

300627

30  
2ej



**UNIVERSIDAD LA SALLE**

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS  
INCORPORADA A LA U.N.A.M.

**“ ELABORACION Y ANALISIS PRELIMINARES DE  
ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES CADMIO DE  
MEMBRANA HETEROGENEA Y SU APLICACION ”**

**TESIS PROFESIONAL**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO**

P R E S E N T A

**MIGUEL ANGEL RUBIO LEON**

DIRECTOR DE TESIS: ING. ELEAZAR AGUIRRE MANDUJANO

MEXICO, D. F.

1992

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

	Página
I. Introducción	1
II. Generalidades	4
2.1 Teoría de Arrhenius: La disociación electrolítica	4
2.2 Soluciones de electrolitos	5
2.3 Fuerza iónica	6
2.4 Fuerza electromotriz	8
2.4.1 Potencial de un electrodo	10
2.4.1.1 Métodos potenciométricos	
Directos	14
2.4.1.2 Titulaciones potenciométricas	18
2.4.2 Electrodo de referencia	21
2.4.3 Fuerza electromotriz	26
2.5 Teoría de óxido-reducción	27
2.5.1 Reacciones redox	27
2.5.2 Limitaciones de la teoría de óxido-reducción	31
2.6 Teoría de la doble capa	33
2.6.1 La doble capa	42
2.6.2 Diferencias de potencial en la interfase	47
2.6.3 Teoría de la transferencia de electrones	48
2.7 Electrodo selectivo de iones	51

	Página
2.7.1 Clasificación de electrodos selectivos	58
2.7.2 Selectividad	61
2.7.3 Membranas sólidas	66
2.7.4 Sistemas basados en membranas de Sulfuro de plata	68
2.7.5 Sistemas con mezclas Sulfuro de plata - Metal sulfuro	70
2.7.6 Electrodos de membrana heterogénea	73
2.8 Aplicaciones de electrodos selectivos de iones	74
2.9 Contaminación ambiental	79
2.9.1 Aspectos históricos	80
2.9.2 Contaminación del agua	84
2.9.3 Reusos del agua residual en el D.F.	85
2.9.4 Uso agrícola	87
2.10 Contaminación por cadmio	90
2.10.1 Acción del cadmio sobre el agua, suelo, animales y aire	92
2.10.2 Toxicología	94
III. Objetivo	95
IV. Metodología	96
4.1 Selección de materiales	96
4.2 Preparación del material sensor	100
4.3 Elaboración de las membranas sensoras	101

	Página
4.4 Selección de la pastilla conductora óptima.	102
4.4.1 Calibración de los Electroodos	102
4.4.2 Almacenaje	104
4.5 Selección de la relación óptima de material sensor	104
4.6 Selección de la relación óptima de resina-material sensor	104
4.7 Tiempo de vida del electrodo	106
4.8 Estabilidad de la membrana	106
4.9 Influencia de interferencias	106
4.10 Medición de aguas residuales	107
V. Resultados y discusión	109
5.1 Selección de materiales	109
5.2 Preparación del material sensor	110
5.3 Elaboración de las membranas sensoras	111
5.4 Selección de la pastilla conductora óptima.	111
5.4.1 Calibración de los Electroodos	112
5.4.2 Almacenado y Acondicionamiento	115
5.5 Selección de la relación óptima de material sensor	116
5.6 Selección de la relación óptima de resina-material sensor	120
5.7 Tiempo de vida del electrodo	122
5.8 Estabilidad de la membrana	131
5.9 Evaluación de interferencias	133

5.10 Medición de aguas residuales	136
VI. Conclusión	141
VII. Bibliografía	146

INDICE DE FIGURAS.

	Página
1. Esquematzación de una Celda	9
2. Límite de Detección de una Curva de Calibración	17
3. Titulación de Cadmio con EDTA	19
4. Electrodo de Hidrógeno	23
5. Electrodo de Referencia	25
6. Representación de la Transferencia de Electrones	32
7. Interfase Electrodo - Electrolito	34
8. Formación de la Nube Iónica	38
9. Distribución de Compromiso de las Partículas en la Doble Capa	41
10. Esquema de la Doble Capa	43
11. La Doble Capa Según el Modelo de Stern	45
12. Estructura de la Doble Capa Según Grahame	46
13. Teoría de la Transferencia de Electrones	49
14. Tipos de Respuesta de las Membranas	57
15. Electrodo Selectivos de Iones de Membrana Sólida, Líquida y Enzimática	60
16. Intercambio Iónico y Electrónico	69
17. Representación Esquemática de la Construcción del Electrodo Selectivo de Iones Cadmio	99
18. Curva de Calibración de Electrodo con Proporción 1:15 y 50% de Material Sensor - Resina Respectivamente	114

19. Curva de Calibración de Electroodos A - F con un 50% de Resina en la Membrana	117
20. Comportamiento del Electrodo G	119
21. Curvas de Calibración para los Tratamientos 1 - 4	121
22. Curva de Calibración	124
23. Curva de Calibración Ajustando Fuerza Iónica	125
24. Variación de la Pendiente Respecto al Tiempo	128
25. Variación de la Membrana con Respecto al Tiempo	130
26. Estabilidad de la Membrana a Diferentes pH's	132
27. Influencia del Ion Cobre	134
28. Influencia del Ion Mercurio	135

## INDICE DE CUADROS

	Página
1. Electrodo de Iones Selectivos Disponibles Comercialmente	54
2. Electrodo de Membrana Sólida	66
3. Rangos de Respuesta para Electrodo Selectivo a 25°C	73
4. Aplicaciones de Electrodo Selectivo de Iones en el Monitoreo de Contaminantes	76
5. Posibles Rutas de los Contaminantes en el Ambiente	80
6. Influencias de Descargas Industriales en el D.F.	88
7. Valores Límites Permisibles para el Reuso de Aguas en el D.F.	91
8. Metodología Seguida	97
9. Conductividades de Pastillas	98
10. Mezclas Sensoras	100
11. Selección de las Pastillas Conductoras	103
12. Selección de la Proporción del Material Sensor	105
13. Relación Resina-Material Sensor para los Diferentes Tratamientos	105
14. Pastillas Conductoras	110
15. Respuestas de las Pastillas Conductoras	112
16. Resultados de las Mediciones de las	

	Página
Calibraciones Obtenidas para 30 Electrodo	123
17. Resultados de las Mediciones de Calibraciones Diarias Realizadas con Siete Electrodo Selectivos de Iones Cadmio	127
18. Comparación de las Mediciones de Aguas Residuales Provenientes de Diferentes Fuentes y Comparadas con otros Métodos Analíticos	137
19. Márgen de Error de las Mediciones Realizadas por Diferentes Métodos	138
20. Costo del Material para la Elaboración de Cada Electrodo	140

## I. INTRODUCCION

En la actualidad el volumen de la población y el avance económico y tecnológico de la humanidad han originado un aumento en la contaminación del ambiente. El resultado de esta situación es la acumulación de materiales que alteran la composición original del ambiente.

Debido a este crecimiento y desarrollo acelerado surge la necesidad de tener un control estricto de aquellos materiales que dañen, tanto el ambiente como la salud de los seres vivos.

El hombre, por conocer las leyes de la naturaleza, tiene la responsabilidad de proteger el ambiente en el que vive, de otro modo, su especie puede llegar a la extinción como ha ocurrido con especies vegetales y animales.

Los contaminantes que afectan el agua, el suelo y/o el aire llegan a través de diversas fuentes que se localizan en la misma región o que provienen de otras.

La producción industrial origina gran variedad de productos que se depositan en las corrientes de aguas, con resultados desastrosos para las especies acuáticas y para el hombre mismo.

Dentro de los materiales que causan un gran daño a la salud se encuentran los metales pesados, siendo algunos de ellos el Cobre, Mercurio, Cadmio, Cinc, etc.

En las zonas industriales, en donde se manejan estos metales dentro de su proceso, es necesaria su detección; con el fin de disminuir la cantidad de éstos dentro de las aguas en donde son vertidas al finalizar su proceso.

El avance tecnológico actual ofrece varios métodos de detección para estos agentes contaminantes, sin embargo, algunos de ellos son muy costosos y el equipo utilizado es muy sofisticado, impidiendo que algunas mediciones se lleven a cabo en el lugar que se requiere.

El análisis potenciométrico nos ofrece ventajas comparado con otros análisis, ya que, el instrumental utilizado es portátil y de fácil uso, además de que las detecciones realizadas son confiables, dependiendo esto último de la precisión del electrodo.

Con el desarrollo de los electrodos selectivos de iones, se tiene una gama extensa de detección, siendo éstos bastante económicos y de fácil uso, con el único inconveniente de las propiedades críticas de preparación del material sensor, pero siendo estas controlables.

Por tanto las ventajas en cuanto a tiempo, dinero y

movilización de los instrumentos están muy por encima de otros análisis como son: absorción atómica, métodos colorimétricos, etc.

Así, teniendo en cuenta la elevada contaminación ambiental y, los daños que ésta ocasiona a la salud como a la flora y la fauna, el siguiente trabajo centra su atención en la elaboración de un electrodo selectivo de iones cadmio (el cual es uno de los principales contaminantes en la industria de baterías, galvanizado, producción de cinc, elaboración de chasis para televisores etc, y que además contribuye a la presencia de daños severos en la salud del humano a nivel de vías respiratorias, material genético etc.), con el fin principal de tener un control estricto en la detección de estos iones en aguas utilizadas para riego y para faenas agrícolas, así como la de abatir los costos por análisis del mismo en aguas residuales.

## II. GENERALIDADES

### 2.1 TEORIA DE ARRHENIUS : LA DISOCIACION ELECTROLITICA.

Cuando los electrolitos se disuelven en agua, se dividen parcialmente en partículas cargadas llamadas iones (1).

Cada ion tiene una o más cargas eléctricas, y por lo general la carga que tiene un ion es igual a su valencia. El número total de cargas positivas de los cationes es igual al número de cargas negativas de los aniones en una solución neutra.

La disociación de un electrolito es una reacción química reversible, y la posición de equilibrio es característica de cada electrolito y de su concentración con la solución acuosa. Por lo tanto, una solución electrolítica está formada por cationes, aniones y moléculas sin disociar, y cuanto más se diluye la solución mayor es el grado de disociación de la misma (37).

Los iones son partículas separadas de soluto, cada una de ellas con sus propiedades químicas y físicas específicas, y cada una con la capacidad de efectuar cambios sobre las propiedades coligativas de las soluciones

independientemente de otros iones y moléculas presentes (1,37).

Al aumentar la concentración se disminuyen las distancias entre los iones, con lo que las fuerzas de atracción empiezan a ser más y más apreciables y los iones pierden parcialmente su capacidad de afectar las propiedades coligativas (21).

## 2.2 SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Las soluciones acuosas de ácidos, bases y sales muestran propiedades coligativas análogas, conducen una corriente eléctrica y tienden a reaccionar químicamente con rapidez en comparación a las soluciones de no electrolitos. El movimiento de los iones es el que da lugar al paso de corriente a través de la solución.

En los compuestos iónicos, los iones están presentes en el cristal, y por la acción del disolvente pasan a la disolución, ya que un papel importante del disolvente es el de debilitar las fuerzas electrostáticas que existen entre los iones y reducir, por tanto, el efecto de la atracción interiónica; mientras que en las moléculas polares se producen los iones a través de la reacción química con el disolvente. En el primer caso se habla de electrolitos intrínsecos, y en el segundo, de electrolitos potenciales.

La extensión en que se originan los iones en disolución es función de las características termodinámicas del sistema, en los electrolitos intrínsecos depende de la entalpía libre de disolución, y en los electrolitos potenciales, de la entalpía libre de ionización.

Cuando el electrolito está sujeto a diferencias de fuerzas mecánicas o de temperatura, a diferencias de potencial eléctrico o a diferencias de potencial químico, se producen fenómenos de transporte en la disolución. Este transporte puede tener lugar por convección, por migración o por difusión (43).

Por tanto, el término electrolito se utiliza para designar cualquier sustancia cuya solución acuosa conduce la corriente eléctrica (37).

### **2.3 FUERZA IONICA**

En soluciones diluidas, la interacción entre iones es una simple atracción o repulsión coulombica, la cual ejerce su influencia a través de la solución mucho más que otras fuerzas intermoleculares. La distribución de los iones en una solución electrolítica a dilución infinita puede considerarse completamente desordenada, pues los iones están demasiado separados para ejercer alguna atracción entre sí, y el coeficiente de actividad del electrolito es igual a la

unidad. Las actividades iónicas son definidas proporcionalmente a la medición de la concentración iónica  $C_i$ , dependiendo sobre todo de la fuerza iónica (28,37):

$$a_i = C_i \gamma_i \quad [1]$$

en donde:

$a_i$  : actividad del ion.

$C_i$  : concentración del ion.

$\gamma_i$  : fuerza iónica de la solución.

La fuerza iónica está dada por la siguiente expresión (33):

$$F_i = \sum 1/2 c z^2 \quad [2]$$

en donde:

$\sum$  : suma del término  $1/2 c z^2$  para cada clase de ion presente en la solución.

$c$  : molaridad del ion.

$z$  : carga del ion.

Muchas propiedades de las soluciones dependen de la fuerza iónica, particularmente la conductividad eléctrica de las soluciones y los coeficientes de actividad (21,36).

## 2.4 FUERZA ELECTROMOTRIZ

Para producir una corriente directa, es decir, un flujo unidireccional de electrones, se suele utilizar una celda, llamada generalmente batería o acumulador.

Un electrodo esta constituido por semiceldas, cada una de las cuales contiene un colector metálico inerte sumergido en una solución electrolítica de sus sales, (a su vez, el conjunto de dos o más semiceldas constituyen una celda) cuando se conectan mediante un conductor, fluye una corriente de electrones en el circuito externo provocado por una diferencia de potencial entre los colectores metálicos como se puede observar en la figura 1. Esta diferencia de potencial se debe a una diferencia en la actividad o presión de los electrones en los dos colectores metálicos inertes. La diferencia de potencial se conoce como voltaje, potencial de la celda, batería o generador (1,8,17,21).

El equilibrio del electrodo se debe a una distribución de las especies cargadas entre el metal y la solución, así que ambas fases tengan cuando menos una especie cargada en común (28).

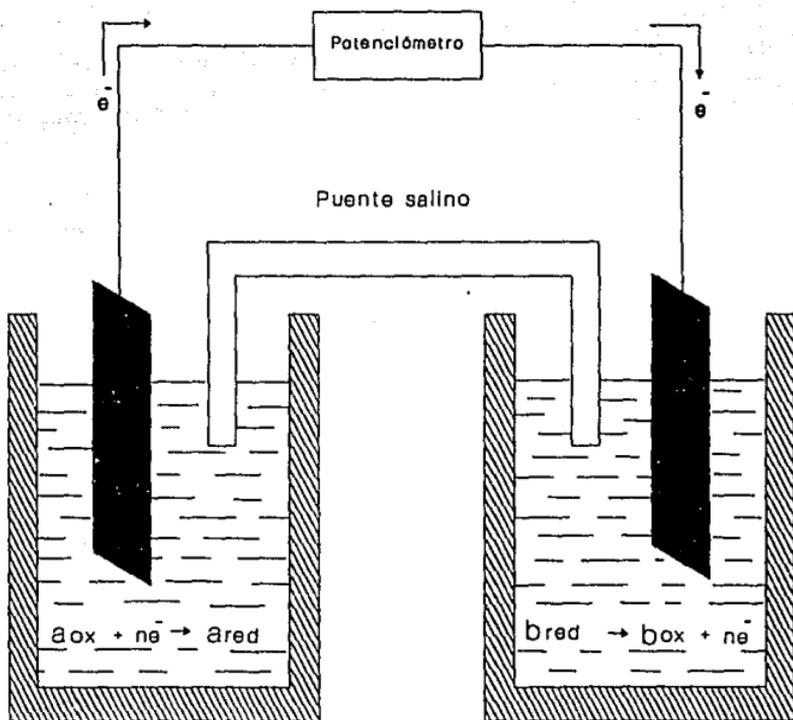


Figura 1. ESQUEMATIZACION DE UNA CELDA

#### 2.4.1 POTENCIAL DE UN ELECTRODO

El potencial estándar o normal del electrodo ( $E^\circ$ ), es el potencial de un electrodo cuando cada sustancia que toma parte en la reacción parcial se encuentra en estado estándar. El estado estándar de un ion en solución es cuando su actividad es igual a la unidad ( $a_i=1$ ), es decir, cuando su concentración es igual a 1 molar y se encuentra a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  y una atmósfera de presión (1,21,28).

Un metal elemental se encuentra en estado estándar.

El estado estándar de un gas es cuando la presión es de una atmósfera y la temperatura  $25^\circ\text{C}$  (1,28).

La capacidad de óxido-reducción de un electrodo depende de las actividades de las especies iónicas y moleculares que intervienen en la reacción en el electrodo. Los valores de potenciales redox se suelen expresar como potenciales normales de oxidación (8).

La diferencia entre actividad y concentración es mínima en soluciones diluidas pero aumenta conforme la concentración es mayor. Sin embargo, si ambas formas del par redox son solubles, los coeficientes de actividad de las formas oxidadas y reducidas suelen anularse entre sí, cuando se aplica la ecuación de Nernst [12], en este caso al emplear

las concentraciones en lugar de las actividades, se incurre en un error mínimo (1,28).

Mientras más positivo sea el potencial de la reacción parcial, mayor será el poder oxidante de la forma oxidada del par redox, y mientras más negativo sea el potencial, mayor será el poder reductor de la forma reducida del par redox, así, la forma oxidada reaccionará con la forma reducida (1).

El potencial de una partícula cargada en un punto situado en el seno de una fase, se define como el trabajo necesario para traer la partícula desde el punto donde el potencial es igual a cero hasta el punto indicado de la fase. Este potencial se llama potencial electroquímico,  $\mu$ . Su valor depende de la fase material y de la partícula (8).

El potencial químico de una especie, ( $\mu_i$ ), está definido por:

$$\mu_i = RT \ln a_i + \mu_i^\circ \quad [3]$$

en donde:

$a_i$  : actividad del ion comparado con un estado estándar que tenga un potencial químico  $\mu_i^\circ$

Para una reacción reversible :



se tiene:

$$\mu_{\text{red}} = RT \ln a_{\text{red}} + \mu^{\circ}_{\text{red}} \quad [4]$$

$$\mu_{\text{ox}} = RT \ln a_{\text{ox}} + \mu^{\circ}_{\text{ox}} \quad [5]$$

La diferencia de potencial químico entre el estado inicial y el estado final es:

$$\mu_{\text{red}} - \mu_{\text{ox}} = \Delta G \quad [6]$$

Siendo  $\Delta G$  la variación de energía libre.

A partir de [4] y [5] se obtiene:

$$\mu_{\text{red}} - \mu_{\text{ox}} = RT \ln a_{\text{red}} - RT \ln a_{\text{ox}} + \mu_{\text{red}} - \mu_{\text{ox}}$$

6

$$\Delta G = RT \ln a_{\text{red}} - RT \ln a_{\text{ox}} + \Delta G \quad [7]$$

que también puede expresarse como:

$$\Delta G = -nFE \quad [8]$$

$$\Delta G = -nFE^{\circ} \quad [9]$$

en donde:

n : número de electrones que toman parte.

F : faraday.

E : potencial.

E<sup>°</sup>: potencial estándar.

La ecuación [8] es una ecuación general y la ecuación [9] se aplica cuando los reactivos y los productos se encuentran en estado estándar.

Si se combinan [6], [7] y [8] se obtiene:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln a_{\text{red}} - RT \ln a_{\text{ox}} \quad [10]$$

cambiando signos y dividiendo entre nF, se obtiene:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad [11]$$

A temperatura ambiente normal, 25°C, la ecuación se expresa de la siguiente forma:

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{red}}]} \quad [12]$$

en donde:

E : potencial en milivoltios, desarrollado por el sistema.

E° : potencial estándar del electrodo.

R : constante de los gases, 8.314 joules/°mol

T : temperatura absoluta, 273 + temperatura en °C.

n : número de electrones que toman parte.

A<sub>ox</sub> : concentración molar de la forma oxidada.

A<sub>red</sub> : concentración molar de la forma reducida.

Ecuación denominada como ecuación de Nernst (21).

El potencial de un electrodo será distinto de su potencial estándar cuando las sustancias redox no estén en estado estándar. El potencial del electrodo a diversas concentraciones puede calcularse empleando la ecuación [12] (1,21).

Frecuentemente es necesario caracterizar las propiedades redox proporcionadas por un sistema con coeficientes de actividad desconocida. Para este propósito es introducido el término de potencial formal, definido en términos de concentración. El potencial formal es asumido por un electrodo inmerso en una solución con una unidad de concentración de todas las especies que aparecen en la ecuación [12] para un determinado electrodo, su valor depende de todas las composiciones de la solución. Si la solución contiene especies adicionales, tales que no aparezcan en la ecuación [12] (electrolitos indiferentes, buffers, etc.), sus concentraciones deben de ser especificadas en los datos de potencial formal. El potencial formal, es designado por el símbolo  $E^{\circ}$  (28).

La potenciometría suele emplearse para medir la actividad de una especie química de una manera directa (Potenciometría directa) y, para localizar el punto de equivalencia de una valoración analítica (Valoración potenciométrica) (1).

#### 2.4.1.1 METODOS POTENCIOMETRICOS DIRECTOS.

La potenciometría es utilizada en el análisis cuantitativo basado en las medidas de FEM en celdas galvánicas. Por medio de los métodos potenciométricos es posible determinar coeficientes de actividad, valores de pH,

constantes de disociación y productos de solubilidad, etc.  
(28).

Los métodos potenciométricos directos no implican consumo de material por electrólisis y el procedimiento de medida está basado en la relación que existe entre el potencial de un sistema electroquímico y la actividad de las sustancias que lo componen. La primera característica no se cumple siempre, ya que a pesar de que la mayoría de las técnicas potenciométricas se llevan a cabo a intensidad de corriente electrolítica nula, existen algunas en que la medida potenciométrica, se lleva a cabo, gracias al sistema considerado (8,21,28,40).

Para la realización de curvas de calibración debe tenerse en cuenta que han de permanecer constantes las concentraciones de las demás sustancias presentes en la disolución, excepto, las del ion a analizar. La razón de estas precauciones estriba en que al cambiar las concentraciones en disolución varían los factores de actividad de la especie a medir, resultando una recta con pendiente que depende de la carga iónica basada en el comportamiento del electrodo. Es imposible, aplicar correctamente la potenciometría directa sin llevar a cabo una curva de calibración previa, ya que la forma logarítmica de la ecuación de Nernst, impone una restricción a la exactitud de la misma con fines analíticos, es decir, que pequeñas

variaciones en el potencial o en la fuerza electromotriz por el desconocimiento del verdadero valor de los potenciales de unión, se traducen en grandes variaciones de la actividad de la especie a medir; es por eso que una manera práctica para eliminarlos es empleando un puente salino de electrolitos formado por aniones y cationes que poseen aproximadamente las mismas movibilidades iónicas (8,17,21,28).

Para cada década de cambio en la actividad iónica, el potencial del electrodo a 25°C es de 59.16 mV (para iones monovalentes), 29.58 mV (para iones divalentes)(17,28,47).

Una curva de calibración ordinaria es mostrada en la figura 2, en donde el límite de la detección deberá ser definido como la concentración para la cual, bajo condiciones específicas, el potencial (E) se desvía del potencial promedio en la región I por un múltiplo arbitrario de el error estándar de una sola medición del potencial en la región I. El límite de la detección de la actividad es tomado en el punto de intersección del segmento extrapolado de la curva (b)(38).

En soluciones diluidas, la actividad de un ion se aproxima a su concentración y el electrodo puede ser calibrado en términos de concentración (17,28,47).

