

00577
1 ✓



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ESPECIACIÓN ELECTROANALÍTICA DE METALES PESADOS EN MUESTRAS DE TIERRA
INDUSTRIALMENTE CONTAMINADA**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. SILVIA CITLALLI GAMA GONZÁLEZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TUTOR: Dr. JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES

AÑO: 2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

AGRADECIMIENTOS

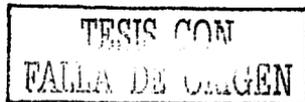
A la Universidad Nacional Autónoma de México por otorgarme los medios humanos y materiales para desarrollarme en todos los niveles.

A cada uno de los miembros del jurado que tanto me apoyaron para mejorar el presente trabajo.

Al Dr. Alejandro Baeza, director del Laboratorio de Electroquímica Analítica y Química en Solución, ubicado en los laboratorios 3E/3F del edificio A de la Facultad de Química, por permitirme formar parte de su grupo de trabajo.

A mi familia, ya que gracias a todo el amor con el que me ha cobijado he logrado enfrentarme a todos los problemas y disfrutar de todas las alegrías.

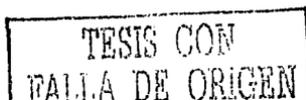
Finalmente, a todos mis amigos, ya que gracias a su presencia he logrado entender lo hermoso que es el ser humano y el significado de la palabra comunidad.



INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL SUELO	
2.1.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL SUELO	3
2.1.2. CARACTERÍSTICAS DEL SUELO COMO MUESTRA	4
2.1.3. FUNDAMENTOS DE EXTRACCIÓN DE SUELOS	5
2.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS ELEMENTOS A DETERMINAR	
2.2.1. PLOMO	7
2.2.2. ZINC	13
2.2.3. CADMIO	15
2.2.4. COBRE	20
2.3. ELECTROQUÍMICA DE LOS METALES A ESTUDIAR	
2.3.1. MUESTRAS AMBIENTALES	23
2.3.2. MUESTRAS ALIMENTICIAS	27
2.3.3. MUESTRAS HUMANAS	32
2.3.4. PROCESOS INDUSTRIALES	33
2.4. ESTUDIOS REALIZADOS EN MÉXICO	34
2.5. CONCEPTOS DE ELECTROQUÍMICA	36
2.6. METODOLOGÍA ELECTROANALÍTICA A UTILIZAR	
2.6.1. VOLTAMPEROMETRIA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA	42
2.6.2. TÉCNICA ELECTROANALÍTICA A UTILIZAR	45

C



3. OBJETIVOS	51
4. PARTE EXPERIMENTAL	52
4.1. MEDIO DE REACCIÓN Y ESTÁNDARES	52
4.2. MEDIOS EXTRACTANTES Y METODOLOGÍA DE EXTRACCIÓN	54
4.3. CELDA ELECTROQUÍMICA	56
4.4. TRABAJO EXPERIMENTAL Y PROGRAMA DE PERTURBACIÓN	58
4.5. MUESTRAS	59
5. RESULTADOS	60
5.1. ESTUDIOS PRELIMINARES	60
5.2. CURVAS DE ALTURA DE PICO VS. TIEMPO DE DEPÓSITO	64
5.3. CURVAS DE CALIBRACIÓN	76
5.4. CUANTIFICACIÓN EN LAS MUESTRAS	89
6. CONCLUSIONES	106
7. BIBLIOGRAFÍA	109
8. ANEXO	112

D

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. INTRODUCCIÓN

Desde hace ya varios años se ha considerado al medio ambiente como un factor fundamental para la continuación del hombre en la tierra. Por desgracia, esta toma de conciencia resulta demasiado lenta y en algunos casos nula, cuando se trata de tener que invertir recursos económicos en el aseguramiento y control de los desechos generados de forma tan cotidiana a nivel industrial.

Por fortuna, los trabajos generados para controlar los remanentes industriales han aumentado considerablemente en el transcurso de las últimas décadas. Esto fundamentalmente debido a la reciente implementación de controles gubernamentales que obligan, al menos en el papel, a las industrias a tratar sus residuos de tal forma que no generen alteraciones permanentes al ecosistema existente a su alrededor.

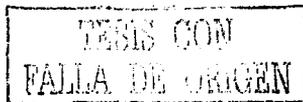
Como parte de todo este ambiente nacional y mundial, las universidades de nuestro país están interviniendo activamente para estudiar tanto los daños generados hasta el momento por años de crecimiento industrial indiscriminado y sin ningún tipo de control ambiental, a la par de generar las propuestas que permitan frenar, en la medida de lo posible la destrucción de nuestro medio ambiente.

En este marco la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y la Universidad Nacional Autónoma de México han participado en varios proyectos conjuntos con el fin de determinar la influencia que la fuerte industria minera, ya añeja en esa zona, ha generado a nivel ambiental.

En el presente trabajo se plasman los resultados de uno más de esos proyectos conjuntos. En él se presenta un estudio electroquímico de la tierra que rodea las fosas de jales que genera una de tantas industrias mineras del estado, esto con el fin de cuantificar el contenido de metales pesados (Zn, Cd, Pb y Cu) en función de la distancia de alejamiento y a diferentes grados de fijación en la materia orgánica.

Para cumplir con este objetivo se recurrió a la extracción selectiva del suelo con tres diferentes medios extractantes, con lo cual se segmentó el contenido metálico en las siguientes fracciones: solubles en agua o lábiles (extraídos con agua destilada), intercambiables (extraídos con acetato de amonio) y orgánicamente enlazados a materia orgánica (extraídos con EDTA).

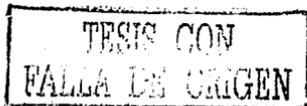
La metodología seleccionada para la cuantificación simultánea de los cuatro metales encontrados (Zn, Pb, Cd y Cu) fue la voltamperometría de redisolución anódica con barrido de potencial diferencial de pulsos empleando como electrodo de trabajo el Electrodo de Gota Suspensiva de Mercurio ya que es una alternativa muy sensible y no costosa para la cuantificación de muchos metales



I. INTRODUCCIÓN

La celda electroquímica estaba constituida por: bifalato de potasio 0.1M como medio de reacción, Ag/AgCl/KCl_{sat} como electrodo de referencia y alambre de oro como contraelectrodo.

Las condiciones electroquímicas que demostraron ser más eficientes fueron: potencial de depósito, E_p, de -1.2V, tiempo de depósito variable entre 1, 5 y 10 minutos, dependiendo del metal, 1nA/mm de sensibilidad, velocidad de barrido anódico de 10mV/s, altura de pulso de 50mV y potencial final de 0.5mV.



2. ANTECEDENTES

2.1. CARACTERISTICAS GENERALES DEL SUELO

2.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL SUELO

Dentro del ecosistema del planeta, el suelo juega un papel primordial al permitir el crecimiento y desarrollo de las plantas, además de realizar la degradación y reciclado de la biomasa.

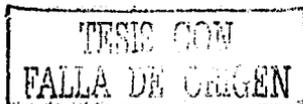
Esta fase es una mezcla heterogénea constituida por minerales y materia orgánica, y por componentes acuosos y gaseosos. Los minerales encontrados se presentan como filo-silicatos o como minerales arcillosos de Fe, Al y Mn, y unos cuantos como carbonatos (usualmente CaCO_3).

Dentro de la materia orgánica se pueden encontrar organismos vivos (mesofauna y microorganismos), material de plantas muertas, humus coloidales (formados por la acción de los microorganismos), y desechos de animales y plantas. Estos componentes sólidos son usualmente agrupados en forma de agregados, los cuales crean un sistema no continuo, lleno de espacios de varios tamaños que contienen ya sea agua o aire.

Los componentes del suelo tienen la habilidad de adsorber iones, pero ésta es una capacidad que difiere con el tipo de elemento, el pH, las condiciones redox prevaletientes y la concentración relativa de los iones presentes en la solución acuosa del suelo.

Esta mezcla heterogénea de componentes orgánicos y minerales es el hábitat de muchos microorganismos, así como el medio en el cual las raíces de las plantas crecen, extraen el agua, el oxígeno y los iones. Las raíces también descargan CO_2 y exudan compuestos orgánicos, los cuales son responsables de la intensa actividad microbiana en la zona interfacial entre la raíz y el suelo. Las raíces de las plantas modifican las propiedades químicas y físicas del suelo alrededor de ellas y así influyen la biodisponibilidad de algunos elementos químicos.

El suelo es un sistema dinámico, y altamente sensible a la más pequeña fluctuación de variables como: el estado de la mezcla, condiciones de pH y redox, además de las alteraciones en respuesta a cambios ambientales ^[1].



2.1.2. CARACTERÍSTICAS DEL SUELO COMO MUESTRA

El trabajo de laboratorio con la muestra debe considerar el correcto tratamiento del suelo. Los problemas comienzan con el almacenamiento debido a las reacciones redox y aquellas que involucran microorganismos, las cuales son propias del suelo y no se detienen en ningún momento. Existen dos formas de minimizar estos fenómenos por un tiempo relativamente razonable. El primero de ellos es almacenar las muestras a muy bajas temperaturas y la segunda es el secado de las mismas a temperatura ambiente, este último es el procedimiento adoptado en la mayoría de los laboratorios.

El secado al aire se realiza a menos de 30°C por unos cuantos días, con una ocasional y suave agitación. Después de este paso, es necesario separar la tierra de otros elementos tales como: trozos de madera, desechos orgánicos de animales y piedras, por lo que se la hace pasar por un tamiz preferentemente no metálico. Generalmente las dimensiones de los orificios del tamiz están en función de lo se va a analizar en la muestra, en general se trabaja con orificios de 2 mm.

La tierra ya tamizada que se utilizará en los procesos de extracción y análisis puede ser guardada en botellas de vidrio o de polietileno por largos periodos de tiempo, sin que el contenido de las especies que es posible extraer con EDTA sufra cambios drásticos (esto depende de la concentración inicial), un ejemplo de esto se muestra en la Tabla 1^[2].

Tabla 1. Variaciones encontradas en el contenido de diferentes metales en extractos con EDTA de suelo en función del tiempo.

Estabilidad de los elementos extraídos de una muestra de tierra secada al aire.		
Elemento	Coeficiente de variación en función del tiempo extraído con EDTA:	
	1 año	3 años
Cd	-3.5	+19
Cu	+5.0	+2.6
Fe	+0.2	---
Mn	-8.7	-0.3
Ni	+5.2	---
Pb	+6.5	-12.8
Zn	+14	-3.0

2.1.3. FUNDAMENTOS DE EXTRACCIÓN EN SUELOS

Los métodos de extracción han sido extensamente utilizados en el estudio de las propiedades y características del suelo, además de la determinación del grado de envenenamiento de la tierra por elementos tóxicos, tales como, Pb o Hg, provenientes de fuentes atmosféricas o afluentes industriales.

Una gran cantidad de procedimientos de extracción derivados empíricamente han sido desarrollados a lo largo de los años para simular la disponibilidad de elementos esenciales, y algunos elementos tóxicos, para las plantas. Esto ha sido desarrollado con una amplia variedad de propósitos de diagnóstico, incluida la predicción de deficiencias de elementos traza en animales. La técnica más empleada es la extracción simple la cual proporciona información del contenido metálico que se encuentra disponible a las plantas, además puede ser usado para predecir los canales y la probabilidad de deficiencia o toxicidad de un elemento en el metabolismo de plantas y animales. Otro uso de ésta es la estabilización, en los estudios de tierra a concentraciones naturales, de los elementos esenciales (Cu, Co, Mn y Zn), de elementos potencialmente tóxicos (Mo y Ni), y de los metales pesados (Cd, Cr, Hg, Pd y Sn) provenientes de fangos de aguas cloacales, desechos industriales y efluentes. Algunos ejemplos de extracciones de suelos se muestran en la Tabla 2.

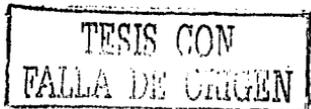


Tabla 2. Extractantes más comúnmente usados en el análisis de suelos y la fase que extraen.

FASE EXTRAIDA O PURIFICADA	REACTIVO O MÉTODO DE PURIFICACIÓN
Solubles en agua,	Agua
Solución de suelo	Centrifugación
Sedimentos pobres en agua	Desplazamiento
Elementos intercambiables	1 mol.l ⁻¹ MgCl ₂
	1 mol.l ⁻¹ NH ₄ OAc
	0.5 mol.l ⁻¹ CaCl ₂
Elementos orgánicamente enlazados	0.1 mol.l ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇
	0.7 mol.l ⁻¹ NaOCl
	0.5 mol.l ⁻¹ EDTA
Carbonatos	HOAc
	NaOAc pH5
	EDTA
Enlazados con óxidos de Fe	Ditionato/citrato

La tabla muestra en forma general las fases que se han definido en cuanto al estudio de los componentes del suelo. Cada una define el grado de disponibilidad de los componentes en las plantas y los microorganismos, o el grado de fijación de los elementos al suelo. Es importante ser capaz de identificar las formas de los metales en el suelo, especialmente en la solución de suelo, con el fin de entender más enteramente la dinámica del metal en la agricultura y el ecosistema. Los efectos tóxicos de un metal están determinados más por su forma que por su concentración.

La fracción de especies solubles en agua: Esta fase contiene las especies metálicas más móviles y potencialmente disponibles, generalmente su concentración es muy baja y se requiere de una muy alta sensibilidad para poder determinarla. Esta extracción no es controlada de ninguna manera por lo que se

puede ver afectada por diferentes factores; por ejemplo, cambios de pH. Esta fase puede ser purificada del resto de la materia presente por centrifugación, decantación y, selectivamente, por diálisis.

La fracción de especies intercambiables: Con esta extracción se logra purificar a las especies que se encuentran débilmente enlazadas a la materia orgánica, generalmente por fuerzas electrostáticas, esto se logra por el intercambio de los iones de interés por cationes como Ca^{2+} , Mg^{2+} o $(\text{NH}_4)^+$. Para este efecto el acetato de amonio (1M, pH 7) es, posiblemente, el reactivo preferido ya que su alta concentración y la alta capacidad complejante del acetato impiden la readsorción.

La fracción de metales orgánicamente complejados: En ella se encuentran los metales que participan en enlaces con la materia húmica en forma de complejos. Para estos metales no se recomienda trabajar con disoluciones alcalinas ya que a pH relativamente alto muchos metales precipitan. Para el trabajo con esta fase se han propuesto medios altamente complejantes, como mezclas de ligantes o quelantes. En la mayoría de los trabajos se ha aprovechado la gran capacidad complejante del EDTA para el tratamiento²¹.

2.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS ELEMENTOS A DETERMINAR

2.2.1 PLOMO

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PLOMO

El plomo es un elemento del Grupo IVB de la Tabla Periódica de los Elementos. Sus dos estados de oxidación (Pb(II) y Pb(IV)) son estables, sin embargo la química ambiental del elemento es dominada por el ión Pb^{2+} . El Pb elemental es un metal denso (11.3 g/cm^3) y de color azul grisáceo. Su bajo punto de fusión ha permitido que las sociedades primitivas lo fundan, derritan y trabajen con relativa facilidad. En la Tabla 3 se presentan algunas propiedades de este elemento.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del plomo^[1]

PROPIEDAD	Pb
Estructura electrónica	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Punto de fusión (°C)	327.5
Punto de ebullición (°C)	1744
Entalpías de ionización (kJ.mol ⁻¹)	
1ra	715.3
2da	1450
3ra	3080
4ta	4082
Electronegatividad	1.8
E° para Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb° (V)	-0.126
E° para PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ = Pb ²⁺ + 2H ₂ O (V)	1.46
Radio covalente (Å)	1.44

Es un metal muy blando y tiende a deslizarse o fluir bajo presiones sostenidas: por lo tanto se corta y moldea con facilidad, por lo que se ha utilizado ampliamente en tejados y tuberías. Así mismo, las placas de plomo metálico, en combinación con PbO₂, se usan en la fabricación de acumuladores ácidos. Otros compuestos inorgánicos son usados para marcar carreteras (el cromato, amarillo), además de que muchas pinturas contienen óxidos de plomo.

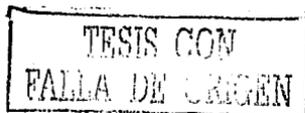
Ya que el Pb metálico es relativamente opaco a la radiación ionizante se ha generalizado su uso como escudo para el trabajo con rayos-X y radioisotopía. Además forma aleaciones fácilmente con otros metales tales como: Pb/Sb que se usa principalmente para hacer placas de baterías, además de fabricar con ella los perdigones para escopeta, y la aleación Pb/Sn que se usa frecuentemente como soldadura.

Finalmente, una serie de compuestos utilizados en prácticamente todo el mundo como antidetonantes se forman con moléculas orgánicas, principalmente con el Pb(IV).

CARACTERÍSTICAS DEL PLOMO EN EL SUELO

Los minerales de mayor contenido en Pb y que se pueden considerar como menas son: la galena (PbS) y anglesita (PbSO₄). De menor interés en cuanto a su contenido en plomo son: piromorfito Pb₃Cl(PO₄)₃, vanadinita Pb₃Cl(VO₄)₃, mimelita Pb₃(AsO₄)₃Cl, crocoita (PbCrO₄), vulfenita PbMoO₄ y stolzita PbWO₄.

El plomo tiende a estar más concentrado en rocas ácidas magmáticas y sedimentos arcillosos, y en más baja concentración en sedimentos calcáreos. El principal mineral liberador de plomo es el PbS, debido a la oxidación del sulfuro. También se puede liberar Pb²⁺ (radio iónico 119 pm) al ser reemplazado de feldespatos y pegmatitas por los iones isomórficos tales como el K⁺ (138 pm), Sr²⁺



(118pm) y Ba^{2+} (135 pm), y posiblemente también por Ca^{2+} (100 pm) y Na^+ (102 pm). Al igual que muchos otros metales pesados, el plomo se encuentra más concentrado en suelos orgánicos que en suelos minerales, y en este último, más en arcillas tales como illita y montmorilonita. El estado de drenado del suelo es también un aspecto importante y puede modificar los niveles esperados provenientes de los minerales de origen. Por ejemplo, para suelos derivados de materia ignea basáltica el plomo extraído es $< 0.005 \mu\text{g/g}$ cuando el suelo drena libremente, y de $0.56 \mu\text{g/g}$ en suelo drenado pobremente.

PRINCIPALES FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR PLOMO

Las fuentes mejor conocidas de Pb en suelos son: la minería y la fundición, los fangos de aguas cloacales usadas en la agricultura y las exhalaciones de los vehículos.

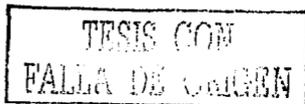
Por años el arseniato de plomo ($PbHAsO_4$) ha sido aplicado en huertos para controlar las plagas de insectos, por lo que estos suelos contienen elevadas concentraciones de Pb. Actualmente estos "insecticidas" prácticamente se han eliminado al ser reemplazados por pesticidas orgánicos.

Ya que la utilización de máquinas de combustión interna se desarrolló considerablemente durante las primeras décadas del siglo XX, se generó un incremento en la demanda del petróleo de alto octanaje para evitar la combustión desigual en la maquinaria de los cilindros. El principio de la historia se ubica en los años 1920 al descubrirse que los alquilPb (tetraetil y tetrametil) al ser adicionados al petróleo ayudaban a solucionar el problema. El primer petróleo plomado fue vendido en 1923 y su uso se generalizó rápidamente.

Durante los años comprendidos entre 1908-1913 Gruffith^[1] investigó las frecuentes quejas sobre infertilidad de los suelos provenientes de granjas ubicadas en Aberystwyth de Wales. El estudio reveló que la principal causa era la presencia de apreciables cantidades de Pb en el suelo, lo cual se debía a la explotación minera de Pb realizada en el siglo XIX. Estudios posteriores revelaron que el contenido total del metal era de 9-2900 mgPb/Kg comparado con 24-56 mgPb/Kg en el suelo de un valle vecino tomado como control.

EL PLOMO EN LOS SERES VIVOS

El plomo es uno de los agentes tóxicos más antiguos que se conocen. Su toxicidad fue descrita desde el tiempo de los romanos. En la actualidad, y a pesar de los esfuerzos realizados, constituye uno de los problemas de salud pública de todo el mundo y, por supuesto, de nuestro país.



Los metales presentes en suelos del área urbana tienen muy poco interés en cuanto a la agricultura, dado que los vegetales cosechados en jardines contribuyen muy poco al consumo doméstico, sin embargo los niños, al jugar en el suelo e ingerir tierra contaminada, reciben altas cantidades de este y otros metales.

Se ha estimado una absorción diaria de plomo que oscila entre 150 a 300 mg, para los habitantes del medio urbano, en la actualidad se sabe que la mayor parte de este ingreso es por la vía oral. En la Figura 1 se muestran las vías por las cuales este metal se encuentra disponible para su consumo.

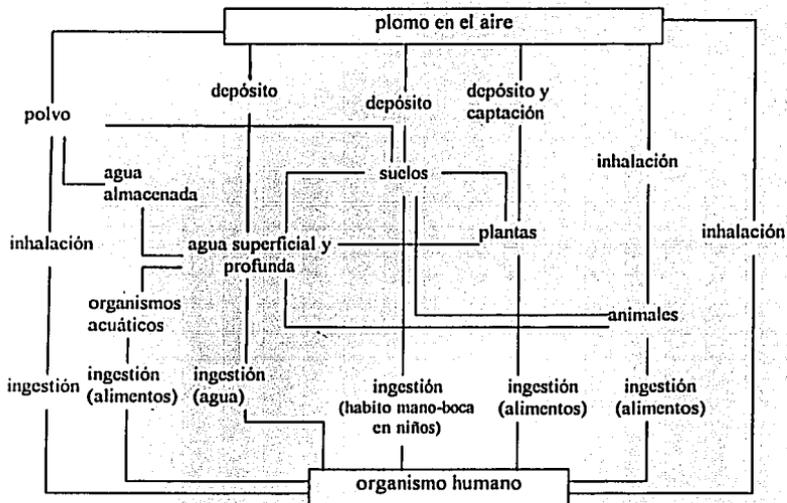
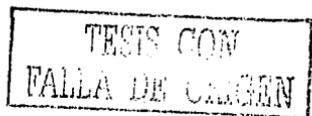


Figura 1. Rutas de ingreso del plomo al organismo⁽⁴⁾

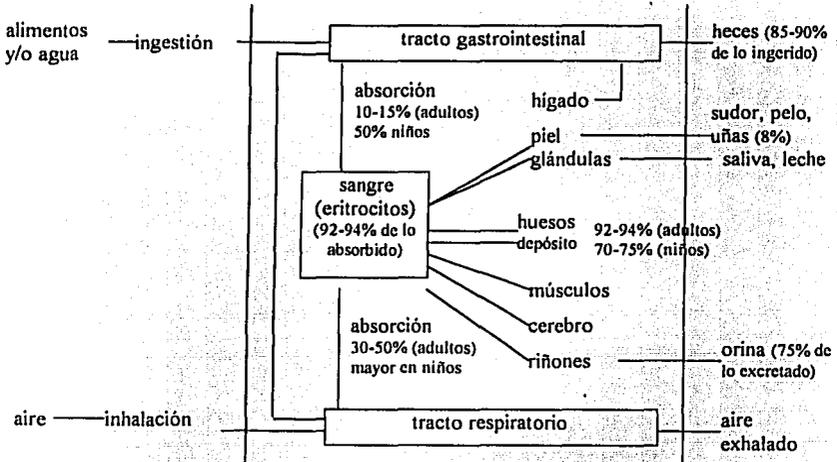
Las vías principales de absorción del plomo son el tracto gastrointestinal, y el sistema respiratorio, en menor proporción se presenta el ingreso a través de la piel. La absorción del plomo depende de factores propios del organismo, tales como la edad, el estado fisiológico y la integridad de los tejidos.

