642	0.4558	-0.0084
11.97	-152.8	9.516	0.4126	0.4347	0.0221
12.17	-158.3	9.609	0.3619	0.3830	0.0210
12.37	-164.3	9.711	0.3119	0.3295	0.0176
12.57	-168.2	9.777	0.2614	0.2969	0.0355
12.77	-174.4	9.882	0.2124	0.2491	0.0366

12.98	-179.4	9.966	0.1635	0.2145	0.0510
13.18	-187.4	10.101	0.1181	0.1666	0.0486
13.38	-195.2	10.233	0.0748	0.1286	0.0538
13.58	-205.5	10.407	0.0395	0.0900	0.0505
13.78	-201.8	10.345	-0.0193	0.1025	0.1218
13.98	-218.2	10.622	-0.0320	0.0569	0.0888

## 2. Datos obtenidos para el Sistema $H^+$ -Al(III)- serina

### EXPERIMENTO #1. R: 1:1

$H_s = 0.0239$ ,  $B_s = L_s = 0.0097$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 74.6461$ ,  $E_0 = 418.97$ ,  $J_H = 49.22$

0.00	292.0	2.128	1.6358	1.6443	0.0085
0.94	287.8	2.198	1.6099	1.6076	-0.0022
1.95	282.9	2.280	1.5738	1.5630	-0.0108
2.95	277.7	2.367	1.5272	1.5144	-0.0128
3.95	272.2	2.460	1.4683	1.4625	-0.0058
4.96	265.3	2.575	1.4093	1.3984	-0.0109
5.96	258.2	2.695	1.3337	1.3356	0.0019
6.96	249.1	2.848	1.2553	1.2626	0.0073
7.46	241.6	2.974	1.2235	1.2106	-0.0128
7.97	236.2	3.065	1.1720	1.1777	0.0057
8.47	228.0	3.204	1.1265	1.1350	0.0085
8.97	219.0	3.356	1.0751	1.0971	0.0220
9.07	213.7	3.446	1.0704	1.0781	0.0077
9.17	210.0	3.508	1.0615	1.0659	0.0044
9.27	207.0	3.559	1.0510	1.0564	0.0054
9.37	203.9	3.611	1.0401	1.0466	0.0065
9.47	200.3	3.672	1.0293	1.0350	0.0057
9.57	197.2	3.725	1.0176	1.0242	0.0066
9.67	193.7	3.784	1.0058	1.0105	0.0047
9.77	190.6	3.836	0.9934	0.9963	0.0029
9.87	188.2	3.877	0.9803	0.9834	0.0031
9.97	184.7	3.936	0.9677	0.9603	-0.0074
10.17	182.0	3.982	0.9397	0.9383	-0.0014
10.37	178.6	4.039	0.9119	0.9036	-0.0084
10.57	174.1	4.115	0.8844	0.8427	-0.0417
10.78	172.4	4.144	0.8541	0.8150	-0.0391

10.98	170.7	4.173	0.8253	0.7844	-0.0409
11.48	167.6	4.225	0.7529	0.7217	-0.0312
11.98	164.5	4.277	0.6803	0.6500	-0.0302
12.48	162.0	4.320	0.6075	0.5870	-0.0204
12.98	160.5	4.345	0.5344	0.5481	0.0137
13.48	159.0	4.370	0.4613	0.5080	0.0467
13.99	157.7	4.392	0.3867	0.4729	0.0862

**EXPERIMENTO #2. R: 1:1**

$H_s = 0.0237$ ,  $B_s = L_s = 0.0096$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 74.6461$ ,  $E_0 = 418.97$ ,  $J_H = 49.22$

<b>V</b>	<b>E</b>	<b>pH</b>	<b><math>\theta_L</math></b>	<b><math>\theta_L^*</math></b>	<b><math>\theta_L^* - \theta_L</math></b>
0.00	292.4	2.157	1.6419	1.6293	-0.0126
0.94	288.2	2.227	1.6101	1.5920	-0.0181
1.95	283.4	2.307	1.5666	1.5479	-0.0188
2.95	278.5	2.390	1.5110	1.5019	-0.0091
3.95	272.8	2.485	1.4531	1.4483	-0.0049
4.96	266.3	2.595	1.3873	1.3883	0.0010
5.96	258.4	2.727	1.3186	1.3195	0.0009
6.96	249.0	2.886	1.2405	1.2465	0.0060
7.46	243.8	2.974	1.1965	1.2111	0.0146
7.97	236.3	3.100	1.1548	1.1666	0.0118
8.47	228.0	3.240	1.1094	1.1255	0.0161
8.97	215.5	3.451	1.0645	1.0773	0.0128
9.07	211.9	3.512	1.0558	1.0656	0.0098
9.17	208.5	3.570	1.0462	1.0549	0.0087
9.27	204.0	3.646	1.0371	1.0407	0.0036
9.37	201.9	3.681	1.0251	1.0339	0.0087
9.47	199.4	3.723	1.0133	1.0253	0.0120
9.57	195.4	3.791	1.0024	1.0098	0.0074
9.67	192.0	3.848	0.9907	0.9940	0.0033
9.77	189.2	3.896	0.9783	0.9783	-0.0000
9.87	186.0	3.950	0.9660	0.9562	-0.0097
9.97	184.7	3.972	0.9526	0.9458	-0.0068
10.17	179.4	4.061	0.9268	0.8912	-0.0355
10.37	177.0	4.102	0.8995	0.8592	-0.0403
10.57	174.8	4.139	0.8721	0.8253	-0.0468
10.78	173.0	4.170	0.8432	0.7942	-0.0489
10.98	171.7	4.192	0.8154	0.7700	-0.0454

11.48	167.6	4.261	0.7462	0.6829	-0.0633
11.98	166.0	4.288	0.6762	0.6461	-0.0301
12.48	164.4	4.315	0.6062	0.6075	0.0013
12.98	162.5	4.347	0.5363	0.5594	0.0231
13.99	159.2	4.403	0.3948	0.4727	0.0779
14.99	156.2	4.454	0.2546	0.3920	0.1374

### EXPERIMENTO #3. R: 1:1

$H_s = 0.0237$ ,  $B_s = L_s = 0.0096$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 74.6461$ ,  $E_0 = 418.36$ ,  $J_H = 48.45$

V	E	pH	$\theta_L$	$\theta_L^*$	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	296.1	1.880	1.8503	1.8397	-0.0106
0.44	293.5	1.923	1.8843	1.8257	-0.0586
0.94	291.5	1.957	1.8556	1.8143	-0.0413
1.44	289.4	1.992	1.8257	1.8017	-0.0240
1.94	287.3	2.027	1.7891	1.7884	-0.0007
2.45	284.6	2.073	1.7728	1.7704	-0.0023
2.95	281.2	2.130	1.7738	1.7463	-0.0275
3.45	278.9	2.169	1.7218	1.7290	0.0073
3.95	275.9	2.219	1.6867	1.7055	0.0188
4.45	272.8	2.272	1.6451	1.6798	0.0348
4.95	269.3	2.331	1.6046	1.6496	0.0450
5.45	265.3	2.398	1.5648	1.6134	0.0486
5.96	260.0	2.487	1.5362	1.5640	0.0278
6.46	255.9	2.556	1.4725	1.5245	0.0519
6.96	250.5	2.648	1.4167	1.4720	0.0552
7.46	243.5	2.766	1.3638	1.4050	0.0412
7.96	235.6	2.899	1.3000	1.3335	0.0336
8.46	225.5	3.070	1.2308	1.2525	0.0217
8.96	211.0	3.315	1.1563	1.1611	0.0049
9.16	200.4	3.494	1.1292	1.1128	-0.0164
9.37	188.0	3.704	1.0962	1.0728	-0.0234
9.47	178.2	3.870	1.0799	1.0509	-0.0291
9.57	162.7	4.132	1.0635	1.0285	-0.0350
9.67	64.8	5.787	1.0487	1.0004	-0.0483
9.77	-46.2	7.663	1.0234	0.9821	-0.0413
9.87	-59.6	7.890	0.9978	0.9702	-0.0276
9.97	-75.5	8.158	0.9722	0.9460	-0.0262