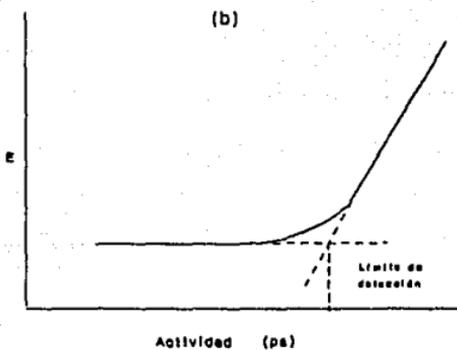
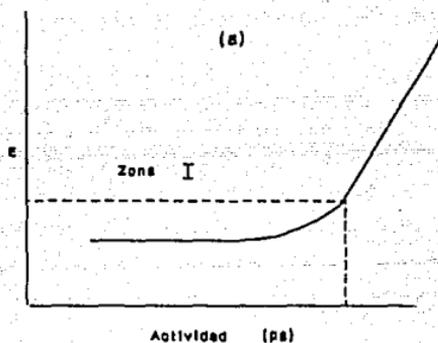


Figura 2. LIMITE DE DETECCION EN UNA CURVA DE CALIBRACION.

Fuente: Pure and Applied Chemistry (36)

#### 2.4.1.2 TITULACIONES POTENCIOMETRICAS

La potenciometría es utilizada también para titulaciones o valoraciones potenciométricas (37).

En una titulación potenciométrica, se gráfica la diferencia de potencial de un electrodo de referencia y un electrodo indicador en función del volumen del titulante añadido (ver figura 3) (1,21).

Si en una solución de prueba se insertan un electrodo indicador, cuyo potencial varía según la composición de la solución y un electrodo de referencia de potencial constante, se forma una celda galvánica. En este tipo de determinaciones se mide el potencial de la celda y se determina la actividad deseada del ion en particular a partir de la ecuación [12] para el potencial de la celda. La fuerza electromotriz de esta celda varía según la concentración de iones a los cuales el electrodo indicador sea sensible. Las mediciones de la fuerza electromotriz de una celda galvánica no podrá hacerse con un voltímetro común, ya que no se puede tomar corriente de esta porque se afectaría la medida del potencial de la celda por la caída de potencial a través de ella, debido a su resistencia interna, con la que el instrumento de medición indicaría un potencial menor que el potencial real de la celda, además de que se llevan a cabo cambios químicos bajo condiciones usuales, lo que resulta en

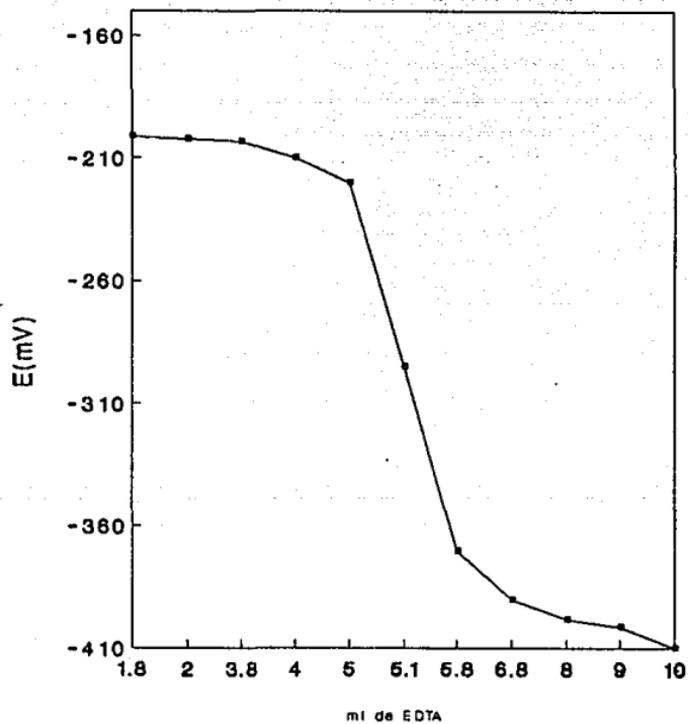


Figura 3. TITULACION POTENCIOMETRICA  
DEL CADMIO CON EDTA.  
Fuente: Mascini (38)

cambios en las actividades de las sustancias, lo cual afecta la exactitud de los resultados (1,28).

La titulación potenciométrica es un método adecuado para seguir el curso de una titulación de óxido-reducción y detectar el punto final de dicha titulación, también son de utilidad para elegir el indicador apropiado para cualquier reacción de óxido-reducción (1,37).

El potencial en el punto de equivalencia puede calcularse mediante la siguiente ecuación (1):

$$E_{eq} = \frac{n_a E_a^\circ + n_b E_b^\circ}{n_a + n_b} \quad [13]$$

en donde:

$E_a^\circ$  se refiere al potencial del par redox del agente oxidante.

$n_a$  es la variación de electrones en esta reacción parcial.

$E_b^\circ$  se refiere al potencial del par redox del agente reductor.

$n_b$  es la variación de los electrones en esta reacción parcial.

#### 2.4.2 ELECTRODOS DE REFERENCIA

Los electrodos de referencia son electrodos cuyo potencial es constante y conocido con una precisión que depende de las medidas que requieran realizarse con él, debe poseer un potencial de equilibrio estable y reproducible, para lo cual es necesario que sea un sistema reversible y donde las concentraciones de las especies electroactivas sean lo más elevadas posibles (28).

**ELECTRODO DE HIDROGENO.** El electrodo de hidrógeno se utiliza como electrodo de referencia y consiste en una laminilla de platino unida a un alambre de platino que pasa por un extremo herméticamente sellado, de un tubo de vidrio. Este tubo de vidrio está rodeado por un espacio formado por otro tubo sellado en la parte superior, el tubo de vidrio está acampanado en la parte inferior y alrededor del alambre de platino. Una entrada lateral permite el acceso de hidrógeno al espacio gaseoso, y las aberturas en la campana lo dejan escapar. Estas aberturas están situadas en tal forma, que el electrodo está en contacto con el hidrógeno gaseoso. La laminilla de platino está cubierta con una capa de platino finamente dividido, llamado negro de platino debido a su color, éste tiene una función doble: absorber el hidrógeno gaseoso, lo que produce un electrodo sólido de hidrógeno y acelera el equilibrio entre el hidrógeno gaseoso y los iones hidrógeno ( $H^+$ ) permitiendo reproducir el potencial con mayor

facilidad (1,17,28). El potencial de este electrodo tiene por acuerdo mundial el valor arbitrario de 0.000 voltios (28).

En la figura 4 se representa un electrodo de hidrógeno ( $H^+/H_2$ ), su media reacción es la siguiente:



Las dificultades para su uso son:

- 1.- Es necesario alimentar hidrógeno gaseoso purificado, lo cual requiere un equipo complicado de purificación para eliminar hasta la última huella de oxígeno y de otras impurezas posibles.
- 2.- Los electrodos se preparan por electro-depositación de negro de platino en la superficie del electrodo con una solución de ácido hexacloroplatínico. Para obtener una capa homogénea y firme es necesario regular la corriente durante la electro-depositación. El negro de platino tiende a caerse, por lo que hay que recubrirlo periódicamente.
- 3.- El electrodo no se puede usar en una disolución que contenga iones por debajo del hidrógeno en la serie electromotriz, ya que tendría lugar una interacción con el hidrógeno y se depositaría el metal en la superficie del electrodo; tampoco se puede usar en soluciones que contengan agentes oxidantes (1,17,28).

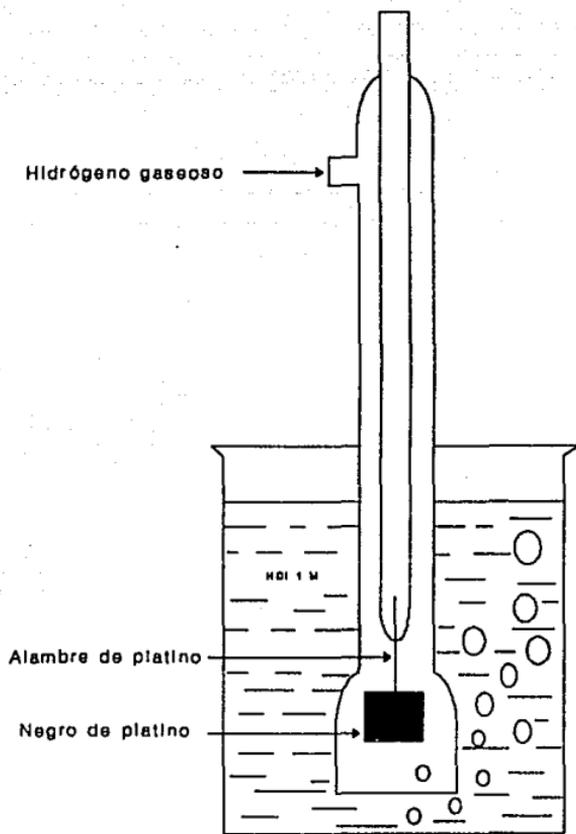
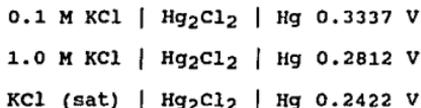


Figura 4. ELECTRODO DE HIDROGENO

Fuente: Koryta (28).

ELECTRODOS DE CALOMEL. En este electrodo un alambre se encuentra pegado al tubo interno que contiene mercurio metálico y pasta de calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). Este está en contacto con una solución de cloruro de potasio. La solución de cloruro de potasio también sirve como puente a la solución de prueba, con lo cual hace contacto a través de una fibra de asbesto o un cilindro poroso de cerámica. El potencial del electrodo de calomel depende de la concentración de la solución de cloruro de potasio que se use (1,17). El electrodo de calomel es representado en la figura 5a.

Los potenciales formales del electrodo de calomel a  $25^\circ\text{C}$  son los siguientes (28):



ELECTRODO DE PLATA-CLORURO. Es un electrodo que consiste de un alambre de platino sellado a un tubo de vidrio. El alambre está recubierto con plata por electro-depositación y ésta, a su vez, se cubre con una capa delgada de cloruro de plata (ver figura 5b). El conjunto se sumerge en una solución de concentración fija y conocida de iones cloruro (17,43):

Solución en semicelda	Concentración	$E^\circ\text{AgCl, Ag}$ (Volt)
HCl, KCl, NaCl	0.01 M	0.343
KCl saturado		0.199

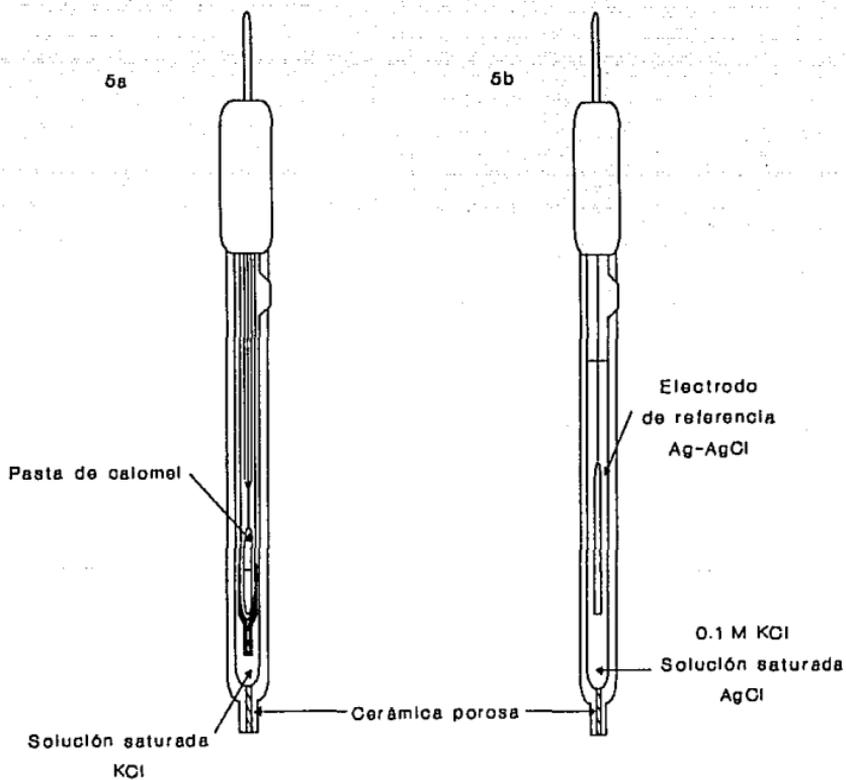


Figura 5. ELECTRODOS DE REFERENCIA

Fuente: White R. (47)

### 2.4.3 FUERZA ELECTROMOTRIZ

Dentro del campo del electroanálisis existen dos clases de celdas electroquímicas: la galvánica y la electrolítica. Una celda galvánica es una celda en la cual un cambio químico toma parte (o tiene lugar) espontáneamente con la producción de energía eléctrica, convirtiéndose en una fuente de fuerza electromotriz (FEM). Con este tipo de celda es posible convertir la energía eléctrica dentro de un trabajo útil (8,17,28). En contraste, una celda electrolítica es una celda en la cual no se producen reacciones químicas espontáneas, por lo tanto son forzadas a tomar parte por imposición de un voltaje externo a la celda. Así, energía eléctrica o trabajo es consumido para proporcionar una reacción en el electrodo (1,17).

La FEM de una celda es calculada de los potenciales del electrodo (expresada para ambos electrodos con respecto al mismo electrodo de referencia) como la diferencia de potenciales de esos electrodos:

$$E_{cel} = E_{anod} + E_{cat} \quad [14]$$

El potencial de estos electrodos está tabulado, y pueden ser calculados directamente por medio de las medidas del FEM (28).

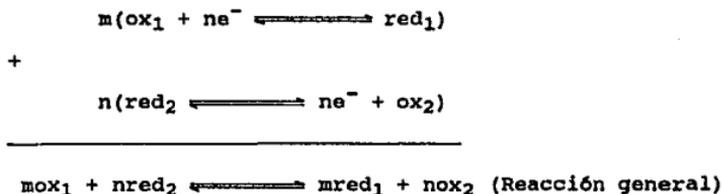
## 2.5 TEORIA DE OXIDO-REDUCCION

### 2.5.1 REACCIONES REDOX

Las reacciones de óxido-reducción son aquellas en las que se produce un cambio neto de los números de oxidación de uno o más elementos de las sustancias reaccionantes. Siempre que hay una oxidación también ocurre una reducción; ambos procesos ocurren simultáneamente, dando lugar al siguiente equilibrio (1,21):



Si la fuerza  $\text{ox}_1 >$  fuerza  $\text{ox}_2$  entonces:



Suponiendo que dos soluciones se encuentran en el equilibrio, es decir que:

$$E_{\text{eq1}} = E_{\text{eq2}}$$

Entonces:

$$E^{\circ}_1 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} = E^{\circ}_2 + \frac{0.06}{m} \log \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} \quad [15]$$

Si  $n = m = 1$  entonces:

$$E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1 = \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{ox}_2][\text{red}_1]}{[\text{red}_2][\text{ox}_1]}$$

$$\log \frac{[\text{ox}_2][\text{red}_1]}{[\text{red}_2][\text{ox}_1]} = \frac{(E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1) 0.06}{n} \quad [16]$$

Tomando de la reacción general:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{ox}_2][\text{red}_1]}{[\text{red}_2][\text{ox}_1]}$$

Por lo tanto:

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{(E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1) 0.06}{n}$$

$$K_{\text{eq}} = 10^{(E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1)(0.06)/n} \quad [17]$$

en donde:

$n$  : número de electrones intercambiados por oxidante y reductor  $y$ ,

$E$  : diferencia entre los potenciales normales de ambos sistemas, o bien:

$$K = 10^{(0.06\Delta E)/n_1n_2}$$

en donde:

$n_1$  : número de electrones intercambiados por mol del sistema uno (oxidante o reductor)  $y$ ,

$n_2$  : número de electrones intercambiados por mol del sistema dos (reductor u oxidante).

Así, conociendo el valor de K o los potenciales normales puede conocerse el sentido que tendría la reacción. La espontaneidad de las reacciones la determina la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_{eq} \quad [18]$$

En estado estándar:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad [19]$$

Si  $K_{eq}$  es grande  $\Delta G^\circ$  es negativa y por tanto la reacción es espontánea.

Si  $K_{eq} < 1$   $\Delta G^\circ$  es positiva y por tanto no espontánea.

Si  $\Delta G = 0$  existe equilibrio termodinámico.

Las reacciones redox se producen por simple mezcla o puesta en contacto entre un oxidante y un reductor de diferentes sistemas (reacciones reversibles), siempre que la termodinámica y la cinética de los mismos sean favorables a la producción de la reacción.

En la disolución no existen electrones libres, siendo por consiguiente los iones los encargados de asegurar el paso de la corriente eléctrica gracias al transporte eléctrico por migración producido por la influencia del campo eléctrico establecido (37,40).

Un agente oxidante es el que gana electrones, y su estado de oxidación se hace más negativo, y un agente reductor pierde electrones y su estado de oxidación se hace más positivo.

Así, la fuerza o voltaje de la corriente eléctrica que se produce es proporcional a la energía de la reacción química redox (1,17).

El origen del potencial se halla en la transferencia de electrones entre el electrodo metálico y el par redox en solución. Cada vez que un ion choca con el electrodo, hay alguna probabilidad de que removerá un electrón del mar electrónico relativamente suelto, característico de una estructura reticular metálica. Si esto sucede se reduce el ion y el metal queda con una deficiencia de electrones. Si este proceso ocurre para un número grande de colisiones, el electrodo metálico acumulará una carga positiva significativa. Sin embargo, la solución contiene numerosos iones que constantemente se estrellan con el metal. Con cada colisión hay alguna probabilidad de que el ion libere un electrón al metal (ver figura 6). Estos dos procesos están en competencia.

El resultado neto depende de cual de los procesos predomine, lo que a su vez depende de dos factores:

- 1) Cada especie química tiene su propia tendencia intrínseca ya sea para donar o aceptar electrones (característica basada en la naturaleza de la estructura para las uniones electrónicas de las sustancias).
  
- 2) Cuando los dos miembros del par redox no se hallan presentes en concentraciones iguales, aquel que esté en mayor cantidad tiene una ventaja cinética, en cuanto que sufrirá más colisiones por segundo con la superficie electródica, que el componente con la concentración menor (1,28,40).

#### 2.5.2 LIMITACIONES DE LA TEORIA DE OXIDO-REDUCCION.

Las reacciones redox se efectúan a velocidades muy distintas. Las que se efectúan con rapidez pueden emplearse en titulaciones. Desafortunadamente muchas sustancias se oxidan o reducen con lentitud y no tienen aplicación en las titulaciones analíticas directas. La diferencia de valores de potencial de dos reacciones parciales permite predecir si una reacción redox se efectuará, pero no permite predecir en que lapso se completará. Otra limitación son las reacciones que ocurren en forma irreversible, o casi totalmente irreversible. Una causa de lo anterior es de que muchos electrodos forman una película de óxido sobre la superficie (1,43).

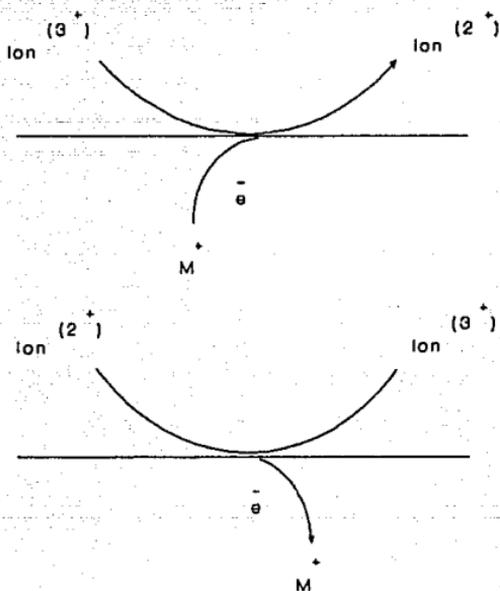


Figura 8. REPRESENTACION DE LA TRANSFERENCIA DE ELECTRONES ENTRE EL ELECTRODO METALICO Y EL PAR REDOX EN SOLUCION.

Fuente: Ramette (40).

## 2.6 TEORIA DE LA DOBLE CAPA

En la figura 7 se muestran dos fases en contacto las cuales son separadas por una superficie llamada interfase. Este término denota la región entre las dos fases en donde las propiedades varían marcadamente, en esta región ocurre la distribución de carga.

Cuando un electrodo es sumergido en una solución iónica, aparece en la superficie del electrodo una distribución llamada doble capa iónica. Como consecuencia de ello aparece una diferencia de potencial ( $E$ ) que se denomina tensión eléctrica absoluta del electrodo:

$$E = \Phi_{\text{met}} - \Phi_{\text{sol}} \quad [20]$$

de donde:

$\Phi_{\text{met}}$  es el potencial del electrodo metálico.

$\Phi_{\text{sol}}$  es el potencial de la solución.

La diferencia de potencial entre las dos fases es el resultado de la transferencia a través de la interfase, ésta interfase es llamada no polarizable. En este caso, la transferencia de carga envuelve la transferencia de electrones de un metal conductor a un aceptor de electrones en la segunda fase (8).

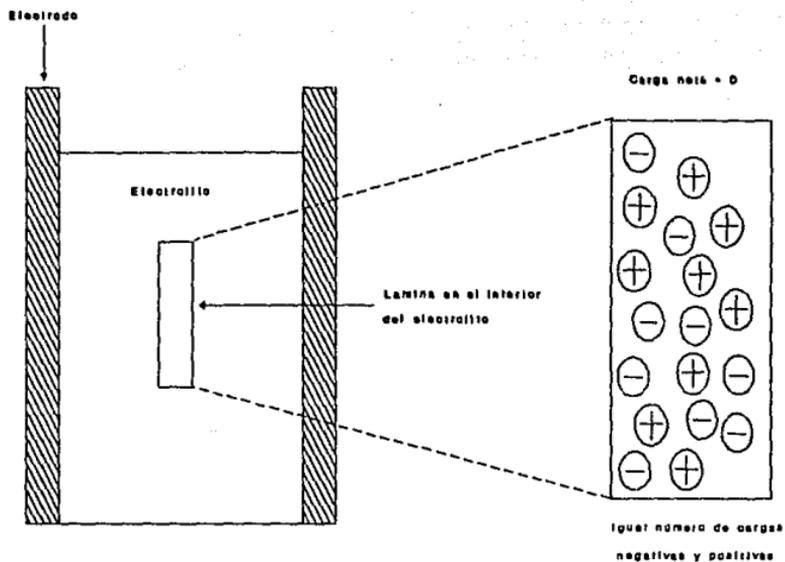


Figura 7. INTERFASE ELECTRODO-ELECTROLITO.

Fuente: Bockris (8).

El término doble capa eléctrica es frecuentemente utilizado para la correspondiente interfase. Una doble capa eléctrica esta presente aún en interfases polarizables. En este caso, por la introducción de una carga de una fuente externa (28).

Esta tensión no es medible experimentalmente si no se hace con respecto a un electrodo de referencia; es decir, con respecto de un electrodo que tenga una tensión absoluta invariable y cuyo valor sea asignado arbitrariamente (8):

$$\Delta E = E^{\circ} - E_{ref} \quad [21]$$

de donde:

$E^{\circ}$  : potencial del electrodo.

$E_{ref}$  : tensión eléctrica de referencia.

El potencial de equilibrio de un sistema electroquímico está ligado proporcionalmente al logaritmo de la actividad de una especie en disolución. La mayoría de las sustancias adquieren una carga eléctrica superficial cuando se ponen en contacto con un medio polar como el agua: las causas más frecuentes son la ionización, la adsorción y la disolución de iones, esta carga superficial también influye en la distribución de los iones vecinos en el medio polar, de manera que los iones de carga opuesta (contraiones) son atraídos hacia la superficie y los iones con la misma carga (coiones) son repelidos de la misma; ésto conduce a la formación de una doble capa eléctrica constituida por la

superficie cargada y un exceso neutralizante de contraiones sobre los coiones distribuidos de una manera difusa en el medio polar (8,28).

La interfase metal-disolución se caracteriza por un gradiente de potencial que da lugar a una redistribución de carga responsable de la doble capa. La reacción que se produce en esta interfase se llama reacción de electrodo, y se agrupa en las siguientes etapas:

- 1) Transporte de las especies electroactivas hacia el electrodo;
- 2) Adsorción de las mismas en el electrodo,
- 3) Transferencia de carga;
- 4) Desorción de los productos de reacción del electrodo;
- 5) Reacciones químicas secundarias, y,
- 6) Formación de nuevas fases.