La vida media del metal en la sangre es de 1 a 2 meses. Si la ingesta diaria de plomo es de 0.6 mg, no se presentan síntomas de toxicidad durante toda la vida; sin embargo, el tiempo para acumular



2. ANTECEDENTES

cantidades tóxicas se acorta en forma desproporcionada a medida que se incrementa la cantidad ingerida. Por ejemplo, una ingesta diaria de 2.5 mg de plomo requiere casi 4 años para que se acumule una carga tóxica, mientras que solo se necesitan unos pocos meses cuando se ingieren 3.5 mg por día ya que el depósito óseo es demasiado lento para proteger a los tejidos blandos durante la acumulación rápida. En la Figura 2 se representa gráficamente la movilidad del metal en el organismo.



Esquema 2. Aspectos toxicocinéticos del plomo⁽⁴⁾

En un estudio realizado en la República Mexicana por Albert L. A. y colaboradores en 1986, determinaron las concentraciones de plomo en cabellos de niños de medios urbanos y rurales. Los resultados encontrados se presentan en la Tabla 5.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5. Exposición de niños mexicanos de diferentes medios urbanos al plomo

Grupo	0-13 mg de Pb ^a	14-30 mg de Pb ^b	>30 mg de Pb ^c
México D.F. (norte)	60%	35%	5%
Puebla, Puebla	50%	25%	25%
Tepeaca, Puebla	80%	20%	
Matamoros, Coahuila	100%		
Torreón, Coahuila y Gómez Palacios, Dgo	20%	13.3%	60.7% (debido a la presencia de una industria minera)

Datos reportados en mg de Pb por g de cabello. ^aExposición normal. ^bExposición elevada. ^cExposición excesiva.

Se ha encontrado que la concentración en orina es directamente proporcional a la concentración plasmática. Otras vías de excreción son la leche y el sudor; además de depositarse en el cabello y las uñas.

2.2.2 ZINC

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL ZINC

El zinc, junto con el cadmio y el mercurio, pertenece al Grupo IIB de la Tabla periódica de los elementos, y como en su configuración electrónica cuenta con dos electrones s fuera de las capas d llenas, sólo tiene un estado de oxidación estable, Zn^{2+} . El zinc y el cadmio son metales blancos y lustrosos, pero empañables, como el Be y el Mg. Para ser metales pesados son bastante volátiles, siendo el mercurio, claro está, único en este aspecto. En la Tabla 4 se presentan algunas de las propiedades del zinc^[3].

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del zinc^[3]

PROPIEDAD	Zn
Configuración externa	$3d^{10}4s^2$
Entalpias de ionización ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
1ra	906
2da	1726
3ra	3859
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	419
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	907
Calor de vaporización ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	130.8
E° para $Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn^{\circ}$ (V)	-0.762
Radios de los iones divalentes (Å)	0.69

En realidad, la química del Zn y del Cd son muy parecidas, a diferencia del Hg que difiere en forma muy importante. Ambos reaccionan fácilmente con ácidos no oxidantes, liberando hidrógeno y dando los iones divalentes, y con el oxígeno cuando se calientan para dar los óxidos.

Ambos metales forman diversas aleaciones y algunas de ellas, como el latón, tienen importancia técnica. Las amalgamas de sodio y el zinc se usan extensamente como agentes reductores en soluciones acuosas.

PROPIEDADES DEL ZINC EN EL SUELO

El contenido total promedio del Zn en la litosfera se estima en 80 mg/Kg de tierra y sus minerales más abundantes son la esferita, y la wurzita (ambas conformadas por ZnS)^[23,26], que se encuentran frecuentemente junto a la galena (PbS); en menor proporción se encuentran los minerales como $ZnCO_3$, Zn_2SiO_4 , ZnO , $ZnSO_4$, $ZnFe_2O_4$ y $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

En rocas magmáticas el Zn se encuentra uniformemente distribuido. En rocas ácidas (granitos) el contenido es de 40mg/Kg, mientras que en rocas basálticas es de 100 mg/Kg. En rocas sedimentarias, los más altos contenidos de Zn se encuentran en los sedimentos de arenas y arcillas (80-120 mg/Kg). Su presencia en rocas areniscas, calizas y dolomitas* es, generalmente baja, aproximadamente entre 10 y 30 mg/Kg.¹

Existen gran cantidad de métodos de obtención, que implican en la etapa inicial la flotación y la tostación; el Zn y el Pb se recuperan por lo general juntos mediante un método de alto horno.

PRINCIPALES FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR ZINC

La combustión del carbón y otros combustibles fósiles, además de la fundición de metales, son las mayores fuentes de Zn que contribuyen a la contaminación del aire.

Los fangos de aguas cloacales, que se obtienen del tratamiento de las aguas residuales, y que contienen N, P y materia orgánica, como sus mejores constituyentes para las plantas, son extensamente utilizados como fertilizantes para tierras de cultivo. Sin embargo, además de sus nutrientes también contienen importantes cantidades de Zn y otros metales, lo cual afecta el crecimiento de las plantas.

EL ZINC EN LOS SERES VIVOS

El zinc es un elemento traza esencial para el metabolismo de las grandes plantas, los animales y los humanos. El zinc actúa como un componente catalítico o estructural en numerosas enzimas involucradas en el metabolismo energético y en la transcripción y traslación de metabolitos. Los síntomas de la deficiencia de Zn en humanos y animales son: pérdida de apetito, severas depresiones del crecimiento, lesiones en la piel y falta de madurez en los órganos sexuales.

En el cuerpo del ser humano adulto hay de 2 a 3 g de zinc, comparados con 4 a 6 g de hierro y sólo aproximadamente 250 mg de cobre. Los investigadores tardaron algún tiempo en descubrir la presencia e importancia del Zn debido a que es incoloro, no es magnético y no es tan fácil de reconocer como el hierro y el cobre.

Las grandes plantas absorben Zn, predominantemente, como catión divalente (Zn^{2+}), el cual actúa ya sea como un componente metálico de las enzimas o como un cofactor funcional, estructural o

¹ *Dolomita. Un mineral muy brillante, generalmente verde, rosa o blanco, esencialmente de $CaMg(CO_3)_2$, usado como material refractario para hornos, como material de construcción y cerámica, y como fertilizante.

regulatorio de ellas. De acuerdo con Marschner^[1], las siguientes cuatro enzimas contienen Zn enlazado: la anhidraza carbónica, la alcohol deshidrogenaza, la Cu-Zn superóxido dismutaza y la RNA polimeraza.

Los cultivos particularmente dependientes de la concentración del Zn son los cereales de maíz y sorgo, el lino, los lúpulos, el algodón, las legumbres, las uvas, los cítricos y las frutas de árbol (durazno y manzana). En general, los principales síntomas de la deficiencia de este metal en los vegetales son: disminución en el crecimiento, malformaciones del tronco y hojas, y puntos violetas en las hojas.

El contenido de Zn en las plantas varía considerablemente como función del tipo de suelo, del clima y del genotipo de la planta, sin embargo, y como una aproximación general, se tienen los siguientes rangos de concentraciones y su influencia en la maduración del tejido de las hojas: *i*) deficiencia, cuando es menor de 10-20 mg/Kg de materia seca, *ii*) suficiente o normal, cuando está entre 25 y 150 mg/Kg y *iii*) excesivo o tóxico, cuando es mayor a 400 mg/Kg^[1].

2.2.3. CADMIO

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL CADMIO

El cadmio pertenece al grupo IIB de la Tabla Periódica de los Elementos y es un metal relativamente raro, ocupa el lugar número 67 en el orden de abundancia elemental. No se encuentra nativo y sus minerales casi siempre se hallan asociados con los del zinc; es por eso que el nombre de cadmio deriva de la palabra griega con la que se conocía al óxido de zinc.

El metal es de color blanco plata, brillante, maleable y muy dúctil. Sus temperaturas de fusión y ebullición son más bajas que las de zinc. En la Tabla 5 se presentan algunas de sus propiedades^[3].

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas del cadmio^[3]

PROPIEDAD	Cd
Configuración externa	$4d^{10}5s^2$
Entalpías de ionización (kJ.mol ⁻¹)	
1ra	867
2da	1625
3ra	3666
Punto de fusión (°C)	321
Punto de ebullición (°C)	767
Calor de vaporización (kJ.mol ⁻¹)	112
E° para $Cd^{2+} + 2e^- = Cd^0$ (V)	-0.402
Radios de los iones divalentes (Å)	0.92

En su comportamiento químico se parece más al zinc que al mercurio, elementos que le acompañan en el grupo. No se altera en ambientes secos, pero al aire húmedo se recubre de una débil película protectora de carbonato básico que impide que el ataque continúe. En sus compuestos actúa con el estado de oxidación (II); aunque se conoce algún compuesto de cadmio monovalente, $\text{Cd}(\text{AlCl}_4)_2$, pero esta valencia no es estable en solución. Las sales solubles en agua más comunes son los haluros, el nitrato y el sulfato. Los compuestos más insolubles en agua son el óxido, el sulfuro, el hidróxido y el carbonato.

Casi todos sus compuestos son incoloros o blancos. Se exceptúan el sulfuro (amarillo o naranja), el óxido (pardo) y el seleniuro (rojo).

PROPIEDADES DEL CADMIO EN EL SUELO

La concentración promedio de Cd en la corteza terrestre se estima alrededor de 0.1 mg/Kg. La relación promedio de Zn:Cd para todas las rocas es de 500:1, por ello el cadmio se obtiene como un coproducto del fundido de minerales del tipo ZnS, en donde el Cd sustituye al Zn.

La principal especie de Cd en la solución de suelo es el Cd^{2+} pero el metal puede también formar los siguientes complejos iónicos: CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_2 , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ junto con complejos orgánicos. El ion Cd^{2+} libre es más favorecido para adsorberse en la superficie de suelo sólido que otras especies, tales como las aniónicas y las neutras.

La concentración y especiación de un metal como el Cd en la solución del suelo dependerá parcialmente de la concentración del ligante en la solución y de la constante de estabilidad del complejo metal-ligante.

El equilibrio dinámico entre el Cd presente en la solución del suelo y el adsorbido en la fase sólida del suelo depende del pH, la naturaleza química de las especies metálicas, la estabilidad de los complejos de Cd, de la fuerza de enlace con los grupos funcionales del suelo y de la competencia en fuerza iónica entre la solución y los iones. La adsorción de cualquier metal pesado en el suelo es raramente una relación simple entre su coeficiente de distribución y las propiedades del suelo porque más que una especie de cada metal usualmente en la solución, se tienen mezclados complejos orgánicos e inorgánicos del mismo.

El cadmio tiende a ser más móvil en el suelo y, por lo tanto, más disponible para las plantas que otros muchos metales pesados, incluyendo el Pb y el Cu.

2. ANTECEDENTES

Efecto del pH. Se ha demostrado que la adsorción del Cd por el suelo arenoso aumenta en un factor de 3 por cada unidad de pH incrementada entre pH 4 y 7.7. Por otro lado, se ha observado que la adsorción disminuye marcadamente a un pH superior a 8. En el caso de suelos con alto contenido, ya sea de materia orgánica o de óxidos de Fe hidratados la adsorción de Cd es mayor.

La competencia con otros iones metálicos, tales como Ca, Co, Cr, Cu, Ni y Pb pueden inhibir la adsorción del Cd. A este respecto se ha encontrado que incrementando la concentración del Ca en solución por un factor de 10 (10^{-3} a 10^{-2} M) se reducía la capacidad de adsorción de suelos arenosos en 67%. En la misma línea se ha observado un fuerte efecto competitivo entre Cd y Ca para la adsorción en óxidos de Fe hidratado^[1].

Efectos de ligantes orgánicos. La competencia del Cd con ciertos ligantes orgánicos en la solución de suelo puede tener mayores efectos en la cantidad adsorbida. Farrah y Pickering^[6] encontraron que el EDTA previene la adsorción del Cd en el intervalo de pH de 3-11. El ligante NTA forma complejos aniónicos pero se disocian a pH bajo, provocando que algo del Cd se readsorba. De este trabajo se concluyó que las arcillas no adsorben complejos metálicos aniónicos en cantidades significativas y que la adsorción de especies catiónicas puede ser reducida significativamente a través de la competencia con ligantes polidentados. Elliot y Denny^[7] también encontraron que el NTA y el EDTA inhiben la adsorción de Cd al suelo a través de la formación de complejos no adsorbibles, lo cual no se observó en el caso del oxalato y acetato.

PRINCIPALES FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR CADMIO

Además de las pequeñas, pero significativas cantidades de cadmio debidas al depósito atmosférico y los fertilizantes, los cuales son relativamente locales; las fuentes más comunes de altas concentraciones de Cd en suelos son: (i) las minas y fundidoras de Pb-Zn, y (ii) descargas constantes de fangos de aguas cloacales un año tras otro.

Cuando se extraen o se funden minerales como ZnS, $ZnCO_3$ u otro sulfuro, existe siempre la presencia de contaminación con Cd. La mayor fuente de metales pesados para los suelos aldeaños a viejas minas son cúmulos de desechos de la extracción, estos materiales generalmente se encuentran finamente granulados, y pueden contener entre 1-10 y 400mg/Kg de cadmio. En un estudio realizado en los alrededores de las históricas minas de Pb-Zn en la Gran Bretaña, Merrington y Alloway [8] encontraron que

En cuanto a los fangos usados como fertilizantes, los EUA han marcado como velocidad máxima límite de aplicación 0.15 Kg Cd/ha/año, con un total máximo permisible de Cd en suelo de 3 mg/Kg.

En investigaciones realizadas se han encontrado concentraciones anormalmente altas de Zn, Cu, Ni y Cr provenientes de fangos de aguas cloacales que han persistido en el subsuelo de un campo muestreado por más de 40 años después de su aplicación. En la Tabla 6 se presentan los contenidos de Cd encontrados en diferentes partes del mundo y sus fuentes asociadas^[4].

Tabla 6. Niveles de cadmio en suelos contaminados de varios países del mundo^[4]

Pais	Fuente de contaminación	Intervalo ($\mu\text{g/g}$)	Promedio ($\mu\text{g/g}$)
Australia	Cerca de una fundidora de Pb/Zn	0.03-14	
Canada	Tráfico	1-14	
Inglaterra	Area de viejas minas.	0.6-14	3
	Area minera.	<4-14	6
	Tráfico		
Holanda	Procesado de metales	9-33	
Japón	Industria		69
	Tráfico		1.5
Nueva Zelanda	Area minera	15-280	
	Area se viejas minas		12
EUA	Suelos urbanos	0.02-13.6	1.2
	Suelo de jardín	0.48-9.53	2.45
	Cerca de una fundidora de Zn (1 Km)		750
	Cerca de una fundidora (300m)		30
	Industria		30
	Cerca de una fundidora de Pb		71
	Cerca a carreteras	1-10	
Sedimentado	5.7-1500	185	
Zambia	Procesado de metales	0.6-46	

EL CADMIO EN LOS SERES VIVOS

Este metal no tiene funciones biológicas esenciales y, en general, es altamente tóxico para las plantas y animales. Sin embargo esto se equilibra ya que las concentraciones encontradas en la naturaleza son muy bajas. El mayor peligro para la salud humana es su acumulación crónica en los riñones, en donde puede causar severos daños si su concentración en la corteza de los riñones excede los 200 mg/Kg. La comida es la principal ruta por la cual el Cd entra al cuerpo, pero el humo del tabaco y las exposiciones ocupacionales al CdO también son fuentes importantes del metal. La dosis máxima recomendada por la FAO/WHO de Cd es de 400-500 mg/semana, la cual es equivalente a 70 $\mu\text{g/día}$.

Los efectos graves de la inhalación son la bronquitis, la neumonía, y la toxemia en el hígado. Los efectos pueden ser fatales si la dosis, de $8\text{mg}/\text{m}^3$ de vapores de CdO es inhalada por cinco horas. Los efectos de ingestión oral de cadmio son exceso de salivación, náusea, vómito, dolor abdominal, diarrea, vértigo y a grandes dosis, pérdida de la consciencia. La dosis letal de cadmio es de $> 235\text{-}500\text{mg}$.

La inhalación crónica de compuestos de cadmio como vapores o polvo provoca enfisema pulmonar, donde los pequeños sacos de aire de los pulmones se llegan a distender y eventualmente a destruirse reduciendo la capacidad del pulmón. Los síntomas comienzan a presentarse después de un cierto número de años de exposición. El hecho de que el cadmio induce el enfisema pulmonar fue descubierto en 1948 y comenzó a ser menos frecuente desde 1970. Esto posiblemente porque las condiciones del trabajo han mejorado.

El efecto más dramático de la toxicidad del cadmio es el desarrollo de la enfermedad Itai Itai, donde la consecuencia es la osteomalacia, (ablandamiento del hueso usualmente producido por la deficiencia de la vitamina D). Los primeros síntomas del problema son dolores en las juntas, dolores lumbares y pseudofracturas de los huesos. Esta es una enfermedad intensamente dolorosa debido a las deformidades sufridas en los huesos.

El único caso de envenenamiento en humanos claramente asociado a Cd se debió a la contaminación de suelo y agua en un conjunto de granjas de arroz, en el valle de Jintsu, en la periferia de Toyama, Japón. Una mina de Pb-Zn había estado desechando sus residuos a los alrededores en forma descontrolada por muchos años. Durante y después de la 2da guerra mundial, más de 200 mujeres mayores revelaron que sus hijos habían desarrollado malformaciones en el esqueleto y los riñones, además de presentarse 65 muertes en muy poco tiempo. Esto fue asociado a la toxicidad del Cd, exacerbado por las deficiencias dietéticas de Ca, vitamina D y proteínas. Los estudios revelaron que tanto el arroz de consumo local como el agua para beber habían sido marcadamente contaminados con Cd. El contenido de Cd promedio encontrado en el arroz fue 10 veces más alto que el indicado por los controles locales.

2.2.4. COBRE

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL COBRE

El cobre posee un solo electrón s fuera de la capa completa de electrones 4d, pero no se le puede clasificar en el Grupo I, puesto que tiene muy poco en común con los metales alcalinos, si se exceptúan las estequiometrías formales en estado de oxidación +1. La capa d llena es mucho menos eficaz que la de un gas noble para proteger al electrón s de la carga nuclear, por lo que la primera entalpía de ionización del Cu es más alta que la de los metales alcalinos. Estos factores son responsables del carácter más noble del cobre, el efecto neto es hacer más covalentes los compuestos de Cu y darle una energía reticular mayor. En la Tabla 7 se presentan algunas propiedades de este elemento.

Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas del cobre^[3]

PROPIEDAD	Cu
Configuración electrónica	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Electronegatividad	1.9
Entalpías de ionización (kJ.mol ⁻¹)	
1ra	745
2da	1958
3ra	3554
Punto de fusión (°C)	1084.9
Punto de ebullición (°C)	2571.5
E° para Cu ⁺ + e ⁻ = Cu° (V)	0.52
E° para Cd ²⁺ + e ⁻ = Cu ⁺ (V)	0.159
E° para Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cu ⁺ (V)	0.34
Radios covalente (pm)	135

Este metal está ampliamente distribuido en la naturaleza, como metal, en sulfuros, arseniuros, cloruros, carbonatos, etc. Se extrae generalmente de sus minerales por procesos húmedos, por ejemplo por lixiviación con ácido sulfúrico, de donde se recupera por reducción con acero de desecho, por extracción con medios complejantes (oximas y quelatos), etc. El cobre obtenido se refina por electrólisis.

El cobre es un metal suave y dúctil de color rojizo, siendo sus conductividades eléctrica y calorífica solamente inferiores a las de la plata. Se usa en muchas aleaciones, como los bronce y latones, además es completamente miscible con el oro. Sólo se oxida superficialmente en el aire o, si se le calienta al rojo, reacciona con el oxígeno para dar CuO, a temperaturas más elevadas se obtiene el

Cu_2O . Es atacado por los halógenos, pero no es afectado por ácidos no oxidantes o no complejantes en ausencia de aire. El cobre se disuelve fácilmente en los ácidos nítrico y sulfúrico, en presencia de oxígeno. Es también soluble en soluciones de amoníaco, carbonato de amonio o cianuro de potasio cuando se trabaja en medios oxigenados.

Industrialmente, el cobre, ya sea solo o aleado con otros metales, tiene amplísimas aplicaciones. Entre las aleaciones que incluyen este metal se encuentran: latones (Cu y Zn); bronces (Cu, Sn y Pb); bronces para campanas (Cu y Sn); bronces para estatuas (Cu, Sn, Zn y Pb); metal antifricción (Cu, Sn, Pb y Sb fundamentalmente); alpaca (Cu, Ni y Zn); para monedas (Cu y Ni); para joyas (Ag y Cu, ó Cu y Au).

Las sales de cobre también tienen variada gama de aplicaciones industriales. El sulfato de cobre entra fundamente en la composición de baños para cobrear; el oxiclórico de cobre se utiliza en la fabricación de seda artificial; el hidróxido cúprico (azul), el arsenito (verde Scheele), el acetoarsenito (verde Schweinfúrt), el cromato, el borato y el sulfuro se utilizan como pigmentos en pinturas submarinas, tintas de impresión, etc^[1].

PROPIEDADES DEL COBRE EN EL SUELO

Entre los minerales que contienen a este metal se encuentran principalmente los sulfurados, como calcopirita (CuFeS_2) y calcocita (CuS); carbonatados, como azurita $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ u oxidados, como cuprita (Cu_2O) y tetraedrita (CuO).

Debido a los múltiples usos e importancia metabólica para, prácticamente, todos los seres vivos, existe una gran cantidad de trabajos en relación a la presencia de este metal en el suelo. De los datos reportados se puede concluir que la concentración promedio en la tierra se encuentra en el intervalo de 24-55 mg/Kg y el promedio de Cu en el suelo entre los límites 20-30 mg/Kg. La abundancia del Cu en el suelo y las plantas es menor que la del Zn, con excepción del suelo que ha sido contaminado con este metal.

La abundancia del Cu en rocas basálticas es más grande que en rocas de granito, y es muy baja en rocas de carbonatos. Su concentración en rocas ígneas es parcialmente controlado por el proceso de diferenciación durante la cristalización. En general, los silicatos de Mg tienen altos puntos de fusión lo cual favorece el relativo enriquecimiento de otros componentes.

El Cu total en el suelo se encuentra clasificado en seis especies principales de acuerdo a su comportamiento fisicoquímico: *i*) los iones solubles y los complejos inorgánicos y orgánicos; *ii*) el cobre

intercambiable con los componentes del suelo; *iii*) los complejos orgánicos estables en humus; *iv*) el Cu adsorbido por óxidos hidratados de Mn, Fe y Al; *v*) el Cu adsorbido en los complejos coloidales de arcilla-humus; y *vi*) el Cu enlazado a los vértices de cristales en minerales. Cuando se usan soluciones salinas diluidas, tales como 0.1M CaCl₂, para extraer los metales del suelo, la solución de suelo y el Cu extraído se consideran como una sola fracción.

La fracción lábil por intercambio isotópico es aquella que se remueve por un agente quelante como EDTA o DTPA, y es considerada como la porción disponible a las plantas e incluye el Cu en solución y parte del que está adsorbido en la fase sólida del suelo.

En la mayoría de los suelos para agricultura con pH aproximado a 5.5, el Cu está presente formando complejos o específicamente adsorbido. Este Cu²⁺ específicamente adsorbido no es removido por intercambio catiónico cuando se adicionan al suelo cantidades excesivas de Cu²⁺ y otros iones.

PRINCIPALES FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR COBRE

El manejo del Cu para el aumento de las cosechas ha sido estudiado cuidadosamente desde que se demostró, en 1917, que se podían obtener muchos beneficios por la aplicación de CuSO₄·5H₂O al suelo de cultivo. Desde entonces es común agregar este compuesto o mezclas de quelatos como fertilizantes del suelo.

Otra entrada atmosférica de Cu al suelo proviene de las emanaciones de las muchas industrias que lo utilizan como materia prima. El depósito puede ocurrir por vía seca (por el viento) o por vía húmeda (por la lluvia). La cantidad depositada puede variar en función de la distancia a la que se encuentre la industria emisora y la cantidad de partículas llevadas por el viento.

En los estudios realizados se ha encontrado que la cantidad total estimada de Cu que ha sido liberado a la atmósfera desde 3800 a.C. es de 3.2×10^6 t (aproximadamente el 1% de las 307×10^6 t producidas)⁽¹⁾.