10.07	-88.4	8.377	0.9467	0.9139	-0.0329
10.17	-94.6	8.481	0.9212	0.8929	-0.0283
10.27	-100.5	8.581	0.8957	0.8688	-0.0268
10.37	-105.5	8.666	0.8702	0.8450	-0.0251
10.47	-110.3	8.747	0.8447	0.8190	-0.0257
10.57	-112.4	8.782	0.8191	0.8065	-0.0126
10.67	-117.4	8.867	0.7937	0.7743	-0.0194
10.77	-120.8	8.924	0.7682	0.7504	-0.0179
10.87	-124.9	8.994	0.7429	0.7193	-0.0235
10.97	-126.2	9.016	0.7173	0.7090	-0.0083
11.17	-128.8	9.060	0.6662	0.6877	0.0215
11.37	-135.5	9.173	0.6155	0.6291	0.0136
11.57	-140.8	9.262	0.5649	0.5798	0.0150
11.77	-149.8	9.415	0.5150	0.4930	-0.0220
11.97	-154.8	9.499	0.4648	0.4445	-0.0202
12.17	-158.8	9.567	0.4144	0.4065	-0.0080
12.37	-164.4	9.661	0.3648	0.3552	-0.0097
12.57	-168.5	9.731	0.3151	0.3195	0.0044
12.77	-173.9	9.822	0.2662	0.2756	0.0094
12.98	-189.5	10.086	0.2255	0.1717	-0.0538
13.48	-195.2	10.182	0.1033	0.1424	0.0392
13.58	-203.3	10.319	0.0886	0.1081	0.0195
13.78	-212.0	10.466	0.0537	0.0795	0.0258
13.98	-216.4	10.540	0.0131	0.0678	0.0547
14.18	-221.0	10.618	-0.0247	0.0573	0.0820

### EXPERIMENTO #1. R: 1:2

$H_s = 0.0383$ ,  $B_s = 0.0090$ ,  $L_s = 0.0189$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 79.8426$ ,  $E_0 = 414.51$ ,  $J_H = 57.70$

V	E	pH	$\theta_L$	$\theta_L^*$	$\theta_L^* - \theta_L$
...0.00	289.7	289.51	2.164	-0.1896	
0.94	285.6	286.46	2.214	0.8609	
1.95	282.4	283.03	2.272	0.6310	
2.95	278.8	279.46	2.331	0.6633	
3.95	275.0	275.70	2.394	0.7046	
4.96	271.0	271.69	2.462	0.6866	
5.96	266.4	267.45	2.533	1.0503	
6.96	262.4	262.90	2.609	0.5024	
7.46	259.8	260.49	2.650	0.6881	
7.97	257.0	257.91	2.693	0.9115	

8.47	254.5	255.26	2.738	0.7571
8.97	251.7	252.45	2.785	0.7548
9.47	248.9	249.48	2.835	0.5784
9.97	245.6	246.29	2.889	0.6940
10.47	241.6	242.86	2.947	1.2569
10.98	238.1	239.03	3.011	0.9278
11.48	233.8	234.87	3.081	1.0707
11.98	228.8	230.19	3.160	1.3906
12.48	223.0	224.80	3.251	1.8018
12.98	216.2	218.41	3.359	2.2125
13.48	210.0	210.57	3.492	0.5679
13.99	202.1	200.58	3.661	-1.5213
14.49	180.7	189.94	3.840	9.2362
14.99	183.2	181.63	3.981	-1.5697
15.49	178.2	175.89	4.078	-2.3085
15.99	175.9	171.60	4.150	-4.2956
16.49	172.6	168.12	4.209	-4.4839
17.00	166.8	165.05	4.261	-1.7549
17.50	164.9	162.33	4.307	-2.5673
18.00	161.2	159.81	4.350	-1.3888
18.50	157.3	157.41	4.390	0.1138
19.00	155.6	155.09	4.429	-0.5051
19.51	154.2	152.78	4.468	-1.4228
20.01	153.0	150.53	4.506	-2.4737
20.51	151.8	148.28	4.544	-3.5199

## EXPERIMENTO #2. R: 1:2

$H_s = 0.0391$ ,  $B_s = 0.0090$ ,  $L_s = 0.0199$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 79.8426$ ,  $E_0 = 416.11$ ,  $J_H = 61.70$

V	E	pH	$\theta_L$	$\theta_L^*$	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	287.4	286.55	2.183	-0.8463	
0.94	284.2	283.49	2.234	-0.7068	
1.95	280.6	280.06	2.292	-0.5432	
2.95	276.5	276.49	2.351	-0.0114	
3.95	272.6	272.74	2.414	0.1351	
4.96	268.8	268.73	2.481	-0.0719	
5.96	264.7	264.51	2.552	-0.1923	
6.96	260.1	259.98	2.628	-0.1197	
7.46	257.1	257.58	2.669	0.4777	

7.97	254.8	255.01	2.712	0.2140
8.47	251.6	252.37	2.756	0.7729
8.97	249.1	249.58	2.803	0.4848
9.47	245.8	246.62	2.853	0.8232
9.97	243.0	243.45	2.907	0.4542
10.47	240.0	240.03	2.964	0.0332
10.98	236.0	236.22	3.029	0.2212
11.48	231.6	232.08	3.098	0.4818
11.98	228.4	227.42	3.177	-0.9790
12.48	222.8	222.05	3.268	-0.7455
12.98	215.1	215.69	3.375	0.5948
13.48	209.2	207.90	3.507	-1.2965
13.99	199.2	198.06	3.673	-1.1420
14.49	188.3	187.72	3.848	-0.5764
14.99	179.5	179.67	3.984	0.1697
15.49	172.5	174.05	4.079	1.5467
15.99	168.7	169.82	4.150	1.1166
16.49	162.8	166.36	4.209	3.5619
17.50	157.5	160.62	4.306	3.1213
18.00	155.0	158.12	4.348	3.1165
18.50	153.5	155.74	4.388	2.2355
19.00	152.1	153.43	4.427	1.3335
19.51	150.7	151.13	4.466	0.4344
20.01	149.3	148.90	4.504	-0.3959
20.51	148.3	146.68	4.541	-1.6186
21.01	147.3	144.46	4.579	-2.8439
21.51	146.1	142.22	4.617	-3.8764
22.01	145.0	139.99	4.654	-5.0146

**EXPERIMENTO #3. R: 1:2**

$H_s = 0.0393$ ,  $B_s = 0.0090$ ,  $L_s = 0.0199$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 79.8426$ ,  $E_0 = 415.81$ ,  $J_H = 67.81$