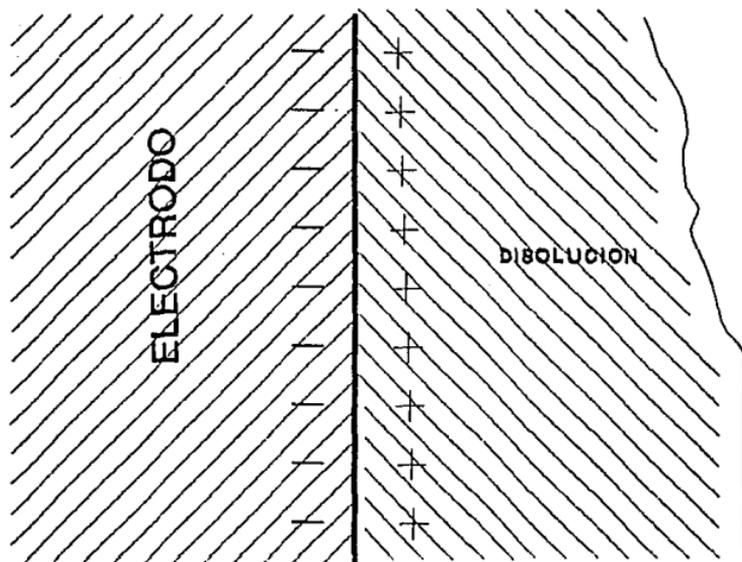
En un proceso determinado no siempre se dan todas estas etapas (1,28).

Un electrodo tratará de que los iones y las moléculas de agua adopten cierta ordenación media en el tiempo. La disolución, por otro lado, demandará otra distribución. Los iones y las demás partículas, sometidas a demandas contradictorias adoptarán posiciones de compromiso,

que constituyen una característica de la región de la interfase. El disolvente posee una estructura particular en las proximidades de un ion, los dipolos-agua quedan sometidos a influencias adoptando posiciones de compromiso que corresponden a la solvatación. De forma semejante, en una disolución de un electrolito, la presencia de un electrodo hace que se redistribuyan los iones que lo rodean y se forma así una nube iónica.

Cuando la parte de la región de la interfase correspondiente al electrolito adquiere una carga neta o un exceso, a través del límite actúa una fuerza eléctrica o campo. Todas las partículas cargadas notan este campo. Pero la otra fase (electrodo), está formada por partículas cargadas. Por tanto, las cargas de la segunda fase responden al estímulo del campo que surge del proceso de carga de la fase de la interfase constituida por el electrolito. La naturaleza de su respuesta depende de que la fase de no electrolito sea un conductor, un semiconductor o un aislante. Pero en cualquiera de los casos, siempre hay una respuesta (8,28).

Los electrones se mueven acercándose al límite o alejándose de él, según sea el sentido del campo. Así se induce una carga, que es igual y de signo contrario a la del electrolito que forma la otra parte de la interfase (figura 8).



Exceso de densidad de carga  
negativa sobre el metal

Exceso de densidad de carga  
positiva en la disolución que  
forma parte de la interfase

Figura 8. FORMACION DE LA NUBE IONICA

Fuente: Bockris (8).

Se produce entonces una separación de cargas en la interfase electrodo-electrolito, con lo cual ha aparecido una carga neta en la parte de la interfase formada por el electrodo y una carga neta de signo opuesto en la parte formada por el electrolito, sin embargo, la interfase como un todo es eléctricamente neutra.

Cuando se separan las cargas, se produce una diferencia de potencial a través de la interfase. Las fuerzas eléctricas que operan entre el electrodo y la disolución constituyen un campo eléctrico a través del límite electrodo-electrolito. Aún cuando la diferencia de potencial a través de la interfase no es grande ( $\sim 1V$ ), las dimensiones de la región que constituyen la interfase son muy pequeñas ( $\sim 10^{\circ}A$ ) y, por tanto, la fuerza del campo (gradiente de potencial) es enorme ( $\sim 10^7$  V cm $^{-1}$ ); el efecto de este enorme campo en la interfase electrodo-electrolito es, en cierto sentido, la esencia de la electroquímica (8,17).

El término doble capa suele utilizarse para describir la ordenación de las cargas y dipolos orientados que constituyen la región de la interfase en los límites de un electrolito. La existencia de un límite para el electrolito implica necesariamente un cambio en cuanto a las fuerzas que actúan sobre las partículas en la región de la interfase. Como consecuencia se produce una redistribución de las cargas móviles y de los dipolos orientables. Esta

redistribución constituye la base estructural de la diferencia de potencial a través de la interfase. Si las partículas están cargadas o son dipolos, no sólo se producirá la redistribución de las partículas, sino también una electrización de la interfase, con el consiguiente desarrollo de diferencias de potencial a través de la misma. La doble capa es una consecuencia general del contacto entre dos fases y un límite (figura 9).

No es posible medir la diferencia de potencial absoluta a través de una sola interfase electrizada. No hay ninguna interfase que sea idealmente no polarizable o idealmente polarizable, es decir, que las interfaces no polarizables cambian de potencial en cierta extensión y las polarizables resisten a tales cambios en determinada medida (8,28).

En el momento de la inmersión de un electrodo en una disolución electrolítica, no existe campo ni diferencia de potencial a través de la interfase. Las reacciones se desarrollan durante un tiempo muy corto; sin embargo, la misma reacción de transferencia de carga, al producirse a través de la interfase en un sentido, crea un campo eléctrico y una fracción del mismo frena la reacción. Sin embargo, el mismo campo tiene un efecto acelerador sobre la reacción de transferencia de carga en sentido opuesto (8).

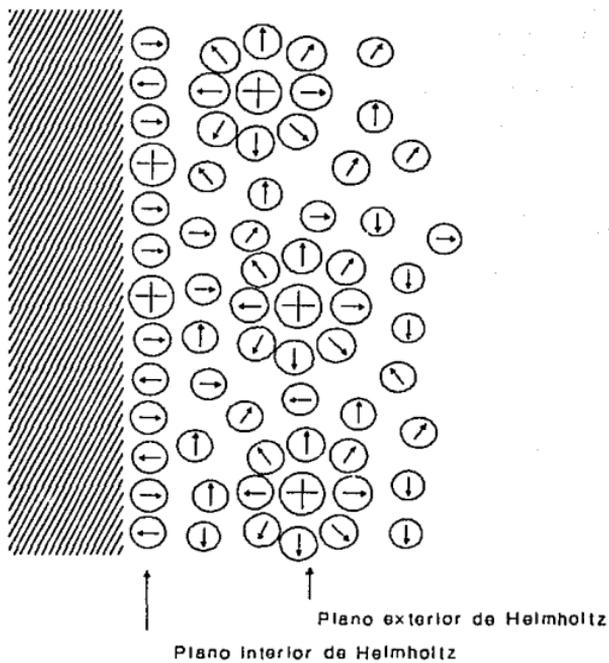


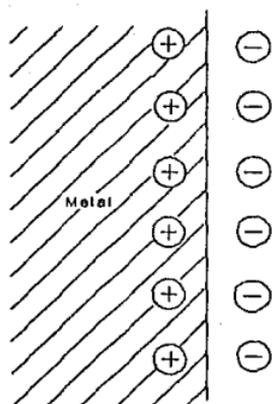
Figura 9. DISTRIBUCION DE COMPROMISO DE LAS PARTICULAS EN LA DOBLE CAPA.

Fuente: Bockris (8).

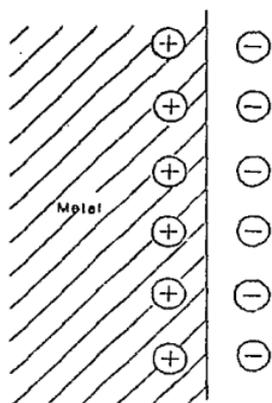
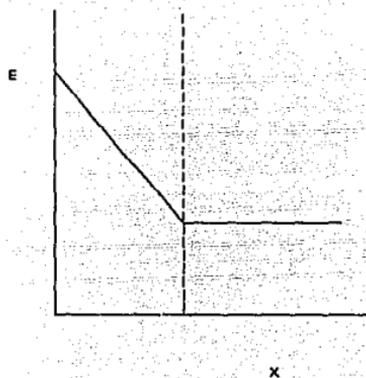
### 2.6.1 LA DOBLE CAPA

Helmholtz supone la existencia de una doble capa de cargas, unas situadas en el lado del metal y las otras en el lado de la disolución, que en conjunto se comporta como un condensador de placas paralelas. El exceso de cargas sobre el metal está equilibrado por una cantidad equivalente de iones de carga opuesta en la disolución, situados a una distancia mínima fija del metal, y todas las cargas están uniformemente distribuidas como se ve en la figura 10a.

Bajo estas condiciones, la capacidad de la segunda capa debe ser constante, dependiendo sólo de la superficie y de la separación de las dos capas, de modo que el potencial debe variar linealmente con la distancia al electrodo, con un gradiente dado por la densidad de carga superficial. Sin embargo, la capacidad de la doble capa depende de la densidad de carga superficial y, por tanto, de la concentración de la disolución. En la figura 10b se muestra el modelo de Gouy Chapman, el cual considera la carga del espacio de la interfase como la atmósfera iónica de la superficie del metal cargado y supone que los iones son cargas puntuales, por tanto éstas pueden estar a una distancia cualquiera del metal (por pequeña que sea) de modo que la distribución de carga es continua hasta su misma superficie (1,43).



Solución



Solución

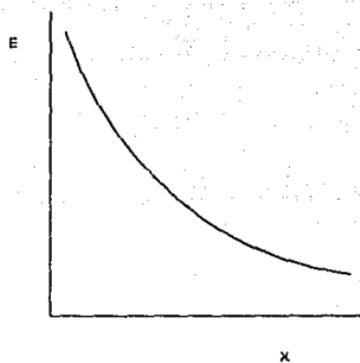


Figura 10. ESQUEMA DE LA DOBLE CAPA.

A) TEORIA DE HELMHOLTZ

B) TEORIA DE GOUY CHAPMAN

Fuente: Sánchez B. (48)

Esta simplificación no es correcta ya que los valores de la carga calculados mediante este modelo resultan ser más altos que los establecidos a partir de datos experimentales.

En la figura 11 se representa el modelo que posteriormente Stern propuso y en donde combina las dos anteriores. Supone que los iones pueden llegar hasta una determinada distancia del electrodo, que define como plano de máxima aproximación, determinada por el radio de hidratación de iones. De este modo, la distribución continua de carga está cortada en el plano de máxima aproximación y, en consecuencia, la doble capa queda dividida en dos regiones: 1) la capa compacta, llamada también capa de Helmholtz o capa interna, que va desde el electrodo al plano de máxima aproximación, y 2) la capa difusa, que se extiende desde el plano de máxima aproximación hasta el seno de la disolución (43).

Grahame introduce un plano interno de máxima aproximación (figura 12) hasta el que pueden llegar los aniones adsorbidos, situados a una distancia  $X_1$  del electrodo, menor que  $X_2$ , distancia del electrodo hasta donde pueden llegar los cationes, plano externo de máxima aproximación (también denominados plano interno y externo de Helmholtz) (1).

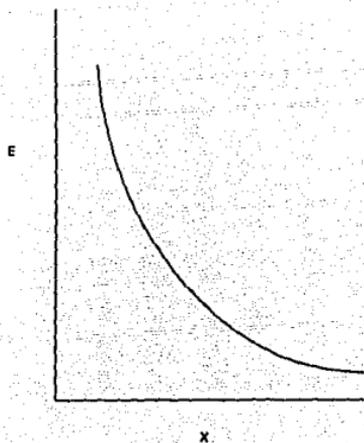
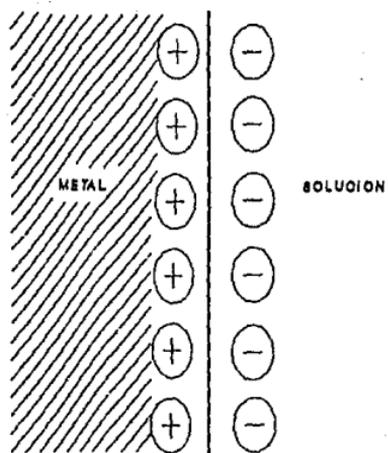


Figura 11. LA DOBLE CAPA SEGUN EL MODELO DE STERN.

Fuente: Sánchez B. (43).

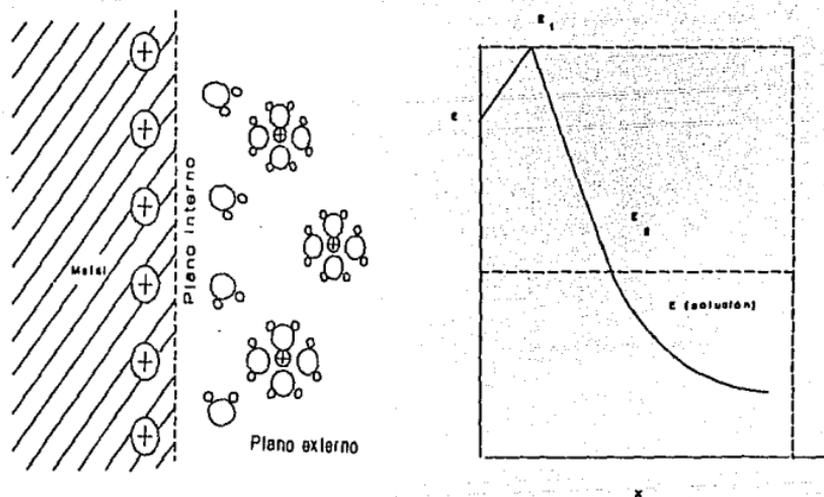


Figura 12. ESTRUCTURA DE LA DOBLE CAPA  
SEGUN GRAHAME.

Fuente: Acosta M. (1), Sánchez B. (49).

## 2.6.2 DIFERENCIAS DE POTENCIAL EN LA INTERFASE

Cuando se transporta una carga puntual desde el infinito a un punto en el vacío y situado a una distancia suficientemente grande de todo sistema material, se desarrolla un trabajo.

Si el punto considerado está situado en el vacío, junto a la superficie uniforme de la fase conductora, el potencial eléctrico correspondiente se denomina potencial eléctrico exterior,  $\phi$ , llamado también potencial de Volta. Para que la carga pase desde el punto junto a la superficie al interior de la fase conductora, debe franquear un capa de cargas y de dipolos orientados, para lo que se requiere un cierto trabajo eléctrico correspondiente llamado potencial eléctrico de superficie,  $X$ .

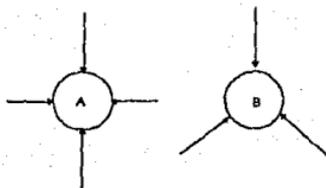
La suma del potencial eléctrico exterior y el de superficie representa el potencial eléctrico interior, denominado potencial de Galvani:

$$\theta = \phi + X$$

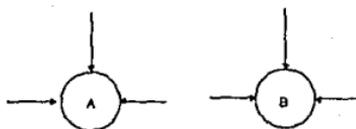
El potencial eléctrico interior y el potencial eléctrico de superficie no son medibles, pero si lo es el potencial eléctrico exterior (8).

### 2.6.3 TEORIA DE LA TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

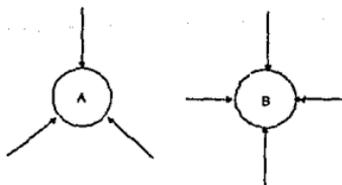
La transferencia electrónica en la interfase metal disolución es un fenómeno complejo, dadas la naturaleza y el número de variables que participan en el proceso. La transferencia del electrón podría efectuarse mediante radiación, a través de estados excitados o en función de la interacción entre los iones y el disolvente. En el primer caso, la energía necesaria para la transición sería radiada exteriormente pero resulta que, en general, la probabilidad de que se de este tipo de transferencia es baja. La transición a través de estados excitados es también poco probable. Esta interacción entre los iones y el disolvente antes de la transición; donde los dipolos alrededor de cada ion tienen cierta energía de polarización, de tal forma que la energía del electrón en este ion, es más baja que la que tendría si estuviera en el otro ion. La igualación de las polarizaciones, conduce a la igualación de los niveles de energía del electrón en ambos iones; esta igualación corresponde también a la igualación de la energía del sistema. En este punto el electrón pasa al otro ion. En el estado final, la polarización junto con el ion 2, es mayor, y la energía del electrón junto a este ion es más baja que la que le correspondería si estuviera en el primer ion (figura 13) (8).



(A)



(B)



(C)

Figura 10. TEORIA DE LA TRANSFERENCIA ELECTRONES

A) MAYOR ENERGIA DEL ELECTRON

B) IGUALACION DE LAS POLARIZACIONES

EN EL ION A.

Fuente: Rametto (40)

De este modo, el electrón pasa de un ion a otro mediante una transición tunel a través de la barrera de potencial. La probabilidad de la transición depende de la velocidad de cambio de los niveles de energía, es decir, del tiempo de existencia del paso 2.

En los procesos sencillos, la transferencia de carga se produce a partir de un potencial determinado, característico de la especie en estudio, originando un paso de corriente, cuya intensidad depende de la velocidad del proceso y, en ausencia de otras complicaciones, es proporcional a la concentración de dicha especie en disolución. En estos casos el análisis se realiza directamente (8,40).

El control del pH de la disolución tiene mucha importancia por su posible efecto sobre el potencial y sobre la intensidad de corriente. Además, los iones  $H^+$  son consumidos o producidos en muchas reacciones electroquímicas, sobre todo en procesos orgánicos, de modo que es necesario tamponar las disoluciones. Se ha de procurar tamponar las disoluciones en sistemas de composición sencilla, para facilitar la interpretación de posibles interferencias de los componentes del tampón con las especies en estudio (17,27).

## 2.7 ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES

Dentro de algunas técnicas o métodos electroquímicos basados generalmente, en reacciones de intercambio de electrones en los electrodos, se han incluido técnicas afines, como puede ser la potenciometría directa y las valoraciones potenciométricas empleando los llamados electrodos selectivos, que son técnicas potenciométricas basadas en reacciones de intercambio iónico (21).

Los electrodos selectivos de iones frecuentemente son celdas cilíndricas de 6" X 1/4" ó 1/2", con un alambre conductor que sale del extremo superior, y una membrana sensora localizada en el extremo inferior. La membrana, cuyo diámetro aproximado es de 1 cm a 1/4 cm, se mantiene en su lugar por varios medios incluyendo pegamentos, anillos removibles y anillos plásticos ("rings") que son parte de una base o de una capucha atornillada (47).

Un electrodo selectivo de iones consiste en una membrana que responde más o menos selectivamente a un ion dado, y que está en contacto, por otra parte, con la disolución del ion a determinar, y por otra, generalmente, con una disolución del mismo (a una actividad fija), la cual está a su vez en contacto con un electrodo de referencia apropiado (17,28).

Las aplicaciones analíticas de los electrodos selectivos de iones nos permiten efectuar en unos cuantos segundos la medición de un ion determinado en mezclas complejas de sustancias químicas. Esto implica que es posible medir en forma automática y continua sustancias para control industrial y de contaminación (1).

La modificación del transporte de materia debido a la presencia de la membrana puede dar lugar a diferencias de potencial electrostático; estos potenciales de membrana son función de la composición de las disoluciones y pueden relacionarse con las actividades de los iones de las mismas.

Una ventaja importante de los electrodos selectivos de iones es que pueden construirse, en un principio, para cualquier especie iónica, aunque la dificultad de la obtención de un electrodo específico proviene de las técnicas que se necesitan para su preparación. Estos electrodos constituyen un instrumento muy importante para la determinación de varios iones, debido a su capacidad selectiva y continuidad de obtención de la actividad de un ion en particular en una disolución (Cuadro 1) (17,47).

La utilización de los electrodos selectivos de iones depende de la determinación de los potenciales de membrana, estos potenciales no pueden obtenerse directamente, por lo

que es necesario recurrir a la utilización de la ecuación [12] (17,21,28).

Para la elaboración de los electrodos selectivos de iones deben de tomarse en cuenta algunos factores de interés, como son:

- a) ADSORCION DE SUSTANCIAS EXTRAÑAS. La adsorción de sustancias no electroactivas en la superficie de los electrodos implica una disminución de la velocidad de la reacción electroquímica. A veces, se produce la inhibición completa de dicha reacción. Esto es debido a la disminución de la superficie activa del electrodo. Puede ocurrir que la sustancia electroactiva se adsorba sobre el electrodo. En este caso, se produce una situación favorable para el intercambio de electrones y, como consecuencia de ello, un aumento en la velocidad de dicho intercambio (8,17,43).
- b) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA. Un aumento en la temperatura traerá como consecuencia un aumento en la velocidad de la reacción electroquímica (1).
- c) FENOMENOS DE DOBLE CAPA IONICA. Debido a la existencia de la doble capa iónica, los fenómenos electroquímicos son los responsables más importantes de la limitación de la sensibilidad de todos los métodos electroquímicos (8,28).

Cuadro 1. ELECTRODOS DE IONES SELECTIVOS DISPONIBLES  
COMERCIALMENTE.

ELECTRODO DISEÑADO PARA EL ION:	TIPO	RANGO DE pH	INTERFERENCIA PRINCIPAL
Bromo	S	0-14	$CN^-$ , $I^-$ , $S^-$
Cadmio	S	1-14	$Ag^+$ , $Hg^{++}$ , $Cu^{++}$ , $Fe^{++}$ , $Pb^{++}$
Calcio	L	5.5-11	$Zn^{++}$ , $Fe^{++}$ , $Pb^{++}$ , $Cu^{++}$ , $Ni^{++}$
Cloruro	S	0-14	$Br^-$ , $I^-$ , $S^-$ , $CN^-$ , $SCN^-$ , $NH_3$
Cloruro	L	2-10	$ClO_4^-$ , $I^-$ , $Br^-$ , $OH^-$ , $OAc^-$ , $HCO_3^-$ , $SO_4^{--}$ , $F^-$ , $NO_3^-$
Cianuro	S	0-14	$S^-$ , $I^-$
Cobre	S	0-14	$Ag^+$ , $Hg^{++}$ , $Fe^{++}$
Flúor	S	0-8.5	$OH^-$
Nitrato	L	2-12	$ClO_4^-$ , $I^-$ , $CN^-$ , $ClO_3^-$ , $Br^-$ , $S^-$ , $NO_2^-$ , $CO_3^{--}$
Plata	S	0-14	$Hg^{++}$
Plata	G	4-8	$H^+$
Sodio	G	3-12	$Ag^+$ , $H^+$ , $Li^+$ , $K^+$

G= Vidrio.

L= Líquido.

S= Estado sólido.

Fuente: White E. Ralph (47)

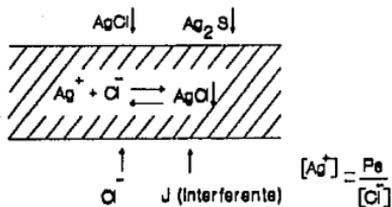
- d) TIPOS DE RESPUESTA. Pueden dar respuesta de primer, segundo y tercer orden (28,43):

En la figura 14a se muestra una membrana, por ejemplo de sulfuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), la red cristalina posee defectos que permiten en cierto modo, la movilidad iónica en su interior de forma que sólo los iones de tamaño apropiado podrán pasar a través de los intersticios. Si esta membrana se pone en una disolución de plata ( $\text{Ag}^+$ ), se establece un flujo de iones  $\text{Ag}^+$  desde la membrana hacia la disolución, y viceversa, estableciéndose en la interfase sólido-líquido un potencial que depende de la actividad iónica de la disolución de  $\text{Ag}^+$ , llamándose a esta respuesta, respuesta de primer orden. Sin embargo, solamente algunos electrodos pueden operar de esta forma sencilla y altamente selectiva, ya que únicamente un reducido número de materiales cristalinos puede suministrar la necesaria movilidad iónica.