EL COBRE EN LOS SERES VIVOS

El cobre ocupa el tercer lugar en abundancia entre los elementos metálicos presentes en el cuerpo, después del hierro y el zinc. Todos los otros animales, así como el hombre, poseen mecanismos homeostáticos para la absorción, transporte, utilización y eliminación del cobre; además, por lo que respecta al hombre, se conocen cuando menos dos trastornos hereditarios y mortales por problemas en el metabolismo del cobre: la enfermedad de Wilson y el síndrome de Menkes del pelo ensortijado.

Hay un número importante de metaloproteínas que se ha demostrado contienen cobre. Entre las más importantes están algunas oxidasas y hemocianinas.

Algunas de la oxidasas más importantes son: oxidasa de citocromo, lactasa, oxidasa de ascorbato y ceruloplasmina, que tienen en común la característica de promover la conversión del O_2 a H_2O de tal modo que ambos átomos de O_2 se reducen a H_2O . La ceruloplasmina se encuentra en el plasma sanguíneo de los mamíferos, aves, reptiles y anfibios. La oxidasa de los ascorbatos está ampliamente distribuida en las plantas y en algunos microorganismos. La oxidasa del citocromo es la única de las oxidasas que contiene hierro (como hemo) y cobre; ambos elementos están presentes en una relación atómica de 1:1.

Las proteínas azules, denominadas así por su intenso color, pueden ser las más interesantes. Estas se encuentran en las plantas y su función parece ser la de agente de transferencia de un solo electrón. Las hemocianinas son las proteínas encargadas de la respiración (transporte de oxígeno) para animales como calamares, algunos caracoles, langostas y cangrejos. Las hemocianinas son moléculas grandes con pesos moleculares que varían de 4×10^5 a 9×10^6 , y están formadas por subunidades.

2.3.ELECTROQUÍMICA DE LOS METALES ESTUDIADOS

Dado que en análisis elemental es muy poco común que se estudie un solo elemento, ya que las mismas fuentes que proveen de un metal lo hace también de muchos otros, se presentan los trabajos encontrados en la revisión realizada de los últimos 10 años en diferentes revistas para los metales de interés, en forma simultánea o por separado.

Con el fin de ejemplificar el extendido uso de las técnicas electroanalíticas en la determinación de metales pesados se ha dividido este capítulo en: muestras ambientales, muestras alimenticias, muestras humanas y determinaciones en procesos industriales.

2.3.1. MUESTRAS AMBIENTALES

El primer trabajo que se presenta se realizó en Estados Unidos, por Kozelka y Bruland^[10], el objetivo era determinar el contenido de Pb, Zn, Cd y Cu en la Bahía de Narragansett, Rhode Island. Los puntos de muestreo estaban ubicados río abajo de las tres fuentes de agua fresca más importantes. La metodología empleada fue la voltamperometría de redisolución anódica por diferencial de pulsos

(DPASV) teniendo como electrodo de trabajo el disco giratorio de carbón vítreo con película fina de mercurio (TMF-RGCD).

En general, cada uno de los metales se determinó por separado y los correspondientes potenciales de depósito, E_d , para cada metal fueron: -0.65V para el Cu; para el Pb -0.75V, para Cd -0.85V; y para Zn -1.2V, teniendo como referencia el electrodo de Ag/AgCl. Todos se determinaron con $t_d=10$ min.

Las determinaciones se hicieron por el método de adiciones estándar, se cuantificó después de la tercera adición de estándar. Mediante dos métodos de linealización de los datos se obtuvo no solo la concentración total de cada metal sino si se encontraban libres, o formando complejos (métodos de Langmuir y de Scatchard). La exactitud de la metodología se determinó con dos materiales de referencia estándar

De los resultados obtenidos se desprenden las siguientes conclusiones. La metodología empleada fue la voltamperometría de redisolución anódica por diferencial de pulsos (DPASV), la cual demostró ser capaz de determinar las concentraciones de casi todas las muestras ambientales en el estudio. Las excepciones fueron Pb' en la bahía media y el Cu' en los tres sitios debido a que era menor al límite de detección ($[Cu'] \leq 0.16nM$). Los complejos (MLi) fueron las especies químicas dominantes en la Bahía Narragansett con los siguientes valores de las bahías alta a baja: $\geq 99.6\%$, 67-94% Pb, 51-97% Zn y 73-83% Cd. La especie "L" es un compuesto presente en el medio el cual compleja al ion metálico en la forma que ya se caracterizó en este artículo.

En otro trabajo, Pacer, Scott y Peng^[11] reportan el contenido de cadmio presente en los fangos de aguas cloacales, de una amplia zona de Indiana en donde se habían realizado cuando menos dos descargas importantes de cadmio. Es interesante observar que el interés por realizar el mencionado trabajo surgió de dos artículos encontrados en dos periódicos del lugar. En uno se indicaba que partículas de sulfuros de Zn y Cd (tamaño micra) habían sido esparcidas en el aire del pueblo de Fort Wayne como parte de un programa supersecreto de guerra microbiológica. En el segundo artículo se reportaba que los niveles de cadmio en el sedimento de la laguna Lake Avenue excedían los límites permisibles por el departamento de control ambiental de Indiana. Este hecho no era intrascendente debido a que por su gran contenido de nitrógeno, fósforo y materia orgánica de dichos sedimentos son muy utilizados como fertilizantes naturales.

Para realizar la cuantificación del metal se utilizó la DPASV con HMDE teniendo como electrodo de referencia el de Ag/AgCl para la cuantificación del metal. Las condiciones electroanalíticas

manejadas fueron $E_d = -0.95V$, $v = 10 \text{ mV/s}$, $E_r = 1.5V$. El medio de reacción era un amortiguador de acetatos. 0.2 M a $\text{pH } 4.5$.

El método utilizado para la cuantificación fue el de adiciones estándar. Para determinar la exactitud de la metodología se trabajaron materiales estándar de referencia (NIST). Los resultados mostraron que no habían variaciones de importancia en la determinación.

El E_d seleccionado fue de $-0.95V$ porque con ello se logra evitar la influencia del Zn, que acostumbra encontrarse en altas concentraciones, lo cual limita la sensibilidad con la que es posible trabajar.

El siguiente artículo presenta un estudio de varios tipos de muestras en cuanto al contenido de zinc. El trabajo realizado por Oi-Wah Lau y Oi-Ming Cheng de Hong Kong^[12] propone una forma de eliminar la interferencia debida al cobre en la determinación de zinc por redisolución anódica. Este fenómeno es uno de los mayores problemas al trabajar con esta técnica cuando se usan electrodos de gota suspendida o de película de mercurio, ya que al reducirse al electrodo ambos metales, Zn y Cu, forman un fuerte compuesto intermetálico que distorsiona la señal del zinc, principalmente. La forma más común de resolver este problema es la adición de galio para que se forme la especie Cu-Ga el cual tiene una constante de formación más grande que la de Zn-Cu.

En este caso los autores proponen resolver el problema adicionando al medio sulfuro de sodio, con el fin de formar la especie CuS cuantitativamente, la cual impedirá al cobre reaccionar al electrodo y permitir la cuantificación del zinc sin ninguna interferencia.

Las muestras que se trabajaron fueron: agua de mar, agua de grifo, aguas residuales domésticas, fangos de aguas cloacales, sedimentos y tejido de ostión.

Se trabajó con el electrodo de película de mercurio sobre carbón vítreo (TMF-RGCD) contra electrodo de $\text{Ag/AgCl/KCl } 3\text{M}$ y como electrodo auxiliar una lámina de platino.

Las condiciones electroanalíticas se fueron fijando paulatinamente con el fin de encontrar aquellas donde la señal del metal estuviera más definida. Lo primero que se estudió fue el efecto que el potencial de depósito tenía en la señal del analito, para esto se obtuvo el gráfico de la altura de pico en función del potencial de depósito (curva pseudopolarográfica). De él se concluyó que el E_d más conveniente era de -1400 mV .

Posteriormente se determinó la influencia del t_d en la altura de pico encontrándose que la relación era lineal de 30 a 60 seg. y que posteriormente decrecía rápidamente debido probablemente a la

formación del compuesto intermetálico con cobre. Por lo anterior, se seleccionó 60s como el tiempo de depósito más adecuado.

La velocidad de barrido se varió de 200 a 375 mV/s teniendo como criterio de selección que la velocidad no fuera tan rápida que la señal de redisolución saliera indefinida (debido a que la reacción de redisolución puede ser el factor limitante) o tan lenta que hiciera poco práctica la metodología. En sus condiciones de trabajo la velocidad seleccionada fue 375 mV/s.

Dado que estaban trabajando con electrodo de película de mercurio era muy importante seleccionar un potencial de fin de barrido, tal que cumpliera con las siguientes dos condiciones: que garantizara que todas las especies amalgamadas al electrodo se redisolvieran para que no quedaran como contaminantes del siguiente análisis, y que no fuera tan reductor que redisolviere la película de mercurio del electrodo. La selección quedó en -100mV.

En este caso y debido a que van a trabajar con un ligante que en medios ácidos es inestable se hizo un estudio para saber el valor de pH en el cual la altura de la señal de redisolución del zinc fuera más definida. Se encontró que entre pH 7-9 la señal del metal aumentaba en forma importante y que posterior a este valor comenzaba a decrecer. En la primera parte debido a que el $pK_a^{H_2A}$ es 7 y hasta pH 9 se tiene a más del 90% del ligante monoprotonado, el decremento después de este valor se debe a que comienza a afectar la formación de las especies hidróxido del metal. Por lo anterior se trabajó en un buffer de NH_3/NH_4Cl pH 8.5.

El tratamiento que se les dio a las muestras fue en general de digestión completa con HNO_3 conc. y calentamiento. La excepción fueron las aguas de mar y de grifo que se adicionaron a la celda sin ningún tratamiento.

Una vez que se fijaron todas estas condiciones se obtuvo la curva de calibración con la cual se determinaron las concentraciones en las muestras. La relación entre la altura de la señal y la cantidad de Zn adicionada a la celda fue lineal en el intervalo de 0.3-11 μg . A concentraciones mayores la linealidad se desviaba 3%.

La exactitud de la metodología propuesta se comprobó mediante dos materiales de referencia estándar, uno de tejido de ostión y otro de fango de aguas cloacales. Los resultados demostraron que al agregar sulfuro al medio se tiene buena correlación entre los valores certificados y los experimentales.

Finalmente se concluye que la concentración del metal en ausencia de sulfuros teniendo una relación 1:0.04 de Zn:Cu en el medio no puede ser determinada sin tener un 5% de error; cuando la relación ya es 1:1.2 definitivamente, la señal del metal es apagada por completo.

En cuanto a la presencia de otros iones (aniones y compuestos orgánicos tales como etano, ácido glutámico, n-hexano, oxalato de sodio, entre otros) no se observó variación importante en la exactitud del método. Sin embargo cuando los iones presentes son metálicos se tiene que para una extensa lista de cationes, a excepción de Co y Ni todos los demás no afectan la exactitud. Afortunadamente, estos iones no son muy comunes en las muestras trabajadas o se encuentran en muy baja concentración.

2.3.2. MUESTRAS ALIMENTICIAS

El primer trabajo que se presenta en esta sección se desarrolla fundamentalmente en Chile por Queirolo et al.⁽¹³⁾ y es una colaboración entre tres laboratorios, uno de ellos alemán, los otros dos de las ciudades de Santiago y Antofagasta.

En particular, el proyecto es sumamente interesante ya que, no solo desarrollan un estudio del contenido de Pb y Cd en los vegetales de mayor consumo entre varios pueblos de una zona, sino que también hacen un análisis de la zona en la que fueron muestreados. Así, se presentan datos como: la cantidad de habitantes, las hectáreas cultivadas, en qué proporción su alimentación depende de lo que producen, cuál es el principal río del que se abastecen, de dónde proviene dicho río y que cultivos se colectaron en cada caso.

La zona en estudio está caracterizada por ser una de las más áridas del mundo por lo que su sistema ecológico es sumamente frágil, además de presentar alta actividad volcánica, lo cual arroja cantidades variables de metales pesados al ecosistema. Recientemente se han reportado concentraciones de As de hasta 2000 µg/L en el agua superficial del río del pre-Andes.

El principal problema es que los pueblos de la zona son devotos de las actividades agrícolas, siendo los principales cultivos el haba, la cebolla, el ajo, la alfalfa y el maíz. En general entre el 81 y 99% de lo producido es para su propio consumo. Los pueblos se dedican básicamente a la agricultura, estos fueron: Talabre, Socaire, Yervas Buenas (pequeño Río Salado) y Caspana.

Las muestras colectadas fueron: haba, maíz, papa, alfalfa y cebolla, las cuales después de haber sido lavadas se clasificaron para su determinación en cáscara y parte comestible (interior). Posteriormente se digirieron con una mezcla $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ en una proporción 4:1.

La determinación de Cd y Pb se realizó simultáneamente por DPASV y las condiciones de trabajo fueron $E_d = -0.8V$, $E_f = -0.2V$, $t_d = 300-700s$, con agitación constante hasta 10s antes de la redisolución, $v = 5 \text{ mV/s}$ y altura de pulso de 20 mV.

La concentración de los metales se determinó por el método de adiciones estándar. La exactitud de la metodología se comprobó con los materiales de referencia estándar Citrus Leaves NIST 1572 y Rice Flour NIST 1568. Los resultados obtenidos muestran una muy buena correlación con los valores certificados.

En cuanto a las concentraciones determinadas en las muestras se encontró que para el caso de la papa la mayor cantidad del plomo se deposita en el tejido de la cáscara de papa, principalmente de Socaire, al contrario de lo que pasa en el caso del haba. En general todas las muestras presentaban mayor contenido de Pb que de Cd, con excepción de la cáscara de papa de Yerbas Buenas en donde la concentración de Cd duplicaba la de Pb. La distribución en los demás vegetales se encontraba en el intervalo de 0.56-3.9 ng/g de Cd y 0.6-25.4 ng/g para el Pb, los valores más bajos fueron para la cebolla con aprox. 1ng/g de peso fresco.

En realidad los contenidos de metales pesados en la cáscara de papa y haba es significativa cuando éstas se cuecen con todo y cáscara, lo cual es relativamente común en la dieta de los habitantes de la región. Sin embargo el nivel máximo permitido en los alimentos indicado en las leyes del país (0.5 $\mu\text{g/g}$ de peso fresco) no es rebasado.

Por otro lado el trabajo desarrollado por Inam y Somer^[14] se enfoca a la determinación de selenio(IV) y plomo(II) en muestras de leche de vaca. El estudio se realizó para varias lecherías de Turquía y resulta de importancia ya que el pasto y otras yerbas que sirven de alimento al ganado pueden contener altos contenidos de metales pesados.

En particular el selenio es un elemento traza que en concentraciones elevadas es altamente tóxico, sin embargo en muy baja proporción es indispensable en el metabolismo de los seres humanos ya que es parte esencial de una enzima antioxidante que protege a las células y sus membranas lipídicas de daños oxidativos. En realidad un muy pequeño intervalo de concentraciones lo separan de ser un elemento esencial a ser uno tóxico.

La carne, los alimentos del mar, la leche, el huevo y otros alimentos altos en proteínas son buenas fuentes de selenio. Dado que las plantas toman sus nutrientes del suelo la concentración de este y otros elementos en vegetales es función de la presencia de éstos en el suelo. Se ha encontrado que el

contenido de selenio en leche de madres humanas es significativamente mayor en aquellas que son vegetarianas (22.2 ng/ml) que en aquellas que no lo son (16.8 ng/mL).

Las muestras fueron colectadas principalmente en tres ciudades de Turquía, Ankara, Samsun e İzmir. El tratamiento previo que se les dio fue por digestión con HNO_3 y HClO_4 concentrados y calentamiento, para posteriormente determinar su contenido metálico en un medio de reacción de HCl 0.1M.

Para la determinación se desarrolló una metodología de análisis por redisolución la cual fue anódica para el caso del plomo y catódica para el selenio con barrido de potencial diferencial de pulsos. Los electrodos fueron HMDE como de trabajo, de SCE de referencia y Pt como contra-electrodo.

Con el fin de trabajar con las condiciones electroanalíticas más eficientes se estudió el efecto del potencial, del tiempo de depósito y de la velocidad de barrido. Los resultados mostraron que dichas condiciones electroanalíticas fueron; para el selenio; $E_d = -0.2\text{V}$, barrido de -0.2 a -0.7V y para del plomo; $E_d = -0.5\text{V}$, barrido de -0.5 a 0.0V . Todas las demás condiciones fueron las mismas para ambos: $t_d = 2$ min., agitación constante hasta 15s antes del barrido de potencial, $v = 20$ mV/s.

La señal asociada al selenio se obtuvo en un potencial de -0.56V y las reacciones que se llevaron a cabo en la determinación fueron: en la preconcentración $\text{Se(IV)} + 4e^- + \text{Hg}^0 = \text{Hg(Se)}$ y para la redisolución $\text{Se}^0 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Se}$. La señal para el plomo tuvo un $E_p = -0.35\text{V}$.

Los resultados obtenidos mostraron que el intervalo de concentración de ambos metales en las muestras fue de 21.5-69.4 $\mu\text{g Se/L}$ y 22.1-59.2 $\mu\text{g Pb/L}$, con una desviación estándar de 10.3-10.7% y 6.8-9.9%, respectivamente.

Barbeira y Stradiotto^[15] reportan que el cobre presente en bebidas destiladas puede ser cuantificado por voltamperometría de redisolución anódica con un electrodo sólido como una muy buena alternativa a las metodologías espectroscópicas existentes.

Indican que estudios para cuantificar Pb, Cd, Cu, Zn y Mn se han realizado en vino, cerveza y otras bebidas alcohólicas. Sin embargo la presencia de materia orgánica en el medio y la necesidad de adicionar un electrolito soporte significaba una fuente de error que menguaba la eficiencia de la metodología.

En el artículo hacen una comparación entre varios electrodos de trabajo con el fin de determinar cual de ellos ofrece mejor precisión. Los electrodos estudiados fueron el HDME, el rotatorio de carbón vítreo (GCE), el de platino (PE) y el de oro (GE). El contraelectrodo era una barra de carbón y el

electrodo de referencia era $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$. Al final se hace una comparación entre los resultados obtenidos por la metodología propuesta y los obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica (ETAAS), para comprobar que no hay variaciones significativas.

Las condiciones electroanalíticas de trabajo fueron $E_d = -0.3\text{V}$, $t_d = 10\text{-}600$ seg. dependiendo de la concentración de cobre, $v = 10$ y 50 mV/seg. para HMDE y GCE, respectivamente.

Para el caso de la espectrofotometría de absorción atómica se trabajó con un espectrofotómetro de emisión de flama/ absorción atómica equipado con un quemador de aire acetileno de 10 cm. y lámparas de cátodo hueco. Las condiciones de trabajo se fijaban automáticamente.

Las concentraciones se determinaron por adiciones estándar. Después de dos adiciones se determinaba la concentración. El análisis se hacía por triplicado.

Las bebidas que se trabajaron fueron : ron, grappa (brandy italiano) y "espíritu de caña dulce". Este último se utilizó para fijar las condiciones de trabajo y para comparar los electrodos. En cuanto a los electrodos se encontró que al trabajar con barrido lineal de potencial como técnica de redisolución los electrodos que proporcionaban una señal del metal más definida eran el de HMDE y el GCE.

Además se encontró que el GCE es el que menor influencia sufre por parte de los compuestos orgánicos, por ello se pueden utilizar cortos tiempos de depósito y altas velocidades de barrido. En cuanto a la cuantificación se encontró que con este electrodo se tenía el doble de sensibilidad que con el HMDE. Su principal desventaja estriba en que no es posible determinar zinc con él. La imposibilidad para determinar Pb es el hecho de que su señal se traslapa con la del Cu.

Al comparar los resultados con los obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica se encontró sólo una diferencia de 7% con una baja desviación relativa.

El último trabajo que se presenta es el desarrollado con muestras de azúcar refinada para la determinación de zinc, cadmio y plomo^[16]. Sus autores Sanco et al. consideran, y con razón, que la presencia de metales pesados en el azúcar es de primordial control ya que esta materia es la base fundamental de las golosinas y "comida chatarra" que la mayoría de los habitantes del planeta consume. La FAO/WHO indica que los niveles máximos tolerables en la dieta diaria por todas sus fuentes (comida, aire y agua) debe ser $1\text{-}1.2$ $\mu\text{g}/\text{Kg}_{\text{de masa corporal}}$ de Cd y de $3.5\text{-}4$ $\mu\text{g}/\text{Kg}_{\text{de masa corporal}}$ de Pb.

Las metodologías más comunes para la determinación de estos elementos son UV/visible (pero su sensibilidad es mala) y absorción atómica (su sensibilidad es buena pero esta matriz causa serias interferencias, además de que su instrumentación es muy cara). Por otro lado ya existen trabajos que

reportan la aplicación de la voltamperometría de redisolución anódica con lo cual logran conjugar buena sensibilidad y bajo costo, además de requerir poco tratamiento de muestra.

Los autores proponen que es posible la cuantificación de Zn, Cd y Pb por DPASV en soluciones de azúcar sin requerir tratamiento previo. Por otro lado, se realizó el mismo estudio con muestras digeridas tanto por DPASV como por ETAAS.

La celda electroquímica estaba conformada por: ET: HDME, ER: Ag/AgCl/KCl sat y EA: Pt. El medio de reacción fue un amortiguador de acetatos 1M a pH 5.6. Las condiciones electroquímicas impuestas fueron: $E_d = -1.2V$, $t_d = 60$ seg., agitación hasta 30 seg. antes de la redisolución, $v = 20$ mV/s, amplitud del pulso: 50 mV.

Para el trabajo con el espectrofotómetro se mantuvieron las siguientes temperaturas de atomización y longitudes de onda: 1900°C y 398.8nm para Zn; 2100°C y 228.8nm para Cd; y 2300°C y 283.3nm para Pb.

Como parte del estudio se verificó la forma en que la presencia de sacarosa afecta la señal de los elementos a cuantificar, esto era importante ya que este compuesto podría adsorberse al electrodo y afectar la determinación. Los resultados mostraron que hasta una concentración de aprox. 200g/L la variación de la señal era sumamente importante. Corrigieron en parte este fenómeno empleando el método de adiciones estándar para la cuantificación.

De las pruebas estadísticas realizadas (análisis de residuales y prueba de F), se concluye que de las determinaciones realizadas DPASV (muestra no digerida), DPASV(muestra digerida) y ETAAS(muestra digerida) la que alcanzó mayor exactitud fue la DPASV con la muestra no digerida (solución de azúcar). El límite de detección del método se calculó como $\overline{X}_b + 3S_b$, en donde \overline{X}_b y S_b son la concentración promedio y la desviación estándar de un blanco repetido en 5 ocasiones, respectivamente. Los valores calculados para Zn, Cd y Pb fueron 1, 2 y 2 $\mu\text{g/Kg}$ de azúcar, respectivamente.

La precisión se calculó con tres muestras con cinco réplicas, para cada uno de los metales. Los bajos valores obtenidos (<10%) indican la buena reproducibilidad de la metodología.

El intervalo de concentraciones en el que se trabajó fue de 10 a 80 $\mu\text{g/Kg}$ para el Zn y para el Pb y Cd valores menores a 10 y 35 $\mu\text{g/Kg}$ respectivamente. La principal conclusión que se obtiene de este trabajo es que la determinación de estos metales por DPASV es una magnífica alternativa para no realizar tratamiento de la muestra.

2.3.3. MUESTRAS HUMANAS

En el trabajo desarrollado por Wasiak et al^[17], se presenta un estudio realizado en el cabello de personas en contacto permanente con ambientes de trabajo contaminados con metales pesados, el objetivo es determinar la presencia de plomo, cadmio, zinc y cobre en este tejido y saber si existe alguna relación con el lugar y tiempo de trabajo.

Dado que las técnicas electroanalíticas han demostrado su eficiencia en la determinación de metales a nivel de trazas se empleó el análisis por redisolución para la obtención de los resultados, esto debido a su alta sensibilidad, capacidad de especiación y bajo costo.

Las muestras se colectaron de personas que laboran en fábricas de baterías de plomo-ácido y de níquel-cadmio, y en estaciones vendedoras de gas (petróleo). Los resultados se compararon con los obtenidos de personas que no mantienen contacto con dichos ambientes, generalmente menores de 15 años.