<b>V</b>	<b>E</b>	<b>pH</b>	<b><math>\theta_L</math></b>	<b><math>\theta_L^*</math></b>	<b><math>\theta_L^* - \theta_L</math></b>
0.00	287.4	285.92	2.203	-1.4849	
0.94	284.1	282.81	2.254	-1.2939	
1.95	280.3	279.32	2.313	-0.9844	
2.95	276.5	275.69	2.373	-0.8095	
3.95	272.6	271.87	2.437	-0.7250	
4.96	267.8	267.80	2.505	-0.0028	

5.96	263.3	263.49	2.578	0.1945
6.96	258.9	258.87	2.655	-0.0337
7.46	255.8	256.40	2.697	0.6035
7.97	253.0	253.77	2.741	0.7696
8.47	250.1	251.05	2.787	0.9486
8.97	246.9	248.17	2.835	1.2665
9.47	244.0	245.09	2.887	1.0930
9.97	240.6	241.79	2.943	1.1885
10.47	237.3	238.20	3.003	0.9000
10.98	233.5	234.17	3.071	0.6716
11.48	229.1	229.76	3.146	0.6559
11.98	225.4	224.72	3.231	-0.6761
12.48	219.3	218.84	3.330	-0.4602
12.98	213.0	211.74	3.450	-1.2645
13.48	204.5	202.93	3.599	-1.5737
13.99	193.2	192.39	3.777	-0.8090
14.49	183.2	183.21	3.932	0.0051
14.99	175.2	176.72	4.042	1.5155
15.49	171.7	172.01	4.121	0.3080
15.99	164.5	168.28	4.184	3.7814
18.00	154.1	157.27	4.370	3.1733
18.50	152.2	154.95	4.409	2.7460
19.00	150.6	152.68	4.448	2.0787
19.51	149.6	150.40	4.486	0.8008
20.01	148.5	148.18	4.524	-0.3182
20.51	147.0	145.96	4.561	-1.0352
21.01	146.3	143.74	4.599	-2.5572
21.51	145.0	141.51	4.637	-3.4852
22.01	144.0	139.29	4.674	-4.7144

**EXPERIMENTO #1. R: 1:4**

$H_s = 0.0660$ ,  $B_s = 0.0097$ ,  $L_s = 0.0359$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 100.3804$ ,  $E_0 = 417.08$ ,  $J_H = 2.95$

V	E	pH	$\theta_L$	$\theta_L^*$	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	285.7	286.14	2.127	0.4417	
1.01	284.1	284.28	2.158	0.1792	
2.01	282.1	282.41	2.190	0.3094	
3.02	280.3	280.49	2.222	0.1940	
4.02	278.2	278.57	2.254	0.3704	
5.02	276.4	276.62	2.287	0.2184	

6.03	274.4	274.62	2.321	0.2165
7.03	272.6	272.60	2.355	0.0024
8.03	270.6	270.55	2.390	-0.0462
9.04	268.3	268.45	2.426	0.1464
10.04	266.0	266.32	2.461	0.3183
11.04	264.3	264.14	2.498	-0.1559
12.05	262.1	261.90	2.536	-0.2043
13.05	259.6	259.61	2.575	0.0109
14.05	257.1	257.26	2.615	0.1597
15.06	255.1	254.81	2.656	-0.2923
16.06	252.5	252.29	2.699	-0.2081
17.06	249.8	249.67	2.743	-0.1260
18.07	246.7	246.91	2.790	0.2085
19.07	243.8	244.03	2.838	0.2283
20.07	240.8	240.98	2.890	0.1789
21.08	237.3	237.69	2.945	0.3909
22.08	233.0	234.18	3.005	1.1820
23.08	229.2	230.36	3.069	1.1570
24.09	223.9	226.08	3.142	2.1818
25.09	219.3	221.31	3.222	2.0098
26.10	213.5	215.74	3.316	2.2429
27.10	206.0	209.17	3.427	3.1734
28.10	196.6	201.06	3.565	4.4581
29.11	194.8	190.84	3.737	-3.9564
30.11	186.6	180.23	3.917	-6.3655
31.11	176.7	172.19	4.053	-4.5144
32.12	169.4	166.42	4.150	-2.9768
33.12	163.6	161.99	4.225	-1.6129
34.12	157.8	158.24	4.288	0.4362
35.13	151.5	154.85	4.346	3.3525
36.13	150.3	151.75	4.398	1.4483
37.13	148.1	148.80	4.448	0.7015
38.14	146.9	145.94	4.496	-0.9647
39.14	144.0	143.18	4.543	-0.8175
40.14	142.3	140.51	4.588	-1.7920
41.15	139.0	137.89	4.632	-1.1082

**EXPERIMENTO #2. R: 1:4**

$H_s = 0.0707$ ,  $B_s = 0.0098$ ,  $L_s = 0.0399$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 99.8286$ ,  $E_0 = 414.81$ ,  $J_H = 25.02$

<b>V</b>	<b>E</b>	<b>pH</b>	<b><math>\theta_L</math></b>	<b><math>\theta_L^*</math></b>	<b><math>\theta_L^* - \theta_L</math></b>
0.00	282.7	282.32	2.234	-0.3838	
1.01	280.8	280.44	2.266	-0.3647	
2.01	279.0	278.55	2.297	-0.4478	
3.02	277.0	276.63	2.330	-0.3721	
4.02	274.7	274.70	2.362	-0.0014	
5.02	272.8	272.74	2.395	-0.0570	
6.03	271.0	270.74	2.429	-0.2616	
7.03	268.8	268.72	2.463	-0.0788	
8.03	266.8	266.67	2.497	-0.1322	
9.04	264.9	264.55	2.533	-0.3475	
10.04	262.9	262.41	2.569	-0.4883	
11.04	260.8	260.22	2.606	-0.5816	
12.05	258.6	257.94	2.645	-0.6579	
13.05	256.3	255.62	2.684	-0.6810	
14.05	253.6	253.22	2.724	-0.3838	
15.06	251.7	250.70	2.767	-1.0045	
16.06	249.2	248.09	2.811	-1.1087	
17.06	246.3	245.36	2.857	-0.9402	
18.07	243.8	242.45	2.906	-1.3524	
19.07	240.5	239.38	2.958	-1.1182	
20.07	237.4	236.09	3.013	-1.3051	
21.08	234.3	232.50	3.074	-1.8023	
22.08	230.6	228.59	3.140	-2.0109	
23.08	226.3	224.23	3.214	-2.0660	
24.09	216.5	219.23	3.298	2.7305	
25.09	210.4	213.45	3.396	3.0485	
26.10	203.0	206.41	3.515	3.4126	
27.10	195.3	197.80	3.660	2.5033	
28.10	193.5	187.75	3.830	-5.7463	
29.11	183.1	178.61	3.985	-4.4904	
30.11	175.0	172.03	4.096	-2.9720	
31.11	167.9	167.10	4.179	-0.7959	
32.12	162.0	163.06	4.248	1.0584	
33.12	156.7	159.58	4.306	2.8807	
34.12	152.3	156.42	4.360	4.1243	

35.13	149.3	153.45	4.410	4.1468
36.13	147.0	150.64	4.458	3.6420
37.13	145.3	147.94	4.503	2.6438
38.14	143.6	145.31	4.548	1.7108
39.14	142.0	142.79	4.590	0.7921
40.14	140.2	140.37	4.631	0.1657

**EXPERIMENTO #3. R: 1:4**

$H_s = 0.0706$ ,  $B_s = 0.0098$ ,  $L_s = 0.0399$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 99.8787$ ,  $E_0 = 415.37$ ,  $J_H = 21.28$