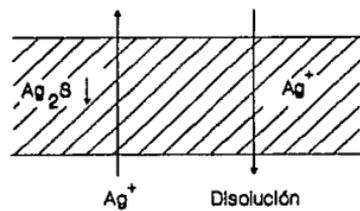
La mayoría de los electrodos de membrana sólida operan según una respuesta de segundo orden; ya que implica tanto un equilibrio termodinámico de intercambio iónico, como un equilibrio químico, puesto que en las superficies de las membranas pueden tener lugar determinadas reacciones químicas.

Supóngase ahora una membrana sólida de cloruro de plata ( $\text{AgCl}$ ), a la cual se ha adicionado sulfuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), introducida en una disolución de cloruros ( $\text{Cl}^-$ ), aunque la membrana sea insoluble, existe siempre una capa delgada que en contacto con el líquido problema, se alterará, produciendo en un principio, disolución y reacción química con los componentes de aquella disolución. Así, la actividad de los iones  $\text{Ag}^+$  en la capa de reacción de la membrana será proporcional a la de los iones  $\text{Cl}^-$  en la membrana y ésta, a su vez, proporcional a la de los iones  $\text{Cl}^-$  de la disolución. El potencial de interfase, estará relacionado, con la actividad del ion  $\text{Cl}^-$ , obteniéndose así, indirectamente, una indicación de su actividad; aumentando las probabilidades de interferencias, puesto que varios iones, como el ion  $\text{Cl}^-$  no tienen movilidad en la membrana podrán reaccionar con el ion  $\text{Ag}^+$  y producir una variación del potencial de interfase (figura 14b).

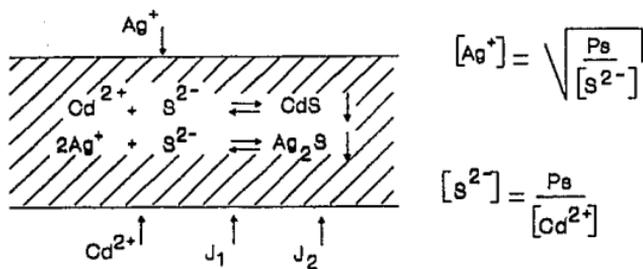
Así pues, en los de tercer orden, mientras unos pocos iones extraños pueden entrar en el cristal por intercambio, un mayor número de especies químicas pueden interferir mediante reacción química (figura 14c) (43).



a)



b)



c)

Figura 14. RESPUESTA DE PRIMERO (a), SEGUNDO (b) Y TERCER ORDEN (c).

Fuente: Sánchez B. (43).

### 2.7.1 CLASIFICACION DE ELECTRODOS SELECTIVOS

Los electrodos selectivos pueden clasificarse de acuerdo con el estado fisico de las sustancias (compuestos electroactivos) que forman la membrana en (17,43,47):

1) De Membrana Sólida: Pudiendo ser la membrana homogénea o heterogénea.

1.1) Membrana Homogénea: La membrana está formada por un monocristal de una sustancia muy insoluble, pudiendo incluirse dentro de este grupo los electrodos de pH y los electrodos de cationes monovalentes (10,43,47).

1.2) Membrana Heterogénea: Denominados también de membrana precipitada. La membrana heterogénea se forma cuando una sustancia activa (o mezcla de ellas), se incorpora en un material inerte (goma de silicona, cloruro de polivinilo, etc.) o a gráfico hidrofobizado (10,17,43).

2) Membrana Líquida: Un soporte inerte saturado con una especie (catiónica o aniónica), o una no cargada separa una fase acuosa de otra no acuosa. Dan respuesta debido a la presencia de éstas especies en la membrana.

2.1) Especies Cargadas Positivamente: Posibilitan el intercambio aniónico.

2.2) Especies Cargadas Negativamente: Posibilitan el intercambio catiónico (selectivo de cationes).

2.3) Especies No Cargadas: Se basan en una disolución de transportadores moleculares de cationes (antibióticos) que hacen el papel de membrana líquida (16,25,43).

3) ElectrodoS Especiales.

3.1) ElectrodoS Para Gases : Son de reciente descubrimiento.

3.2) ElectrodoS Con Sustrato Enzimático : Están recubiertos con una capa que contiene una enzima que produce la reacción del sustrato, para producir una especie que es sensible al electrodo (figura 15) (43,47).

Las características que los electrodoS de membrana tienen en común son:

1) Se basan en el establecimiento de una diferencia de potencial entre las dos caras de la membrana que separa las dos caras de las disoluciones de concentración distinta de la especie a determinar.

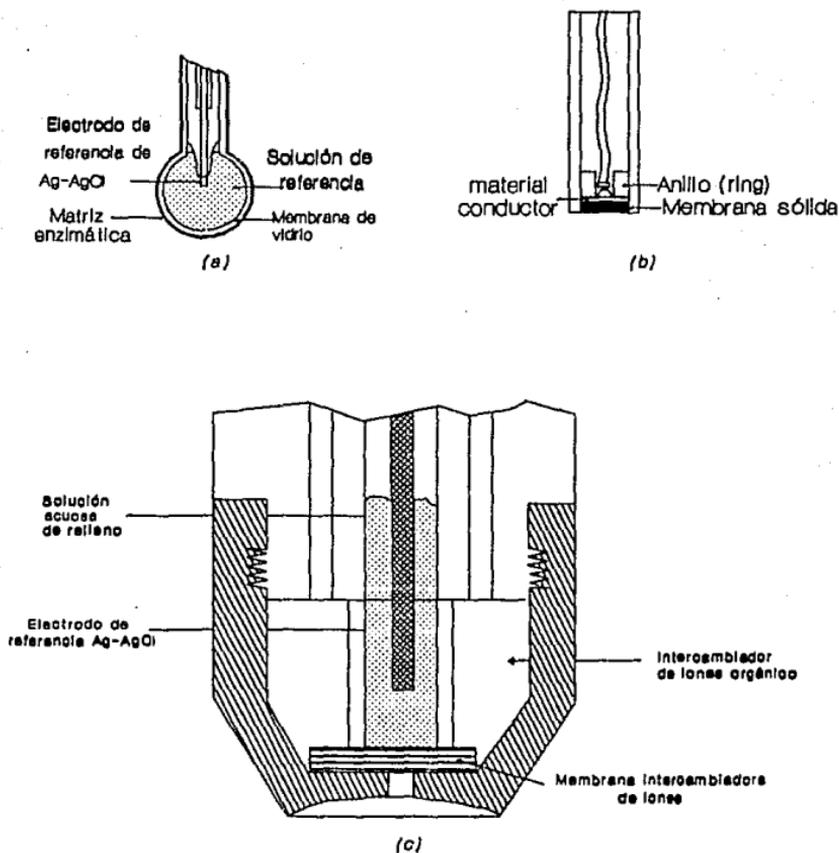


Figura 16. ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES DE MEMBRANA ENZIMÁTICA (a), SÓLIDA (b) Y LÍQUIDA (c).

Fuente: Durst (17), Machado (29), White (47).

Una de estas disoluciones es conocida, determinándose la otra por diferencia de potencial.

- 2) La diferencia de potencial establecida tiene como principal componente el cambio de energía libre asociado a la transferencia de masa (por cambio iónico, extracción, etc.) a través de la membrana.
- 3) Todos cumplen la ley de Nernst (43).

#### 2.7.2 SELECTIVIDAD

Con la introducción de los electrodos selectivos de vidrio, estado sólido y estado líquido, fue encontrado que muchos electrodos respondían a otros iones para los cuales no habían sido diseñados.

El número de iones transportados a través de la membrana mientras se establece el potencial de equilibrio, esta relacionado con el número de iones presentes en la solución. Desafortunadamente todos los electrodos exhiben una deriva en relación con la ecuación de Nernst, en un rango el cual depende de la temperatura.

Un electrodo promedio mostrará una deriva no acumulativa de aproximadamente 2 mV por día. Aunque bajo ciertas condiciones de proceso y aplicación los resultados

pueden modificarse. La presencia de deriva requiere de una periódica reestandarización, la cual depende de la precisión requerida y el rango de variación de la temperatura (17,43,47).

La siguiente tabla muestra la incertidumbre en por ciento del potencial en la determinación de la actividad de un ion según la ecuación [12]:

PRECISION EN E°	‡ DE INCERTIDUMBRE ION MONOVALENTE	‡ DE INCERTIDUMBRE ION DIVALENTE
0.1 mV	0.4	0.8
2.0 mV	7.5	15.0

Para una dada incertidumbre en E°, la medición del ion divalente esta por debajo del monovalente debida a la carga del ion. Otro problema en las mediciones está asociada a la actividad del ion. Por la actividad del ion se entiende: la concentración efectiva del ion libre en solución. Esta concentración efectiva es diferente de la concentración total, ya que cierto número de iones contienen una especie la cual forma un complejo estable con uno de los componentes de la membrana, y también por el efecto de la fuerza iónica. El caso más complicado de interferencia, resulta debido a la formación de una nueva fase sólida. Las interferencias aumentan por reacciones químicas en la superficie cristalina. Hasta el momento, no se tienen soluciones estándar para

calibrar un electrodo con precisión sin tener algunas desviaciones (17,47).

Nicol'sky estableció una relación entre la posible interferencia de los demás iones presentes en la disolución, con el potencial de equilibrio; la expresión que propone es la siguiente (17,32,40,41,43):

$$E = \text{cte} \pm S \log [ a_1 + K_{ij} (a_j)^{z/y} ] \quad [22]$$

en donde:

- i : ion para el que el electrodo es selectivo de carga "z" y actividad  $a_1$ .
- j : ion interferente de carga "y" y actividad  $a_j$
- $K_{ij}$  : coeficiente de selectividad.
- E : potencial observado experimentalmente en milivolts (mV) o en volts (V).

La utilización de los electrodos selectivos está limitada por la dificultad que presentan de poder distinguir un ion en presencia de otros iones, especialmente los que tienen el mismo signo (Cuadro 1).

La selectividad de un electrodo se representa por su capacidad de distinguir diferentes especies iónicas presentes en una disolución en contacto con el electrodo. Un electrodo es idealmente específico cuando su potencial no es afectado por ninguna de las especies iónicas, excepto para el ion para

el cual el electrodo es selectivo. El efecto de interferencia puede evaluarse cuantitativamente con objeto de determinar las concentraciones máximas tolerables de los iones interferentes. Esta evaluación se lleva a cabo a través de la relación de la selectividad  $K_{ij}$  que llega a ser un instrumento cualitativo como cuantitativo para predecir si un ion dado puede ser utilizado en presencia de impurezas conocidas y se define como (17,41,43,47):

$$K_{ij} = \frac{a_j}{z/y} \quad [23]$$

en donde:

$z$  : carga del ion  $i$ .

$y$  : carga del ion  $j$ .

$a_i/a_j$  : mínima relación para que un electrodo no sea afectado por la especie interferente, teniendo un valor muy pequeño para un electrodo selectivo.

Su determinación esta basada en las medidas de FEM, ya sea en disoluciones separadas o de disoluciones mezcladas que contienen el ion primario "i" y el ion interferente "j" (43,47).

Si los iones tienen la misma carga y son reversibles, entonces las respuestas son paralelas; y así (34,47):

$$K_{ij} < 1$$

Así cuando  $a_i \ll K_{ij}a_j$ , la respuesta es dominada por la interferencia.

Para muchos electrodos los coeficientes de selectividad no son altamente reproducibles o cuantitativamente precisos. La primera razón es que los coeficientes de selectividad son dependientes del tiempo y, la segunda razón, se debe a que la membrana puede requerir la reconstitución masiva del ion que le proporciona las cualidades selectivas.

Por esto, los electrodos no proporcionan respuestas idénticas ya que pueden tener valores diferentes de coeficiente de selectividad (esto puede ser debido a la composición de material sensor presente en la membrana).

Cuando se utilizan las membranas que contienen iones primarios para medir actividades en presencia de interferencias, los iones interferentes empiezan inmediatamente a reemplazar a los iones principales en la membrana. Después del uso, la membrana contendrá iones interferentes. Estos iones se difundieron a través de la membrana; para restaurar electrodos que han sido expuestos a interferencias, los electrodos deben de ser acondicionados en una solución libre de interferencias, en la sal del ion principal (47).

### 2.7.3 MEMBRANAS SOLIDAS

Pocos materiales cristalinos proporcionan un manejo mecánico estable y químicamente inerte en soluciones, así como baja solubilidad (Cuadro 2).

Cuadro 2. ELECTRODOS DE MEMBRANA SOLIDA.

ION DETERMINADO	MEMBRANA	INTERFERENCIAS PRINCIPALES
$F^-$ , $La^{+++}$	$LaF_3$	$OH^-$
$Cl^-$	$AgCl/Ag_2S$	$Br^-$ , $I^-$ , $S^{=}$ , $NH_3$ , $CN^-$
$Br^-$	$AgBr/Ag_2S$	$I^-$ , $S^{=}$ , $NH_3$ , $CN^-$
$I^-$	$AgI/Ag_2S$	$S^{=}$ , $CN^-$
$SCN^-$	$AgSCN/Ag_2S$	$Br^-$ , $I^-$ , $S^{=}$ , $NH_3$ , $CN^-$
$S^{=}$ , $Ag^+$	$Ag_2S$	$Hg^{++}$
$CN^-$	$AgI/Ag_2S$	$I^-$ , $S^{=}$
$Cu^{++}$	$CuS/Ag_2S$	$Hg^{++}$ , $Ag^+$
$Pb^+$	$PbS/Ag_2S$	$Hg^{++}$ , $Ag^+$ , $Cu^{++}$
$Cd^{++}$	$CdS/Ag_2S$	$Hg^{++}$ , $Ag^+$ , $Cu^{++}$

Fuente: White E. Ralph (47)

Estas membranas pueden ser utilizadas en forma de una delgada película o capa que hace las veces de membrana en el electrodo. El cristal en estado sólido deriva su selectividad por la restricción en el movimiento de todos los iones excepto el que es detectado. La porción de la membrana de un electrodo selectivo de iones está separada de la solución por una interfase. Similarmente, el interior de la membrana está separada por una interfase de la solución interna que lo llena o del metal en contacto. Estas deben de estar claramente definidas, tanto la que se encuentra entre los dos líquidos y la que está entre líquidos y sólidos. Para la interfase de electrolito/intercambiador iónico, los iones permeables son llamados contraiones, y son de signo opuesto a aquellos iones que son parte de la membrana de intercambio iónico o de la estructura cristalina. En contraste los iones permeables son capaces de entrar y de ser transportados a través de la membrana, bajo un voltaje aplicado o rara vez bajo un gradiente de concentración. Ocasionalmente iones del mismo signo que los sitios activos, penetran en la membrana. Estos iones se llaman co-iones. Cuando iones de un sólo signo penetran, la membrana es permeable-selectiva. Si el solvente penetra, pero no la sal, la membrana es semipermeable (17,47).

Posiblemente la característica más común del intercambio iónico a corriente cero es el equilibrio de dos o más iones de la misma carga, o el mismo signo de carga entre

dos fases; el fenómeno es bastante general y es una propiedad de todos los sistemas de membrana electrolítica y de los electrodos clásicos de primero, segundo y tercer tipos. El intercambio iónico a corriente cero se caracteriza por los flujos iguales y opuestos de iones a través de la fase (figura 16) (47).

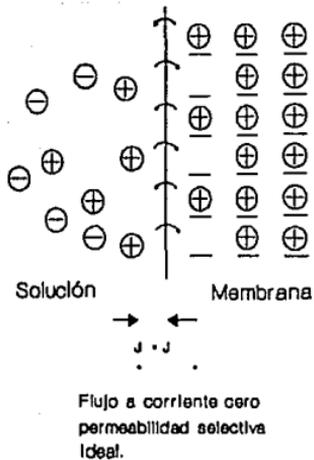
Dos o más iones de igual o del mismo signo de carga se intercambiarán proporcionalmente a las constantes de partición de los iones individuales (17,47).

Por lo general estas membranas tienen un comportamiento nernstiano (17).

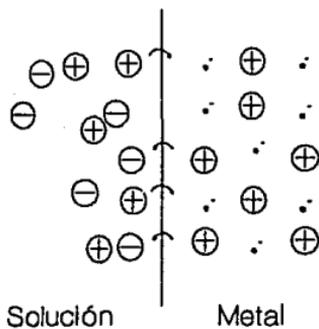
#### **2.7.4 SISTEMAS BASADOS EN MEMBRANAS DE SULFURO DE PLATA.**

El  $\text{Ag}_2\text{S}$ , como otras sales de plata, son conductoras iónicas que presentan una baja resistencia, en la cual los iones plata ( $\text{Ag}^+$ ) son las especies móviles. El bajo producto de solubilidad del  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{S})=10^{-51}$ ), su excelente resistencia a agentes oxidantes y reductores, y la facilidad con la cual es preparada lo hacen un material ideal para su uso en electrodos.

Por sí mismo, este puede ser utilizado para detectar iones  $\text{Ag}^+$  o medir iones sulfuro ( $\text{S}^{2-}$ ), debido a que el  $\text{Ag}_2\text{S}$  adquiere un equilibrio rápido con la muestra en solución,



(a)



(b)

Figura 16. INTERCAMBIO IONICO (a) Y ELECTRONICO (b)  
EN LA INTERFASE.

Fuente: White (47).

no es necesario adicionar  $\text{Ag}_2\text{S}$  a la muestra. Como detector de iones  $\text{Ag}^+$  es superior al electrodo metálico de plata, ya que éste no es atacado por agentes oxidantes fuertes, y no es sensible a pares redox en solución (17).

#### 2.7.5 SISTEMAS CON MEZCLAS SULFURO DE PLATA METAL SULFURO

El sulfuro de plata puede también utilizarse como una matriz en conjunto con un gran número de metal sulfuros para obtener membranas selectivas al ion metálico del segundo Metal sulfuro. La membrana contiene suficiente sulfuro de plata para proporcionar iones plata, éstos son conducidos a través de la membrana, por lo que al mismo tiempo la membrana funcionará como detector de iones plata. La actividad del ion plata de la interfase muestra/membrana, asumiendo que la muestra no contiene iones plata inicialmente, es determinada por el siguiente equilibrio:

$$|\Lambda^2_{\text{Ag}}| |\Lambda_{\text{S}}| = K_{\text{ps}} (\text{Ag}_2\text{S})$$

$$|\Lambda_{\text{M}}| |\Lambda_{\text{S}}| = K_{\text{ps}} (\text{MS})$$

Donde:

MS : sulfuro de metal presente finamente dispersado en la matriz de sulfuro de plata.

Eliminando  $A_S$  y resolviendo para  $A_{Ag}$  se obtiene:

$$|A_{Ag}| = \left[ \frac{K_{PS}(Ag_2S)}{K_{PS}(MS)} \right] |A_M|^{1/2} \quad [24]$$

La cual sustituida dentro la ecuación [12] para sistemas conductores de plata proporciona la siguiente relación:

$$E = cte + \frac{2,3 RT}{2 F} \log |A_M| \quad [25]$$

El comportamiento del electrodo, por eso, en soluciones que contienen  $M^{++}$  pero no  $Ag^+$ , se comportan selectivamente a  $A_M$  (17).

Existen varias restricciones que debe cumplir el metal sulfuro. Su producto de solubilidad  $K_{PS}(MS)$  debe ser tan pequeño como el de  $Ag_2S$ . Si este no fuera el caso, entonces no sería posible tener  $Ag_2S$  presente sobre la superficie del electrodo:



Esta reacción procedería completamente a la derecha.

Al mismo tiempo el valor de  $K_{PS}(MS)$  debe de ser suficientemente pequeño para que el nivel de  $M^{++}$  en la muestra, que es producido por la solubilidad de  $MS$  sea



Cuadro 3. RANGOS DE RESPUESTA PARA ELECTRODOS SELECTIVOS A 25°C.

ELECTRODO	MEMBRANA ACTIVA	LIMITE DE RESPUESTA NERNSTIANA	LIMITE DE DETECCION	RANGO pH
F <sup>-</sup>	LaF <sub>3</sub>	2X10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>	5-8
Cl <sup>-</sup>	AgCl	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	2-11
Br <sup>-</sup>	AgBr	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	2-12
S <sup>2-</sup>	Ag <sub>2</sub> S	5X10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>	13-14
Ag <sup>+</sup>	Ag <sub>2</sub> S	2X10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>	2-9
Pb <sup>++</sup>	PbS-Ag <sub>2</sub> S	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-7</sup>	3-7
Cd <sup>++</sup>	CdS-Ag <sub>2</sub> S	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-7</sup>	3-7
Cu <sup>++</sup>	CuS-Ag <sub>2</sub> S	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-9</sup>	3-7
Hg <sup>++</sup>	AgI	5X10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-8</sup>	4-5

Fuente: White E. Ralph (47)

#### 2.7.6 ELECTRODOS DE MEMBRANA HETEROGENEA

En las membranas heterogéneas es utilizado un adhesivo para proporcionarle a la membrana propiedades mecánicas óptimas. Aunque el papel del material adhesivo es el de proporcionar una matriz inerte en la cual el material de interés es embebido, sus propiedades son importantes. Deben ser químicamente inertes, y proporcionar propiedades de adhesión a las partículas; los adhesivos más importantes son: parafina-wax y colodión, cloruro de polivinilo (PVC),

poliestireno, polietileno. Todos estos adhesivos son a su vez selectivos a un tipo de valencia pero no a iones individuales.

Las propiedades del material reactivo son críticas y de gran importancia para el funcionamiento de la membrana.

Algunas de las propiedades importantes son el tamaño de partícula, la forma cristalina, las condiciones de precipitación (solución en exceso) y producto de solubilidad.

El tamaño óptimo de la partícula está en la región de 1 a 15 micras. La proporción de material activo sobre el adhesivo es de aproximadamente el 50% en peso (17,47).

## **2.8 APLICACIONES DE ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES**

Los electrodos selectivos son robustos, de fácil uso, disponibles en diferentes tamaños y formas, las mediciones realizadas son rápidas (virtualmente instantáneas), y son de moderado costo. Usualmente son utilizados con un electrodo de calomel saturado de referencia y los potenciales que son desarrollados son medidos por un potenciómetro ordinario (1,17,21,43,47).

El tiempo de respuesta es de aproximadamente unos 10 milisegundos aún bajo condiciones desfavorables, 200 milisegundos para electrodos de vidrio y de 30 microsegundos

para electrodos de AgBr. Una lectura estable puede ser obtenida dentro de 2 minutos (17,47).

Aunque los electrodos selectivos de iones son relativamente nuevos, tienen diversas aplicaciones, algunas de ellas son mostradas en el cuadro 4. Los electrodos pueden ser utilizados para seguir titulaciones o para determinar concentraciones de iones en soluciones estacionarias o en flujo de muestras, o de lotes agitados ya que los electrodos detectan y responden sólo a actividades en sus superficies, incluyedo los estudios de contaminación ambiental y del agua, investigaciones biomédicas y mediciones clínicas, oceanografía, geología, control de procesos químicos, y estudios cinéticos (1,17,21,32,47).

En la mayoría de los casos, la muestra no requiere de un pretratamiento; soluciones opacas y viscosas pueden ser medidas directamente.

El diseño de estos electrodos es simple, lo mismo que el equipo utilizado y comparado con la mayoría de los métodos analíticos, es relativamente barato y portátil (17).

Aunque estos electrodos son selectivos para determinados iones, a menudo sufren interferencia a causa de iones extraños. Además casi siempre se tendrá un pequeño error, aún en ausencia de iones que interfieran, debido a la

Cuadro 4. APLICACIONES DE ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES EN EL MONITOREO DE CONTAMINACION INDUSTRIAL.