El muestreo se realizó en función de la edad de la persona y del tiempo que llevaba trabajando en el lugar. Mencionan que el realizar un estudio del grado de exposición de las personas en medios contaminados en muestras de cabello, trae como ventajas que: i) la concentración de los metales de interés en este material es de las más altas en el cuerpo, ii) las muestras pueden ser colectadas rápido, fácil y sin estrés, y iii) el material es relativamente inerte así como homogéneo. Sin embargo la determinación puede variar de una persona a otra en función del color de pelo, el sexo, la raza, los hábitos (como fumar), el ambiente y la dieta.

La preparación de la muestra fue por digestión total en un medio $\text{HNO}_{3\text{conc.}}-\text{H}_2\text{O}_2$ con microondas al 80% de potencia. La mezcla obtenida se diluía después hasta 25 ml.

En cuanto a la determinación se trabajó por DPASV en un amortiguador de citrato de amonio pH 3.3 ± 0.2 . El electrodo de trabajo fue el de gota suspendida de mercurio. Los electrodos de referencia y auxiliar fueron de Ag/AgCl y Pt respectivamente. Las condiciones impuestas fueron: $E_d = -1.2\text{V}$, $t_d = 2\text{min}$, $v = 20\text{mV/s}$, $E_f = 0.2\text{V}$ y amplitud de pulso de 50mV.

Se comprobó la exactitud de la metodología propuesta con materiales de referencia estándar: cabello humano estándar No. 397-064 EC Bureau of Reference.

Los resultados obtenidos mostraron que para los trabajadores de los expendios de gas el contenido de los metales no eran muy elevados, con excepción del Cd que se presentaba particularmente elevado. Mientras que para los trabajadores de fabricas de baterías de plomo-ácido, tal como se

esperaría, el contenido de plomo es sumamente elevado, prácticamente dos órdenes de magnitud más elevadas que el de personas no expuestas a este ambiente, al mismo tiempo la concentración de zinc era inferior al contenido presente en personas no afectadas, esto hace suponer la posibilidad de un intercambio entre los elementos.

Por otro lado, en los trabajadores de la industria de baterías de níquel-cadmio el contenido de cadmio fue sumamente elevado, en algunos casos hasta cien veces mayores al límite superior reportado como recomendable en personas adultas. Por el contrario el nivel de zinc se encontraba por debajo del límite inferior indicado.

Como conclusión general se puede decir que el contenido de metales pesados en este material está en función del tiempo que se ha estado en contacto con el medio contaminante y las características del individuo, tales como hábitos de vida y dieta.

2.3.4. DETERMINACION EN PROCESOS INDUSTRIALES

El siguiente trabajo se desarrolló en la Universidad de Sevilla, España, por Alonso et al^[18]. El objetivo fue generar una alternativa de monitoreo de los metales pesados en el recorrido del tratamiento de aguas residuales para su uso en agricultura como abono.

Uno de los puntos importantes es que la concentración total no da la suficiente información sobre los efectos que éstos metales pueden generar en las instalaciones de la planta o en el tratamiento. La forma en que los autores resuelven el problema es realizando extracciones selectivas de las muestras de cada una de las seis etapas del tratamiento de las aguas.

Las extracciones propuestas dividen el contenido metálico en: lábiles (se filtra y se lleva a pH 4.7), intercambiables por H^+ (se filtra y se ajusta el pH a 2), no lábiles (se filtra y se digiere con $HNO_3/HClO_4$ a $120^\circ C$ por 8 hrs.) y enlazados fuertemente a la materia suspendida (sin filtrar se digiere como el anterior). Por éste método cada fase contiene las especies extraíbles por la fase anterior.

En cuanto a la determinación de los metales se seleccionó la voltamperometría de redisolución anódica, debido a las bajas concentraciones que es posible determinar y su bajo costo. Sin embargo se tiene la desventaja de que en la muestra se tengan sustancias activas al electrodo las cuales pueden afectar la cinética de la redisolución e inducir por ello modificaciones en la altura de la señal, lo anterior disminuye la exactitud de la metodología.

En el trabajo resuelven el problema intercambiando la muestra después de que se realizó el electrodeposición y colocando un buffer de acetatos (pH 4.7) para realizar la redisolución. El electrodo de

trabajo y el de referencia fueron el de gota suspendida de mercurio y el de calomel saturado, respectivamente. En cuanto a las condiciones se trabajó con un $E_d = -1.2V$, $t_d = 90\text{seg}$ con agitación hasta 40 seg antes de la redisolución.

La cuantificación se realizó por el método de adiciones estándar. Los resultados así obtenidos mostraron que la concentración de Cd es sumamente baja en prácticamente todas las etapas del tratamiento, por el contrario el zinc fue el elemento más abundante en todo momento.

Las concentraciones de Pb y Zn variaban en forma importante de un paso del tratamiento a otro y de un día a otro (se colectaron muestras durante tres días seguidos). Por el contrario la concentración de Cu no sufría cambios drásticos en todo el tratamiento. Sin embargo, la presencia de los metales disminuía, aunque fuera un poco en algunos casos, al terminar el tratamiento.

Las especies que se encontraban en mayor cantidad en todas las etapas eran las fuertemente inertes (no lábiles) y las enlazadas a materia suspendida. Esto se debía al alto contenido de materia orgánica y partículas que se encuentra en este tipo de agua. De cualquier forma los niveles encontrados no superaron los límites establecidos por la legislación española.

2.4. ESTUDIOS REALIZADOS EN MÉXICO

En esta sección se presentarán dos trabajos realizados, uno en el estado de Guanajuato y otro en el estado de Tabasco. El primero de ellos se realizó en la ciudad de León, Guanajuato, por M. A. Armienta, et al^[23], con el fin de estudiar el grado de contaminación por cromo y sus posibles fuentes. Se menciona que ambientalmente se pueden tener dos especies mayoritarias de este elemento, el Cr(III) y el Cr(VI). Entre estas dos formas es la última especie la que se sabe altamente tóxica y, por desgracia, altamente soluble en las condiciones normales en el agua subterránea de la localidad.

Las fuentes de este metal son tanto una fábrica de cromo llamada Química Central como dos centros curtidores que involucran el cromo en su proceso.

El muestreo se realizó en 58 puntos, de los cuales 4 fueron elegidos para ser tratados por extracción secuencial, esto con el fin de asignar la capacidad de los diferentes constituyentes del suelo para acumular los contaminantes y, así, predecir la movilidad de los contaminantes y su disponibilidad para las plantas. El resto de las muestras se trataron solo con agua destilada para cuantificar la porción móvil del elemento y con digestión ácida para determinar el contenido total.

La cuantificación se realizó por espectrometría de absorción atómica tanto de flama como por horno de grafito. Mencionan que el nivel de detección más bajo para la determinación con horno fue

0.001mg/L de cromo total en una porción de 25µL. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

Los resultados mostraron que de los 8km² muestreados, cerca de 0.90km² estaban contaminados con cromo. La mayoría del cromo contaminante provenía de las emisiones de la chimenea de la fábrica. Al hacer un muestreo tanto en la superficie del suelo como a 30cm de profundidad se encontraron marcadas diferencias en la distribución de este elemento, indican que esto puede deberse a la evaporación, adsorción, absorción por las raíces de las plantas, percolación a través de fracturas, o transporte por capas de permeabilidad heterogénea. En cuanto a los resultados encontrados por la extracción secuencial, se observó que el cromo fijado a los óxidos de hierro y manganeso se fijan más fuertemente en el suelo y es el menos móvil de todas las fracciones.

La mayoría de las muestras contenían el cromo en su forma reducida, lo cual evita en alto grado su movilidad ya que es la especie menos soluble. El cromo en su forma oxidada solo estaba presente en alta concentración en las muestras menos contaminadas. La baja movilidad del Cr(III) evitó que la vegetación del área acumule altos niveles de cromo.

En el segundo artículo, G. F. Vazquez et al^[24] reportan los resultados de la cuantificación de Zn, Cd, Pb y Cu en muestras del sistema de lagunas de Carmen-La Machona, en el estado de Tabasco.

Este sistema de dos lagunas se encuentra conectado entre sí por un canal y, a su vez, ambas lagunas se conectan con el Golfo de México, lo que le confiere muchas características marinas. En este sistema se realizan diversas actividades en pesca y acuicultura. Es importante tomar en cuenta que en esta agua se reciben tanto desechos domésticos como de agricultura.

En el trabajo se realizó la cuantificación de Zn, Cd, Pb y Cu en diferentes fracciones del agua de las lagunas, estas fracciones fueron: metales muy lábiles, moderadamente lábiles, débilmente lábiles e inertes, además de determinar el contenido de metales totales por digestión. Para la extracción selectiva se utilizó una resina intercambiadora tipo Ca-Chelax, tanto en columna como en reactor y cuantificando con voltamperometría de redisolución anódica, teniendo como medio de reacción un buffer de acetatos 0.1M a pH 6.5.

Se trabajó con 19 puntos de muestreo y en cada uno se realizaron estudios *in situ* de parámetros hidrológicos, temperatura, salinidad, pH, oxígeno disuelto y micronutrientes.

Se encontró que la laguna Machona presentaba los mayores contenidos de zinc y plomo totales, en comparación con la segunda laguna, sin embargo, se observó la relación inversa para el caso del cobre. Las concentraciones de cadmio, en todos los casos fueron menores a 0.02µg/L.

Es importante mencionar que no observaron tendencia alguna entre los puntos de muestreo encontrándose una gran dispersión entre ellos, posiblemente debido a las múltiples zonas de descarga y el constante flujo entre las dos lagunas y de ambas con el Golfo de México. Para el zinc, las concentraciones variaban entre 293 y 76 $\mu\text{g/L}$, para el plomo entre 163.6 y 8.5 $\mu\text{g/L}$ y para el cobre entre 20.8 y 4.4 $\mu\text{g/L}$.

La fracción soluble promedio para zinc, plomo y cobre variaba entre 30 y 57%. La especiación de los metales en dos sitios del sistema de lagunas mostró que una fracción significativa de plomo y zinc estaba en las categorías "moderadamente lábiles" y "débilmente lábiles", mientras que el zinc fue el único en encontrarse significativamente en la categoría de "inertes".

La concentración de cadmio es menor al límite permisible establecido para aguas costeras de México (SEDUE 1986). Las concentraciones de plomo y zinc son mayores a los valores reportados por SEDUE (1986).

2.5. CONCEPTOS DE ELECTROQUÍMICA

En general, la electroquímica se puede definir como el estudio de los procesos de reacción que ocurren en las interfaces conductor-solución generados por una perturbación externa o espontánea. Cuando estos procesos se estudian con el fin de especificar, identificar y/o caracterizar especies electroactivas, es decir, especies o grupos funcionales de ellas que presenta propiedades redox, se denomina electroanalítica.

Para el desarrollo del trabajo electroquímico se requieren de cuando menos dos electrodos y de un medio que los una. Uno de los dos electrodos, denominado de referencia, debe estar construido de tal forma que se logren dos objetivos: el mantener su diferencia de potencial, $\Delta\phi$, con respecto a la solución como una constante y el no permitir el flujo de corriente. El segundo electrodo se denomina indicador o de trabajo y, a diferencia del electrodo de referencia, se pretende que su $\Delta\phi$ con respecto a la solución varíe en función de los fenómenos que en ella se realicen. El proceso global involucra la comparación de las condiciones del electrodo indicador con las del de referencia.

En forma general se pueden definir dos tipos de celdas electroquímicas que difieren en sus condiciones cinéticas, de equilibrio y en la respuesta general. La primera de ellas es la potenciométrica que está basada en la medición de la diferencia de potenciales existentes entre el electrodo indicador y el

2. ANTECEDENTES

de referencia cuando el primero se encuentra en equilibrio electroquímico con la solución y se evita el flujo de corriente.

La segunda es la potenciostática y, por el contrario, se basa en un fenómeno dinámico. Requiere de un tercer electrodo llamado auxiliar (EA) cuyo objetivo es cerrar el circuito eléctrico y permitir así el flujo de corriente a través de la celda. Fundamentalmente el fenómeno estudiado es producto de la aplicación de una perturbación externa, generalmente una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (ET) y el electrodo auxiliar (EA), esto comparado con el electrodo de referencia (ER). En este caso se monitorea la corriente generada como respuesta del sistema cuando busca ajustarse a las nuevas condiciones. Dado que el presente trabajo se desarrollará con una celda potenciostática se dará mayor interés a los fenómenos que en ella ocurren.

Una de las características más importantes de las reacciones electroquímicas es que se desarrollan en la interfase entre un conductor (una superficie sólida como oro, platino o carbón, o bien un líquido como el Hg° y una solución de electrolito), por lo que se considera un sistema heterogéneo.

En este sistema las reacciones que se presentan son del tipo $Ox + ne^- = Red$ y se llevan a cabo tanto en el electrodo de trabajo como en el auxiliar, uno actuando como cátodo y el otro como ánodo o viceversa. El cátodo se comporta como una superficie capaz de donar electrones (en él las especies presentes en la solución se reducirán). El ánodo se comporta como una superficie capaz de recibir electrones (en él se realizará la oxidación de las especies en solución). Los electrones fluyen del cátodo al ánodo.

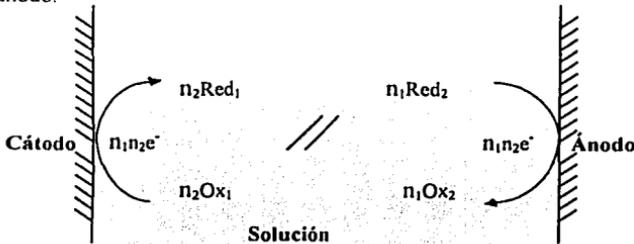


Figura 3. Procesos de reacción electroquímica en los electrodos de trabajo y auxiliar en una celda potenciostática.

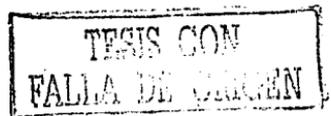
Ya que estudiar los fenómenos que ocurren en ambas superficies podría complicar demasiado tanto la instrumentación como el tratamiento teórico, en la práctica se selecciona la superficie de uno de ellos (el de trabajo) como objeto de estudio. Con este fin y para que las reacciones que se llevan a cabo

en el contra-electrodo (electrodo auxiliar) no afecten a las de interés, se busca que las dos semiceldas se encuentren lo más separadas posible, experimentalmente esto se logra mediante la utilización de membranas de vidrio poroso o puentes salinos. En la actualidad la utilización de microelectrodos o hasta ultramicroelectrodos de trabajo ha ayudado mucho a aumentar la separación entre ambos y a permitir que solo la superficie del ET limite el flujo de corriente (lo que ayuda al estudio de lo que pasa en ese electrodo).

Todo este arreglo de interfaces y flujo de especies en solución tiene un cierto grado de aporte en la diferencia de potencial que se mide en el potenciómetro. Así, cuando se impone un potencial lo que se mide se entiende como la suma del potencial impuesto, E_i ; del potencial de unión líquida, E_j , que se debe a la separación semipermeable de dos fases líquidas y, por último, del potencial de resistencia eléctrica de la solución de electrolito al paso de la corriente, $E = IR$. En la práctica E_j e IR son despreciables si se usan membranas de separación adecuadas o si ese prescinde de ellas usando microelectrodos y se trabaja en soluciones de sales iónicas concentradas (electrolitos soporte) para disminuir la resistencia eléctrica del medio.

$$\Delta E_{\text{medido}} = \{E_i + E_j + IR\} - E_{ER} \Rightarrow \Delta E_{\text{medido}} = \{E_i\} - E_{ER}$$

Cuando el potencial impuesto sobrepasa al de equilibrio se lleva a cabo la reacción electroquímica, la cual, sin embargo, puede no desarrollarse en forma sencilla y verse afectada por otras especies que se encuentran en la solución (existencia de reacciones químicas acopladas). Una ejemplificación de los fenómenos que pueden afectar a la reacción se presentan en la Figura 4. Los eventos mostrados pueden no realizarse en el orden indicado o más aun, pueden no ocurrir todos, con excepción de la reacción electroquímica y el transporte de masa^[20,29].



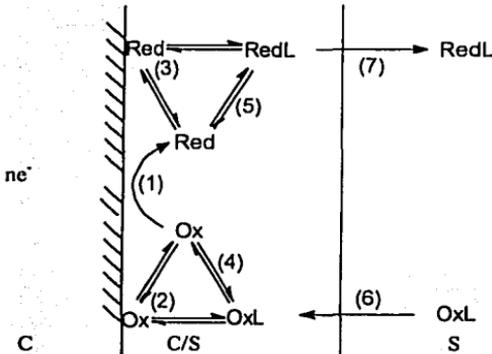
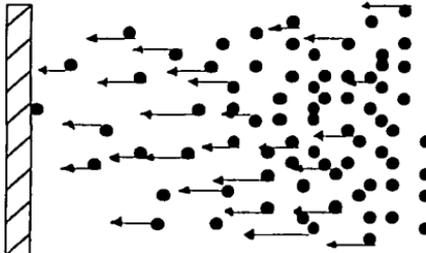


Figura 4. Fenómenos químicos y de transporte de masa que afectan la reacción electroquímica.

- (1) Es el evento principal: reacción electroquímica.
- (2) Adsorción del oxidante libre o en forma de OxL, antes de reducirse.
- (3) Adsorción del reductor libre o en forma de RedL, después de producirse por reducción de Ox.
- (4) Disociación del complejo formado por el oxidante y la partícula en solución antes de que se reduzca.
- (5) Formación del complejo RedL, o cualquier otro, una vez producido el reductor al electrolito.
- (6) Transporte del oxidante complejado del seno de la disolución a la interfase conductor-solución.
- (7) Transporte del reductor complejado de la interfase al seno de la disolución.

El transporte de masa se define como la forma y la rapidez con que las especies en solución se transportan hacia la interfase conductor-solución. Por ello es fundamental en los estudios electroquímicos controlar ambos fenómenos ya que la velocidad con que las especies llegan al electrodo puede limitar la reacción electroquímica, modificando así la respuesta obtenida.

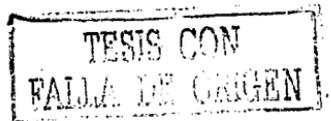
En general, el transporte de una especie a través de cualquier fluido tradicionalmente se estudia como resultado de tres mecanismos diferentes: difusional, convectivo y migratorio.



● **Difusión.** Se debe al movimiento de los iones o moléculas provocado por un gradiente de concentraciones y es proporcional a éste ^[20, 29].

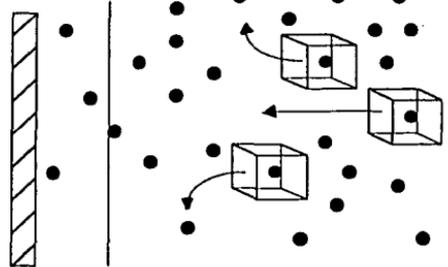
La relación que expresa el flujo debido a la difusión es la primera ley de Fick.

$$j_d = -D_i \text{grad}C.$$

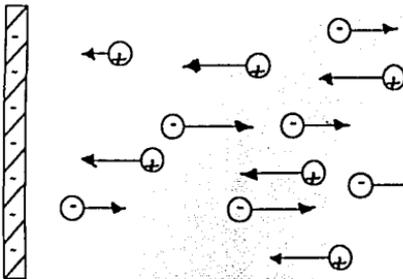


Convección. Se debe a los movimientos globales del líquido y está determinado por fuerzas superficiales o de columna que actúan sobre él. De esta manera los iones y moléculas se desplazan por fuerzas ajenas a ellos. Algunos ejemplos pueden ser la agitación de la solución, rotación del electrodo de trabajo o cambios en la temperatura del medio.

La expresión del flujo convectivo está dado por $j_c = C^*v$, donde la cantidad de materia transportada es el producto de la concentración C^* de la especie que reacciona por la velocidad v de movimiento del líquido en una dirección determinada.^[20, 29]



Migración. Es el movimiento de especies cargadas hacia el electrodo de carga contraria debido a atracciones electrostáticas. Para que se lleve a cabo se debe romper el equilibrio de la disolución por imposición de una diferencia de potencial.



El flujo migratorio está dado por $j_m = C^*v_m$. Aquí v_m es la velocidad con que se mueven los iones bajo la acción de un campo eléctrico y está relacionada con la movilidad u_i y la intensidad del campo $E = \text{grad}\phi$ (ϕ es el potencial eléctrico). Considerando estas relaciones se llega a la expresión $j_m = C_i \cdot Z_i \cdot (D_i F / RT) \text{grad}\phi$ ^[20, 29]

Los tres mecanismos pueden actuar simultáneamente o en paralelo, por lo que sus contribuciones son aditivas

$$J_T = j_D + j_c + j_m$$

Donde J_T es el flujo total de las partículas. Al sustituir en esta expresión las funciones encontradas para cada término se obtiene que

$$J_T = C_i v - D_i \text{grad} C_i - (D_i F Z_i / RT) C_i \text{grad} \phi. \Rightarrow J_T = C_i v$$

El término migratorio se puede reducir al mínimo utilizando un electrolito que no participe en ninguna reacción electroquímica, en una concentración mucho mayor que la de las especies objeto de estudio. Al mismo tiempo hay dos formas de manejar el término convectivo: la primera es mantener la temperatura constante en ausencia de vibración o agitación (régimen de difusión pura, RDP), la segunda es el controlarla por utilización de un electrodo giratorio, por agitación de la solución o por la técnica de electrodo goteante de mercurio (régimen de difusión-convectiva, RDC).

Sin embargo, las condiciones y fenómenos que se presentan en la interfase conductor-solución no son para nada sencillos, de hecho son sumamente extremas. A la pequeña distancia que separa a la superficie del conductor de la zona de la solución donde la teoría termodinámica sencilla tiene aplicación, se le llama doble capa eléctrica y una de sus principales características es el ser considerada como un capacitor, el cual se carga, por un lado, con los iones que se aproximan al límite de la doble capa, y por el otro, con las cargas generadas por la imposición de un potencial en el conductor.

Esto es sumamente importante dado que el proceso de carga de este capacitor (formación de la doble capa) genera una corriente residual (capacitiva) que es responsable del límite de detección de muchas técnica electroanalíticas. Así, la corriente medida es un aporte tanto de la corriente debida a la carga de la doble capa como a la reacción electroquímica (Figura 4), esta última recibe el nombre de corriente farádica o de electrólisis.

$$I_{\text{medida}} = I_{\text{capacitiva}} + I_{\text{farádica}}$$

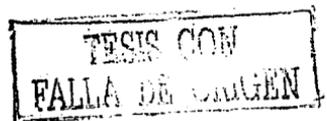
El esfuerzo teórico que se ha generado para explicar los procesos y los resultados obtenidos en los experimentos electroquímicos no es simple (puesto que los fenómenos tampoco lo son), sin embargo, apoyándose en los modelos de la doble capa eléctrica, de la cinética de reacciones y las elaboradas para el campo electromagnético, se obtienen expresiones que relacionan la corriente medida con el potencial aplicado, además de caracterizar la velocidad de la reacción electroquímica y de transporte de masa.

Los aspectos fundamentales de este desarrollo teórico son:

- 1) La corriente generada es un aporte de la corriente de oxidación y reducción de las especies en solución, entendiéndose como reacción principal $Ox^{n+} + ne^- = Red$, y se expresa como

$$I = \vec{I} - \vec{I}$$

$$\vec{I} = nF \vec{v} = nFk_0^1 C_O \quad \vec{I} = nF \vec{v} = nFk_R^1 C_R$$



Donde n se refiere al número de electrones que participan en la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday y tiene un valor de $96500 \text{ C/mol} \cdot e$, k_o y k_R son las constantes de velocidad de la reacción de oxidación y reducción respectivamente, C_o y C_R son las concentraciones de las especies oxidada y reducida respectivamente.