V	E	pH	$\theta_L$	$\theta_L^*$	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	283.5	282.09	2.231	-1.4085	
1.01	281.3	280.22	2.263	-1.0845	
2.01	279.1	278.34	2.294	-0.7625	
3.02	277.3	276.42	2.327	-0.8817	
4.02	275.3	274.49	2.359	-0.8059	
5.02	272.9	272.54	2.392	-0.3561	
6.03	270.8	270.54	2.426	-0.2552	
7.03	268.8	268.53	2.460	-0.2665	
8.03	266.9	266.49	2.494	-0.4137	
9.04	264.8	264.38	2.530	-0.4222	
10.04	262.4	262.24	2.566	-0.1558	
11.04	260.4	260.06	2.603	-0.3412	
12.05	258.3	257.79	2.641	-0.5087	
13.05	255.8	255.48	2.680	-0.3221	
14.05	253.8	253.09	2.720	-0.7140	
15.06	251.1	250.58	2.762	-0.5221	
16.06	248.7	247.99	2.806	-0.7122	
17.06	246.2	245.27	2.852	-0.9272	
18.07	243.5	242.38	2.901	-1.1199	
19.07	241.3	239.34	2.952	-1.9627	
20.07	236.6	236.08	3.007	-0.5216	
21.08	233.7	232.52	3.068	-1.1840	
22.08	229.8	228.65	3.133	-1.1489	
23.08	225.5	224.35	3.205	-1.1470	
24.09	221.0	219.43	3.289	-1.5736	
25.09	215.4	213.75	3.385	-1.6486	
26.10	207.6	206.87	3.501	-0.7290	

27.10	199.4	198.46	3.643	-0.9380
28.10	188.4	188.50	3.811	0.0972
29.11	179.9	179.11	3.970	-0.7909
30.11	172.4	172.28	4.085	-0.1155
31.11	165.5	167.22	4.171	1.7234
32.12	160.0	163.10	4.241	3.1009
33.12	155.4	159.58	4.300	4.1784
35.13	148.8	153.40	4.405	4.5984
36.13	146.5	150.58	4.452	4.0810
37.13	144.7	147.87	4.498	3.1730
38.14	143.0	145.23	4.543	2.2311
39.14	141.5	142.70	4.585	1.2034

### 3. Datos obtenidos para el Sistema $H^+$ -treonina

#### EXPERIMENTO #1

$H_s = 0.02800$ ,  $L_s = 0.007602$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 49.9126$ ,  $E_0 = 408.89075$ ,  $J_H = 7.51803$

V	E	pH	$\theta_L$	$\theta_L^*$	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	298.5	1.819	1.9044	1.8797	-0.0247
0.44	296.8	1.848	1.8982	1.8725	-0.0257
0.94	294.7	1.883	1.8951	1.8632	-0.0319
1.44	292.7	1.917	1.8768	1.8538	-0.0230
1.94	290.5	1.954	1.8630	1.8428	-0.0202
2.45	288.3	1.991	1.8406	1.8311	-0.0094
2.95	285.6	2.036	1.8354	1.8159	-0.0195
3.45	283.3	2.075	1.8005	1.8021	0.0016
3.95	280.5	2.122	1.7792	1.7843	0.0051
4.45	277.7	2.170	1.7474	1.7653	0.0179
4.95	274.4	2.225	1.7215	1.7419	0.0204
5.45	270.6	2.289	1.7000	1.7125	0.0125
5.96	267.3	2.345	1.6513	1.6855	0.0342
6.46	262.8	2.421	1.6201	1.6466	0.0265
6.96	258.1	2.500	1.5770	1.6038	0.0268
7.46	252.3	2.598	1.5362	1.5487	0.0125
7.96	247.2	2.684	1.4689	1.4992	0.0303
8.06	246.0	2.705	1.4561	1.4876	0.0314

8.16	244.2	2.735	1.4494	1.4701	0.0207
8.26	242.6	2.762	1.4393	1.4546	0.0153
8.36	241.2	2.786	1.4263	1.4411	0.0148
8.46	239.8	2.810	1.4126	1.4277	0.0151
8.96	231.5	2.950	1.3438	1.3511	0.0073
9.06	229.1	2.990	1.3324	1.3301	-0.0023
9.16	227.5	3.017	1.3151	1.3165	0.0014
9.37	220.8	3.131	1.2958	1.2630	-0.0328
9.57	216.7	3.200	1.2592	1.2332	-0.0260
9.77	211.6	3.286	1.2234	1.1996	-0.0238
9.97	200.9	3.467	1.1977	1.1412	-0.0565
10.07	191.4	3.628	1.1877	1.1020	-0.0856
10.17	183.1	3.768	1.1712	1.0760	-0.0953
10.27	177.6	3.861	1.1498	1.0623	-0.0875
10.37	151.3	4.306	1.1371	1.0233	-0.1138
10.47	17.9	6.561	1.1183	0.9986	-0.1198
10.57	-44.4	7.614	1.0918	0.9825	-0.1093
10.67	-56.8	7.823	1.0652	0.9719	-0.0933
10.77	-71.5	8.072	1.0386	0.9513	-0.0874
10.87	-82.3	8.255	1.0121	0.9277	-0.0844
10.97	-89.2	8.371	0.9856	0.9074	-0.0782
11.17	-94.6	8.462	0.9324	0.8882	-0.0442
11.37	-98.4	8.527	0.8792	0.8727	-0.0066
11.57	-107.9	8.687	0.8263	0.8256	-0.0006
11.77	-114.9	8.806	0.7733	0.7829	0.0096
11.97	-120.6	8.902	0.7203	0.7428	0.0225
12.17	-129.8	9.058	0.6677	0.6687	0.0010
12.37	-133.6	9.122	0.6148	0.6352	0.0204
12.57	-139.5	9.222	0.5622	0.5805	0.0183
12.77	-144.8	9.311	0.5097	0.5296	0.0199
12.98	-149.8	9.396	0.4573	0.4810	0.0237
13.48	-159.8	9.565	0.3265	0.3857	0.0592
13.98	-172.3	9.776	0.1980	0.2785	0.0805
14.18	-180.9	9.921	0.1496	0.2164	0.0668
14.38	-191.4	10.099	0.1049	0.1551	0.0501
14.58	-199.1	10.229	0.0607	0.1197	0.0591
14.78	-206.8	10.359	0.0196	0.0916	0.0719
14.98	-215.3	10.503	-0.0151	0.0675	0.0826
15.48	-225.1	10.669	-0.1172	0.0471	0.1643
15.98	-232.8	10.799	-0.2157	0.0353	0.2511

**EXPERIMENTO #2**

$H_s = 0.0242$ ,  $L_s = 0.0070$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 59.7949$  ,  $E_0 = 408.19$ ,  $J_H = 17.85$