ELECTRODO DISEÑADO PARA:	APLICACION
Cadmio	Desperdicios Industriales .
Calcio	Agua de alimentación de procesos en calderas. Determinación de intercambio iónico en el equipo para el ablandamiento de agua. Plantas de tratamiento de aguas.
Cloro	Alimentos, Farmacia y otras industrias en las que se requiera clorinar agua.
Cianuro	Monitoreo de la contaminación en desperdicios provenientes de líquidos y gases. Sistemas de oxidación de cianuros, niquelado y lavado de tanques, terminado de metales y procesos de extracción.
Cobre	Niquelado y lavado de tanques, determinación de cobre en aguas industriales , determinación en alimentos.
Flúor	Monitoreo de agua potable, lagos y estanques , efluentes de aluminio y fósforo, monitoreo de ácido fluorhídrico en procesos industriales.
Fluoroborato	Niquelado de tambores, medición de boro en la conversión a fluoroborato.
Nitrato	Determinación de nitratos en aguas cercanas a cultivos agrícolas.
Plata	Industria fotográfica (emulsiones y mezcla de soluciones).
Sodio	Industria alimenticia.
Sulfuro	Contaminación del aire debido a gases , determinación en la industria del petroleo.

Fuente: Durst a: Richard (17)

deriva que presentan. La exactitud es mejor en mediciones de iones monovalentes (17,21).

El empleo de los electrodos sólidos amplía el campo de trabajo, pero éstos presentan el inconveniente de que su superficie es difícilmente reproducible (1,17,43,47).

Así pues, las respuestas de los electrodos de los diferentes fabricantes no son necesariamente idénticas (47).

Uno de los más importantes es el electrodo de Flúor el cual tiene aplicación en el abastecimiento de agua pública (fluoridación), industria farmacéutica, artículos para el consumidor (pasta de dientes), contaminación de agua y aire, suelos (efectos ecológicos), materiales manufacturados (fertilizantes, pesticidas, vidrio), materiales biológicos (12,13).

El electrodo de calcio es probablemente el segundo en importancia ya que incluye una amplia variedad de aplicaciones como son el monitoreo de niveles de iones calcio en procesos alimenticios, determinación de contenido de calcio en minerales, farmacéuticos, fertilizantes, explosivos, biomedicina, estudios de calcio en dientes y huesos, y suero sanguíneo (38).

El electrodo de nitrato es de gran importancia en la

industria farmacéutica, de explosivos e industrias fotográficas, pero principalmente en el área de agricultura y de control de la contaminación. Es utilizado para la determinación de nitratos en materiales biológicos, fertilizantes y suelos. En el suelo la cantidad de nitrato presente es una indicación de fertilidad y posible contaminación debida a una excesiva fertilización. El problema de contaminación se incrementa cuando el nitrato de la fertilización agrícola entra en lagos causando la muerte a la fauna y flora acuática (14).

El electrodo de sulfuro de plata se utiliza en el monitoreo de contaminantes por desperdicios industriales en el abastecimiento de agua y en el aire por absorción en el agua de los gases sulfurosos. Los niveles de sulfuro son de interés en la química del petróleo y en las industrias papeleras, (la concentración del sulfuro puede ser medida en licores de la pulpa) (15,32,35).

Los electrodos de cationes divalentes se desarrollaron primeramente para la medición de aguas duras, por medidas potenciométricas directas de magnesio; la determinación del cobre se realiza en materiales farmacéuticos, alimenticios, pesticidas (24,33,42).

El Hierro y el Cadmio pueden ser determinados

potenciométricamente mediante titulaciones con EDTA u oxalato. Las aplicaciones de estos electrodos incluyen agua y aire contaminados y medidas de bajos niveles en productos alimenticios, fluidos biológicos y materiales manufacturados como pinturas, vidrio y pesticidas (17).

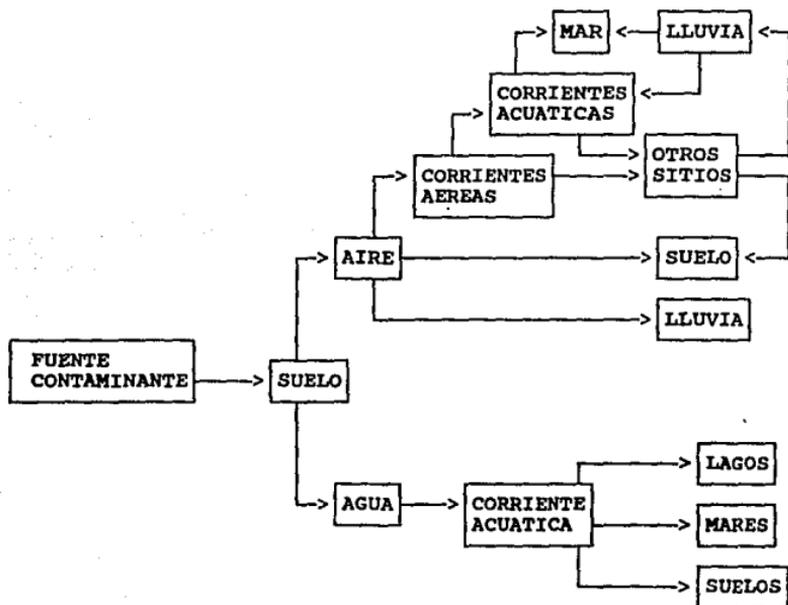
## 2.9 CONTAMINACION AMBIENTAL

La contaminación ambiental es uno de los aspectos negativos de la problemática del hombre moderno, junto con la explosión demográfica y el uso irracional de los recursos naturales.

La aceleración de los procesos de contaminación y deterioro promueve el constante avance de la investigación tecnológica.

Actualmente el país sufre una contaminación típica, producto del impetuoso desenvolvimiento industrial y subdesarrollo. Por eso, es tan importante y prioritario controlar la contaminación generada por las industrias químicas entre otras. El cuadro 5 muestra un diagrama de las posibles rutas que podría seguir un agente contaminante en el agua, suelo y aire (46).

Cuadro 5. POSIBLES RUTAS DE LOS CONTAMINANTES EN EL AMBIENTE.



Fuente: Environmental Protection Agency (19).

### 2.9.1 ASPECTOS HISTORICOS

La contaminación ambiental ha existido en diversos grados desde antes de la aparición del hombre sobre el planeta. Gran cantidad de gases tóxicos debieron haber

permanecido en suspensión en la atmósfera primitiva. La ciencia moderna ha encontrado evidencias de que los gases, humos y polvos entonces expelidos, contaminaron la hidrósfera y la atmósfera prehistórica provocando la extinción de especies de la flora y de la fauna que se han podido conocer por las huellas que dejaron en la litósfera .

Por su parte, el hombre primitivo, no sólo contaminó su ambiente desde que apareció sobre la tierra, sino que propició el deterioro y la degradación de los sistemas ecológicos. Los efectos que el hombre mismo precede, así como las muertes masivas por enfermedades son debidas directamente a la contaminación.

La contaminación tiene su origen en numerosas causas y, si bien puede decirse que siempre ha existido, los niveles que alcanza en la actualidad hacen peligrar la capacidad de la biósfera para soportar y propiciar la vida.

Sobre el término contaminante, la ley Federal para Prevenir la Contaminación Ambiental define: toda materia o sustancia, o sus combinaciones o compuestos, o derivados químicos y biológicos, tales como humos, polvos, gases, cenizas, bacterias, residuos y desperdicios y cualesquiera otros que, al incorporarse o adicionarse al aire, agua o tierra, puedan alterar o modificar sus careacterísticas naturales o las del ambiente así como toda forma de energía,

como calor, radioactividad, ruidos que al operar sobre, o en el aire, agua o tierra, que altere su estado normal.

Por otra parte se entiende por contaminación: la presencia en el medio ambiente de uno o más contaminantes, o cualquiera combinación de ellos, que perjudiquen o molesten la vida, la salud y el bienestar humanos, la flora y la fauna, o degraden la calidad del aire, del agua, de la tierra, de los bienes, de los recursos de la nación en general o de los particulares (42,46).

La historia de la contaminación registra varios hechos importantes: la muerte de 60 individuos y el establecimiento de un estado de morbilidad de cierta gravedad entre los habitantes del Valle de Mosa, en Bélgica, las cuales se debieron a altas concentraciones de emanaciones de sustancias tóxicas de esa gran área industrial. La natural y rápida dilución de sustancias tóxicas o extrañas en el aire y en los cursos del agua, empezó a provocar la pérdida del equilibrio natural que permite la reposición de habitats limpios (46).

El avance tecnológico y su complejidad, ha traído aparejados nuevos problemas de contaminación. Uno de ellos, de graves consecuencias, es el de los metales pesados:

En 1932 una corporación instalada en Minamata

situada al sur de la bahía de Japón, empezó a producir acetaldehído a partir de acetileno. La fábrica eliminaba sus desechos en el agua; el mercurio utilizado como catalizador fue acumulado en las algas y plancton en forma de clorometilmercurio, y éste, por fin, se integró a la cadena alimenticia. En 1956 empezaron a reportarse enfermos graves del sistema nervioso central; luego se comprobó que había teratogenia en las mujeres embarazadas afectadas. En 1968, se ordenó el paro de la empresa (43,46).

Otro caso fue la intoxicación por cadmio que descalcificó el tejido óseo de habitantes de Fuchuu, en la desembocadura del río Jintsu, también en Japón. El cadmio fue depositado en el río y entrando persistentemente en la cadena alimenticia. Este metal, proveniente de la mina Kamioka, aguas arriba del Jintsu, se acumuló paulatinamente en quienes, en forma habitual, comían arroz; sus trágicos efectos aparecieron 15 o 20 años después.

En el año de 1953 en México fue muy conocido el caso de la contaminación del sistema de agua potable de un multifamiliar que había sido puesto en servicio en la capital; las aguas negras contaminaron las potables y se produjo un brote de infección intestinal aguda en los residentes del inmueble.

En agosto de 1962 en la ciudad de Torreón,

habitantes de las colonias Miguel Alemán y Eduardo Guerra acudieron a las autoridades locales de salud pública pues aproximadamente el 60% de ellos presentaban diversas afecciones en la piel y otros órganos, particularmente el hígado, u otros síntomas de padecimiento grave. Para entonces ya otras personas habían perecido por intoxicación provocada por contaminación de agua potable con arsénico, procedente de una compañía metalúrgica situada en las cercanías.

En 1974, en la Comarca Lagunera, hubo 954 intoxicados por plaguicidas utilizados en actividades agropecuarias lamentándose la pérdida de 5 vidas (46).

### 2.9.2 CONTAMINACION DEL AGUA

El agua representa uno de nuestros más preciados recursos pues, además de ser indispensable para todos los seres vivos y de formar parte de la materia viva, es utilizada en casi todas las actividades humanas.

Los usos que el hombre ha dado al agua son múltiples, sea como medio de transporte o como base para los alimentos; para riego o para beber; para su aseo en general, o para la industria; para la generación de energía, o para fines recreativos. De esta forma, para poder utilizar el agua es preciso que tenga una calidad aceptable para el uso a que se destina. Desafortunadamente el hombre ha abusado de las

aguas utilizándolas como vehículo de sus desechos, de manera que ha ido degradando paulatinamente el medio ambiente acuático.

Las grandes ciudades son una de las principales fuentes de contaminación del agua, debida a la extremada concentración de personas, por unidad de área y que luego de utilizar este recurso, es evacuada en forma de aguas negras, que se mezclan con corrientes naturales y llegan a grandes depósitos marinos.

Estas ciudades tienen además en sus alrededores e incluso en su interior, gran cantidad de industrias, que vierten en sus aguas residuales un sin número de sustancias que contribuyen a la contaminación.

### **2.9.3 REUSOS DEL AGUA RESIDUAL EN EL D.F.**

El alto costo del agua importada y la creciente demanda de agua han obligado a ampliar el campo de reuso de aguas residuales. Actualmente existen plantas particulares que emplean aguas residuales tratadas en procesos de enfriamiento o en procesos industriales varios, como el las plantas de Ecatepec y San Juan Ixhuatepec en el Estado de México. En el Distrito Federal se tienen actualmente once plantas de tratamiento, orientadas principalmente al suministro de agua para riego de parques y jardines (43).

El riesgo por exposición del público a aguas tratadas, ya sea por inhalación, ingestión o contacto con la piel, puede considerarse debido a una o más de las siguientes causas:

- 1.- Ingestión accidental del agua tratada.
- 2.- Ingestión de agua potable que ha sido contaminada con agua tratada.
- 3.- Exposición frecuente o por períodos prolongados a aerosoles de riego por aspersión o sillios cercanos a torres de enfriamiento que utilicen agua tratada.
- 4.- Trabajar directamente con aguas tratadas.
- 5.- Ingestión de alimentos crudos sin lavar, que, hubieran sido regadas con aguas tratadas.
- 6.- Ingestión de alimentos de origen vegetal que hubieran sido regados con agua tratada con concentraciones excesivas de metales pesados u otros contaminantes y alimentos de origen animal que pudieran acumular tóxicos en la cadena alimenticia.

Los daños a la salud por el uso de aguas renovadas en el Distrito Federal se han estudiado en zonas cercanas a escurrimientos de aguas negras a cielo abierto. Estas zonas se localizan en la vecindad del Gran Canal (44).

#### 2.9.4 USO AGRICOLA

El uso de aguas residuales y tratadas en actividades agrícolas es alarmante, ya que trazas de algunos metales pueden afectar el crecimiento de los cultivos. Algunos metales pesados como el Molibdeno y el Cadmio pueden ser concentrados en las plantas a niveles tales que sean tóxicos para quienes consuman tales cultivos.

En el cuadro 6 se muestra la influencia de las descargas industriales en la calidad de las aguas residuales en el Distrito Federal (44).

Los metales pesados, entre los que destacan el plomo, el mercurio y el cadmio, tienen como características comunes la elevada toxicidad de sus sales solubles que pueden ser acumuladas por los organismos que los han absorbido. Estos, a su vez, pueden entrar en la cadena alimenticia que termina en el aparato digestivo del hombre, con sus trágicas secuelas de ceguera, amnesia, raquitismo, miastenia o muerte (20,46).

Cuadro 6. INFLUENCIA DE DESCARGAS INDUSTRIALES EN EL D.F.

METALES PESADOS (mg/l)	PLANTA CHAPULTEPEC		PLANTA SAN JUAN ARAGON	
	Estío	Lluvias	Estío	Lluvias
Plomo	0.0400	0.0320	0.0450	0.0450
Cadmio	0.0014	0.0005	0.0030	0.0009
Mercurio	0.0004	0.0001	0.0030	0.0009
Arsénico	0.0006	0.0005	0.0020	0.0015
Cromo	0.0058	0.0038	0.0185	0.1900

Fuente: Secretaría General de Obras (44).

El plomo, es tóxico para las plantas y los peces, porque al absorberse, en éstos últimos, forma una película coagulante y provoca alteraciones hematológicas. Su toxicidad se extiende al placton y demás organismos acuáticos y, en el hombre, al alcanzar su nivel crítico, produce el saturnismo, enfermedad que engloba transtornos nerviosos, digestivos y renales. El Plomo es vértido por diferentes fuentes, como

ciertas fábricas de pintura, de acumuladores, algunas alfarerías con esmaltado, determinadas industrias químicas de producción del antidetonante tetraetilo de plomo, en actividades mineras, etc (2,44,46).

El mercurio por su parte, es sumamente tóxico ocasionando alteraciones en los epitelio bronquial y dérmico, hasta la muerte, alteración de la mucosa intestinal e inhibición de ciertas enzimas. Este metal es vertido en efluentes de varias industrias químicas de producción de cloro, fábricas de ciertos fungicidas y de pintura a prueba de hongos, fábricas de determinados plásticos, refinerías (4,46).

Por último, el cadmio, posee una amplia toxicidad para todas las formas de vida pudiendo, ocasionar en el hombre daños en el aparato digestivo, en el aparato renal y en los huesos (provocando descalcificación y lesionando la médula ósea), puede, inclusive inhibir ciertos sistemas enzimáticos.

Cuando se inhala, sus vapores producen severas lesiones pulmonares. Este metal es desechado por algunas fábricas de recubrimientos metálicos, de baterías, de ciertos plásticos, de varios plaguicidas, así como la producción de plomo, zinc, etc (2,4,46).

Existen también aguas residuales industriales que contienen otras sustancias sumamente tóxicas tales como los cianuros, plaguicidas, níquel, cobre, arsénico, fenol, etc. (23,46).

El Departamento del Distrito Federal permite la presencia de ciertos metales en el agua utilizada para su posterior reuso. En el cuadro 7 se muestran los valores máximos permitidos para los presentes metales (3,44).

#### 2.10 CONTAMINACION POR CADMIO

La mayor parte de la producción nacional del cadmio proviene de las fundiciones de Acero Mexicana, Compañía Metalúrgica Peñoles y Zincamex (3).

En México, cerca del 50% de consumo total lo representa el cadminizado, que se realiza en los chasis de televisión, en la industria electrónica y en la cuchillería. El otro 50% lo absorben los fabricantes de pigmentos para cerámica, vidriado y la industria química (18).

La mayor exposición ocurre en los procesos de fundición y refinación de minerales de hierro, zinc, plomo y cobre, que contienen cadmio y durante las operaciones de soldar, fundir, hacer aleaciones y recuperar metales que requieren de la quema de materiales con cadmio.

Cuadro 7. VALORES LIMITES PERMISIBLES PARA EL REUSO DE AGUAS EN EL D.F.

METALES (mg/l)	AREAS VERDES	USO AGRICOLA	FORRAJES Y PASTURA	VIDA SILVESTRE
Na	250	250	250	250
K	250	250	250	250
Fe	5	5	5	2
Mn	0.2	0.2	0.2	0.05
Ba	1	1	1	1
B	1	1	1	5
Al	5	5	5	5
Cd	0.01	0.01	0.01	0.05
Cu	0.5	0.2	0.2	0.5
As	0.1	0.1	0.1	0.2
Hg	0.02	0.002	0.002	0.002
Pb	5	5	5	1

Fuente: Secretaría General de Obras (44).

En la minería, el cadmio está incorporado con diversos minerales, y a nivel industrial es componente de baterías, colorantes y es subproducto de procesos, como el de la obtención de zinc (36).

#### **2.10.1 ACCION DEL CADMIO SOBRE AGUA, SUELO, ANIMALES Y AIRE.**

La forma química más importante en que el cadmio se presenta en el aire es como óxido de cadmio; se han encontrado concentraciones elevadas de cadmio en aire de ciudades: de 0.05 a 30 mg/m<sup>3</sup>, áreas rurales: de 0.001 a 0.005 mg/m<sup>3</sup>, y en zonas urbanas: de 0.005 a 0.05 mg/m<sup>3</sup>. Los valores medios anuales de cadmio en el aire son del orden 0.002 mg/m<sup>3</sup> (19).

No se dispone de datos en cuanto al estado químico en que aparece el cadmio atmosférico, pero está asociado a partículas en suspensión gradualmente asentadas y depositadas sobre la superficie de la tierra y el agua. En general para el hombre, el cadmio atmosférico es una fuente muy reducida de ingestión.

Se ha informado que concentraciones de cadmio en aguas naturales como las de consumo humano, varían desde menos de 1 mg/l en áreas no conocidas como contaminadas hasta más de 10 mg/l. Además de las descargas industriales, las

tuberías de metal o plástico constituyen una posible fuente de cadmio en agua (6).

El cadmio tiende a ser absorbido por partículas en suspensión y en los sedimentos del fondo. Por esta razón las concentraciones de cadmio en la fase acuosa pueden estar por debajo del límite de detección. La contaminación del suelo de arrozales en el río Jintsu, Japón, se atribuyó al cadmio (19).

La cantidad de cadmio ingerida a través de la alimentación es variada. Algunas determinaciones demostraron que la ingesta de cadmio puede ser de 10 a 60 mg/día para personas de 70 kg. En algunas partes se han encontrado casos de 150 mg/día.

Se ha determinado cadmio en productos agrícolas. Concentraciones tan altas como 0.7 mg/kg en harina de trigo y 0.004 mg/kg en la leche. Se ha demostrado la absorción de cadmio en suelo por las plantas.

Entre el 90 y 95% del cadmio ingerido, es eliminado por las heces, lo que hace que la ingestión sea significativa cuando existe un alto índice de contaminación ambiental.

El cadmio puede acumularse en altas concentraciones,

en organismos marinos y plantas. Los moluscos presentan una concentración de cadmio de hasta  $2 \times 10^6$  veces mayor que la que se ha encontrado en el agua donde viven. Se sabe que los riñones y el hígado de los peces, son órganos en donde más se concentra el cadmio. El cadmio puede ser absorbido por otros mecanismos activos o pasivos en las branquias o por el tracto gastrointestinal (3,18).

#### 2.10.2 TOXICOLOGIA

El cadmio ingresa al organismo por inhalación o ingestión de alimentos almacenados en vasijas o recipientes con superficies recubiertas de cadmio. El cuadro de intoxicación aguda presenta vómitos, diarrea y dolor abdominal. La exposición gastrointestinal prolongada provocan daño al funcionamiento de los túbulos renales, que se expresa como una proteinuria. En casos extremos de exposición se desarrolla una afección en donde además del daño renal, se provoca una alteración con el metabolismo del calcio manifestada en un reblandamiento óseo generalizado por disminución del calcio disponible, debido a interferencias en la función fijadora fosfocálcica con disminución del tejido óseo. La exposición aguda a polvos y humos provoca neumonitis letal, su exposición prolongada provoca alteración antómica de pulmones (2,7,27).

### III. OBJETIVO

El objetivo del siguiente trabajo será:

1. Selección de los materiales para la elaboración del electrodo.
2. Construcción del electrodo selectivo de iones de membrana heterogénea.
3. Determinar la proporción óptima de  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{CdS}$  en la membrana sensora.
4. Evaluar la relación óptima resina-material sensor.
5. Determinación del tiempo de vida útil del electrodo así como su estabilidad en medios ácidos y básicos.
6. Evaluar la influencia de las interferencias producidas por los iones  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Hg}^{+2}$  así como cuantificar la selectividad del electrodo.
7. Proporcionar Electroodos Selectivos de iones cadmio ( $\text{Cd}^{+2}$ ) de bajo costo.

#### IV. METODOLOGIA

En el cuadro 8 se muestra la metodología que se siguió en el presente trabajo.

##### 4.1 SELECCION DE MATERIALES

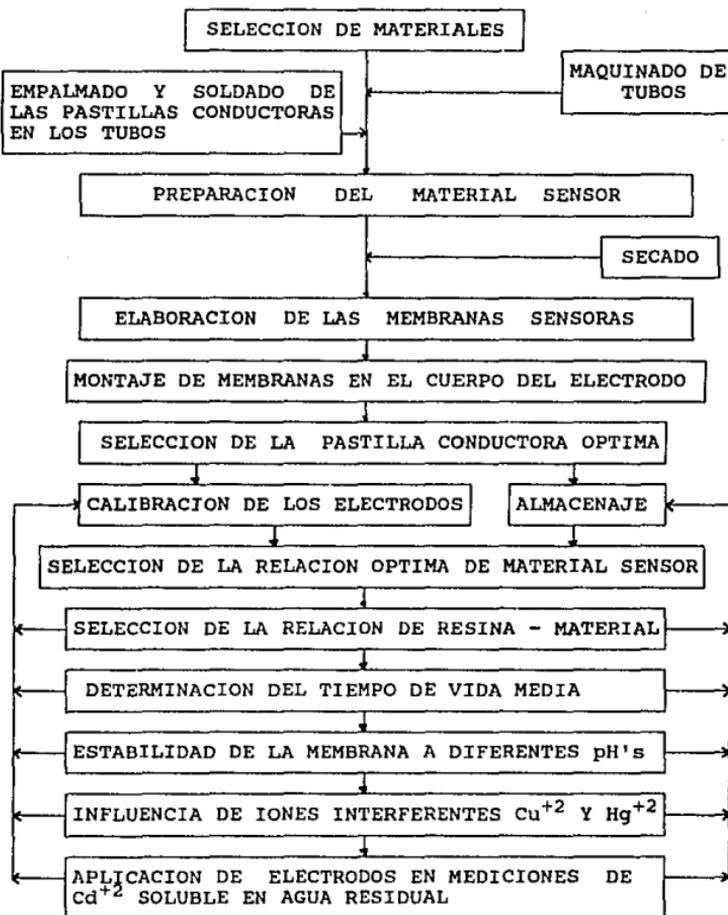
El material que forma el cuerpo del electrodo fue seleccionado acorde a las siguientes características (24,29,32,41):

- 1) Químicamente inerte.
- 2) Insoluble en agua.
- 3) Con poder de adhesión enlazante.
- 4) Con óptimas propiedades mecánicas y de resistencia.