- 2) La variable medible de la cual es función la velocidad de la reacción electroquímica es el llamado sobrepotencial, η , que se define como $n = E_i - E_{eq}$ donde E_i es el potencial aplicado y E_{eq} es el potencial de equilibrio del sistema.
- 3) La expresión que indica el sobrepotencial que es necesario aplicar para llegar a una determinada velocidad del proceso electroquímico, cuando la reacción está únicamente controlada por la transferencia de carga, es

$$i = i_o \left\{ \exp \left[-\frac{\beta n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1-\beta) n F \eta}{RT} \right] \right\}$$

Con β como la fracción del potencial total que se emplea para disminuir la energía libre de activación de la reacción. El factor i_o se puede considerar como la velocidad de reacción tanto directa como inversa en el equilibrio ($i = 0$) y determina el grado de polarización del electrodo.

- 4) Cuando el $|\eta|$ es lo suficientemente grande como para que se lleve a cabo la transferencia de electrones a través de la interfase (flujo de corriente) entonces se lleva a cabo la reacción electroquímica.^[29]

2.5.METODOLOGÍA ELECTROANALÍTICA A UTILIZAR

2.5.1.VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA

El trabajo con redisolución anódica involucra dos procesos contrarios y complementarios: 1) Las especies analíticas se reducen al electrodo, depositándose en la superficie (electrodeposición) y 2) la posterior oxidación (redisolución) en donde las especies depositadas regresan a la solución del electrolito.

En el primer paso, que puede considerarse el más importante, un electrodo conveniente es mantenido en un potencial más catódico que el de reducción del o los elementos a determinar. Con esto las especies en solución se desplazan al electrodo y se reducen depositándose, formando en muchos casos una aleación (amalgama para el caso del mercurio) con el material del electrodo. La



cuantitatividad de este proceso depende de la concentración de los analitos, del área del electrodo, el potencial seleccionado, el tiempo que se permita que se lleve a cabo el proceso, y las propiedades difusivas de las especies en la solución del electrolito (transporte difusivo) o de la agitación impuesta (transporte convectivo).

En la práctica las variables a controlar para obtener la mayor eficiencia en el depósito son el electrodo de trabajo utilizado, el potencial de depósito, el tiempo de depósito y el transporte de masa. Los electrodos que más comúnmente se emplean en esta metodología son el de gota suspendida de mercurio, el de película fina de mercurio, el de carbón vítreo, el de oro y el de película fina de oro. De todos ellos los que ofrecen mayores ventajas son los de mercurio dado que la mayoría de los cationes metálicos forman aleaciones o cuando menos son solubles en él. Los demás electrodos se prefieren cuando lo que se va a analizar incluye la determinación de mercurio.

En cuanto al potencial y tiempo de depósito pueden considerarse como los factores que más afectan la determinación en esta etapa, el que no se seleccionen adecuadamente puede provocar un importante aumento en el error relativo de la determinación. Como consideraciones generales para su elección pueden nombrarse: si es un análisis mono elemental se acostumbra a realizar un estudio denominado curva pseudopolarográfica que se obtiene al graficar la corriente de pico obtenida en función del potencial de depósito aplicado, con ello se determina cual es la influencia del potencial en la cuantitatividad y definición de la señal estudiada, se puede observar además la posible pasivación del electrodo de trabajo. Cuando el análisis es multielemental este proceso no es muy común dado que se pretenden determinar todos los elementos en una sola corrida por lo que el potencial seleccionado es aquel que sea lo suficientemente reductor como para que todas las especies reaccionen al electrodo.

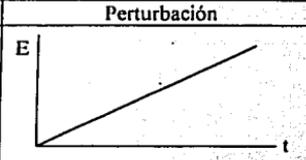
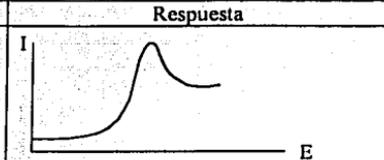
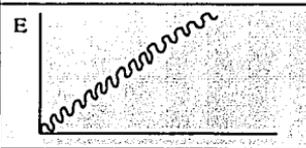
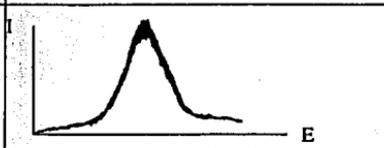
Para el tiempo de depósito se puede realizar un estudio muy parecido dado que si se selecciona un potencial de depósito conveniente se puede graficar la corriente de pico en función del tiempo de depósito. En muchos casos la relación obtenida es lineal hasta llegar a un umbral en donde el área del electrodo para la cantidad del elemento que se pretende depositar no es suficiente y el electrodo se pasiva. Lo más importante radica en seleccionar un tiempo que no sea demasiado pequeño como para que la sensibilidad sea muy pobre (la cantidad del analito sea demasiado pequeña para poder ser determinada) o que, por el contrario, sea tan elevada que la cantidad de analito depositado fuera tan grande que no se obtenga una señal definida (por lo que el error asociado a la determinación es muy grande) o que el tiempo requerido para la determinación lo haga ineficiente en la práctica.

2. ANTECEDENTES

En todos los trabajos de redisolución es sumamente importante que durante el proceso de depósito la solución se agite en forma constante, esto tiene el fin de que el electrodepósito no dependa de la velocidad de difusión de las especies, ya que, dado que estas velocidades generalmente son muy pequeñas, el tiempo que se requeriría para depositar una cantidad detectable del analito sería demasiado largo. Sin embargo, al igual de importante que la agitación es el proporcionar al electrodo un tiempo de reposo previo a la etapa de redisolución, esto se hace deteniendo la agitación en un intervalo de tiempo que puede ir de 40-10 seg. antes del barrido anódico. El fin de este intervalo es, permitir que se establezca la difusión pura como única forma de transferencia de masa, y permitir que se homogeneice la distribución del o los analitos en el electrodo.

Posterior a todas estas condiciones sigue el paso de la redisolución mediante un barrido de potencial con el cual se realizará la determinación de las especies que se encuentran en el electrodo. Esta sección se puede considerar completamente aparte del depósito pues hay toda una serie de técnicas electroanalíticas para realizarlo y su elección depende, en general, del equipo del que se dispone y de la sensibilidad que se requiere alcanzar.

A continuación se hace un listado de las técnicas más usadas para este paso.

Técnica	Perturbación	Respuesta
Voltamperometría de barrido lineal de potencial		
Voltamperometría ac (corriente alterna)		
Voltamperometría diferencial de pulsos		

La elección de una u otra depende tanto de la concentración que se pretende determinar como de los equipos disponibles. De cualquier modo las más comúnmente usadas son la de barrido lineal y la diferencial de pulsos.

2.5.2. TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS A UTILIZAR

VOLTAMPEROMETRÍA DE BARRIDO LINEAL DE POTENCIAL

Esta técnica se basa en la aplicación de un potencial que se incrementa o decrecienta en función del tiempo $v = |dE/dt|$, de tal modo que $E = E_{in} \pm vt$ (Figura 5); en esta ecuación E_{in} es el potencial de inicio ($t=0$), el signo positivo se aplica cuando el barrido se hace en dirección catódica y el signo negativo cuando el barrido se hace en dirección anódica, los estadounidenses manejan la convención inversa.

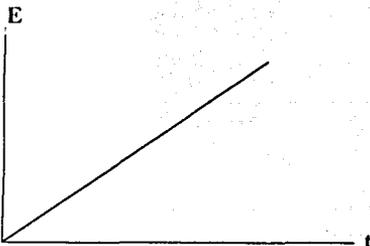


Figura 5. Rampa de potencial aplicado para voltamperometría de barrido lineal

Este proceso puede realizarse tanto con electrodo de mercurio goteante (polarografía), gota suspendida de mercurio o electrodos sólidos (voltamperometría).

En la Figura 6 se muestra un gráfico típico obtenido por esta técnica. En ella se observan tres zonas. En la primera, AB, la corriente generada se debe principalmente al aporte capacitivo; no hay reacción electroquímica. En la segunda, BC, ya se

ha alcanzado un η lo suficientemente grande para que se lleve a cabo la reacción electroquímica y la corriente medida sufre un aumento brusco por el aporte de la $i_{far\grave{a}dica}$.

En la tercera zona, CD, el evento se realiza en régimen de difusión pura llegándose a un punto en que la concentración del analito en las cercanías de la interfase es prácticamente cero, por lo tanto, la corriente comienza a disminuir¹¹³.

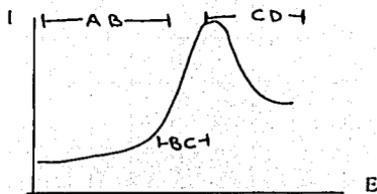


Figura 6. Voltamperograma típico obtenido por la voltamperometría de barrido lineal de potencial cuando se trabaja en régimen de difusión pura

Cuando se utiliza esta técnica con un electrodo goteante de mercurio la corriente de pico está dada por:

$$i_p = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C_E v$$

donde C_E es la concentración del analito en la gota del mercurio y v es la velocidad de la rampa para el barrido de potencial. Para el electrodo de película fina de mercurio, MTFE, la teoría desarrollada por Vries y van Dalen genera la siguiente expresión

$$i_p = 1.1157 \times 10^6 n^2 A C_E L v$$

donde L es el grosor de la película. La cantidad de analito en un MTFE está dada por $Q_m = n F A C_E L$, la ecuación de i_p se reduce a $i_p = 11.6 n v Q_m$.

El primer parámetro en la maximización en la calidad de la señal de redisolución es la velocidad de barrido. Generalmente para el barrido lineal las velocidades mayores a 50 mV/s se emplean para mejorar la resolución de picos adyacentes y proveer de grandes corrientes de pico. El cambio rápido y continuo en el potencial desafortunadamente genera una corriente no-farádica relativamente grande (corriente capacitiva), la cual generalmente provoca una alta línea base y el ocultamiento de las señales que se encuentran al nivel del ruido. La corriente capacitiva puede ser calculada en forma aproximada como sigue: $i_c = A C_D v$ donde C_D es la capacidad diferencial de la doble capa del electrodo. En esencia, la corriente capacitiva es directamente proporcional al incremento en la velocidad de barrido. Esto hace que en la práctica se tenga un límite en el manejo de la velocidad de barrido como factor para mejorar la señal del analito, y provoca que se busquen técnicas en donde se puedan minimizar los efectos de la corriente de carga de la doble capa.

Con este fin es que se maneja la voltamperometría diferencial de pulso como una de las herramientas más importantes para lograr abatir la línea base. Las principales diferencias con el barrido

lineal son: a) la variación del potencial no se realiza como un incremento gradual sino como una consecuencia de pequeños saltos (pulsos) que posteriormente regresan a un potencial un poco mayor que el original; b) no se toma un valor de corriente asociado al potencial aplicado en cada tiempo sino que se recogen dos corrientes, una antes de aplicarse el pulso, tiempo τ' , y otra justo antes de que desaparezca, tiempo τ , y c) el resultado experimental es un gráfico de la diferencia de corrientes, $i(\tau) - i(\tau')$, contra el potencial base. Obviamente el nombre del método se deriva de esta medición diferencial de corrientes.

VOLTAMPEROMETRÍA DIFERENCIAL DE PULSOS

Las principales características de la rampa de potencial aplicada para esta técnica son: 1) la aplicación de un potencial constante durante un intervalo de tiempo relativamente amplio (0.5-4 seg); 2) después de este tiempo se impone un pulso de entre 10 a 100 mV superior al anterior por un intervalo de tiempo muy pequeño (5-100 mseg), y 3) al término de este tiempo se regresa a un potencial superior al de inicio, para comenzar con otro ciclo. En la Figura 3 se muestra la rampa de potencial aplicada para esta técnica.

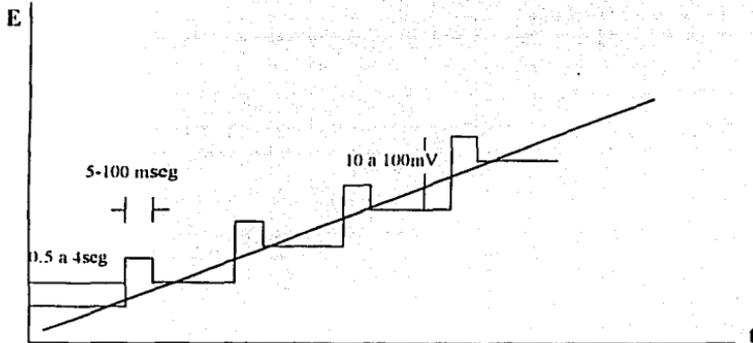


Figura 7. Programa de potencial aplicado en la voltamperometría diferencial de pulsos.

La disminución de la línea base en el voltamperograma se entiende como el resultado de las diferentes velocidades de respuesta entre la corriente capacitiva y la farádica con respecto al potencial aplicado. Cuando un potencial base es mucho menor al requerido para que se lleve a cabo la reacción electroquímica, la electrólisis presente es despreciable, por lo que la corriente obtenida es prácticamente

debida a la carga de la doble capa. Después de un tiempo, τ' , el potencial es cambiado bruscamente a un valor E , mayor al anterior (en cuanto a la reacción de interés), lo cual provoca que tanto la corriente capacitiva como la farádica aumenten, sin embargo, durante el tiempo que dura el pulso, la corriente no farádica disminuye en forma muy rápida en comparación a la debida a la reacción electroquímica. Esto provoca que en las cercanías del fin del pulso la mayor parte de la corriente obtenida sea casi exclusiva del aporte farádico. Por lo tanto, cuando se hace la diferencia entre la corriente observada justo antes del pulso y aquella justo antes de que termina el aporte de la corriente capacitiva se resta mutuamente, permitiendo que sobresalga la debida a la reacción electroquímica. En la Figura 8 se representan los procesos indicados.

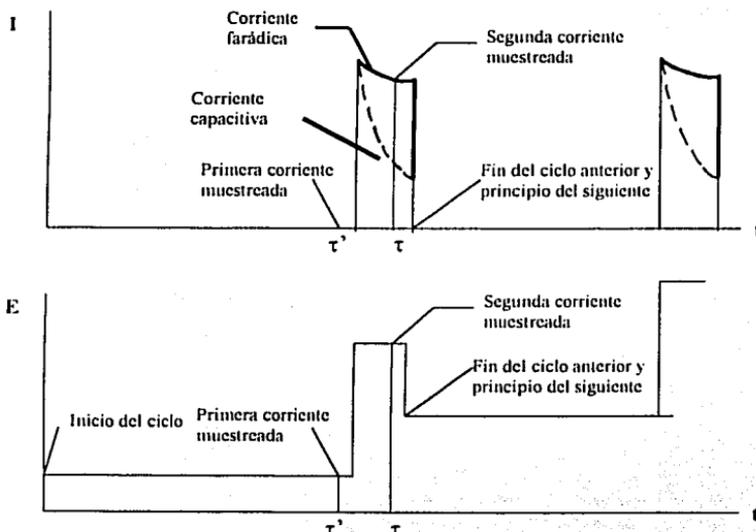


Figura 8. Eventos en un ciclo en el experimento de voltamperometría diferencial de pulsos.

En cuanto a la respuesta obtenida es una gráfica de ΔI contra E_{ap} , en donde se observan tres zonas principales que se asocian a diferentes etapas en la reacción electroquímica: (I) cuando el potencial aplicado es muy inferior al E° de la reacción electroquímica al igual que el pulso de potencial

aplicado, como consecuencia de esto no se genera un aumento considerable en la corriente; (2) cuando el potencial aplicado se encuentra alrededor del E^0 , el pulso de potencial sí favorece la reacción electroquímica por lo que se genera un brusco aumento en la corriente (en valor absoluto); (3) una vez que se llega a valores de potencial donde la reacción electroquímica se lleva a cabo en su máxima velocidad, la corriente generada es prácticamente constante a cualquier potencial por lo que en el ΔI es constante en un valor cercano a cero. En la Figura 9 se muestra un voltamperograma típico obtenido por esta técnica.

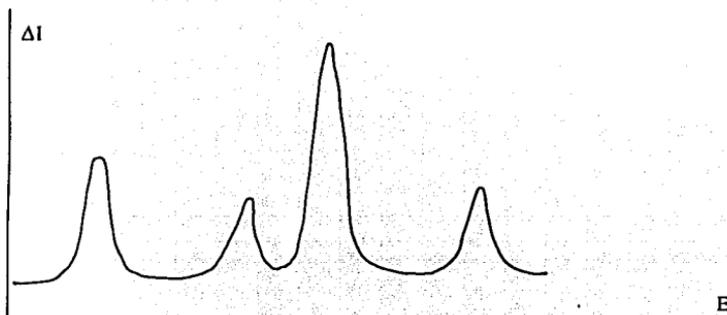


Figura 9. Señales obtenidas por la técnica de barrido de potencial diferencial de pulsos.

La expresión teórica de la diferencia de corrientes considerando que el potencial base impuesto a diferentes tiempos es $E + \Delta E$, donde ΔE es la altura del pulso es:

$$|\delta| = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}(t-t')^{1/2}} \cdot \frac{(1-\sigma)}{(1+\sigma)}$$

donde n , F y A son el número de electrones participantes en la reacción, la constante de Faraday y el área del electrodo respectivamente; D_0 y C_0 son la constante de difusión y la concentración de la especie oxidante y $\sigma = \exp\left[\frac{nF}{RT} \frac{\Delta E}{2}\right]$, con R y T como la constante de los gases y la temperatura. El cociente $(1-\sigma)/(1+\sigma)$ decrece monótonamente cuando disminuye $|\Delta E|$ y es cero cuando $\Delta E=0$. Cuando ΔE es negativo δ es positiva (o anódica), y viceversa^[20].

Algunos datos de límites de detección de las dos técnicas mostradas se presentan en la Tabla^{8[19]}.

Tabla 8. Comparación de los límites de detección reportados hasta 1974

Elemento	Diferencial de pulsos (ng/mL)	Barrido lineal (ng/mL)
Bi	----	0.01
Cd	0.005	0.01
Cu	0.005	0.01
Ga	0.4	----
In	0.1	----
Pb	0.01	0.02
Rh	----	10.0
Tl	0.01	0.04
Zn	0.04	0.04

Debido a los beneficios y al nivel de concentraciones que es necesario determinar en el presente trabajo se eligió a la voltamperometría diferencial de pulsos como la técnica a emplear en la etapa de redisolución.

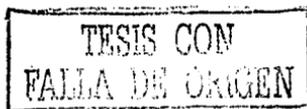
3.0. OBJETIVOS

El presente trabajo se originó como parte de un proyecto multidisciplinario impulsado por la Universidad Autónoma de San Luis Potosí que tiene como objetivo estudiar el grado de contaminación por metales pesados de los alrededores de una zona empleada como almacén de desechos de extracción (Jales) por una empresa minera.

Dentro de este proyecto general la participación de este trabajo es el implementar una metodología de especiación, alternativa a la determinación por absorción atómica, para los metales zinc, cadmio, plomo y cobre. Esto proporcionará una orientación a los posteriores trabajos que se realizarán en la zona de muestreo.

Dentro de los objetivos particulares se tienen:

- 3.1 Desarrollar una metodología de extracción para las muestras de tierra que permita especiar los metales presentes como libres, intercambiables y ligeramente complejados con materia orgánica.
- 3.2 Aplicar las técnicas electroanalíticas para la cuantificación de los metales extraídos, considerando el requerimiento de cuantificación simultánea de los elementos.
- 3.3 Establecer la relación existente entre los puntos de muestreo y la concentración encontrada de cada metal, esto con el fin de orientar posteriores investigaciones en la zona.



4.0 PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MEDIO DE REACCIÓN Y ESTANDARES

Ya que la reacción electroquímica está en función de las especies que esté formando el analito en la solución, es muy importante seleccionar adecuadamente tanto el pH (por la posible formación de precipitados y complejos hidróxido) como la formación de complejos con el buffer seleccionado.

En general, en la literatura se sugieren medios de reacción ácidos para la cuantificación de metales, tales como buffer de acetatos o bifalato o soluciones de ácido perclórico, nítrico o clorhídrico. En el laboratorio se realizaron pruebas con los ácidos perclórico y nítrico, para usarlos como medio de reacción, sin embargo, los voltamperogramas obtenidos no mostraban una línea base satisfactoria para el grado de sensibilidad que se buscaba alcanzar. La siguiente opción fue el medio de bifalato de potasio, el cual no mostraba impurezas que nos impidieran realizar la cuantificación, al mismo tiempo que, al adicionar los estándares metálicos, se definían claramente las señales correspondientes a Zn, Cd, Pb y Cu. Tomando esto en cuenta se seleccionó como medio de reacción un buffer de bifalato 0.1M pH5.

El agua destilada utilizada se generó en el laboratorio y presentó una conductividad de 0.375 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Los estándares de cada uno de los metales se prepararon a partir de las siguientes sales, grado analítico: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

A continuación presentan las condiciones de pureza de estos reactivos:

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

J. T. BEAKER grado analítico

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ min. 99.2%

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

MERCK grado analítico

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ min. 99.5%

ZnSO₄·7H₂O

MERCK grado analítico

ZnSO₄·7H₂O min. 99.5%Cu(NO₃)₂

SIGMA grado analítico

Cu(NO₃)₂ 98-102%

EDTA sal disódica, dihidratada

J. T. BAKER grado analítico

Na₂C₁₀H₁₄N₂O₈·2H₂O 99.8%NH₄NO₃

MERCK grado analítico

NH₄NO₃ min. 99%NH₄OH

J. T. BAKER grado analítico

NH₃ 29.6%HNO₃

J. T. BAKER grado analítico

HNO₃ (por acidimetría) 65.3%

En todos los casos las concentraciones de los estándares fueron 1 y 10ppm lo que correspondía a $10^{-5.05}$ y $10^{-4.05}$ M para el Cd; $10^{-5.31}$ y $10^{-4.31}$ M para el Pb; $10^{-4.81}$ y $10^{-3.81}$ M para el Zn y $10^{-4.80}$ y $10^{-3.80}$ M para el Cu, respectivamente.

4.2. MEDIOS EXTRACTANTES Y METODOLOGÍA DE EXTRACCIÓN

Para extraer las especies lábiles se empleó como medio extractante agua destilada. En el caso de las especies intercambiables se seleccionó como medio extractante una solución 1M de acetato de amonio a pH 2. Ésta se preparó a partir de la sal NH_4NO_3 y del ácido acético glacial. El pH se llevó a 2 con HNO_3 conc.

Para los metales ligeramente enlazados a materia orgánica se seleccionó como extractante una solución 0.05M de EDTA a pH 7, la cual se preparó a partir de la sal disódica del EDTA. El pH inicial fue de 5 y se llevó a 7 por adiciones de amoniaco concentrado.

Se comprobó que estos medios no contenían a los metales de interés (o alguno otro que pudiera interferir en la cuantificación) en cantidad suficiente para ser detectado por el método seleccionado mediante la obtención los blancos correspondientes.

Para realizar la extracción se siguió el siguiente procedimiento. Un frasco de vidrio de 20mL de capacidad se lavó con HNO_3 3M y agua destilada, para evitar la contaminación de las muestras. Una vez seco se pesaron 5g de muestra para ser extraída. Posteriormente se adicionaron 10 mL del medio extractante y se agitó en forma constante durante hora y media. Se monitoreó el pH de la solución, el cual prácticamente permanecía constante, para algunas muestras fue necesario agregar NH_4OH o HNO_3 0.1M para llevar el pH al valor de extracción. La temperatura del cuarto fue constante en ese intervalo de tiempo en 25°C.

Una vez concluido ese tiempo se dejó decantar y la fase acuosa se separó en un tubo de centrifugación, se centrifugo a 4000 r.p.m. por 2 min. y se filtró. El extracto obtenido se almacenó a 4°C hasta su análisis^[2,27].

En la Figura 10 se muestra el esquema de extracción correspondiente.