V	E	pH	$\theta_L$	$\theta_L^*$	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	304.4	1.959	1.8561	1.8412	-0.0148
0.44	302.4	1.993	1.8562	1.8306	-0.0255
0.94	300.2	2.029	1.8437	1.8183	-0.0253
1.44	297.9	2.068	1.8282	1.8047	-0.0234
1.94	295.6	2.107	1.8047	1.7904	-0.0143
2.45	293.2	2.147	1.7779	1.7746	-0.0033
2.95	290.4	2.194	1.7585	1.7550	-0.0035
3.45	287.6	2.241	1.7296	1.7344	0.0048
3.95	284.5	2.294	1.7011	1.7103	0.0093
4.45	282.5	2.327	1.6328	1.6941	0.0613
4.95	277.7	2.408	1.6302	1.6532	0.0230
5.45	273.9	2.472	1.5885	1.6191	0.0305
5.96	269.3	2.550	1.5506	1.5761	0.0255
6.46	264.8	2.625	1.4977	1.5334	0.0357
6.96	258.7	2.728	1.4542	1.4741	0.0199
7.46	252.5	2.833	1.3960	1.4146	0.0186
7.96	245.0	2.960	1.3340	1.3459	0.0120
8.16	241.5	3.019	1.3079	1.3158	0.0079
8.36	236.7	3.100	1.2859	1.2769	-0.0090
8.56	231.2	3.193	1.2623	1.2361	-0.0262
8.76	225.7	3.286	1.2340	1.1997	-0.0344
8.96	220.8	3.369	1.2004	1.1709	-0.0295
9.06	215.0	3.467	1.1904	1.1413	-0.0492
9.16	210.4	3.545	1.1755	1.1209	-0.0546
9.26	204.8	3.639	1.1606	1.0996	-0.0610
9.37	194.6	3.812	1.1489	1.0692	-0.0797
9.47	189.8	3.893	1.1291	1.0581	-0.0710
9.57	176.1	4.124	1.1138	1.0349	-0.0788
9.67	148.2	4.596	1.0979	1.0121	-0.0859
9.77	20.8	6.750	1.0781	0.9977	-0.0804
9.87	-21.7	7.468	1.0541	0.9874	-0.0667
9.97	-52.3	7.986	1.0302	0.9597	-0.0705
10.07	-64.1	8.185	1.0063	0.9377	-0.0686
10.17	-75.2	8.373	0.9824	0.9072	-0.0753
10.27	-80.9	8.469	0.9585	0.8867	-0.0718
10.37	-86.0	8.555	0.9346	0.8652	-0.0694

10.47	-90.1	8.625	0.9107	0.8455	-0.0652
10.57	-93.8	8.687	0.8868	0.8257	-0.0611
10.67	-97.2	8.745	0.8629	0.8058	-0.0571
10.77	-101.2	8.812	0.8390	0.7803	-0.0588
10.87	-102.6	8.836	0.8151	0.7708	-0.0443
10.97	-104.0	8.860	0.7911	0.7610	-0.0301
11.17	-110.7	8.973	0.7435	0.7105	-0.0331
11.37	-116.9	9.078	0.6960	0.6584	-0.0375
11.57	-119.1	9.115	0.6481	0.6389	-0.0092
11.77	-123.5	9.189	0.6006	0.5985	-0.0020
11.97	-128.5	9.274	0.5532	0.5510	-0.0022
12.17	-133.0	9.350	0.5059	0.5074	0.0015
12.37	-139.0	9.451	0.4590	0.4492	-0.0098
12.57	-143.7	9.531	0.4121	0.4045	-0.0077
12.77	-145.9	9.568	0.3647	0.3840	0.0193
12.98	-151.0	9.654	0.3183	0.3383	0.0199
13.48	-163.3	9.862	0.2040	0.2405	0.0365
13.98	-177.3	10.099	0.0951	0.1551	0.0601
14.48	201.2	3.700	-0.0867	1.0877	1.1745
14.98	-223.2	10.875	-0.0119	0.0298	0.0417

### EXPERIMENTO #3

$H_s = 0.028193$ ,  $L_s = 0.00778$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 49.9126$ ,  $E_0 = 419.95$ ,  $J_H = 26.26$

V	E	pH	$\theta_L$	$\theta_L^*$	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	296.0	1.880	1.9365	1.8639	-0.0726
0.44	294.9	1.899	1.8781	1.8589	-0.0192
0.94	292.7	1.935	1.8657	1.8483	-0.0174
1.44	290.6	1.971	1.8397	1.8376	-0.0020
1.94	288.2	2.011	1.8219	1.8247	0.0028
2.45	285.7	2.053	1.8000	1.8103	0.0103
2.95	282.9	2.100	1.7819	1.7931	0.0112
3.45	279.8	2.152	1.7648	1.7728	0.0080
3.95	276.6	2.205	1.7394	1.7503	0.0109
4.45	273.2	2.262	1.7088	1.7249	0.0160
4.95	269.5	2.325	1.6747	1.6954	0.0207
5.45	265.0	2.400	1.6466	1.6573	0.0107
5.96	260.6	2.474	1.6011	1.6179	0.0168
6.46	256.0	2.552	1.5462	1.5749	0.0287
6.96	250.0	2.653	1.4979	1.5173	0.0194

7.46	242.8	2.774	1.4446	1.4480	0.0033
7.96	234.8	2.909	1.3795	1.3728	-0.0067
8.16	230.8	2.977	1.3534	1.3372	-0.0162
8.36	225.8	3.061	1.3288	1.2951	-0.0337
8.56	219.3	3.171	1.3056	1.2453	-0.0602
8.76	213.0	3.278	1.2753	1.2028	-0.0725
8.96	205.0	3.413	1.2445	1.1571	-0.0874
9.16	196.7	3.553	1.2085	1.1189	-0.0896
9.37	173.7	3.942	1.1816	1.0522	-0.1293
9.57	125.0	4.765	1.1443	1.0082	-0.1362
9.67	8.2	6.740	1.1209	0.9977	-0.1232
9.77	-47.2	7.676	1.0950	0.9798	-0.1152
9.87	-71.3	8.084	1.0692	0.9500	-0.1192
9.97	-80.4	8.237	1.0433	0.9303	-0.1130
10.17	-89.6	8.393	0.9914	0.9031	-0.0882
10.37	-99.8	8.565	0.9396	0.8624	-0.0772
10.57	-106.7	8.682	0.8878	0.8274	-0.0604
10.77	-115.4	8.829	0.8361	0.7735	-0.0626
10.97	-120.4	8.914	0.7844	0.7376	-0.0468
11.17	-126.4	9.015	0.7328	0.6900	-0.0428
11.37	-130.5	9.084	0.6811	0.6549	-0.0262
11.57	-134.7	9.155	0.6296	0.6171	-0.0125
11.77	-139.0	9.228	0.5780	0.5768	-0.0012
11.97	-144.5	9.321	0.5268	0.5239	-0.0029
12.17	-148.1	9.382	0.4754	0.4889	0.0135
12.37	-153.0	9.465	0.4244	0.4415	0.0171
12.57	-159.1	9.568	0.3739	0.3840	0.0101
12.77	-163.9	9.649	0.3234	0.3409	0.0175
12.98	-168.4	9.725	0.2730	0.3027	0.0296
13.18	-173.4	9.810	0.2233	0.2632	0.0399
13.38	-183.8	9.985	0.1776	0.1925	0.0149
13.58	-188.6	10.067	0.1296	0.1651	0.0355
13.78	-197.1	10.210	0.0866	0.1244	0.0378
13.98	-205.0	10.344	0.0462	0.0946	0.0484
14.18	-212.9	10.477	0.0101	0.0713	0.0612
14.38	-219.5	10.589	-0.0243	0.0561	0.0804
14.58	-222.8	10.645	-0.0655	0.0496	0.1152
14.78	-227.0	10.716	-0.1016	0.0425	0.1441
14.98	-230.9	10.782	-0.1362	0.0367	0.1729
15.48	-236.5	10.876	-0.2356	0.0297	0.2653
15.98	-240.5	10.944	-0.3387	0.0256	0.3642