Para seleccionar la pastilla conductora se analizaron las conductividades de los materiales metálicos con el fin de encontrar aquel que tuviera una mayor conducción. En el cuadro 9 se muestran las resistencias y conductividades presentadas por algunos metales.

Las cuatro pastillas conductoras elaboradas se sometieron a una serie de pruebas con el fin de encontrar óptimas características de espesor, conductividad, tiempo de estabilidad de respuesta y moldeo.

Cuadro 8. REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LA METODOLOGIA DESARROLLADA.



Cuadro 9. CONDUCTIVIDADES DE LAS PASTILLAS.

PASTILLA CONDUCTORA	RESISTIVIDAD ( $\rho$ ) $\Omega \cdot \text{mm}^2 / \text{m}$	CONDUCTIVIDAD ( $\gamma$ ) $\gamma = 1/\rho$
Acero dulce	0.13	7.7
Cobre	0.0175	57
Hierro fundido	1	1
Hierro (puro)	0.10	10
Latón Ms 58	0.059	1.7
Latón Ms 63	0.071	14
Plata	0.016	62.5

Fuente: Gieck (23)

Posteriormente cada pastilla fue soldada a un alambre de cobre de calibre 38 y montado en tubos previamente maquinados.

En la figura 17 se muestra en forma esquemática el montaje del electrodo selectivo de iones cadmio.

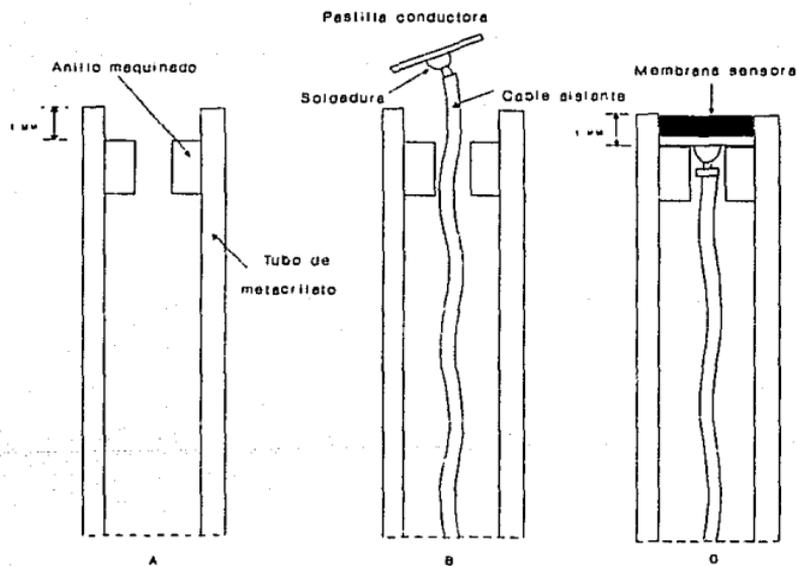


Figura 17 REPRESENTACION DE LA CONSTRUCCION DEL ELECTRODO SELECTIVO DE IONES CADMICO.

#### 4.2 PREPARACION DEL MATERIAL SENSOR

El material sensor se preparó utilizando una mezcla de  $\text{Ag}_2\text{S}$  y de  $\text{CdS}$  elaborados de la siguiente manera:

Soluciones de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  0.1 M y  $\text{AgNO}_3$  0.1 M se prepararon por separado y estandarizados por el método de la Ditizona y el método de Mohr respectivamente.

Para la obtención del material sensor de  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  se mezclaron  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{AgNO}_3$  precipitados en la oscuridad con una solución de  $\text{Na}_2\text{S}$  0.1 M utilizando un 38% de exceso.

Siguiendo la recomendación de Ruzicka (42) se elaboraron mezclas sensoras desde un rango de 1:1 a 1:15 partes de  $\text{Ag}_2\text{S}$  contra  $\text{CdS}$  respectivamente, seleccionándose las relaciones que aparecen en el cuadro 10:

Cuadro 10. MEZCLAS SENSORAS

MUESTRA	RELACION % EN PESO $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$
1	1:1
2	1:2
3	1:5
4	1:8
5	1:10
6	1:15
7	0:1

Los precipitados así obtenidos se almacenaron en un baño con hielo por 30 minutos en la oscuridad. Posteriormente el sobrenadante se decantó y los precipitados se lavaron repetidas veces con agua fría, bidestilada y desionizada, hasta que el agua de los lavados fuera ligeramente neutra (pH 7-7.5).

El precipitado obtenido se secó a 40°C y 10 PSIAS en una estufa para vacío y el material sensor seco, se pulverizó y tamizó en una malla de 50 micras, posteriormente se almacenó en la oscuridad hasta su uso.

#### 4.3 ELABORACION DE LAS MEMBRANAS SENSORAS

El material sensor se mezcló con una resina epóxica, constituida por resina Araldite M y endurecedor Hardener HY956 en una relación 1/0.2 g. Posteriormente el material sensor y la mezcla epóxica se mezclaron en un vidrio de reloj en la oscuridad con un tubo capilar cerrado por una parte, posteriormente se vertió esta mezcla en el anillo formado en el tubo o cuerpo del electrodo.

Una vez realizada esta operación se sometió a un secado a 40°C por 24 horas en una estufa para vacío Thelco modelo 19.

#### 4.4 SELECCION DE LA PASTILLA CONDUCTORA OPTIMA

Cada pastilla conductora se pulió en un aparato Polisher Ecumet II Buehler (BC MA9666) para eliminar el óxido remanente en su superficie y llevadas subsecuentemente a un lavado con ultrasonido en un equipo Varian Aerograph Modelo 03753603 para eliminar las partículas incrustadas o adheridas a la superficie de la misma.

Para la selección de las pastillas conductoras se elaboraron 20 electrodos utilizando una relación de material sensor 1:15 en peso y una composición de material sensor en la membrana sensora del 50% según recomendaciones de Machado y Ruzicka (33,42). El cuadro 11 muestra la composición de cinco electrodos de este tipo para cada pastilla conductora. Antes de su uso los electrodos preparados fueron pulidos con alúmina Micropolish Buehler de 1 micrón y sometidos a un lavado con ultrasonido, activandose simultáneamente los electrodos. Los electrodos preparados se sometieron a pruebas de calibración y almacenaje.

##### 4.4.1 CALIBRACION DE LOS ELECTRODOS

Se prepararon soluciones de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  a diferentes concentraciones mediante diluciones, desde  $10^{-1}$  a  $10^{-5}$  Molar:

- 1) Con  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  únicamente.
- 2) En buffer de acetatos pH 4.

Cuadro 11. COMPOSICION DE LOS ELECTRODOS CON LAS DIFERENTES PASTILLAS CONDUCTORAS.

PASTILLA CONDUCTORA	RELACION EN PESO Ag <sub>2</sub> S/CdS	RELACION MATERIAL SENSOR : RESINA (%)	No. ELECTRODOS CONSTRUIDOS
1	1:15	50	5
2	1:15	50	5
3	1:15	50	5
4	1:15	50	5

3) En buffer de fosfatos pH 6.

4) En buffer de boratos pH 9.

Para cada dilución se prepararon 100 ml.

Cada disolución se burbujeó con argón y se mantuvo a 25°C con un recirculador de agua con termostato Haake Tipo 000-3613.

Todos los electrodos se utilizaron para medir diferencias de potencial con un Multímetro de alta impedancia Hp 3478A en las diferentes disoluciones y los valores de la FEM obtenidos se graficaron contra concentración de Cadmio. El electrodo de referencia utilizado fue de calomel saturado (ECS) Corning.

#### 4.4.2 ALMACENAJE

Los electrodos fueron almacenados de las siguientes formas:

- 1) En seco y expuestos a la luz.
- 2) En seco y en la oscuridad.
- 3) En agua bidestilada y desionizada expuestos a la luz.
- 4) En agua bidestilada y desionizada en la oscuridad.
- 5) En buffer de citrato pH 3 durante 20 horas.

#### 4.5 SELECCION DE LA RELACION OPTIMA DE MATERIAL SENSOR

En el cuadro 12 se muestran las proporciones en la membrana de  $Ag_2S/CdS$  - Resina las cuales se sometieron posteriormente a pruebas de calibración y almacenaje en las mismas condiciones utilizadas para los primeros veinte electrodos.

#### 4.6 SELECCION DE LA RELACION OPTIMA DE RESINA - MATERIAL SENSOR

En el cuadro 13 se enlistan los electrodos preparados a diferentes proporciones, calibrados y sometidos al tipo de almacenamiento previamente seleccionado, en todos los casos se utilizaron pastillas conductoras de cobre de 0.025 mm.

Cuadro 12. RELACION DE Ag<sub>2</sub>S/Cds EN LAS DIFERENTES MEMBRANAS.

TIPO	RELACION Ag <sub>2</sub> S/Cds	COMPOSICION DEL MATERIAL SENSOR EN LA MEMBRANA (%)	No. ELECTRODOS
A	1:1	50	5
B	1:2	50	5
C	1:5	50	5
D	1:8	50	5
E	1:10	50	5
F	1:15	50	5
G	0:1	50	2

Cuadro 13. RELACION RESINA-MATERIAL SENSOR PARA LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS

TRATAMIENTOS	RELACION EN PESO Ag <sub>2</sub> S/Cds	RELACION MATERIAL SENSOR : RESINA (%)	No. ELECTRODOS CONSTRUIDOS
1	1:1	45	5
2	1:1	50	5
3	1:1	60	5
4	1:1	70	5

#### 4.7 TIEMPO DE VIDA DEL ELECTRODO

Una vez seleccionada la pastilla conductora adecuada la proporción de material sensor óptima, el tipo de almacenamiento y la composición de la membrana adecuada se procedió a la elaboración de 30 electrodos y a la determinación de la diferencia de potencial en disolución de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  de  $10^{-1}$  a  $10^{-5}$  M y ajustando la fuerza iónica a 0.1 con  $\text{KNO}_3$ , con la cual se construyó una curva de calibración de donde se dedujo según la pendiente la ecuación que describe este comportamiento y si se ajusta o no a la ecuación de Nernst. Una vez obtenida la curva de calibración se realizaron mediciones de FEM diariamente, hasta que se presentara un declinamiento en la pendiente, así como en las propiedades de la membrana, obteniendo así el tiempo de vida media útil del electrodo.

#### 4.8 ESTABILIDAD DE LA MEMBRANA

Dos electrodos fueron sometidos a mediciones en una serie de concentraciones modificando su pH con  $\text{HNO}_3$  o  $\text{NaOH}$  según fuera el caso. Los pH's determinados fueron desde 2 hasta 8 con intervalo de dos unidades en pH (33).

#### 4.9 EVALUACION DE INTERFERENCIAS

Con el propósito de evaluar la selectividad de la

membrana se prepararon dos series de disoluciones conteniendo  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  de  $10^{-1}$  a  $10^{-5}$  M. En una de éstas series fue adicionado  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y en la otra  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  a una concentración fija de 0.01 M, ya que, tanto los iones cobre como los iones mercurio son iones interferentes. Posteriormente se realizaron mediciones de FEM con los electrodos seleccionados y se construyó una curva de calibración, graficando FEM contra concentración de cadmio. Así, mediante los valores de la pendiente y potencial obtenidos de las curvas, se determinó el coeficiente de selectividad,  $K^{\text{pot}}$ , de la ecuación de Moody y Thomas (33).

#### 4.10 MEDICION DE AGUAS RESIDUALES

Una vez establecidas las condiciones anteriores, se seleccionaron cinco electrodos con respuesta estable para llevar a cabo mediciones de algunas muestras de aguas, tanto residuales como de ríos estancados como lo son:

- 1) El Gran Canal.
- 2) Sosa Texcoco.
- 3) Río de los Remedios en Valle de Aragón.
- 4) Muestras proporcionadas por un laboratorio particular

Cada muestra fue dividida en dos partes, una de las cuales fue filtrada en papel filtro No 40 cuantitativo; con el propósito de separar únicamente los compuestos solubles de los insolubles. Se filtraron aproximadamente 100 ml de cada

muestra y a cada una se le adicionó  $\text{HNO}_3$ , de manera tal que existiera un 0.15 % de ácido en la muestra (este tratamiento se debe a que posteriormente estas muestras se analizaron por absorción atómica). Posteriormente se evaluó el contenido de iones cadmio de las muestras, utilizando los electrodos seleccionados.

## V. RESULTADOS Y DISCUSION

### 5.1 SELECCION DE MATERIALES

Al comparar las características de los diferentes materiales se seleccionaron tubos de PVC y de metacrilato ya que ambos son químicamente inertes, insolubles en agua, poseen poder de adhesión enlazante y óptimas propiedades mecánicas de resistencia, sin embargo, el tubo de PVC es más poroso que el de metacrilato, presentando dificultades de limpieza después del maquinado, debido a que sus partículas quedan incrustadas electrostáticamente, además de que su disponibilidad en el mercado es baja.

Por otra parte, el tubo de metacrilato por tener una superficie menos porosa no presentó tales dificultades de limpieza y su disponibilidad en el mercado es accesible (proporcionado por Ciba Geigy); debido a ésto, se seleccionó como cuerpo del electrodo.

Basados en las conductividades de los materiales mostrados en el cuadro 9, se seleccionó para este fin el cobre con dos diferentes espesores, además de pastillas de acero inoxidable debido a su bajo grado de corrosión, y el latón. En el cuadro 14 se enlistan los materiales utilizados para la elaboración de las diferentes pastillas conductoras.

Cuadro 14. CARACTERISTICAS DE LAS PASTILLAS CONDUCTORAS.

PASTILLA CONDUCTORA	MATERIAL	ESPESOR (mm)
1	Acero inoxidable	0.025
2	Latón	0.02
3	Cobre	0.025
4	Cobre	0.013

### 5.2 PREPARACION DEL MATERIAL SENSOR

Debido a la elevada sensibilidad de la plata es importante que la preparación del material sensor se realice cuidadosamente en la oscuridad. El riesgo que se tiene al no hacerlo, es que se presente plata reducida u oxidada en la membrana, actuando como impurezas y ocasionando una disminución en la conductividad y en la selectividad de la membrana.

La disminución de la conductividad y selectividad se debe a que el intercambio iónico en la superficie de la membrana y la conducción a través de ella es realizada por los iones plata gracias a su elevada movilidad, así, al presentarse plata reducida u oxidada dentro de la membrana se disminuye la cantidad de iones plata disponibles.

### 5.3 ELABORACION DE LAS MEMBRANAS SENSORAS.

Dado que la viscosidad de la mezcla resina-material sensor se ve afectada por las proporciones agregadas de ambas, siendo mejor manipulada cuando la proporción es de 50% de cada una, debido a ello se seleccionó esta proporción para elaborar las membranas.

### 5.4 SELECCION DE LA PASTILLA CONDUCTORA OPTIMA.

Se seleccionaron pastillas conductoras de cobre debido a su buena conducción eléctrica y disponibilidad en el mercado; el acero inoxidable se utilizó debido a su bajo grado de corrosión, y el latón es una muestra seleccionada al azar.

Las pastillas conductoras seleccionadas presentan una delgada capa de óxido cuproso que disminuye su conductividad y tiempo de respuesta, por lo tanto, se pulieron y posteriormente se sometieron a un lavado con ultrasonido para eliminar partículas incrustadas.

Las laminillas de cobre 0.013 mm son demasiado flexibles, proporcionando superficies heterogéneas (con fallas), además de una difícil disponibilidad en el mercado.

Las laminillas de cobre 0.025 mm presentan mayor

resistividad que las de 0.013 mm debido a su espesor, pero sus características de moldeo y conductividad son aceptables.

Las laminillas de acero inoxidable presentaron un tiempo de respuesta alto, alrededor de 20 minutos, por lo que se desecharon.

El cuadro 15 nos muestra una relación de los resultados obtenidos para los electrodos tipo F con las diferentes laminillas utilizadas.

Cuadro 15. RESPUESTAS DE LAS PAÑILLAS CONDUCTORAS

MATERIAL CONDUCTOR	ESPEJOR (mm)	CONDUCTIVIDAD	TIEMPO DE RESPUESTA (min)	MOLDEO
Acero inoxidable	0.025	baja	20	difícil
Latón	0.020	baja	-----	fácil
Cobre	0.025	alta	1 - 2.5	fácil
Cobre	0.013	alta	2	difícil

#### 5.4.1 CALIBRACION DE LOS ELECTRODOS.

Al realizar las mediciones de los electrodos de tipo F en los diferentes buffers se observó la presencia de precipitados en las disoluciones de cadmio ocasionados por la formación de sales insolubles, tales como: acetato de cadmio, fosfato de cadmio e hidróxido de cadmio debido a su bajo

producto de solubilidad. Por tal motivo para las subsecuentes calibraciones se omitió el uso de los buffers.

El propósito de burbujear gas argón en las soluciones es el de desplazar la cantidad de oxígeno disuelto que pudiera estar adsorbido en la membrana y cuya presencia causaría oxidación y desplazamiento de potencial, así pues, se crea una atmósfera inerte para que las mediciones realizadas sean homogéneas en todos los casos.

La figura 18 presenta el promedio de las de los valores de las diferencias de potencial obtenidos y graficados contra diversas concentraciones de cadmio para la calibración de electrodos de tipo F con diferentes pastillas conductoras.

Las curvas de calibración de los electrodos con pastilla de cobre 0.025, 0.013 y acero inoxidable 0.025 presentan una tendencia de respuesta similar, sin embargo, el tiempo de respuesta difiere para cada una debido a la resistencia y conductividad de cada pastilla, siendo mayor la conductividad para las pastillas de cobre 0.013 mm y por tanto, mostrando un tiempo de respuesta bajo. Por otra parte la curva correspondiente al electrodo con pastilla de latón muestra un comportamiento opuesto al de las anteriores, debido a su baja conductividad.

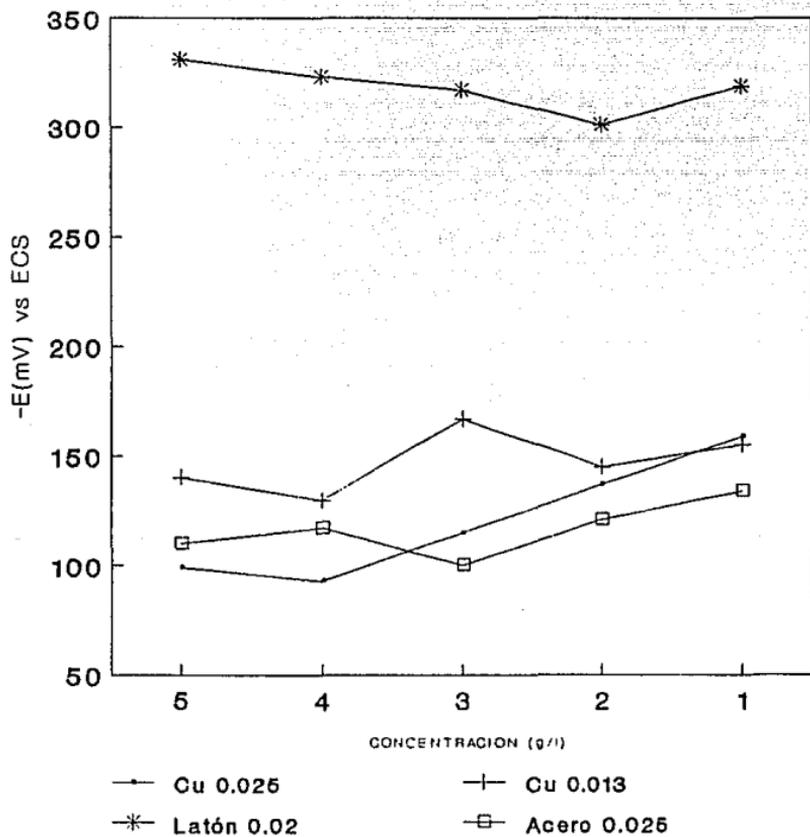


Figura 18. CURVA DE CALIBRACION DE ELECTRODOS DE PROPORCION 1:15 Y 50% DE MATERIAL SENSOR - RESINA.

#### 5.4.2 ALMACENADO Y ACONDICIONAMIENTO.

Con el fin de seleccionar las condiciones óptimas de almacenaje, los electrodos de proporción 1:15 y al 50% se sometieron a diferentes condiciones presentando las siguientes características:

- a) En seco y expuestos a la luz: Estos electrodos mostraron una membrana quebradiza e inestabilidad debido a la falta de humedad y a la presencia de óxido de plata y plata reducida respectivamente.
  
- b) En seco y en la oscuridad: La sensibilidad en este tipo de almacenamiento conservó sus propiedades constantes en cuanto a su pendiente (21.8 mV), solo que al igual que la anterior, presentaba una membrana quebradiza por lo que se procedió a darle un tratamiento antes de cada medición, colocando el electrodo en una solución de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  0.001 M durante unos minutos. Esta solución proporciona humedad y activa la membrana; posteriormente se lavó con agua bidestilada para eliminar de la superficie residuos que alterarían las mediciones. Al incrementar la concentración se podrían obtener resultados erráticos debido a una saturación en la superficie de la membrana.
  
- c) En agua bidestilada y desionizada, expuestos a la luz

los electrodos mostraron inestabilidad debida a la presencia de óxido de plata y plata reducida.

- d) En agua bidestilada y desionizada, en la oscuridad no presentan problemas de iones interferentes pero el tiempo de respuesta es mayor debido a la velocidad de intercambio en la interfase.
- e) En buffer de citrato pH 3 durante 20 horas las membranas presentaron reacción con el medio formándose un complejo precipitado en la superficie de la membrana.

Con base en los resultados anteriores, se obtuvieron mejores resultados utilizando el tratamiento descrito en b, por ello este fue el que se seleccionó para trabajar durante todo el proyecto.

#### 5.5 SELECCION DE LA RELACION OPTIMA DE MATERIAL SENSOR

En la figura 19 se muestran las calibraciones obtenidas para los diferentes tipos de electrodos (A-F).

Todas las curvas obtenidas presentan una zona lineal dentro del rango de  $10^{-1}$  a  $10^{-4}$  M. Los electrodos de tipo D, E y F presentaron una pendiente menor a la establecida por la ecuación de Nernst la cual declinó aún más después de

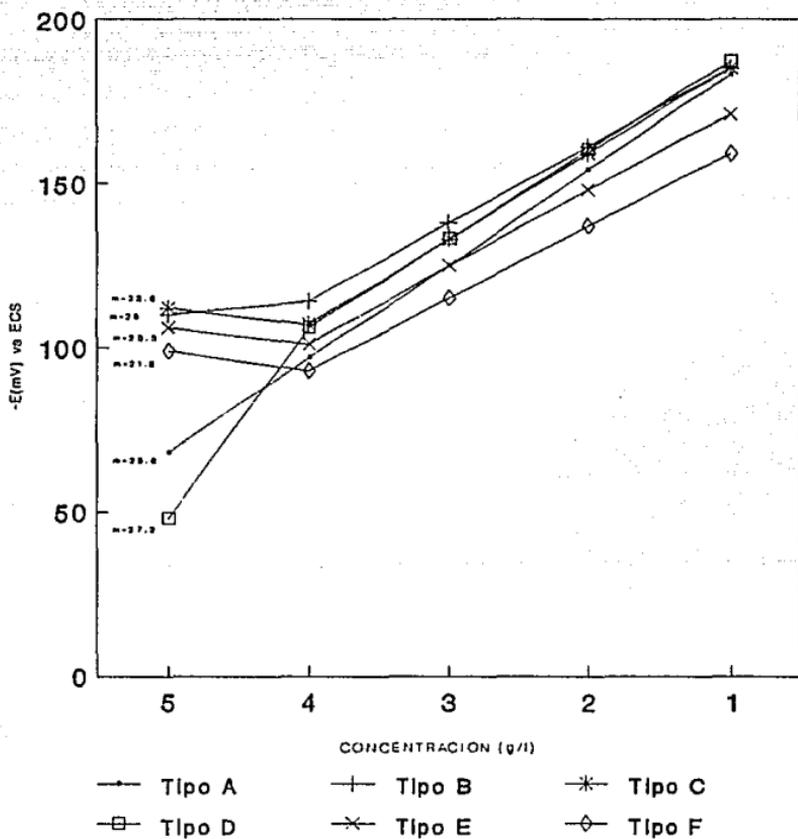


Figura 19 CURVA DE CALIBRACION DE ELECTRODOS DEL TIPO A-F

haber sido calibrados 5 veces; probablemente ésto sea ocasionado por la cantidad de resina presente en la membrana.