ESQUEMA DE EXTRACCIÓN

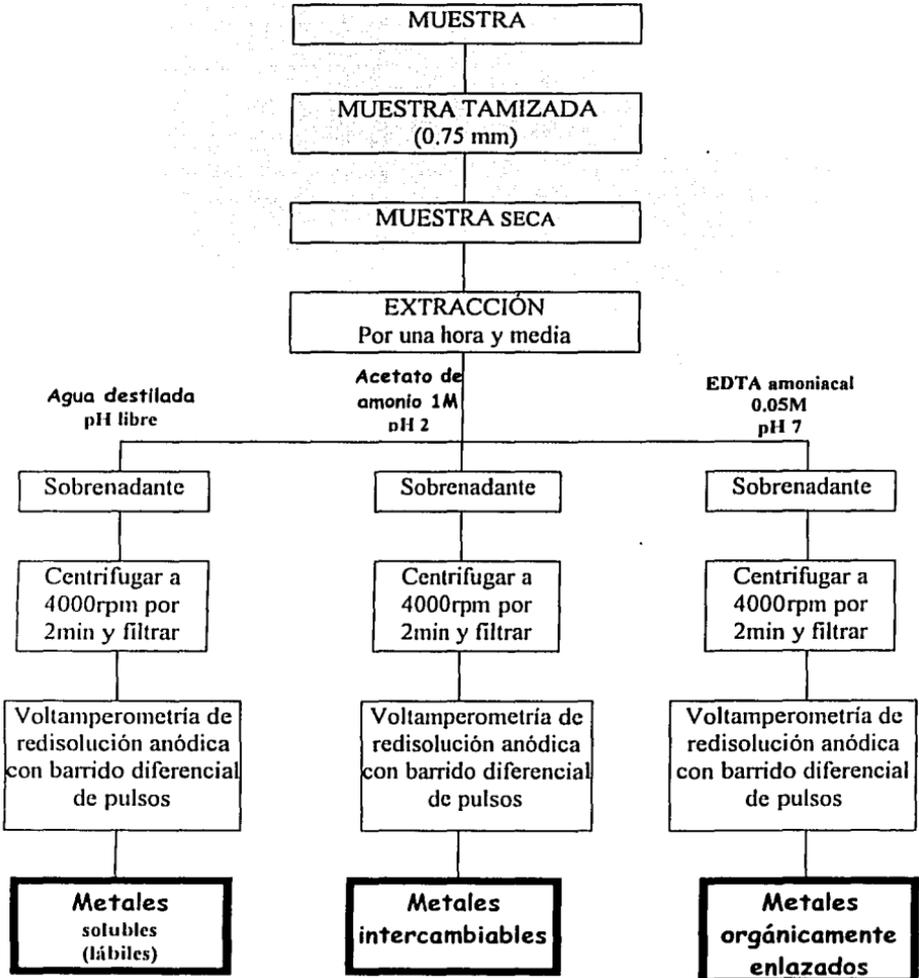


Figura 10: Secuencia de extracción aplicado a las muestras de suelo

4.3. LA CELDA ELECTROQUÍMICA

La celda era METRHOM de 15 mL de capacidad, la cual se lavaba con: 1) agua destilada, 2) HNO_3 3M y 3) agua destilada, para finalmente secarse a 60°C .

Como electrodo de trabajo se empleó el electrodo de gota suspendida de mercurio (diámetro aproximado de 0.25mm). El electrodo de referencia fue $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{3M}$ y como contra-electrodo se usó un alambre de oro.

El polarógrafo empleado fue un HMDE METHROM VA Stand 663 con graficador integrado. Previo a cada análisis se burbujeaba el medio con N_2 humedecido para eliminar el oxígeno disuelto.

En la Figura 11 se muestra un diagrama de la celda.

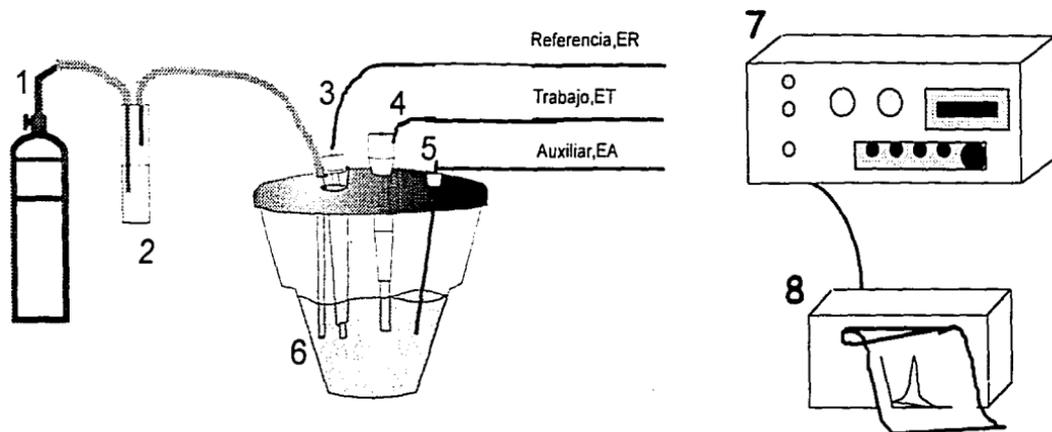


Figura 11: (1) Tanque de N_2 ; (2) Humidificador de N_2 ; (3) Electrodo de referencia; (4) Electrodo de trabajo; (5) Electrodo auxiliar; (6) Celda con medio de reacción; (7) Polarógrafo HMDE, (8) Graficador integrado.

TESIS CON
FALLA DE COPIAR

4.4. TRABAJO EXPERIMENTAL Y PROGRAMA DE PERTURBACIÓN**4.4.1. Curvas Altura de pico = $f(t_d)$**

Con el fin de determinar las condiciones de trabajo favorables para la cada analito se obtuvieron los voltaperogramas de redisolución a diferentes tiempos de depósito, con ellos se generaron las curvas de altura de pico vs. el tiempo de depósito. Las condiciones experimentales que se manejaron fueron las siguientes:

- Se adicionaron en cada celda 5 mL del medio de reacción
- Se adicionaron volúmenes de los estándares de cada metal, tal que se tuviera una concentración aproximada de 1 μM de cada uno.
- Se aplicó un potencial de depósito de -1.2 V por tiempos que iban de 1 a 10 min. Se mantuvo agitación constante hasta 30s antes del barrido de potencial.
- El barrido (redisolución) se realizó en las siguientes condiciones:
 - o $E_i = E_d$
 - o $E_r = 0.0\text{V}$
 - o $v = 10\text{mV/s}$
 - o $\Delta I/\Delta L = 1\text{nA/mm}$
 - o La amplitud del pulso de potencial fue de 50mV.
- Estas condiciones se mantuvieron constantes durante todo el trabajo experimental.
- Para la cuantificación de todos los metales en la muestra extraída con EDTA se manejó en el medio 4.5mM de este ligante. Para el caso del medio de acetato de amonio la concentración fue 0.042M.

4.4.2. Curvas de calibración

- Para obtener las curvas de calibración se manejaron tiempos de depósito de 1, 5 y 10 min.
- Las adiciones realizadas para cada analito estaban en función de la respuesta de cada uno en el sistema.
- Las condiciones electroquímicas de trabajo son las mismas que en la sección 4.4.1.

4.4.3. Cuantificación del contenido de Cu, Cd, Pb y Zn en las muestras.

- Los tiempos de depósito manejados fueron 1, 5 y 10 min.
- Las adiciones de los extractos de cada muestra variaban desde 10 μL hasta 300 μL , dependiendo del contenido de cada una.
- Las condiciones electroquímicas aplicadas se presentan en la sección 4.4.1.

4.5. LAS MUESTRAS

Las muestras estudiadas se obtuvieron de las zonas que rodean la presa de Jales que maneja una empresa minera en el Estado de San Luis Potosí. La presa se hizo en una depresión natural que forma un pequeño cañón. Las dimensiones de ésta son de aproximadamente 9ha de superficie.

Muestreo: se colectaron 6 muestras, en dos grupos que, en fila, suben por la ladera que sobresale de los desechos. Las series se caracterizaron, de la más cercana a la más lejana, como: 1Aw, 1Bw 60m, 1Cw y 8Aw, 8Bw, 8Cw. En la Figura 12 se presenta un diagrama de la zona de muestreo.

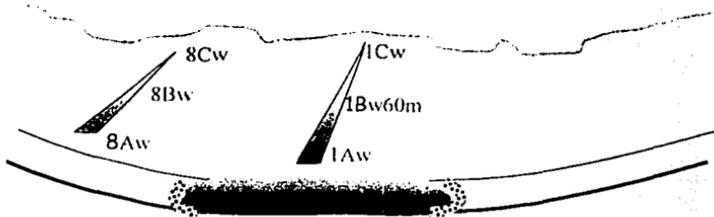


Figura 12. Distribución de la zona de muestreo respecto a la presa de Jales.

El suelo es de tipo luvisol crómico y se caracterizó por tener un enriquecimiento de arcillas en el subsuelo, al igual que los Acrisoles, aunque son más fértiles y ácidos. Se encuentran principalmente en zonas templadas o tropicales lluviosas y con menos frecuencia en climas más secos.

5.0. RESULTADOS

5.1. ESTUDIOS PRELIMINARES

La primera etapa del trabajo experimental fue la caracterización del medio de reacción y los medios de extracción a utilizar, esto con el fin de conocer la influencia de éstos en la cuantificación de los metales.

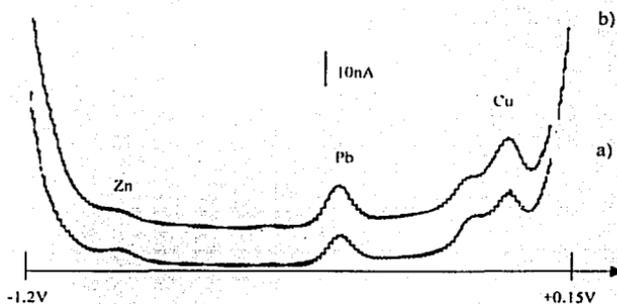


Figura 10. Voltamperogramas obtenidos para: a) bifalato de potasio 0.1M y b) el mismo medio de a) pero en presencia de 0.0566M de acetato de amonio (300 μ l. del medio extractante). $t_p=10$ min. $v=10$ mV/s. $\Delta I/\Delta L=1$ nA/mm

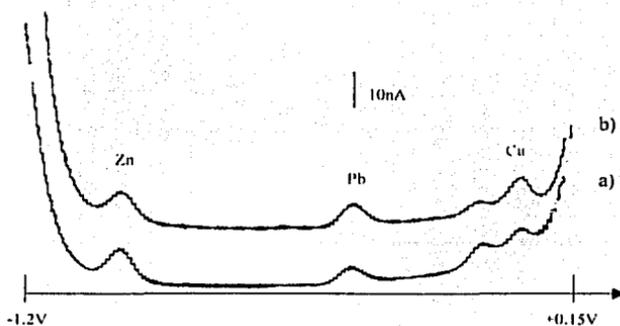


Figura 11. Voltamperogramas obtenidos para: a) bifalato de potasio 0.1M y b) el mismo medio de a) pero en presencia de 0.0566M de acetato de amonio(300 μ l. del medio extractante). $t_p=5$ min. $v=10$ mV/s. $\Delta I/\Delta L=1$ nA/mm

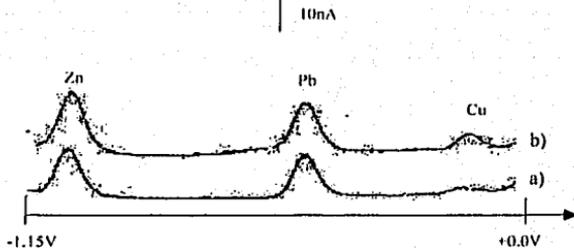


Figura 12. Voltamperogramas obtenidos para: a) bifalato de potasio 0,1M y b) el mismo medio de a) pero en presencia de 0,0566M de acetato de amonio (300 μ l. del medio extractante). $t_c=1$ min. $v=10$ mV/s. $\Delta I/\Delta L=1$ nA/mm

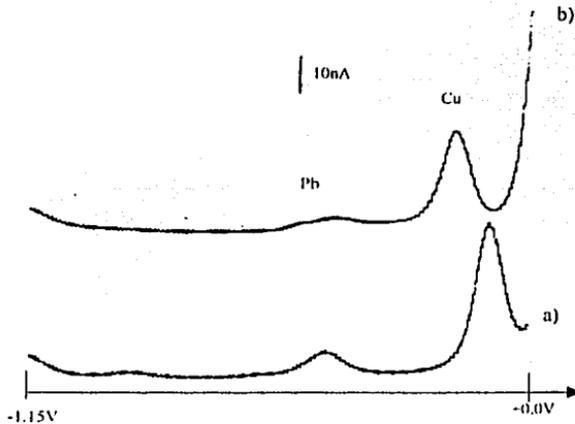


Figura 13. Voltamperogramas obtenidos para: a) bifalato de potasio 0,1M y b) mismo medio de a) pero en presencia de 8,33mM de EDTA amoniacal (1ml. del medio extractante). $t_c=10$ min. $v=10$ mV/s. $\Delta I/\Delta L=1$ nA/mm

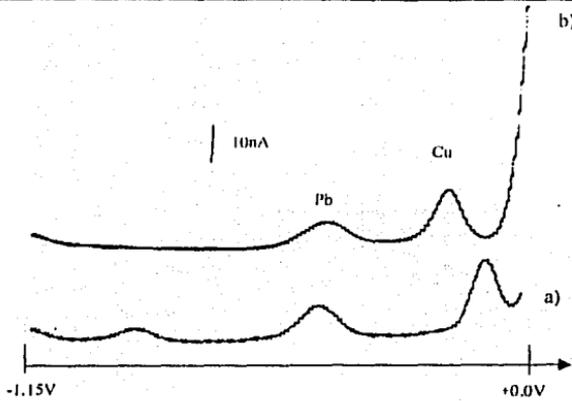


Figura 14. Voltamperogramas obtenidos para: a) bifalato de potasio 0.1M y b) mismo medio de a) pero en presencia de 8.33mM de EDTA amoniacal (1mL del medio extractante). $t_d=5\text{min}$, $v=10\text{mV/s}$, $\Delta I/\Delta I=1\text{nA/mm}$

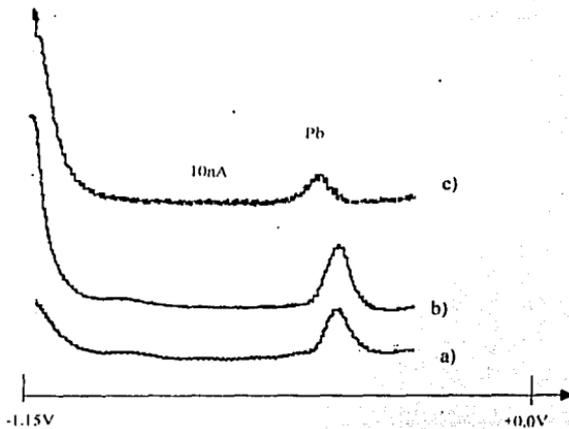


Figura 15. Voltamperogramas obtenidos para: a) bifalato de potasio 0.1M, b) el mismo medio de a) en presencia de Ca 0.05M y c) el mismo medio de a) en presencia de Ca 0.05M y 8.33mM de EDTA amoniacal (1mL del medio extractante). $t_d=10\text{min}$, $v=10\text{mV/s}$, $\Delta I/\Delta I=1\text{nA/mm}$

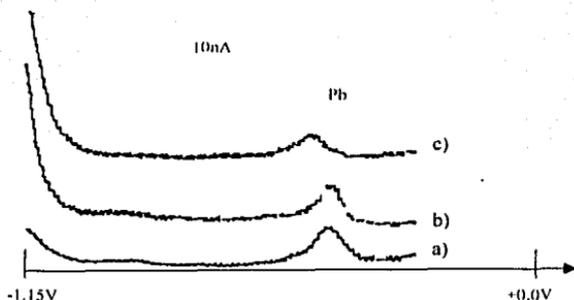


Figura 16. Voltamperogramas obtenidos para: a) bifthalato de potasio 0.1M, b) el mismo medio de a) en presencia de Ca 0.05M y c) el mismo medio de a) en presencia de Ca 0.05M y 8.33mM de EDTA amoniacal (1ml. del medio extractante). $t_d=5$ min. $v=10$ mV/s. $\Delta I/\Delta L=1$ nA/mm

En los voltamperogramas obtenidos se observa que el dominio de electroactividad de extiende desde -1.2 V a 0.15 V ya que a valores más negativos se tiene la barrera asociada a la reducción del medio (H^+ ya que se estaba trabajando a pH 5) y a valores más positivos se presenta la oxidación del electrodo ($Hg^0 \rightarrow Hg^{2+} + 2e^-$). Por otro lado es importante notar que en todos los medios se tienen trazas de Pb, Cu y Zn como contaminantes. Sin embargo, aun logra una muy buena sensibilidad (1 nA/mm) con lo cual poder cuantificar el contenido metálico de las muestras a nivel de ppm.

En cuanto a la respuesta de cada metal, se logró por adiciones de los estándares a la celda. En la siguiente Tabla se presentan los valores de potencial de la respuesta obtenida:

	Zn	Cd	Pb	Cu
Bifthalato de potasio	-1.11V	-0.69V	-0.51V	-0.09V
Bifthalato de potasio + Acetato de amonio	-1.11V	-0.695V	-0.51V	-0.09V
Bifthalato de potasio + EDTA	-----	-0.73V	-0.56V	-0.13V

Posteriormente se estudió la posibilidad de realizar la determinación directa de los metales por voltamperometría diferencial de pulsos. Para ello se hicieron adiciones de hasta 2 ml. de las muestras al medio de reacción de bifalato.

Al no obtener señal en ninguna de las muestras se decidió trabajar por voltamperometría de redisolución anódica. Para ello el primer paso fue fijar las condiciones óptimas de tiempo de electrodeposición, t_d , y de potencial de depósito, E_d .

5.2. CURVAS ALTURA DE PICO VS. TIEMPO DE DEPÓSITO

La siguiente parte del trabajo experimental se enfocó a la selección del o los tiempos de depósito para los metales libres y en los dos diferentes medios complejantes.

El estudio inició determinando cual sería el potencial de depósito aplicado. Dado que la experimentación por redisolución anódica puede ser muy larga se consideró lo más adecuado determinar todos los elementos en una misma corrida por lo que el potencial de depósito debe ser el mismo para todos. Esto obligó a que el potencial seleccionado fuera lo suficientemente reductor como para permitir que todos los metales reaccionaran al electrodo para depositarse. En la Figura 17 se presentan los voltamperogramas típicos obtenidos para cada metal. Los dominios de electroactividad para 10, 5 y 1 minutos se presentaron en las figuras 10 a 16.

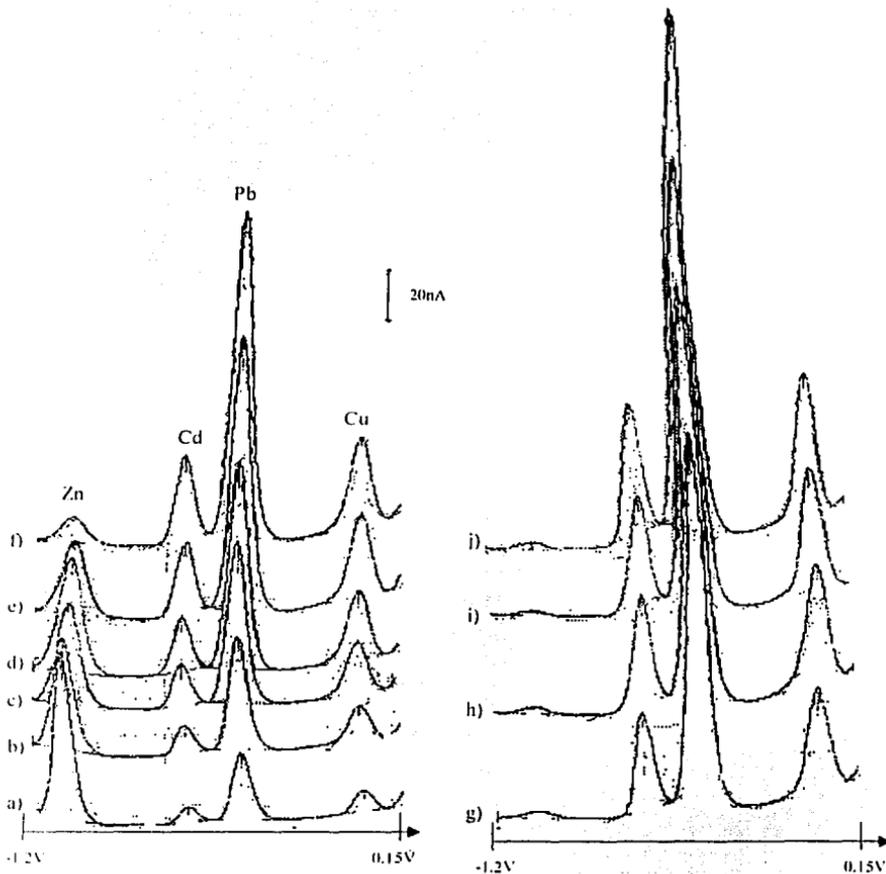


Figura 17. Voltamperogramas obtenidos con $0.3\mu\text{M}$ de Zn $0.12\mu\text{M}$ de Cd, $0.12\mu\text{M}$ Pb, y $0.09\mu\text{M}$ de Cu para a) $t_d=1\text{min}$, b) $t_d=2\text{min}$, c) $t_d=3\text{min}$, d) $t_d=4\text{min}$, e) $t_d=5\text{min}$, f) $t_d=6\text{min}$, g) $t_d=7\text{min}$, h) $t_d=8\text{min}$, i) $t_d=9\text{min}$, j) $t_d=10\text{min}$. Medio de reacción: biftalato de potasio, $v=10\text{ mV/s}$, $\text{Al/Al}_0=1\text{nA/mm}$. Medio extractante: agua destilada.

Con los voltamperogramas mostrados se obtuvieron las curvas de altura de pico vs. tiempo de redisolución para cada uno de los metales. En las Figuras 18 a 21 se muestran los gráficos.

Curva de altura de pico de redisolución en función del tiempo de depósito para $0.3\mu\text{M}$ de zinc. Extractante: agua destilada

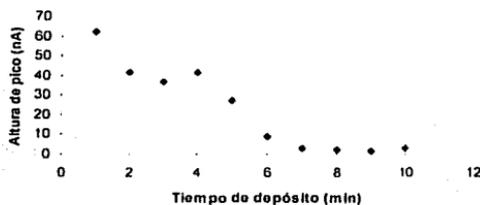


Figura 18. Curva altura de pico vs t_d para $0.3\mu\text{M}$ de Zn cuando solo se tenía el medio de reacción (se considera agua destilada como extractante). El $E_d = -1.2\text{ V}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta t = 1\text{ nA/mm}$.

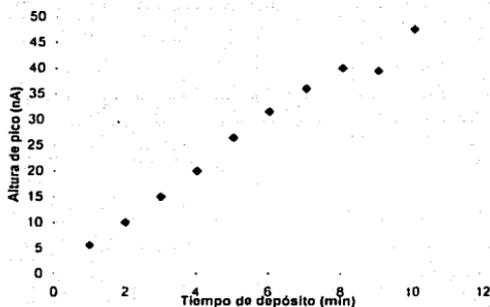


Figura 19. Curva altura de pico vs t_d para $0.12\mu\text{M}$ de Cd cuando solo se tenía el medio de reacción (se considera agua destilada como extractante). El $E_d = -1.2\text{ V}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta t = 1\text{ nA/mm}$.

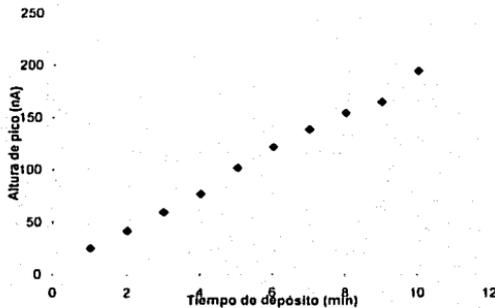


Figura 20. Curva altura de pico vs t_d para $0.12\mu\text{M}$ de Pb cuando solo se tenía el medio de reacción (se considera agua destilada como extractante). El $E_d = -1.2\text{ V}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta t = 1\text{ nA/mm}$.