#### 4. Datos obtenidos para el Sistema $H^+$ -Al(III)-treonina

##### EXPERIMENTO #1. R: 1:1

$H_s = 0.2395$ ,  $B_s = 0.0098$ ,  $L_s = 0.0098$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 74.65$ ,  $E_0 = 417.36$ ,  $J_H = 36.46$

V	E	pH	$\theta_L$	$\theta_L^*$	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	292.5	2.116	1.5396	1.5988	0.0592
0.94	286.8	2.211	1.5564	1.5450	-0.0113
1.95	282.3	2.286	1.5115	1.5017	-0.0098
2.95	276.5	2.384	1.4768	1.4458	-0.0310
3.95	270.6	2.483	1.4241	1.3902	-0.0339
4.96	263.8	2.597	1.3633	1.3295	-0.0338
5.96	256.8	2.715	1.2883	1.2722	-0.0160
6.96	245.5	2.905	1.2239	1.1940	-0.0299
7.46	240.8	2.985	1.1775	1.1665	-0.0110
7.97	234.5	3.091	1.1320	1.1344	0.0024
8.47	224.8	3.255	1.0915	1.0940	0.0025
8.97	214.4	3.431	1.0434	1.0599	0.0165
9.07	210.2	3.502	1.0359	1.0476	0.0117
9.17	207.8	3.543	1.0253	1.0407	0.0154
9.27	204.1	3.605	1.0159	1.0299	0.0140
9.37	200.0	3.674	1.0063	1.0172	0.0109
9.47	196.9	3.727	0.9953	1.0065	0.0112
9.57	194.0	3.776	0.9838	0.9952	0.0114
9.67	191.1	3.825	0.9720	0.9820	0.0099
9.77	188.6	3.867	0.9598	0.9686	0.0088
9.87	186.4	3.904	0.9473	0.9550	0.0077
9.97	184.1	3.943	0.9348	0.9384	0.0037
10.17	180.7	4.001	0.9088	0.9087	-0.0001
10.37	177.3	4.058	0.8827	0.8712	-0.0114
10.57	175.1	4.095	0.8559	0.8424	-0.0136
10.78	172.6	4.138	0.8278	0.8045	-0.0233
10.98	170.0	4.182	0.8011	0.7592	-0.0419
11.48	167.0	4.232	0.7330	0.7003	-0.0327
11.98	164.4	4.276	0.6647	0.6435	-0.0212
12.48	162.0	4.317	0.5964	0.5869	-0.0094
12.98	160.8	4.337	0.5277	0.5583	0.0306
13.48	159.4	4.361	0.4591	0.5237	0.0646

**EXPERIMENTO #2. R: 1:1**

$H_s = 0.02395$ ,  $B_s = 0.0098$ ,  $L_s = 0.0098$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 74.65$ ,  $E_0 = 417.36$ ,  $J_H = 36.46$

<b>V</b>	<b>E</b>	<b>pH</b>	<b><math>\theta_L</math></b>	<b><math>\theta_L^*</math></b>	<b><math>\theta_L^* - \theta_L</math></b>
0.00	292.7	2.086	1.5853	1.6149	0.0296
0.94	288.7	2.153	1.5629	1.5780	0.0150
1.95	283.8	2.235	1.5373	1.5314	-0.0059
2.95	279.2	2.312	1.4859	1.4871	0.0013
3.95	272.9	2.417	1.4503	1.4268	-0.0235
4.96	266.0	2.533	1.3971	1.3630	-0.0341
5.96	258.0	2.668	1.3340	1.2946	-0.0394
6.96	249.5	2.811	1.2511	1.2306	-0.0205
7.46	242.5	2.929	1.2186	1.1854	-0.0332
7.97	235.9	3.039	1.1721	1.1492	-0.0229
8.47	228.0	3.173	1.1245	1.1127	-0.0118
8.97	216.4	3.369	1.0777	1.0706	-0.0071
9.07	214.7	3.398	1.0656	1.0653	-0.0003
9.17	210.9	3.462	1.0571	1.0538	-0.0033
9.27	207.6	3.518	1.0469	1.0441	-0.0028
9.37	203.9	3.580	1.0365	1.0332	-0.0033
9.47	200.0	3.646	1.0257	1.0211	-0.0046
9.57	196.6	3.704	1.0138	1.0096	-0.0041
9.67	194.2	3.744	1.0005	1.0006	0.0001
9.77	191.4	3.792	0.9873	0.9886	0.0013
9.87	188.7	3.837	0.9738	0.9752	0.0013
9.97	185.7	3.888	0.9604	0.9573	-0.0030
10.17	183.7	3.922	0.9305	0.9434	0.0129
10.37	180.8	3.971	0.9010	0.9194	0.0184
10.57	176.9	4.037	0.8718	0.8783	0.0065
10.78	174.4	4.079	0.8403	0.8458	0.0056
10.98	172.1	4.118	0.8101	0.8110	0.0009
11.48	168.4	4.181	0.7336	0.7447	0.0111
11.98	165.4	4.231	0.6568	0.6814	0.0247
12.48	163.5	4.263	0.5795	0.6377	0.0582

**EXPERIMENTO #3. R: 1:1**

$H_s = 0.0235$ ,  $B_s = 0.0098$ ,  $L_s = 0.0092$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 74.55$ ,  $E_0 = 416.29$ ,  $J_H = 50.33$

<b>V</b>	<b>E</b>	<b>pH</b>	<b><math>\theta_L</math></b>	<b><math>\theta_L^*</math></b>	<b><math>\theta_L^* - \theta_L</math></b>
0.00	292.5	2.100	1.5515	1.6076	0.0561
0.94	288.0	2.174	1.5412	1.5658	0.0245
1.95	282.9	2.260	1.5159	1.5171	0.0012
2.95	277.6	2.348	1.4757	1.4660	-0.0097
3.95	271.2	2.456	1.4346	1.4052	-0.0293
4.96	263.8	2.580	1.3821	1.3384	-0.0437
5.96	256.6	2.701	1.3064	1.2788	-0.0277
6.96	246.8	2.866	1.2313	1.2085	-0.0228
7.46	240.4	2.974	1.1926	1.1699	-0.0227
7.97	233.3	3.093	1.1475	1.1337	-0.0138
8.47	222.1	3.283	1.1080	1.0880	-0.0200
8.97	212.2	3.450	1.0544	1.0562	0.0018
9.07	208.3	3.516	1.0457	1.0448	-0.0010
9.17	205.0	3.572	1.0355	1.0352	-0.0003
9.27	202.0	3.623	1.0244	1.0262	0.0018
9.37	198.8	3.677	1.0130	1.0160	0.0029
9.47	196.3	3.719	1.0007	1.0072	0.0065
9.57	193.3	3.770	0.9886	0.9955	0.0069
9.67	190.1	3.824	0.9763	0.9808	0.0045
9.77	187.0	3.876	0.9637	0.9636	-0.0001
9.87	184.7	3.915	0.9504	0.9484	-0.0020
9.97	183.6	3.934	0.9363	0.9403	0.0040
10.17	179.4	4.005	0.9090	0.9028	-0.0062
10.37	176.0	4.062	0.8811	0.8635	-0.0176
10.57	173.5	4.104	0.8527	0.8286	-0.0240
10.78	171.9	4.131	0.8224	0.8036	-0.0188
10.98	170.8	4.150	0.7934	0.7852	-0.0082
11.48	167.0	4.214	0.7210	0.7123	-0.0087
11.98	164.8	4.251	0.6481	0.6648	0.0167
12.48	162.0	4.299	0.5754	0.5981	0.0227
12.98	161.4	4.309	0.5020	0.5846	0.0826