Se encontró que los electrodos tipo A, B y C otorgaban tiempos de respuesta razonables, pero a través de varias mediciones las proporciones B y C decaían hasta una respuesta nula. Esto se debe a la poca cantidad de CdS presente en la superficie de la membrana y a una posible saturación a concentraciones elevadas (10,47), además estos electrodos proporcionaban una pendiente inferior a la establecida por Nernst, debido probablemente a la cantidad de resina presente dentro de la membrana. El electrodo tipo G respondió aceptablemente a las diferentes concentraciones, sin embargo, la conductividad a través de la membrana es menor debido a la ausencia de iones plata (17,33), además al ser nuevamente utilizada, esta membrana no presenta diferencias en el potencial para las diferentes diluciones. La figura 20 muestra su comportamiento.

El electrodo tipo A mostró un comportamiento lineal hasta la concentración  $10^{-5}$  M con una pendiente aproximada a la establecida por la ecuación de Nernst por lo que se estableció que dicha proporción utilizada otorga aceptables cantidades de CdS en la superficie de la membrana, así como suficiente plata iónica que facilita el intercambio y la conducción gracias a su elevada movilidad iónica (10,17).

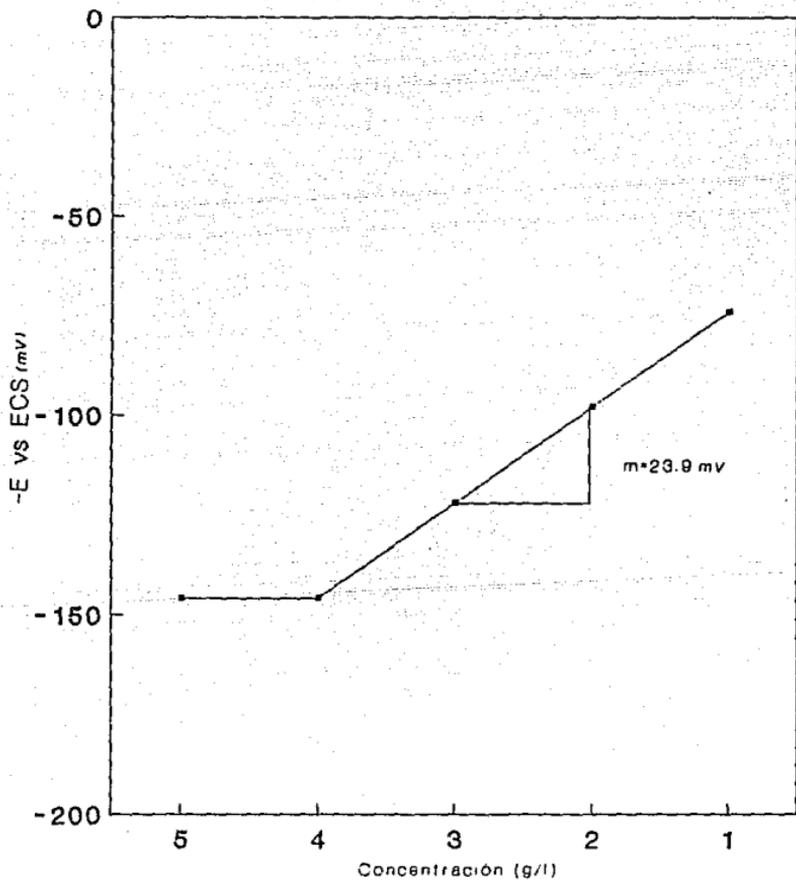


Figura 20. COMPORTAMIENTO DEL ELECTRODO G.

Por las causas anteriores se seleccionaron los electrodos tipo A para las siguientes pruebas.

#### 5.6 SELECCION DE LA RELACION OPTIMA DE RESINA - MATERIAL SENSOR

La figura 21 muestra los comportamientos de los diferentes electrodos.

Los diferentes electrodos presentan un comportamiento lineal hasta una concentración de  $10^{-4}$  M presentando diferencia entre sus pendientes y velocidad de respuesta. Las pendientes obtenidas para cada tratamiento se ven modificadas por la proporción de resina en la membrana sensora.

El tratamiento 4 presenta una pendiente cercana a la establecida por la ecuación de Nernst (29.1 mV/década de concentración). Esto se puede deber al bajo porcentaje de resina presente en la membrana y que facilita el intercambio iónico en la interfase.

Con los resultados obtenidos se estableció que la composición óptima de material sensor en la membrana es del 70%. Dicho electrodo otorga las características buscadas en cuanto a pendiente, por lo que se procedió a elaborar 30 electrodos con estas características.

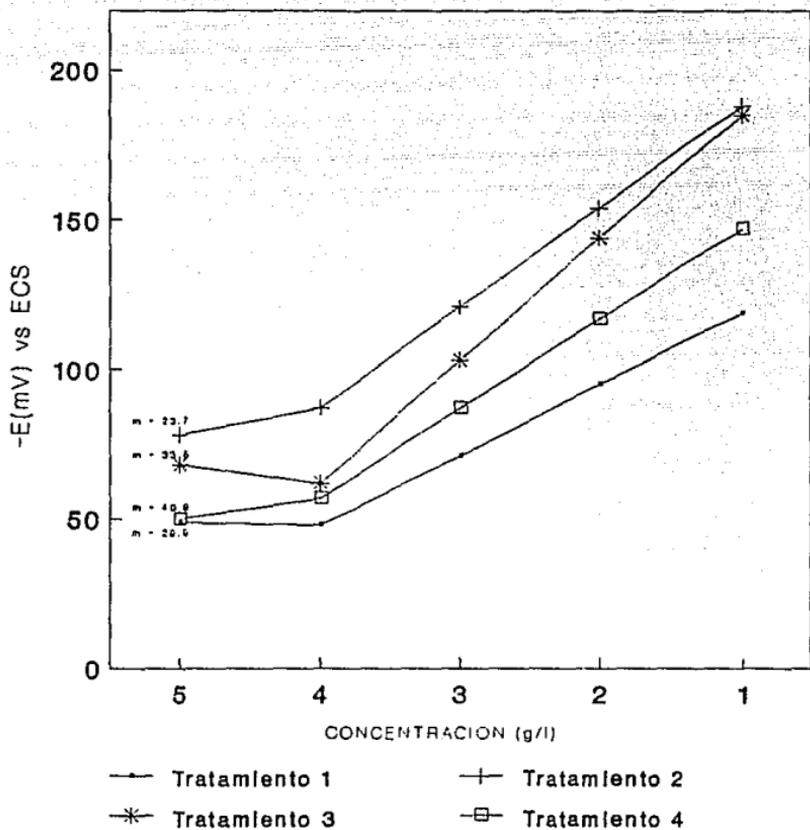


Figura 21. CURVA DE CALIBRACION PARA LA SELECCION DE LA RELACION MATERIAL SENSOR-RESINA EN LA MEMBRANA.

## 5.7 TIEMPO DE VIDA DEL ELECTRODO

El cuadro 16 muestra los resultados de las calibraciones de los 30 electrodos construidos. Siete de estos electrodos analizados dieron respuestas aproximadas a la ecuación de Nernst. La figura 22 muestra la respuesta lineal que se obtuvo después de repetidas mediciones (aproximadamente 3 mediciones para cada electrodo en cada dilución). La gráfica nos muestra el límite detectable por los electrodos que, en este caso es de  $1 \times 10^{-5}$  M, probablemente esto es debido a que a concentraciones bajas la solubilidad disminuye. En este punto, el electrodo no muestra diferencia significativa en la variación del potencial, por lo que se establece que el límite inferior detectable para el electrodo es dicho punto.

Se elaboró otro tipo de curva de calibración en la cual se ajustó la fuerza iónica a 0.1 con  $\text{KNO}_3$ . El resultado obtenido se representa en la figura 23. En comparación con la curva estándar de calibración esta gráfica muestra una disminución en la respuesta y en la variación de la diferencia de potencial, la sensibilidad alcanzada para la detección de iones cadmio es prácticamente nula. Esto puede deberse a posibles coprecipitaciones y formas poliméricas de  $\text{Cd}^{2+}$  generando cargas que desvian el potencial y que son causadas por el método de precipitación del material sensor en un medio alcalino ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) (10), lo cual ocasiona el efecto Donnan; dicho efecto aparece cuando las membranas están

Cuadro 16. RESULTADOS DE LAS CALIBRACIONES OBTENIDAS PARA  
LOS 30 ELECTRODOS CON RESPUESTA NERSTIANA.

No	- E° (V) VS ECS					R	S	-E/ECS (V)
	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>			
1	0.148	0.117	0.082	0.060	0.050	0.9961	29.9	122
2	0.146	0.116	0.084	0.061	0.053	0.9977	28.7	173
3	0.147	0.118	0.085	0.060	0.051	0.9987	29.4	176
4	0.148	0.117	0.084	0.058	0.048	0.9988	30.3	102
5	0.147	0.116	0.083	0.059	0.049	0.9979	29.7	175
6	0.149	0.118	0.085	0.060	0.050	0.9984	30.0	178
7	0.148	0.117	0.083	0.060	0.052	0.9971	29.8	177
8	0.200	0.135	0.135	0.125	0.082	0.8421	22.5	205
9	0.176	0.158	0.152	0.143	0.088	0.9725	10.5	184
10	0.170	0.164	0.158	0.152	0.085	1.0000	6.0	176
11	0.180	0.174	0.168	0.162	0.095	1.0000	6.0	186
12	0.186	0.174	0.168	0.162	0.095	0.9827	7.8	192
13	0.176	0.169	0.155	0.050	0.047	0.8579	39.2	234
14	0.175	0.170	0.157	0.052	0.050	0.8478	38.2	234
15	0.167	0.160	0.145	0.041	0.041	0.8615	39.3	227
16	0.172	0.166	0.160	0.154	0.087	1.0000	6.0	178
17	0.174	0.167	0.152	0.048	0.048	0.8615	39.3	234
18	0.150	0.133	0.123	0.123	0.128	0.9462	8.6	155
19	0.150	0.134	0.124	0.128	0.126	0.8583	7.6	153
20	0.150	0.133	0.124	0.127	0.129	0.8666	7.8	153
21	0.150	0.133	0.123	0.110	0.128	0.9936	12.9	162
22	0.134	0.105	0.074	0.053	0.050	0.9969	27.4	160
23	0.133	0.106	0.074	0.052	0.050	0.9662	21.9	99
24	0.100	0.070	0.068	0.058	0.052	0.9124	12.8	106
25	0.050	0.030	0.029	0.030	0.016	0.7737	6.1	50
26	0.016	-0.032	-0.066	-0.023	-0.059	0.5783	15.1	12
27	0.030	-0.032	-0.029	-0.053	-0.096	0.8911	24.6	41
28	0.055	-0.029	-0.032	-0.030	-0.079	0.7803	25.8	56
29	0.009	-0.022	-0.052	-0.029	-0.007	0.7385	14.4	13
30	0.018	-0.029	-0.058	-0.030	-0.059	0.7087	17.3	19

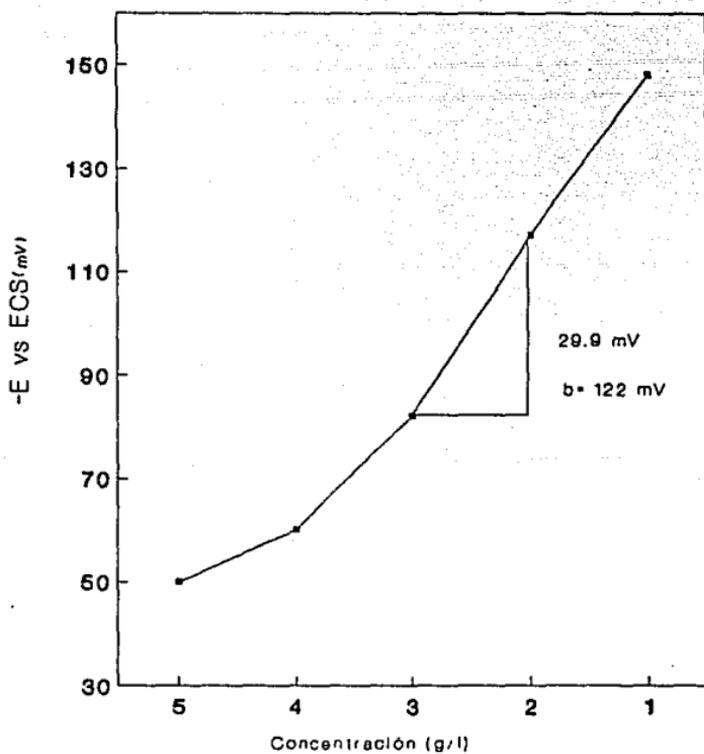


Figura 22. CURVA DE CALIBRACION.

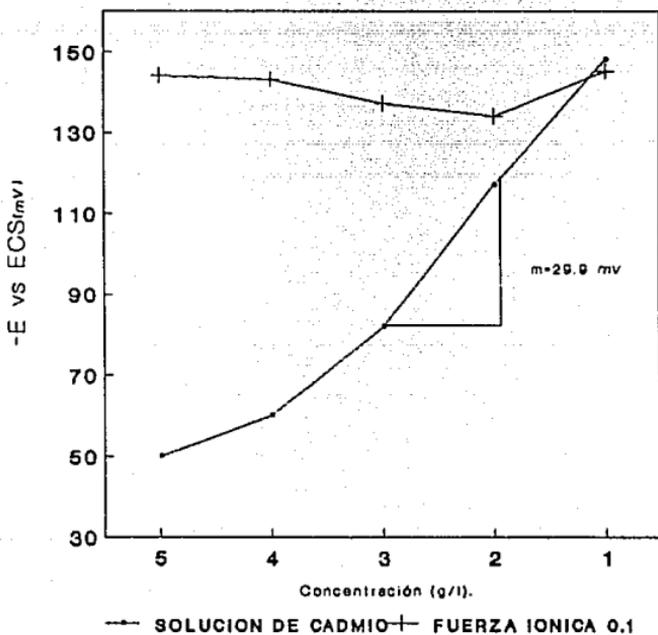


Figura 23. CURVA DE CALIBRACION  
AJUSTANDO LA FUERZA  
IONICA.

excesivamente cargadas. Así, los iones potasio por tener una movilidad superior a la del ion cadmio y por encontrarse en mayor cantidad en la solución, tienden a desplazar al cadmio en la interfase y logran adsorberse en la membrana antes que el cadmio, por tanto, la respuesta a iones cadmio queda nulificada y el potencial es desplazado considerablemente.

Estos electrodos se calibraron diariamente hasta obtener una declinación significativa en la respuesta del electrodo.

En el cuadro 17 se muestran las sucesivas mediciones, así como sus pendientes y coeficientes de correlación.

Con los resultados del cuadro 17 se graficó el potencial medido contra concentración de cadmio para los electrodos, la gráfica obtenida es la que se presenta en la figura 24 en ella se muestra el comportamiento de los electrodos a través de 4 semanas. Durante la primera semana los electrodos presentaron características estables de detección. Durante la segunda semana se presentó una declinación en cuanto a la pendiente se refiere, de modo que se procedió a pulir la superficie de la membrana y someter posteriormente al electrodo a un lavado con ultrasonido. Esta variación de pendiente se debe a una posible saturación de la membrana a través de repetidas mediciones (10) por lo que

Cuadro 17. RESULTADOS DE LAS MEDICIONES DE CALIBRACIONES DIARIAS, REALIZADAS CON SIETE ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES CADMIO.

Días	- E° (V) VS ECS					R	S	-E/ECS (V)
	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>			
1	0.148	0.117	0.082	0.060	0.050	0.9961	29.9	0.122
2	0.148	0.118	0.083	0.058	0.050	0.9981	30.5	0.127
3	0.148	0.118	0.084	0.054	0.047	0.9996	31.6	0.136
4	0.148	0.117	0.085	0.059	0.048	0.9990	29.9	0.122
5	0.149	0.118	0.085	0.060	0.050	0.9984	30.0	0.122
6	0.148	0.117	0.082	0.060	0.050	0.9961	29.9	0.122
7	0.148	0.117	0.085	0.059	0.048	0.9990	29.9	0.114
8	0.148	0.117	0.082	0.060	0.050	0.9961	29.9	0.122
9	0.134	0.105	0.074	0.053	0.050	0.9969	27.4	0.114
10	0.134	0.105	0.075	0.052	0.050	0.9976	27.7	0.116
11	0.133	0.104	0.074	0.053	0.049	0.9971	27.0	0.111
12	0.133	0.106	0.074	0.052	0.049	0.9976	27.5	0.115
13	0.134	0.105	0.076	0.052	0.050	0.9990	27.5	0.114
14	0.128	0.102	0.067	0.041	0.041	0.9981	29.6	0.137
15	0.128	0.102	0.067	0.041	0.041	0.9981	29.6	0.137
16	0.128	0.102	0.067	0.041	0.041	0.9981	29.6	0.137
17	0.130	0.101	0.068	0.039	0.041	0.9996	30.6	0.145
18	0.128	0.098	0.070	0.039	0.042	0.9998	29.5	0.137
19	0.129	0.103	0.069	0.039	0.041	0.9987	30.4	0.143
20	0.128	0.099	0.067	0.039	0.041	0.9996	29.9	0.141
21	0.104	0.072	0.044	0.039	0.055	0.9620	22.3	0.102
22	0.103	0.072	0.043	0.039	0.054	0.9598	22.1	0.100
23	0.103	0.072	0.045	0.039	0.055	0.9662	21.9	0.099
24	0.104	0.072	0.044	0.039	0.055	0.9620	22.3	0.102
25	0.103	0.073	0.043	0.042	0.055	0.9486	21.3	0.094

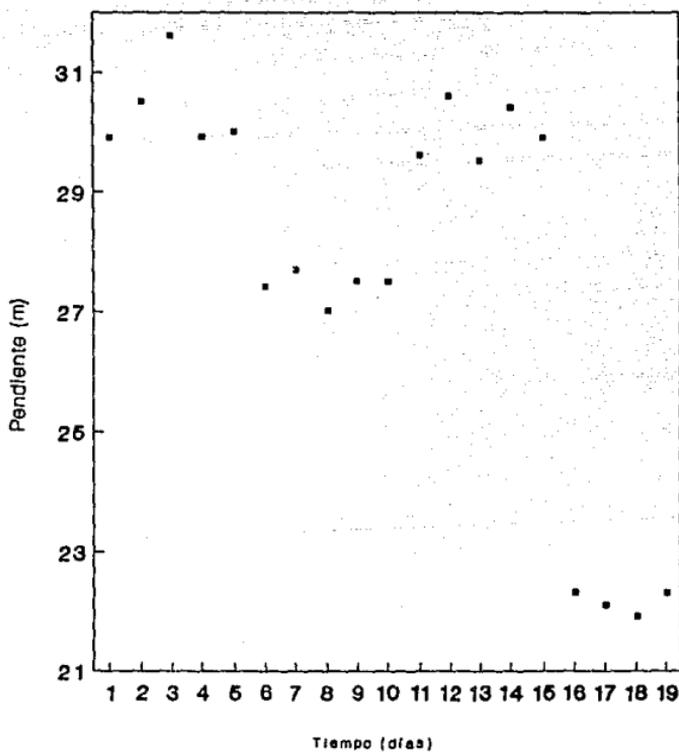


Figura 24. VARIACION DE LA PENDIENTE  
RESPECTO AL TIEMPO.

en adelante se pulieron para remover la superficie dejando expuesto un material sensor fresco (29,30); así se procedió a pulir las membranas antes de cada calibración.

Para la siguiente semana una disminución en el potencial volvió a aparecer, sin embargo, la pendiente se reestableció. Estos resultados condujeron a establecer que la superficie de la membrana se había saturado después de la primera semana de mediciones, con este pulido se obtuvo una respuesta estable y reproducible en las mediciones.

Para la cuarta semana la variación de la respuesta fue grande resultando una pendiente muy por debajo de la buscada. El potencial decae con el tiempo debido a la disminución del espesor de la membrana (29), y a una disolución del material sensor (17).

En la figura 25 se muestran las variaciones en cuanto a la pendiente se refiere a través de las cuatro semanas de mediciones. En esta gráfica como en las anteriores se llevó a cabo una regresión lineal de los datos obtenidos.

En cada momento se verificó el espesor de la membrana sensora y en la última semana ésta era de aproximadamente 1 mm, en este momento se detuvieron las mediciones y se estableció que el espesor de la membrana es adecuado de 3-1 mm. Basados en los resultados obtenidos se estableció un tiempo de vida útil de 15 días, en los cuales la

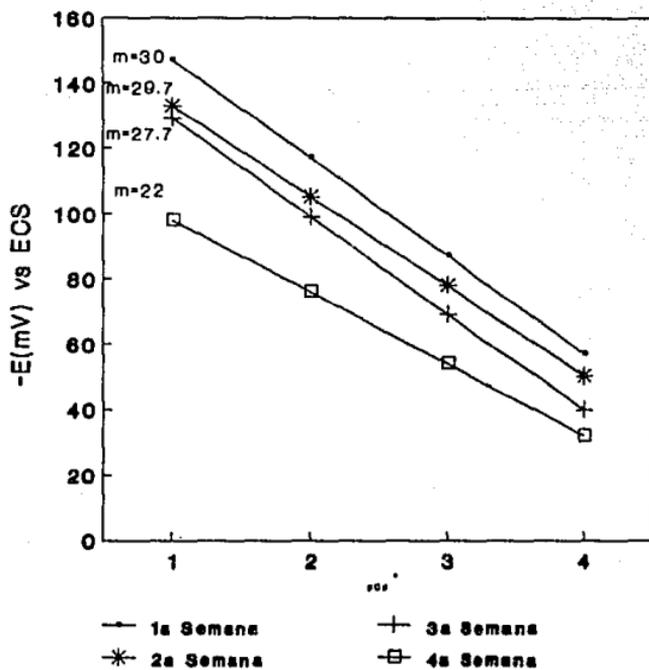


Figura 25. VARIACION DE LA PENDIENTE DE LA MEMBRANA. CON RESPECTO AL TIEMPO.

reproducibilidad de la respuesta dada por la membrana sensora fue efectiva.

#### 5.8 ESTABILIDAD DE LA MEMBRANA

Dos electrodos con respuesta estable fueron sometidos a mediciones, modificando el pH de las soluciones y determinado con un potenciómetro Corning.

La figura 26 nos muestra la variación en el potencial de los electrodos con respecto al pH. Se puede observar que al efectuarse las mediciones desde pH 2 hasta 6 las variaciones de potencial son pequeñas pero, al mantenerse un pH de 8 los potenciales decrecen considerablemente. El pH afecta las mediciones debido a la dependencia que las especies del material sensor tienen con el mismo, aumentando la solubilidad del CdS (17) y favoreciendo la formación de complejos (40). Por lo anterior se establece que a pH alcalinos de 8 o mayores la membrana presenta reacciones complejométricas con el medio, dándose probablemente una precipitación en la membrana de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  lo que impide la reproducibilidad de respuesta de la membrana. Estas determinaciones se llevaron a cabo durante una semana.