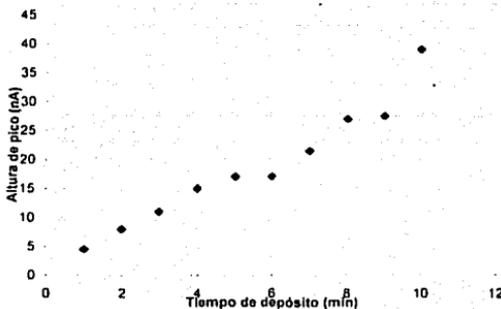


Figura 21. Curva altura de pico vs t_d para $0.09\mu\text{M}$ de Cu cuando solo se tenía el medio de reacción (se considera agua destilada como extractante). El $E_d = -1.2\text{ V}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta t = 1\text{ nA/mm}$.

Como se puede observar en las gráficas, el comportamiento común es que al aumentar el tiempo de depósito aumenta la altura de la señal de redisolución obtenida. Esto se debe a que al permitir que la reacción de reducción (depósito) se lleve a cabo cada vez más tiempo se genera una concentración cada vez mayor de los metales en la gota de mercurio, lo cual provoca que la reacción de redisolución sea cada vez más cuantitativa.

Sin embargo tenemos un caso completamente inverso al esperado, el Zn, el cual presenta su mayor señal de redisolución a $t_d=1$ min, y a tiempos de depósito mayores la señal prácticamente desaparece. Con el fin de explicar este comportamiento se realizó una revisión bibliográfica en donde se encontraron trabajos que mencionan que al reducir Zn^{2+} y Cu^{2+} de un mismo medio se observa la formación cuantitativa de la especie intermetálica Zn-Cu, la cual es muy soluble en Hg^2 . En estos trabajos se estudia la influencia de la formación de esta aleación en la obtención de las correspondientes señales de redisolución, los resultados indican que, posterior a una concentración límite de estas especies en el electrodo, la señal asociada al zinc tiende a disminuir cuando aumenta la concentración presente de cobre, por el contrario, la señal asociada al cobre tiende a aumentar al incrementarse la concentración de zinc en el medio.^[21]

En uno de los artículos se menciona que se logró impedir la formación de esta especie intermetálica por la adición de Ga. Esto se debe a que la constante de formación del complejo Ga-Cu es mucho más cuantitativa que la especie con zinc. Sin embargo, la obtención de este elemento es complicada debido al costo y tiempo involucrados, sobre todo porque se requería tener los resultados de la determinación en un plazo corto, por ello se optó por cuantificar la presencia de zinc a tiempos de depósito de un minuto, con lo cual se espera eliminar la participación del cobre.^[22] Los otros tres elementos se determinaron a tiempos de depósito de 5 y 10 min.

Los siguientes resultados a presentar son los obtenidos cuando se trabajó con EDTA como extractante, en este caso se encontraron efectos no esperados. Como se puede observar en la Figura 22, prácticamente no se obtiene ningún tipo de señal para el zinc y la señal asociada al plomo es mínima y, prácticamente, invariante con respecto a grandes adiciones del analito y con el aumento en el tiempo de depósito. En las señales obtenidas tanto para el cadmio como para el cobre, aunque también fueron afectadas, si presentaban incrementos al aumentar la concentración.

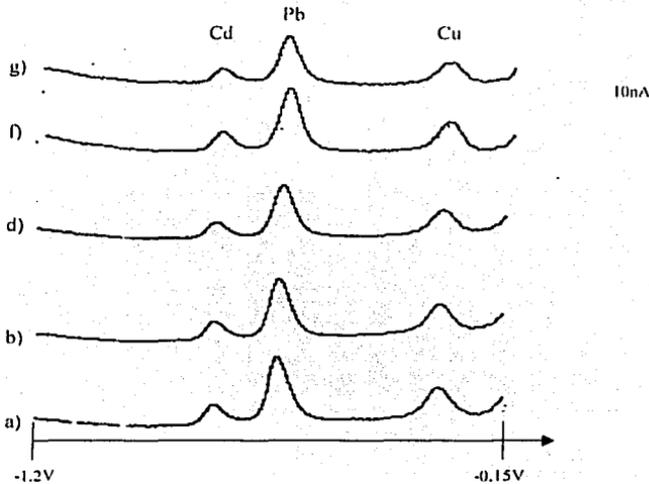
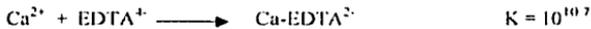


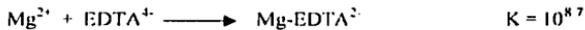
Figura 22. Voltamperogramas obtenidos con $0.57\mu\text{M}$ de Zn, $0.21\mu\text{M}$ de Cd, $0.22\mu\text{M}$ de Pb, y $0.17\mu\text{M}$ de Cu para a) $t_d=1\text{min}$, b) $t_d=2\text{min}$, c) $t_d=3\text{min}$, d) $t_d=4\text{min}$, e) $t_d=5\text{min}$, f) $t_d=6\text{min}$, g) $t_d=7\text{min}$. Medio de reacción: bifalato de potasio, $v=10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta t=1\text{ nA/mm}$. Con 8.33mM de EDTA en el medio de reacción.

Con el fin de evitar este comportamiento se recurrió a un ejemplo muy conocido en química analítica, los procesos involucrados en un electrodo tipo Reilley, en donde se aprovecha la elevada concentración pero relativamente baja constante de complejación en comparación con otra especie de muy baja concentración pero gran constante de complejación para la detección del punto final en una valoración de dureza de agua potenciométrica. El sistema está compuesto por un electrodo indicador de mercurio en equilibrio con una solución que contiene una concentración a determinar de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , la cual es valorada con EDTA. El punto final de la valoración se detecta mediante un pequeño truco. Previo a la gradual adición de EDTA se agrega a la solución una pequeña cantidad de Hg^{2+} (aprox. 10^{-4}M) el cual mantiene un potencial de equilibrio con el electrodo dado por las especies $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$. En estas condiciones se comienza la valoración.

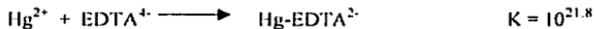
El potencial monitoreado antes del punto final es el resultado del equilibrio Hg^0/Hg^{2+} , mientras que en solución se están llevando a cabo las reacciones



y



ya que ambos cationes se encuentran en mucha mayor concentración que el mercurio. Una vez que se ha llegado al punto final de la valoración, la reacción que se lleva a cabo es



Esta nueva especie en solución del mercurio genera un brusco cambio en el potencial monitoreado ya que el equilibrio inicial cambia a $Hg^0/Hg-EDTA^{2-}$. Con esto se logra detectar el punto final de la valoración. En este ejercicio los puntos fundamentales son: 1) que la constante de formación de la especie $Hg-EDTA^{2-}$ es lo suficientemente grande para que con una muy pequeña cantidad del catión y un mínimo exceso del ligante se obtenga el complejo, y 2) que la respuesta del electrodo (Hg^0) sea lo suficientemente rápida.

Tomando este comportamiento como ejemplo se decidió adicionar una concentración relativamente alta de Ca^{2+} (0.05M), con se buscaba desplazar los equilibrios de complejación de los metales de interés. Los voltamperogramas correspondientes se presentan en la Figura 23.

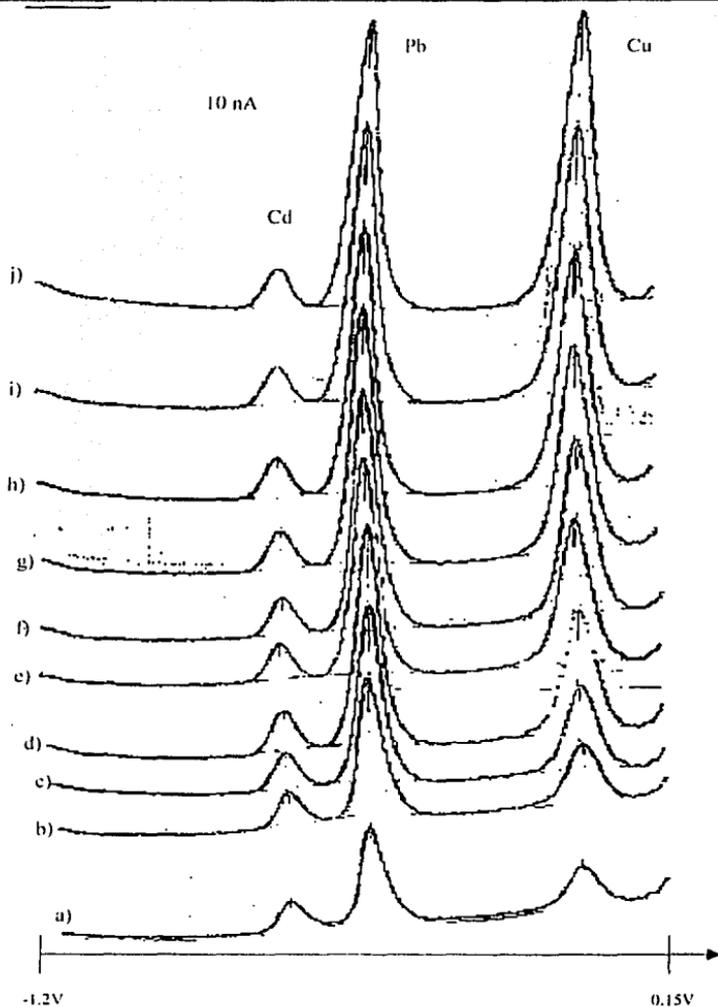


Figura 23. Voltamperogramas obtenidos con $0.57\mu\text{M}$ de Zn, $0.21\mu\text{M}$ de Cd, $0.22\mu\text{M}$ de Pb, y $0.17\mu\text{M}$ de Cu para a) $t_d=1\text{min}$, b) $t_d=2\text{min}$, c) $t_d=3\text{min}$, d) $t_d=4\text{min}$, e) $t_d=5\text{min}$, f) $t_d=6\text{min}$, g) $t_d=7\text{min}$, h) $t_d=8\text{min}$, i) $t_d=9\text{min}$, j) 10min . Medio de reacción: biftalato de potasio, $v = 10\text{ mV/s}$. $\text{A}/\text{M} = 1\text{ nA}/\text{mm}$. Medio extractante: EDTA y 0.05M de Ca^{2+} .

Las curvas de altura de pico en función del tiempo de depósito correspondientes se muestran en las Figuras 24-26.

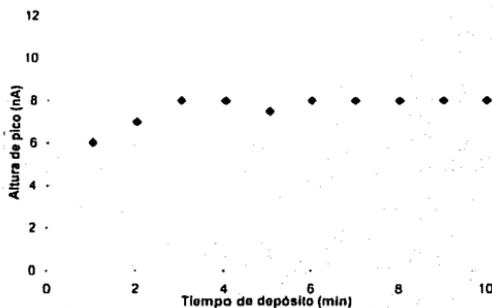


Figura 24. Curva altura de pico vs t_d para $0.21\mu\text{M}$ de Cd en presencia de EDTA 0.0025M y Ca 0.05M , $E_d = -1.2\text{ V}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta I/\Delta t = 1\text{ nA/mm}$.

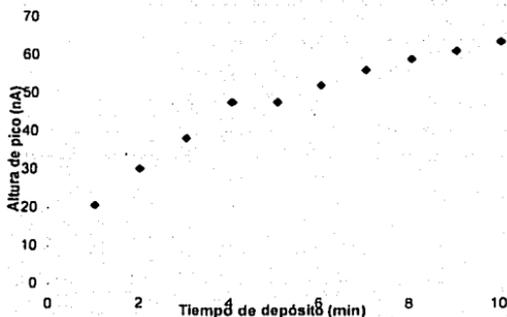


Figura 25. Curva altura de pico vs t_d para $0.22\mu\text{M}$ de Pb en presencia de EDTA 0.0025M y Ca 0.05M , $E_d = -1.2\text{ V}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta I/\Delta t = 1\text{ nA/mm}$.

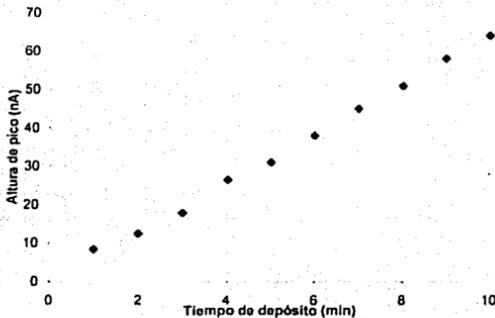


Figura 26. Curva altura de pico vs t_d para $0.17\mu\text{M}$ de Cu en presencia de EDTA 0.0025M y Ca 0.05M .
 $E_d = -1.2\text{ V}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta t = 1\text{ nA/mm}$.

Como se puede observar en los gráficos y los voltamperogramas mostrados el comportamiento de Cd, Pb y Cu es algo similar al obtenido en el medio sin complejante, aunque en el caso del Cd y Pb se alcanza una altura límite en la señal obtenida en 3 y 5 min., respectivamente. Por el contrario el cobre mantiene una respuesta lineal con respecto al tiempo de depósito desde 1 hasta 10 min. Por ello se tomaron tanto 5 como 10 min. como los tiempos de depósito para trabajar en este medio.

El caso más importante es el del Zn ya que por los resultados obtenidos se concluye que la especie presente en solución (el complejo Zn-EDTA) no es lábil al electrodo. Este fenómeno no pudo ser revertido ni por la adición de Ca al medio, aunque sí mejora la señal obtenida para el plomo (posiblemente por el desplazamiento del plomo en el complejo Pb-EDTA). Debido a este comportamiento no se puede considerar la posibilidad de determinar el contenido de zinc en su forma enlazada a materia orgánica en las muestras de suelo.

Finalmente los voltamperogramas mostrados en la Figura 27 son los obtenidos en presencia de acetato de amonio para estudiar el comportamiento de cada metal en este medio. Las curvas de altura de pico vs. t_d se presentan en las Figuras 28-31

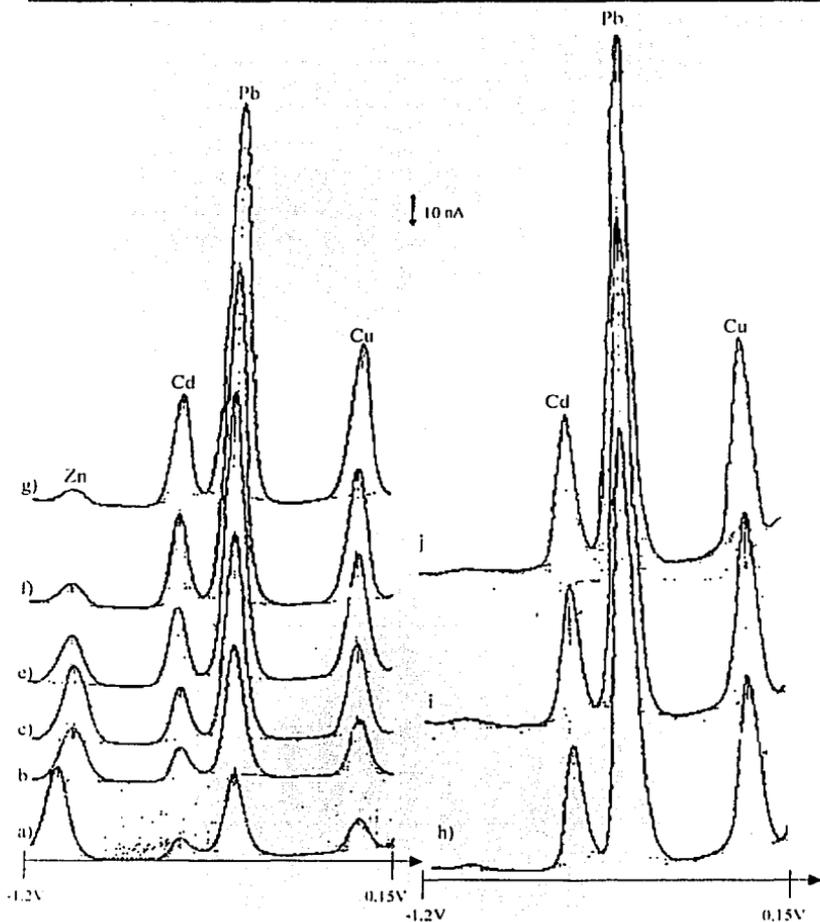


Figura 27. Voltamperogramas obtenidos con $0.3\mu\text{M}$ de Zn, $0.12\mu\text{M}$ de Cd y Pb, y $0.09\mu\text{M}$ de Cu para a) $t_s=1\text{min}$, b) $t_s=2\text{min}$, c) $t_s=3\text{min}$, e) $t_s=6\text{min}$, f) $t_s=7\text{min}$, g) $t_s=8\text{min}$, h) $t_s=9\text{min}$, i) $t_s=10\text{min}$. Medio de reacci3n: bifalato de potasio, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta t_{SL} = 1\text{ nA/mm}$. Medio extractante: acetato de amonio.

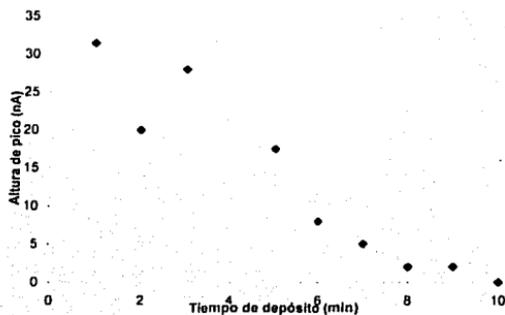


Figura 28. Curva altura de pico vs t_d para $0.3\mu\text{M}$ de Zn en presencia de acetato de amonio 0.054M
 $E_s = -1.2\text{ V}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta L = 1\text{ nA/mm}$.

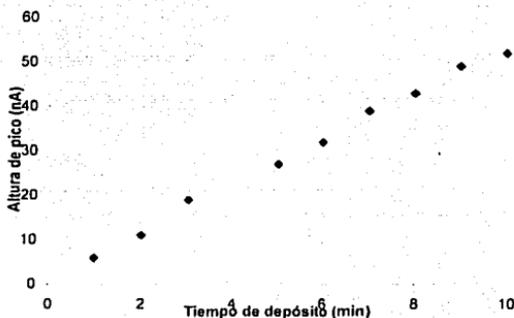


Figura 29. Curva altura de pico vs t_d para $0.11\mu\text{M}$ de Cd en presencia de acetato de amonio 0.054M
 $E_s = -1.2\text{ V}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta L = 1\text{ nA/mm}$.

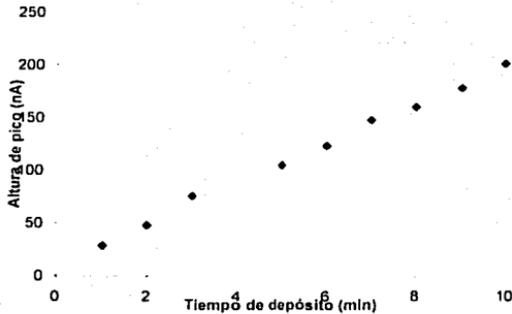


Figura 30. Curva altura de pico vs t_d para $0.11\mu\text{M}$ de Pb en presencia de acetato de amonio 0.054M
 $E_a = -1.2\text{ V}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta L = 1\text{ nA/mm}$.

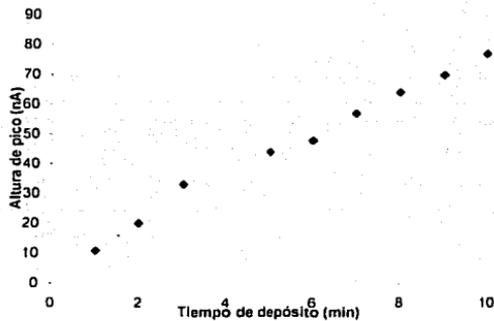


Figura 31. Curva altura de pico vs t_d para $0.09\mu\text{M}$ de Cu en presencia de acetato de amonio 0.054M
 $E_a = -1.2\text{ V}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta L = 1\text{ nA/mm}$.

Para este medio se observa un comportamiento muy similar al obtenido cuando se trabaja con agua destilada como extractante, por ello también se seleccionaron como tiempos de depósito convenientes 1,5 y 10 min.

5.2. CURVAS DE CALIBRACIÓN

En las Figuras 32-53 se muestran voltamperogramas obtenidos y las curvas de calibración generadas para cada uno de los metales, para los tres medios de extracción considerados.

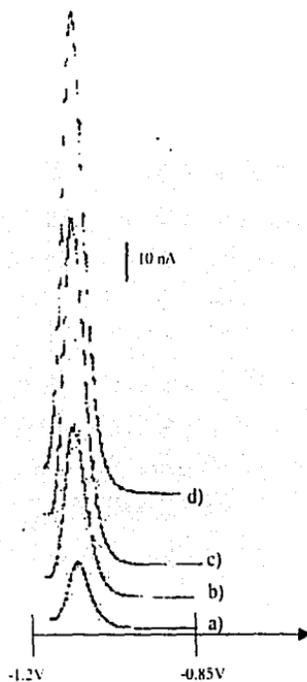


Figura 32. Serie de voltamperogramas obtenidos a diferentes adiciones de zinc considerando agua destilada como extractante. a) dominio de electroactividad. b) $0.32 \mu\text{M Zn}$. c) $0.94 \mu\text{M Zn}$. d) $1.65 \mu\text{M Zn}$. $E_p = -1.2\text{V}$, $t_p = 1\text{min}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta L = 1\text{nA/mm}$.

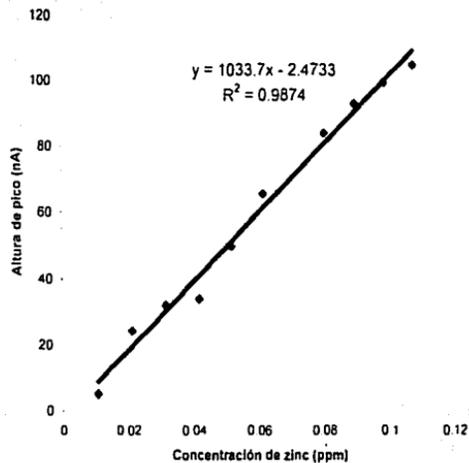


Figura 33. Curva de calibración del zinc considerando agua destilada como extractante. $E_p = -1.2\text{V}$, $t_p = 1\text{min}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta L = 1\text{nA/mm}$.

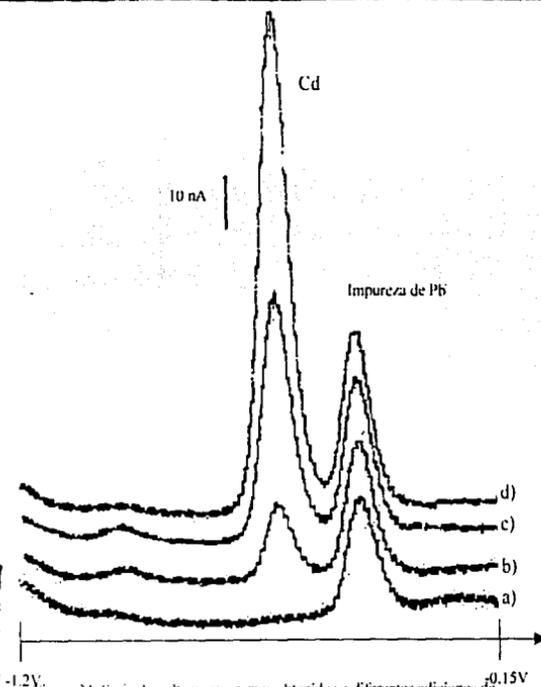


Figura 34. Serie de voltamperogramas obtenidos a diferentes adiciones de cadmio considerando agua destilada como extractante. a) dominio de electroactividad, b) $0.03 \mu\text{M}$ Cd, c) $0.09 \mu\text{M}$ Cd, d) $0.18 \mu\text{M}$ Cd. $E_p = -1.2\text{V}$, $t_p = 10\text{min}$, $v = 10\text{mV/s}$, $\Delta l/\Delta L = 1\text{nA/mm}$.