**EXPERIMENTO #1. R: 1:2**

$H_s = 0.0396$ ,  $B_s = 0.0098$ ,  $L_s = 0.0201$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 79.89$ ,  $E_0 = 416.36$ ,  $J_H = 15.43$

<b>V</b>	<b>E</b>	<b>pH</b>	<b><math>\theta_L</math></b>	<b><math>\theta_L^*</math></b>	<b><math>\theta_L^* - \theta_L</math></b>
0.00	287.0	2.166	1.5511	1.5706	0.0195
0.94	283.6	2.223	1.5301	1.5382	0.0081
1.95	279.7	2.289	1.5053	1.5006	-0.0047
2.95	275.6	2.357	1.4779	1.4610	-0.0169
3.95	271.6	2.425	1.4449	1.4228	-0.0221
4.96	267.4	2.495	1.4085	1.3836	-0.0249
5.96	262.9	2.571	1.3707	1.3432	-0.0275
6.96	258.4	2.647	1.3290	1.3049	-0.0241
7.46	256.1	2.686	1.3071	1.2863	-0.0208
7.97	253.4	2.731	1.2854	1.2653	-0.0201
8.47	250.5	2.780	1.2641	1.2439	-0.0202
8.97	247.8	2.825	1.2409	1.2253	-0.0156
9.47	245.0	2.872	1.2174	1.2068	-0.0106
9.97	242.3	2.918	1.1928	1.1900	-0.0028
10.47	238.8	2.977	1.1694	1.1697	0.0003
10.98	235.3	3.036	1.1444	1.1511	0.0068
11.48	230.7	3.114	1.1210	1.1292	0.0082
11.98	227.0	3.177	1.0950	1.1134	0.0184
12.48	221.5	3.270	1.0705	1.0927	0.0222
12.98	215.7	3.368	1.0449	1.0739	0.0290
13.48	207.7	3.503	1.0198	1.0518	0.0320
13.99	196.7	3.689	0.9938	1.0240	0.0302
14.49	187.1	3.851	0.9658	0.9945	0.0288
14.99	178.8	3.991	0.9363	0.9551	0.0188
15.49	171.8	4.110	0.9060	0.9038	-0.002
15.99	167.7	4.179	0.8749	0.8644	-0.0105
16.49	162.5	4.267	0.8439	0.8044	-0.0395
17.00	161.3	4.287	0.8116	0.7900	-0.0217
17.50	159.3	4.321	0.7801	0.7644	-0.0157
18.00	156.7	4.365	0.7486	0.7295	-0.0191
18.50	154.1	4.409	0.7171	0.6936	-0.0235
19.00	152.3	4.439	0.6855	0.6687	-0.0168
19.51	150.5	4.470	0.6533	0.6437	-0.0096
20.01	149.1	4.493	0.6217	0.6245	0.0028

20.51	147.8	4.515	0.5900	0.6067	0.0167
21.01	146.6	4.536	0.5584	0.5904	0.0321
21.51	145.6	4.553	0.5267	0.5770	0.0504

## EXPERIMENTO #2. R: 1:2

$H_s = 0.0393$ ,  $B_s = 0.0090$ ,  $L_s = 0.0199$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 79.79$ ,  $E_0 = 414.91$ ,  $J_H = 32.11$

V	E	pH	$\theta_L$	$\theta_L^*$	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	285.4	2.215	1.5534	1.5425	-0.0108
0.94	282.0	2.273	1.5287	1.5096	-0.0190
1.95	278.4	2.333	1.4974	1.4747	-0.0226
2.95	274.6	2.397	1.4645	1.4381	-0.0264
3.95	270.5	2.467	1.4300	1.3994	-0.0307
4.96	266.4	2.535	1.3908	1.3622	-0.0286
5.96	262.3	2.604	1.3492	1.3262	-0.0231
6.96	257.4	2.687	1.3082	1.2856	-0.0226
7.46	254.8	2.731	1.2870	1.2654	-0.0216
7.97	252.3	2.773	1.2638	1.2468	-0.0170
8.47	249.6	2.819	1.2411	1.2277	-0.0134
8.97	246.7	2.868	1.2182	1.2084	-0.0099
9.47	244.0	2.914	1.1940	1.1915	-0.0025
9.97	240.7	2.970	1.1704	1.1722	0.0018
10.47	237.2	3.029	1.1464	1.1534	0.0070
10.98	234.1	3.081	1.1201	1.1381	0.0181
11.48	229.8	3.154	1.0957	1.1190	0.0232
11.98	224.4	3.245	1.0717	1.0978	0.0261
12.48	218.7	3.341	1.0467	1.0787	0.0320
12.98	213.1	3.436	1.0203	1.0623	0.0420
13.48	204.5	3.581	0.9949	1.0401	0.0452
13.99	195.2	3.739	0.9674	1.0160	0.0486
14.49	185.8	3.898	0.9393	0.9835	0.0442
14.99	177.3	4.041	0.9100	0.9360	0.0260
15.49	171.3	4.143	0.8797	0.8861	0.0065
15.99	167.1	4.214	0.8489	0.8424	-0.0065
16.49	162.8	4.286	0.8181	0.7907	-0.0273
17.00	159.1	4.349	0.7864	0.7422	-0.0442
17.50	156.0	4.401	0.7554	0.6998	-0.0555
18.00	155.6	4.408	0.7240	0.6952	-0.0288

18.50	153.5	4.444	0.6928	0.6662	-0.0266
19.00	151.9	4.471	0.6615	0.6442	-0.0173
19.51	149.1	4.518	0.6297	0.6052	-0.0245
20.01	147.8	4.540	0.5984	0.5877	-0.0107
20.51	146.6	4.560	0.5671	0.5717	0.0046
21.01	145.6	4.577	0.5358	0.5586	0.0228
21.51	144.5	4.596	0.5044	0.5441	0.0397
22.01	143.4	4.614	0.4731	0.5298	0.0567

**EXPERIMENTO #3. R: 1:2**

$H_s = 0.0395$ ,  $B_s = 0.0090$ ,  $L_s = 0.0201$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 79.84$ ,  $E_0 = 415.89$ ,  $J_H = 26.37$

V	E	pH	$\theta_L$	$\theta_L^*$	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	284.1	2.231	1.5724	1.5339	-0.0385
0.94	281.0	2.283	1.5434	1.5040	-0.0394
1.95	277.6	2.340	1.5095	1.4711	-0.0384
2.95	273.6	2.407	1.4777	1.4327	-0.0450
3.95	269.6	2.474	1.4418	1.3950	-0.0468
4.96	265.3	2.547	1.4035	1.3559	-0.0476
5.96	261.5	2.611	1.3597	1.3228	-0.0369
6.96	256.2	2.700	1.3200	1.2794	-0.0406
7.46	254.2	2.733	1.2959	1.2644	-0.0315
7.97	251.6	2.777	1.2730	1.2451	-0.0279
8.47	247.8	2.842	1.2538	1.2187	-0.0351
8.97	245.7	2.877	1.2282	1.2050	-0.0232
9.47	242.4	2.933	1.2052	1.1847	-0.0205
9.97	239.6	2.980	1.1802	1.1687	-0.0115
10.47	236.2	3.038	1.1558	1.1507	-0.0051
10.98	235.3	3.053	1.1253	1.1462	0.0210
11.48	232.1	3.107	1.0995	1.1311	0.0316
11.98	228.2	3.173	1.0741	1.1143	0.040
12.48	224.0	3.244	1.0483	1.0981	0.0498
12.98	220.0	3.311	1.0215	1.0843	0.0628
13.48	210.5	3.472	0.9987	1.0566	0.0578
13.99	198.9	3.668	0.9738	1.0272	0.0535
14.49	191.1	3.800	0.9456	1.0052	0.0596
14.99	182.6	3.944	0.9168	0.9710	0.0542
15.49	176.3	4.050	0.8868	0.9327	0.0459
15.99	167.9	4.192	0.8569	0.8566	-0.0002