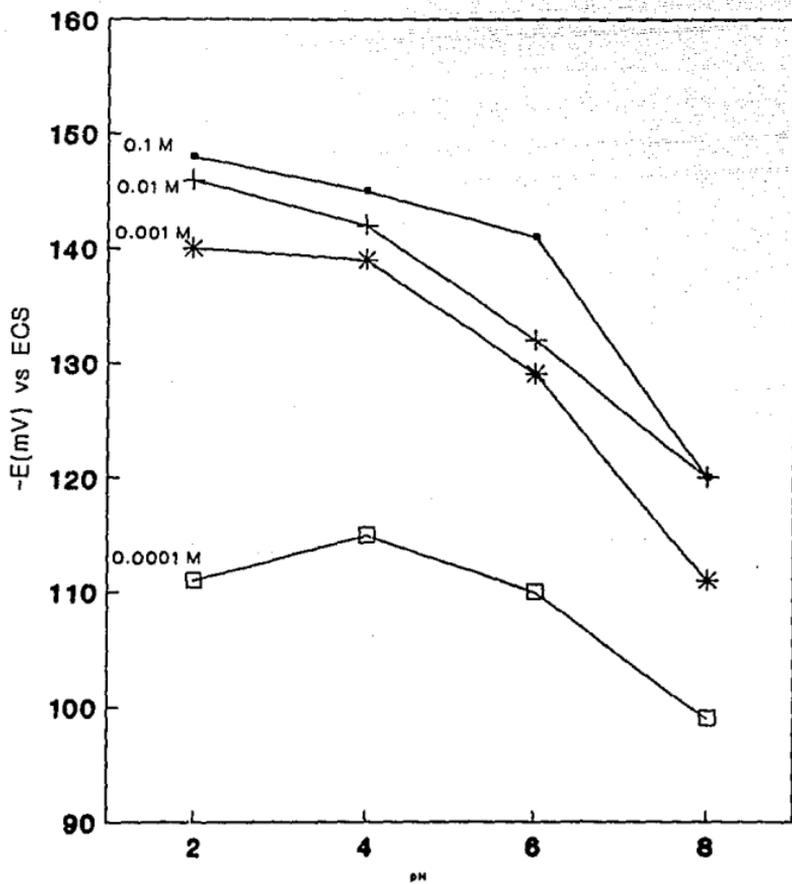


Figura 26. ESTABILIDAD DE LA MEMBRANA A DIFERENTES pH's.

## 5.9 EVALUACION DE INTERFERENCIAS

Dos electrodos se sometieron a la medición de las interferencias. Las figuras 27 y 28 nos muestran los resultados para estas interferencias en comparación con la curva de calibración obtenida. Estas gráficas muestran un desplazamiento en cuanto al potencial y la pendiente se refiere, esto se debe a que en una solución binaria la actividad de un ion dado, decrece cuando un segundo componente es adicionado a este, por tanto el voltaje de la celda es afectado indirectamente por la presencia de otras especies, mostrando así su influencia sobre la actividad del electrolito en particular.

Los  $K^{pot}$  se evaluaron según la ecuación [22] y en donde el  $K^{pot}$  para la interferencia del cobre es de  $3.099 \times 10^{-1}$  lo cual indica que cuando la concentración de cobre en la solución es la misma que el  $K^{pot}$  entonces la interferencia gobierna las mediciones y la detección del cadmio se ve afectada por la misma; a su vez el  $K^{pot}$  para el mercurio es de  $6.6 \times 10^{-2}$ .

Los iones interferentes causan alteraciones en el potencial debido a que son adsorbidos en la superficie de la membrana y afectan su composición. El efecto de interferencia puede ser predeterminado mediante el conocimiento del producto de solubilidad de sus sales correspondientes.

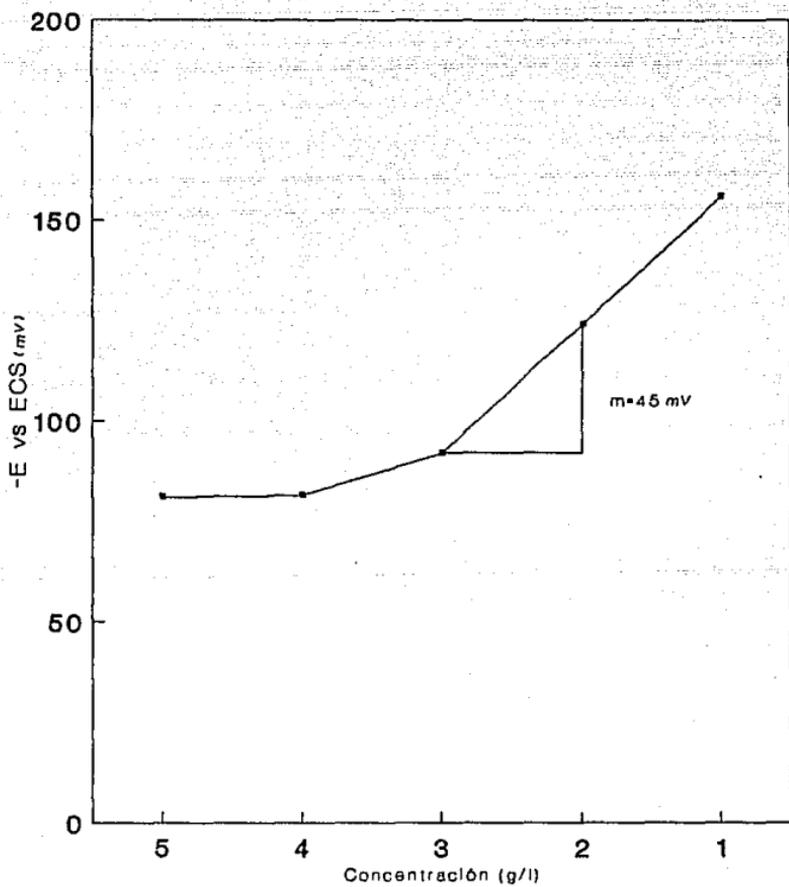


Figura 27. INFLUENCIA DEL ION COBRE.

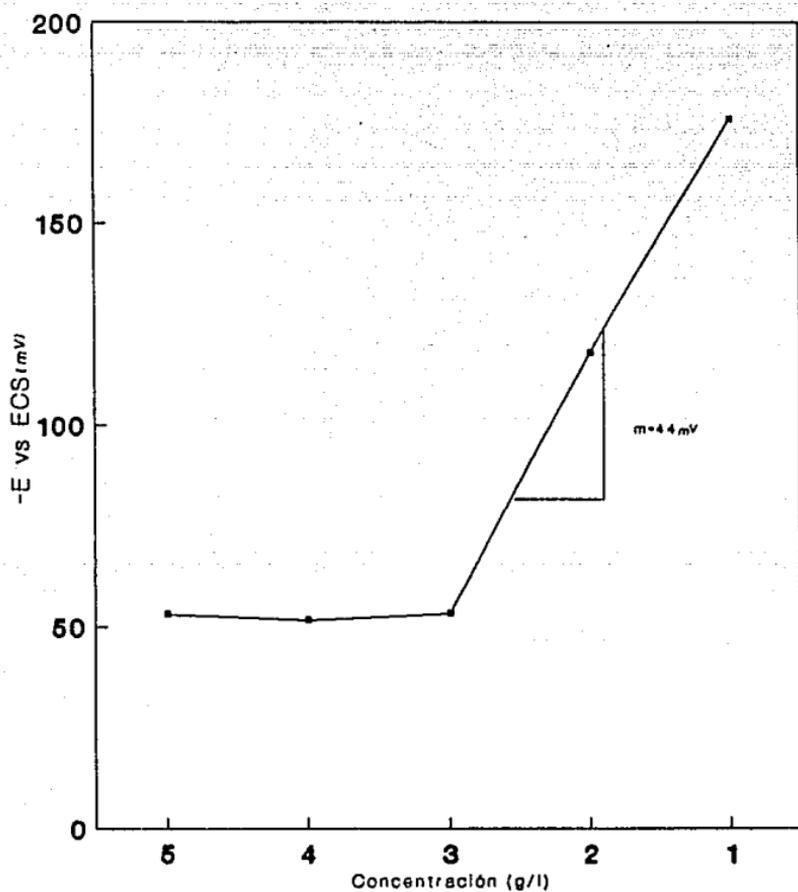


Figura 28. INFLUENCIA DEL ION MERCURIO

#### 5.10 UTILIZACION DE LOS ELECTRODOS EN LA MEDICION DE AGUAS RESIDUALES Y COMPARACION DE LOS RESULTADOS CON OTROS METODOS.

Cinco electrodos se utilizaron para la medición de las aguas residuales. El cuadro 18 muestra el promedio de los resultados obtenidos, todos estos resultados se obtuvieron de las muestras que contenían cadmio soluble.

Se realizaron un total de 5 mediciones para cada muestra y con cada electrodo, posteriormente se realizó un promedio y el valor obtenido se extrapoló en la curva de calibración ya antes obtenida (figura 19). Así, los resultados que aparecen en el cuadro 18 para las mediciones con los electrodos selectivos de iones cadmio son el resultado de sus respectivas extrapolaciones.

Algunas de las muestras fueron analizadas mediante otros métodos: El método por absorción atómica fue corrido gracias a la colaboración del departamento de Farmacología y Toxicología del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV), por otra parte dos de las muestras fueron facilitadas por un Laboratorio particular. La comparación de resultados se muestran en el cuadro 18.

Las mediciones realizadas por el método de la Ditzona y por absorción atómica comparadas con la de los electrodos construídos muestran marcadas diferencias, ésto se puede deber a la presencia de iones interferentes adsorbidos

Cuadro 18. COMPARACION DE MEDICIONES DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE DIFERENTES FUENTES Y COMPARADAS CON OTROS METODOS ANALITICOS.

Muestra	Absorción Atómica (mg x 10 <sup>2</sup> )	Método de Ditzona (mg x 10 <sup>2</sup> )	Electrodo Selectivo de Iones Cadmio (mg x 10 <sup>2</sup> )
Blanco	106	100	100
Landa (D) (desconocida)	-----	50	31.6
Landa (P) (pinturas)	-----	10	6.85
Valle de Aragón	0.54	-----	0.0312
Gran Canal	2.09	-----	0.583
Sosa Texcoco	7.46	-----	0.428

en la membrana y que afectan la relación estequiométrica de  $Ag_2S/CdS$  ocasionando una alteración en la conductividad de los iones plata; así mismo pueden existir sustancias que reaccionen con la membrana formando complejos, mismos que proporcionan propiedades oxidorreductoras diferentes desplazando el potencial estándar (40). Es posible que en las muestras se encuentren también sales de iones monovalentes

que tuvieran una movilidad más elevada que los iones cadmio, presentándose así el efecto Donnan.

A pesar de que se trató de trabajar en condiciones de oscuridad no se puede excluir un pequeño porcentaje de formación de óxido de plata y plata metálica en la membrana, lo cual contribuye también a una alteración de las medidas de potencial.

En el cuadro 19 se muestra el margen de error de las mediciones de los electrodos con respecto a las realizadas por absorción atómica y el método de Ditizona respectivamente.

Cuadro 19. MARGEN DE ERROR DE LAS MEDICIONES REALIZADAS POR DIFERENTES METODOS.

Muestra	Electrodo/Absorción Atómica (%)	Electrodo/Ditizona (%)
Blanco	0.94	0
Lamda (D)		36.8
Lamda (P)		31.5
Valle de Aragón	94.22	
Gran Canal	72.10	
Sosa Texcoco	94.26	

El error que presentan los electrodos con referencia al método de la Ditizona es menor que el referente al de absorción atómica, sin embargo, éste no deja de ser alto.

Esto no es una indicación de que los electrodos contruidos no sean adecuados para estas mediciones, ya que como se puede observar en el cuadro 18 los resultados de un blanco analizado por los tres métodos no muestran diferencias significativas. Por tanto, es probable que al controlar las condiciones de preparación de la mezcla sensora, condiciones de oscuridad y con el análisis de otros iones interferentes se podrían evaluar con mayor exactitud dichas muestras.

Por otra parte los electrodos elaborados ofrecen ciertas ventajas sobre los otros como: tiempo, costo, portátil etc.

El cuadro 20 muestra el presupuesto para la elaboración del electrodo.

El electrodo comercial Orion selectivo para iones cadmio tiene un valor aproximado de un millón de pesos, y considerando los costos por análisis por absorción atómica y por el método de la Ditizona que son de \$100,000.- y \$70,000.- respectivamente consideramos que la elaboración de electrodos seguido por el método que describe este trabajo abate considerablemente los costos.

Cuadro 20. COSTO DEL MATERIAL PARA LA ELABORACION DE CADA ELECTRODO.

Material	Precio (\$)
Araldite M	6.14
Endurecedor HY 956	1.53
Tubo de Acrilico	170.60
Nitrato de cadmio	136.16
Nitrato de plata	728.40
Sulfuro de sodio	250.34
Lámina de cobre	180.00
Maquinado	6 000.00
	<hr/>
	7 473.17

## VI. CONCLUSIONES

- 1.- Los materiales que conforman el electrodo deben de estar completamente libres de materia extraña, ya que su presencia ocasiona una alteración en las medidas de potencial, actuando como interferencias y disminuyendo la conductividad.
- 2.- Debido a la elevada sensibilidad que presentan los compuestos de plata, las soluciones que la contengan deben de ser preparadas bajo condiciones limitadas de luz y almacenadas en frascos ámbar. La reducción de la plata durante la preparación de las soluciones por exposición a la luz, es la causa más común de una inestabilidad en la respuesta de la membrana; la plata reducida interfiere a su vez en la conductividad.
- 3.- La presencia de  $\text{Ag}_2\text{S}$  en la membrana tiene dos funciones: como soporte de la membrana y como un conductor. Su presencia en la membrana facilita el intercambio de cargas con la solución, ya que los iones plata ( $\text{Ag}^+$ ) tienen una movilidad superior a la de los iones cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ).
- 4.- La proporción en la mezcla del material sensor facilita el intercambio en la interfase y

proporciona una cantidad suficiente de iones cadmio y plata. La proporción utilizada para este caso fue de 1:1.

5.- La proporción de la mezcla en la membrana, es la causa principal para la obtención de una respuesta Nernstiana, ya que se pueden encontrar proporciones diferentes que den respuesta (aunque no del tipo de Nernst). En este trabajo la composición de material sensor con respecto a la mezcla sensora (mezcla sensora-resina) fue de un 70 % en peso.

6.- El CdS muestra sensibilidad a las variaciones de concentración, al mismo tiempo que una respuesta estable, sin embargo, a través de las sucesivas mediciones, la membrana se llega a saturar, provocando una insensibilidad permanente a las variaciones de concentración. Siendo que el CdS es un semiconductor, presenta elevadas fotorrespuestas, es decir, las diferencias de potencial que presenta en presencia de luz son más elevadas que las que presenta en ausencia de esta.

7.- Siendo que los compuestos de plata son fotosensibles el tipo de almacenamiento que se debe dar, tanto a los compuestos que la contengan

como a los electrodos, tiene que tomar en consideración la ausencia de luz, para evitar alteraciones que por esta causa aparezcan. La membrana presenta reacción química con ciertos compuestos, debido a esto la membrana no podrá ser almacenada en contacto con sustancias que causen alguna alteración en ésta y que puedan provocar la pérdida total de la sensibilidad de la membrana.

8.- La respuesta de los electrodos preparados, presenta buena sensibilidad, esta sensibilidad depende de las características críticas de preparación, del espesor de la membrana y de la remoción de película saturada de la misma.

9.- La membrana presenta el efecto Donnan debido a las condiciones de preparación del material sensor, sin embargo, esta problemática puede ser solventada modificando los métodos de preparación utilizados para la precipitación, por ejemplo, ácido sulfhídrico; en estas condiciones ácidas es posible que quede desplazado el citado efecto.

10.- El tiempo de vida del electrodo es de aproximadamente 15 días.

- 11.- Las interferencias medidas de cobre y mercurio cubren un rango bajo, por lo que los electrodos pueden ser utilizados en mediciones en las cuales se conozca con certeza las concentraciones de los iones interferentes y así poder evaluarlos cuantitativamente. El uso de los electrodos se extiende al análisis en donde se realizan mediciones con soluciones de cadmio puro.
- 12.- Las concentraciones de cadmio en las aguas analizadas son bajas, con excepción de una muestra proporcionada por un laboratorio particular procedentes de una industria de pinturas. Estos niveles bajos, pueden ser debidos a que las muestras se tomaron en época de lluvia, lo que ocasionó una dilución de los componentes de Cadmio en esas aguas; además de las interferencias causadas por las mismas.
- 13.- El electrodo selectivo de iones cadmio, comparado con los métodos de Ditizona y por Absorción atómica, proporciona una disminución en el costo por análisis y por instrumental además de ser portátil. El costo por análisis de absorción atómica es de \$100,000.- por cada muestra, mientras que por el método de ditizona

es de \$70,000.- por análisis. El costo total de un análisis con el electrodo preparado no asciende a más de \$15,000.- incluyendo la elaboración del electrodo.

## BIBLIOGRAFIA

1. Acosta M. Fundamentos de Electrónica : Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones. Alhambra. España (1981).
2. Adams et col. The Development of Cadmium - Induced Proteinuria, Impaired Renal Function and Osteomalacia in Alkaline Battery Workers. O.J. Med. 38 (1969): 425-32.
3. American Petroleum Institute (API). Comments of the American Petroleum Institute on Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants. Pp. 378-839 (1952).
4. American Petroleum Institute. Cadmium: Environmental and Community Health Impact. Washington D.C. (1985).
5. Avdeef Alex et col. Calibration Of Copper Ion Selective Electrode Response to pCu 19. Anal. Chim. Acta., 55(1983):298-304.
6. Baader, E.W. Chronic Cadmium Poisoning. Ind. Med. Surg. 210 (1952): 427-32.
7. Baumann M. Effect of Cadmium and Phenobarbital on Cerebral Aldehyde Reductase. Arch. Toxicol; Suppl. 5 (1982): 136-138.
8. Bockris et col. Electroquímica Moderna Vol. II. Reverté. España (1980).
9. Bruzzon P. and K. Juttner. Ag<sup>+</sup> Exchange at CdS Electrode Surfaces. Electr. Chim. Acta., 29:12(1984):1665-671.
10. Buck R.P. Theory and Principles of Membrane Electrodes

- AVIA. U.S.A. (1970). Pp. 66-72.
11. Chang , L.W. Pathological Effects of Cadmium Poisoning, Part II. Pp. 738-839 (1981).
  12. Chiba Koichi et col. Determination of Fluorine in Urine and Blood Serum by Aluminium Monofluoride Molecular Absorption Spectrometry and with a Fluoride Ion Selective Electrode. Anal. Chem. 52 (1980): 1582-1585.
  13. Chiba Koichi et col. Plate-Shaped Silver/Silver Halide Reference Electrode for Determination of Fluoride Ion in Microliter Solution with Fluoride Ion Selective Electrode. Anal. Chem. 52 (1980): 596-598.
  14. Coetzee J . F . and Gardner C. W. Determination of Sulfate, Orthophosphate, and Triphosphate Ions by Flow Injection Analysis with the Lead Ion Selective Electrode as Detector. Anal. Chem. 58 (1986): 608-611.
  15. De Marco R. et col. Surface Studies of the Silver Sulfide Ion Selective Electrode Membrane. Anal. Chem. 62 (1990): 2339-2346.
  16. Deng Inna and Enke Chris. Adenosine Selective Electrode. Anal. Chem. 52 (1980): 1937-1940.
  17. Durst A. Richard. Ion Selective Electrodes. Department of Commerce International Bureau of Standards (NBS), Library of Congress Catalog Card Number 79-601302 Washington D.C. 20234, U.S.A. (1969).
  18. Engel, D.W. and Fowler . Factors Influencing Cadmium Accumulation and its Toxicity to Marine Organism. Health Perspect. 28 (1979): 81-88.

19. Environmental Protection Agency (EPA). Cadmium in the Environment. Pp. 353 (1971).
20. Fasse H. Cadmium in Metals in the Environment. Academic Press, U.S.A. (1980).
21. Fritz J. Quantitative Analytical Chemistry. Allyn and Bacon Inc. U.S.A. (1974).
22. Greenberg, Arnold. Std. Methods for the Examination of Water and Wastewater. Ed. American Public Health Association. Pag 181. U.S.A (1981).
23. Giek Kurt. Manual de Fórmulas Técnicas. Alfaomega. México (1977).
24. Hansen and Ruzicka. The Universal Ion-Selective Solid-State Electrode Part II Comparison of Copper (II) Electrodes in Metal Buffers and Compleximetric Titrations. Anal. Chim. Acta., 59(1972):403-26.
25. Hara Hirokazu and Wakizaka Yoshiki. Continuous Flow Two Point Titration System for Chloride Using a Pair of Silver/Sulfide Ion Selective Electrodes. Anal. Chem. 58 (1986): 1502-1506.
26. Hassan Saad et col. Amphetamine Selective Electrodes Based on Dibenzo-18-crown-6 and Dibenzo-24-crown-8 Liquid Membranes. Anal. Chem. 61 (1989): 2189-2192.
27. Hodyson, Ernest. Introduction to Biochemical Toxicology. Ed. Elsevier. U.S.A. (1980).
28. Koryta J. and Dvorak. Principles Of Electrochemistry. Ed Jhon Wiley and Sons. Great Britain (1987).
29. Machado Alegret. A New procedure for construction of

- Modulable Membrane Ion - Selective Electrodes Accommodating Crystalline Sensors Dispersed in Epoxy Resins. Department de Química, Facultat de Ciències Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain. Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 4000 Porto Portugal.
30. Machado Alegret . Iodide and Bromide Selective Electrodes With Epoxy Based Heterogenous Membranes. Department de Química , Universitat Autònoma de Barcelona, Spain. Department de Química, Escola Tècnica Superior de Enginyers Industrials de Barcelona, U.P.C., Barcelona, Spain.
31. Margalef Ramón . Ecología . Ed Omega. Barcelona (1989).
32. Mascini Marco and Arnaldo Liberti. Preparation and Some Analytical Applications of a New Sulfide-Selective Heterogeneous Membrane Electrode. Anal. Chim. Acta., 51(1970):231-37.
33. Mascini Marco and Arnaldo Liberti. The Preparation and Analytical Evaluation of a New Heterogenous Membrane Electrode for Cadmium (II). Anal. Chim. Acta., 64 (1973):63-70.
34. Mascini M. and Arnaldo Liberti. An Analytical Study of a New Type of Halides-Sensitive Electrode Prepared from Silver Halides and Thermoplastic Polymers. Anal. Chem. 47 (1969): 339-345.
35. Moody G. Crombie and Thomas. Observations on the Calibration of Solid-State Silver-Sulphide Membrane Ion

- Selective Electrode. Anal. Chim. Acta., 80(1975):1-8.
36. Organización Mundial de la Salud. Pp. 35-42 (1971).
  37. Pietrzyk D. Analytical Chemistry. Academic Press. U.S.A (1979).
  38. Powley Charles et col. Bipolar Pulse Conductance Measurements with a Calcium Ion Selective Electrode. Anal. Chem. 52 (1980) : 705-709.
  39. Pure and Applied Chemistry Vol. 48, U.S.A. Pp. 127-132 (1976)
  40. Ramette W. Equilibrio y Análisis Químico. Fondo Educativo Interamericano E.U.A. (1981).
  41. Ruzicka and J. Chr. Tjell. The Universal Ion-Selective Electrode . Part III : Concept, Constructions and Materials. Anal. Chim. Acta. 62(1972): 15-28.
  42. Ruzicka and Hansen. The Universal Ion-Selective Solid-State Electrode Part IV. The Solid State Cadmium (II) Selectrode in EDTA Titrations and Cadmium Buffers. Anal. Chim. Acta., 63(1973):115-123.
  43. Sánchez Batanero. Química Electroanalítica. Alhambra. España (1981).
  44. Secretaría General de Obras . Análisis de Factibilidad Técnica, Económica y Operacional de Aplicación de Normas para el Reuso de Aguas Residuales Tratadas en el D.F. Diseños Hidráulicos y Tecnología Ambiental S.A., México (1975).
  45. Uosaki Kohei et col. Crystal-Face-Specific Response of a Single-Crystal Cadmium Sulfide Based Ion Selective

- Electrode. Anal. Chem. 61 (1989): 1980-1983.
46. Vizcaino Murray Francisco . La Contaminación en México. Fondo de Cultura Económica (FCE). México (1975).
47. White E. Ralph and col. Comprehensive Treatise of Electrochemistry Vol . 8 . Experimental Methods in Electrochemistry . Plenum Press . New York and London (1984)