16.49	163.1	4.273	0.8261	0.8006	-0.0255
17.50	156.3	4.388	0.7634	0.7108	-0.0526
18.00	155.2	4.407	0.7321	0.6962	-0.0359
18.50	153.2	4.441	0.7008	0.6687	-0.0322
19.00	151.6	4.468	0.6695	0.6467	-0.0228
19.51	150.0	4.495	0.6376	0.6248	-0.0128
20.01	148.6	4.518	0.6063	0.6058	-0.0005
20.51	147.3	4.540	0.5750	0.5882	0.0133
21.01	146.1	4.561	0.5437	0.5722	0.0286
21.51	145.1	4.578	0.5123	0.5591	0.0468
22.01	144.1	4.595	0.4810	0.5460	0.0651

**EXPERIMENTO #1. R: 1:4**

$H_s = 0.0705$ ,  $B_s = 0.0098$ ,  $L_s = 0.0396$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 99.82$ ,  $E_0 = 413.92$ ,  $J_H = 26.25$

V	E	pH	$\theta_L$	$\theta_L^*$	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	282.5	2.224	1.5409	1.5375	-0.0035
1.01	280.4	2.260	1.5256	1.5172	-0.0084
2.01	278.3	2.295	1.5098	1.4969	-0.0129
3.02	276.4	2.327	1.4921	1.4785	-0.0137
4.02	274.5	2.359	1.4743	1.4602	-0.0141
5.02	272.3	2.396	1.4572	1.4390	-0.0182
6.03	270.3	2.430	1.4385	1.4200	-0.0185
7.03	268.1	2.467	1.4203	1.3994	-0.0209
8.03	266.7	2.490	1.3989	1.3864	-0.0125
9.04	264.5	2.527	1.3797	1.3664	-0.0133
10.04	262.9	2.554	1.3584	1.3521	-0.0064
12.05	257.5	2.645	1.3208	1.3058	-0.0150
13.05	255.1	2.686	1.3005	1.2864	-0.0142
14.05	252.8	2.724	1.2795	1.2688	-0.0107
15.06	250.6	2.761	1.2578	1.2523	-0.0056
16.06	248.1	2.803	1.2367	1.2343	-0.0023
17.06	245.2	2.852	1.2158	1.2146	-0.0012
18.07	242.8	2.893	1.1935	1.1992	0.0058
19.07	239.1	2.955	1.1729	1.1771	0.0043
20.07	236.5	2.999	1.1504	1.1627	0.0124
21.08	233.2	3.055	1.1281	1.1458	0.0177
22.08	229.5	3.118	1.1061	1.1285	0.0225
23.08	225.3	3.189	1.0840	1.1109	0.0269

24.09	222.4	3.238	1.0603	1.0999	0.0396
25.09	215.6	3.353	1.0390	1.0773	0.0383
26.10	209.5	3.456	1.0161	1.0601	0.0440
27.10	200.7	3.605	0.9939	1.0385	0.0446
28.10	191.9	3.753	0.9707	1.0170	0.0463
29.11	182.2	3.917	0.9468	0.9863	0.0396
30.11	174.0	4.056	0.9224	0.9476	0.0252
31.11	166.9	4.176	0.8976	0.9015	0.0039
32.12	161.0	4.276	0.8724	0.8561	-0.0163
33.12	156.0	4.360	0.8472	0.8149	-0.0323
34.12	151.7	4.433	0.8220	0.7791	-0.0429
35.13	148.9	4.480	0.7964	0.7564	-0.0401
36.13	146.0	4.529	0.7711	0.7332	-0.0379
37.13	144.5	4.555	0.7457	0.7217	-0.0240
38.14	142.6	4.587	0.7201	0.7072	-0.0129
39.14	140.6	4.620	0.6947	0.6921	-0.0026
40.14	138.7	4.653	0.6693	0.6780	0.0087

#### EXPERIMENTO #2. R: 1:4

$H_s = 0.0705$ ,  $B_s = 0.0098$ ,  $L_s = 0.0398$ ,  $H_t = -0.1008$ ,  $V_i = 99.9791$ ,  $E_0 = 415,92$ .  $J_H = 16.27$

V	E	pH	$\theta_L$	$\theta_L^*$	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	284.5	2.223	1.5167	1.5380	0.0213
1.01	280.6	2.289	1.5109	1.5003	-0.0106
2.01	278.4	2.326	1.4951	1.4789	-0.0161
3.02	275.9	2.368	1.4796	1.4548	-0.0248
4.02	273.8	2.404	1.4619	1.4347	-0.0273
5.02	271.4	2.444	1.4449	1.4119	-0.0330
6.03	270.0	2.468	1.4235	1.3988	-0.0247
7.03	268.1	2.500	1.4038	1.3812	-0.0226
8.03	266.1	2.533	1.3839	1.3635	-0.0204
9.04	263.9	2.570	1.3642	1.3439	-0.0203
10.04	262.9	2.587	1.3410	1.3352	-0.0059
11.04	259.8	2.639	1.3233	1.3088	-0.0145
12.05	257.6	2.676	1.3024	1.2908	-0.0116
13.05	255.4	2.714	1.2814	1.2734	-0.0080
14.05	253.0	2.754	1.2606	1.2552	-0.0053
15.06	250.7	2.793	1.2389	1.2386	-0.0003
16.06	248.0	2.839	1.2178	1.2199	0.0021

17.06	245.6	2.879	1.1959	1.2043	0.0083
18.07	242.8	2.927	1.1741	1.1870	0.0130
19.07	239.8	2.977	1.1523	1.1698	0.0175
20.07	236.6	3.031	1.1305	1.1528	0.0224
21.08	233.6	3.082	1.1078	1.1381	0.0304
22.08	229.8	3.146	1.0857	1.1212	0.0354
23.08	221.0	3.295	1.0666	1.0881	0.0215
24.09	216.0	3.380	1.0437	1.0725	0.0288
25.09	210.2	3.478	1.0209	1.0567	0.0358
26.10	202.4	3.610	0.9980	1.0377	0.0397
27.10	193.0	3.768	0.9750	1.0145	0.0395
28.10	183.5	3.929	0.9513	0.9833	0.0320
29.11	174.8	4.076	0.9268	0.9401	0.0133
30.11	168.4	4.184	0.9021	0.8975	-0.0046
31.11	167.4	4.201	0.8768	0.8907	0.0139
32.12	161.6	4.299	0.8516	0.8451	-0.0065
33.12	158.0	4.360	0.8265	0.8156	-0.0109
34.12	152.6	4.451	0.8014	0.7707	-0.0307
35.13	148.9	4.514	0.7760	0.7408	-0.0352
36.13	146.5	4.555	0.7507	0.7221	-0.0287
37.13	142.7	4.619	0.7255	0.6928	-0.0328