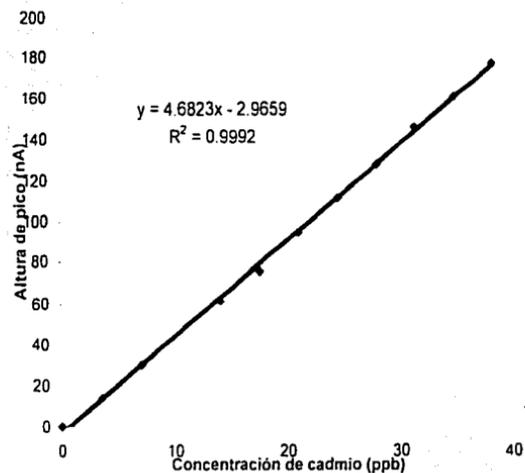


Figura 35. Curva de calibración del cadmio considerando agua destilada como extractante. $E_p = -1.2\text{V}$, $t_p = 10\text{min}$, $v = 10\text{mV/s}$, $\Delta l/\Delta L = 1\text{nA/mm}$.

TESIS COM
 VALIA DE CINCEM

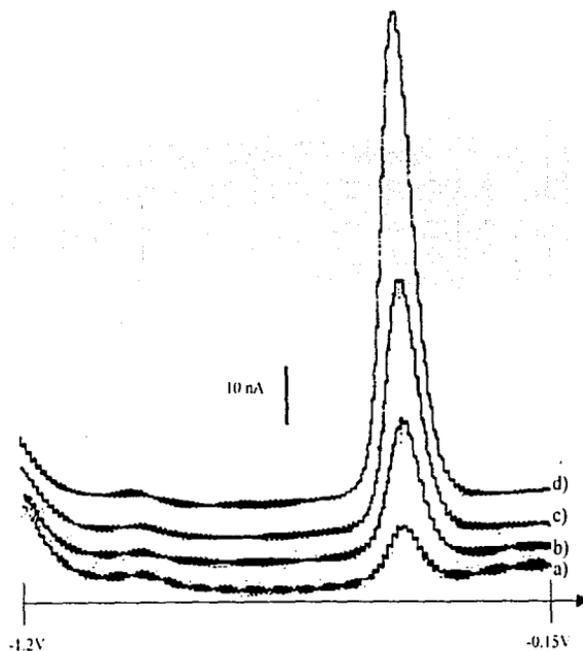


Figura 36. Serie de voltamperogramas obtenidos a diferentes adiciones de plomo considerando agua destilada como extractante. a) dominio de electroactividad, b) $0.06 \mu\text{M Pb}$, c) $0.12 \mu\text{M Pb}$ y d) $0.31 \mu\text{M Pb}$. $E_d = -1.2\text{V}$, $t_d = 5\text{min}$, $v = 10 \text{ mV/s}$, $\Delta E/\Delta L = 1\text{nA/mm}$.

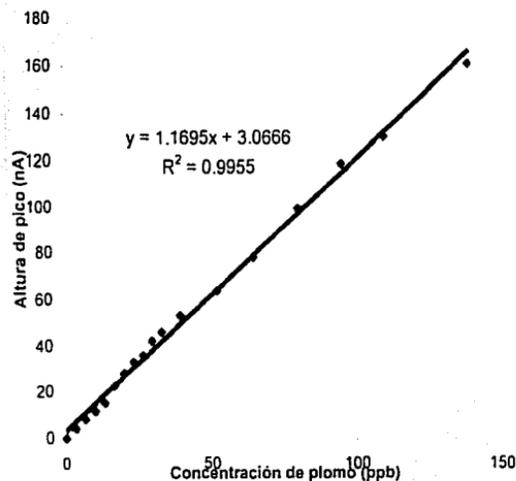


Figura 37. Curva de calibración de plomo considerando agua destilada como extractante. $E_d = -1.2\text{V}$, $t_d = 5\text{min}$, $v = 10 \text{ mV/s}$, $\Delta E/\Delta L = 1\text{nA/mm}$.

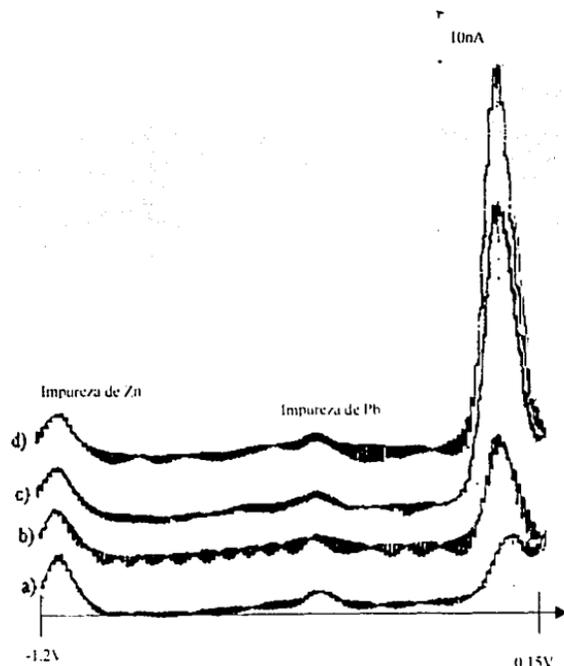


Figura 38. Serie de voltamperogramas obtenidos a diferentes adiciones de cobre considerando agua destilada como extractante: a) dominio de electroactividad, b) $0.06\mu\text{M Cu}$, c) $0.27\mu\text{M Cu}$ y d) $0.37\mu\text{M Cu}$. $E_s = -1.2\text{V}$, $t_s = 5\text{min}$, $v = 10\text{mV/s}$, $M.E.M = 1\text{nA/mm}$.

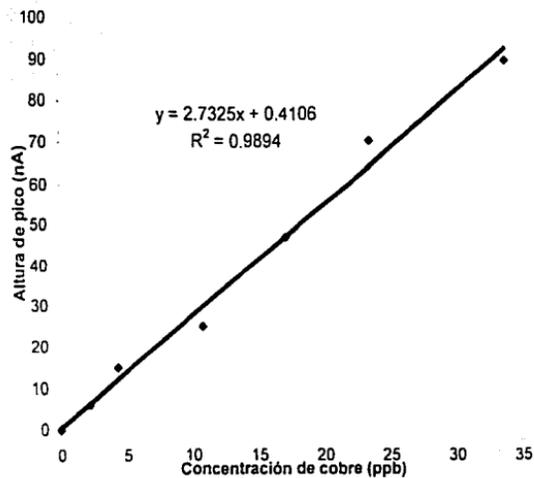


Figura 39. Curva de calibración de cobre considerando agua destilada como extractante. $E_s = -1.2\text{V}$, $t_s = 5\text{min}$, $v = 10\text{mV/s}$, $\Delta l/\Delta l = 1\text{nA/mm}$.

En las Figuras anteriores se observa que la respuesta de cada uno de los metales presentan muy buen ajuste lineal. En las Figuras 40-47 se presentan los voltamperogramas y las curvas de calibración generadas para los metales cuando se tiene en el medio acetato de amonio.

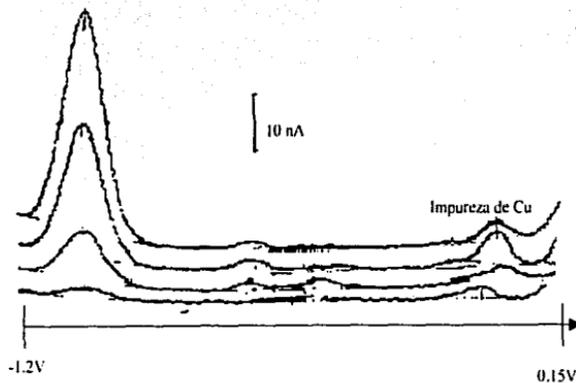


Figura 40. Serie de Voltamperogramas obtenidos a diferentes adiciones de zinc considerando acetato de amonio como extractante (0.055M). a) dominio de electroactividad, b) 0.3 μ M Zn, c) 0.9 μ M Zn y d) 1.6 μ M Zn. $E_d = -1.2V$, $t_d = 1min$, $v = 10$ mV/s, $\Delta l/\Delta t = 1nA/mm$.

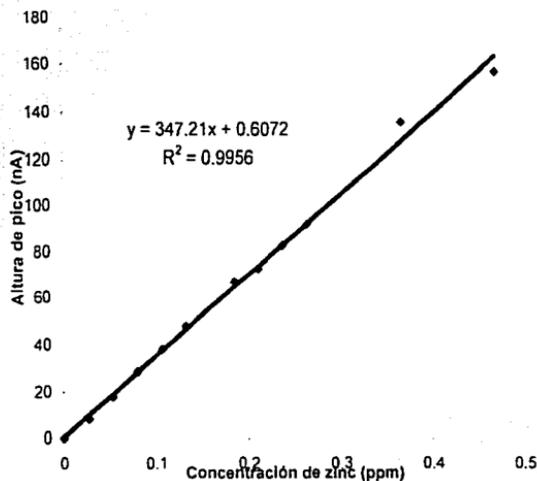


Figura 41. Curva de calibración de zinc considerando acetato de amonio como extractante. $E_d = -1.2V$, $t_d = 1min$, $v = 10$ mV/s, $\Delta l/\Delta t = 1nA/mm$.

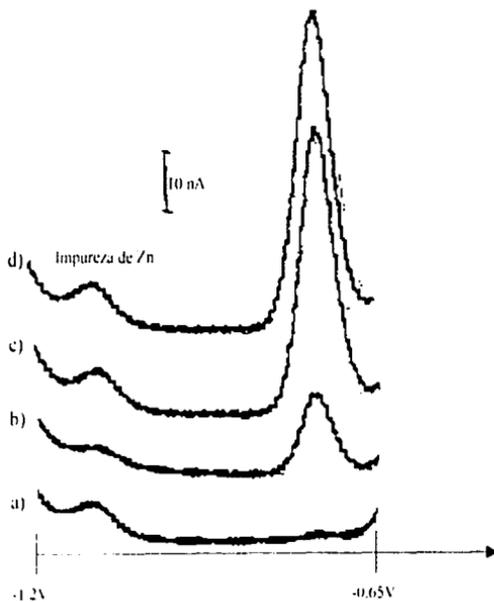


Figura 42. Serie de voltamperogramas obtenidos a diferentes adiciones de cadmio considerando acetato de amonio como extractante. a) dominio de electroactividad, b) $0.03 \mu\text{M Cd}$, c) $0.09 \mu\text{M Cd}$ y d) $0.11 \mu\text{M Cd}$. $E_p = -1.2\text{V}$, $t_d = 10\text{min}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $M/M = 1\text{nA/mm}$.

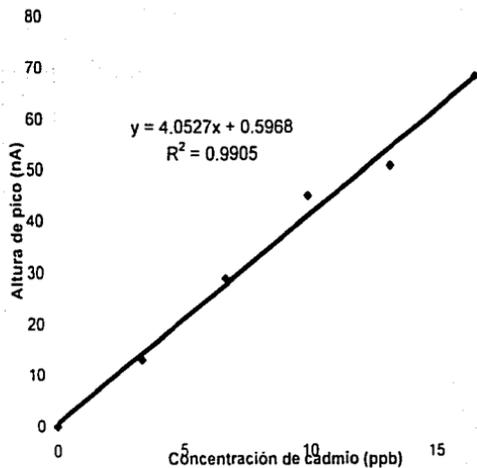


Figura 43. Curva de calibración de cadmio considerando acetato de amonio como extractante. $E_p = -1.2\text{V}$, $t_d = 10\text{min}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta l = 1\text{nA/mm}$.

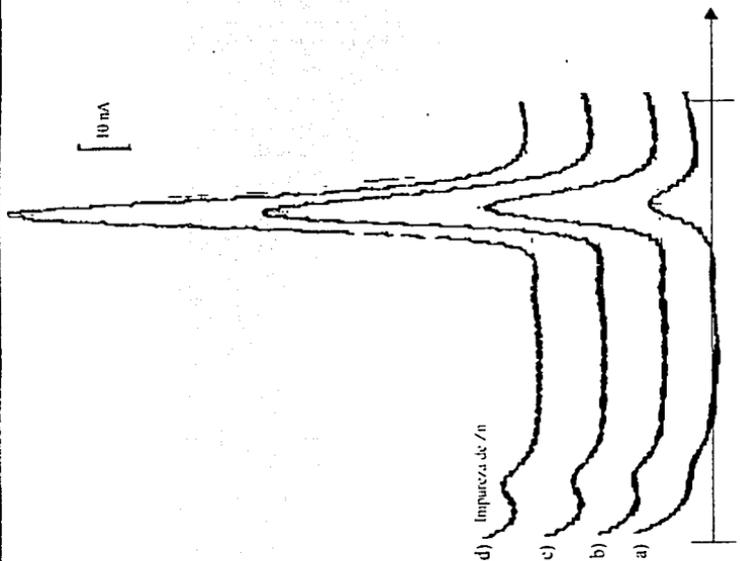


Figura 44. Serie de voltamperogramas obtenidos diferentes adiciones de plomo considerando acetato de amonio como extractante: a) dominio de electroactividad, b) 0.06 μ M Pb, c) 0.15 μ M Pb y d) 0.24 μ M Pb. $E_s = -1.2$ V, $t_p = 10$ min, $v = 10$ mV/s, $\Delta t/\Delta E = 1$ nA/mm.

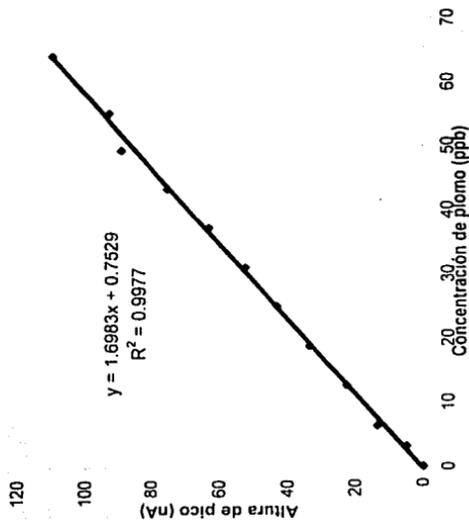


Figura 45. Curva de calibración de plomo considerando acetato de amonio como extractante. $E_s = -1.2$ V, $t_p = 10$ min, $v = 10$ mV/s, $\Delta t/\Delta E = 1$ nA/mm.

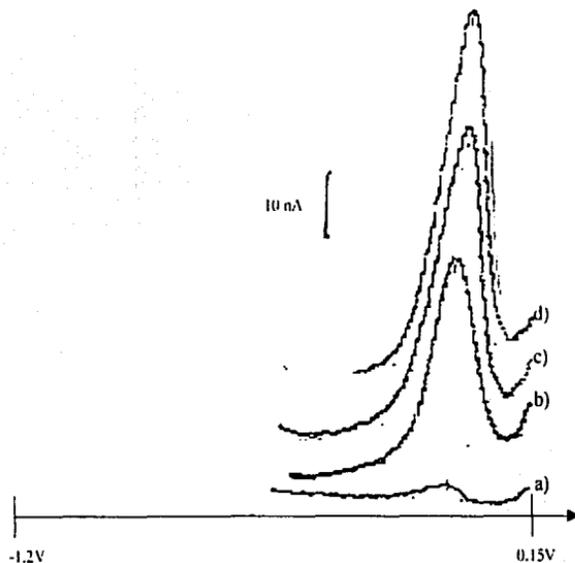


Figura 46. Serie de voltamperogramas obtenidos diferentes adiciones de cobre considerando acetato de amonio como extractante. a) dominio de electroactividad. b) $0.5 \mu\text{M}$ Cu, c) $1.1 \mu\text{M}$ Cu y d) $2.2 \mu\text{M}$ Cu. $E_0 = -1.2\text{V}$, $t_d = 5\text{min}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta t = 1\text{ nA/mm}$.

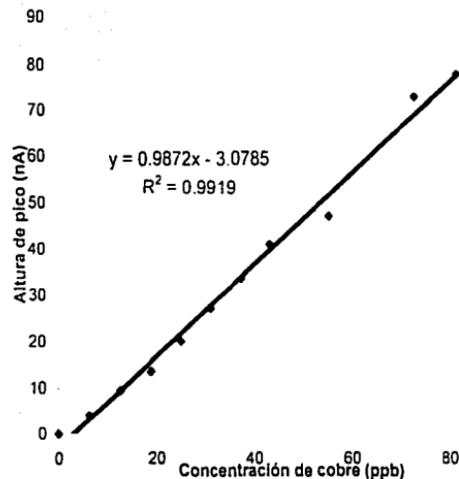


Figura 47. Curva de calibración de cobre considerando acetato de amonio como extractante. $E_0 = -1.2\text{V}$, $t_d = 5\text{min}$, $v = 10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta t = 1\text{ nA/mm}$.

TESIS CON
 FALLA DE CALIFICACION

Finalmente, en las Figuras 48-55, se presentan los voltamperogramas obtenidos y las curvas de calibración generadas a partir de ellos.

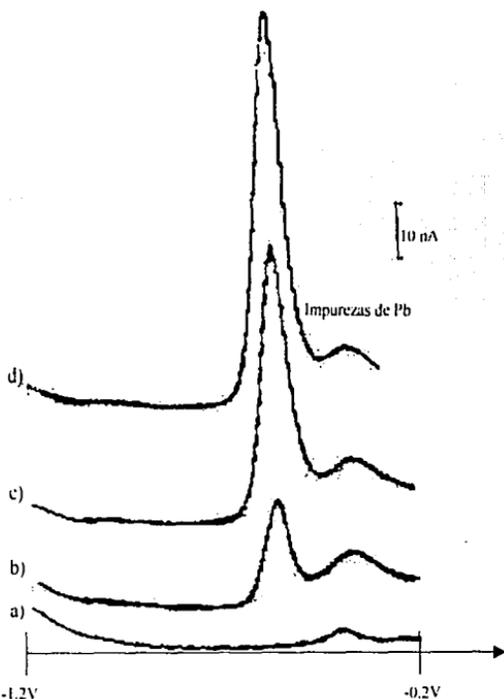


Figura 48. Serie de voltamperogramas obtenidos diferentes adiciones de cadmio considerando EDTA como extractante. a) dominio de electroactividad, b) 2.5 μ M Cd, c) 7.7 μ M Cd y d) 12.6 μ M Cd. E_p = -1.2V, t_d = 10min, v = 10 mV/s, Δt = 1nA/mm y 0.05M de calcio.

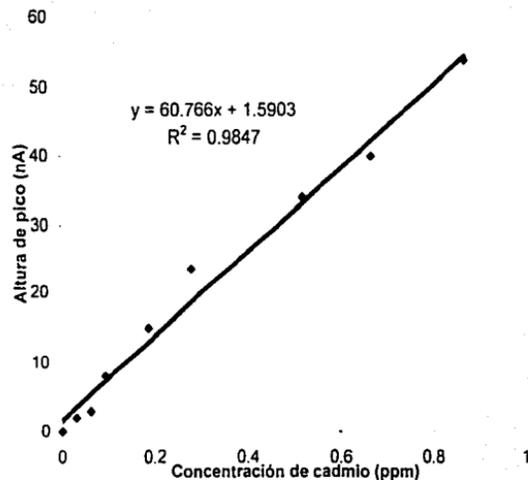


Figura 49. Curva de calibración de cadmio considerando EDTA como extractante. E_p = -1.2V, t_d = 10min, v = 10 mV/s, Δt = 1nA/mm y 0.05M de calcio.

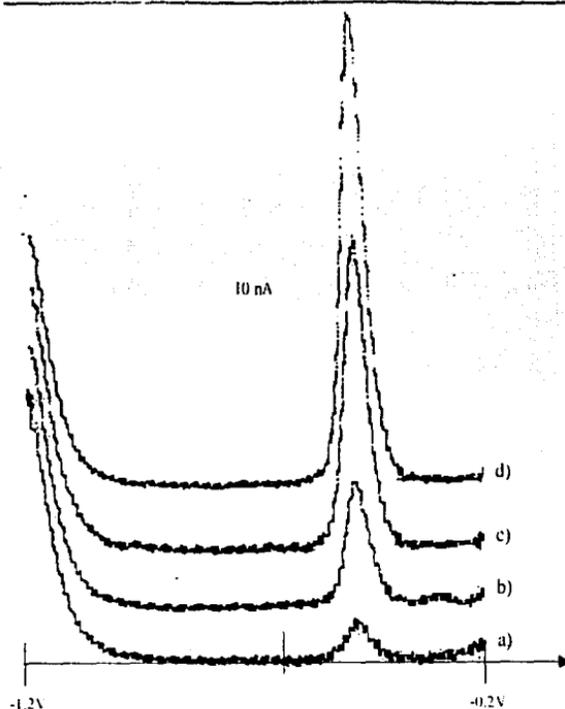


Figura 50. Serie de voltamperogramas obtenidos diferentes adiciones de plomo considerando EDTA como extractante. a) dominio de electroactividad, b) 0.13 μ M Pb, c) 0.38 μ M Pb y d) 0.64 μ M Pb. $E_d = -1.2$ V, $t_d = 10$ min, $v = 10$ mV/s, $\Delta E/\Delta t = 1$ nA/mm y 0.05M de calcio.

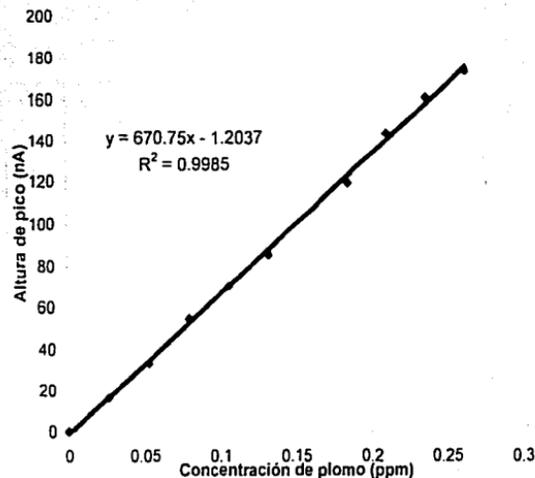


Figura 51. Curva de calibración de plomo considerando EDTA como extractante. $E_d = -1.2$ V, $t_d = 10$ min, $v = 10$ mV/s, $\Delta E/\Delta t = 1$ nA/mm y 0.05M de calcio.

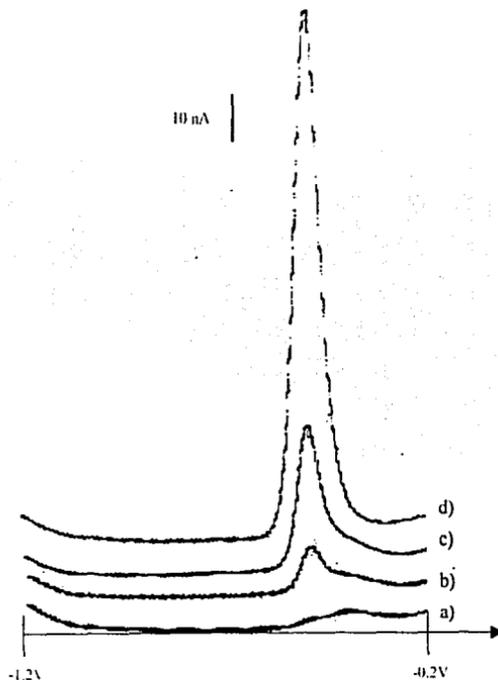


Figura 52. Serie de voltamperogramas obtenidos con diferentes adiciones de plomo, considerando EDTA como extractante (sin la presencia de calcio). a) dominio de electroactividad, b) 0,6 μ M Pb, c) 2,6 μ M Pb y d) 13,6 μ M Pb. $E_s = -1.2V$, $t_d = 10$ min, $v = 10$ mV/s, $\Delta E/\Delta L = 1$ nA/mm.

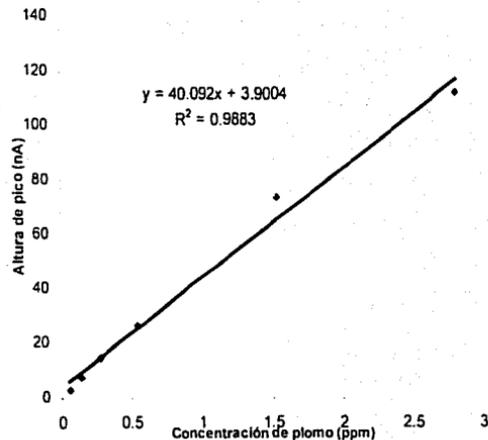


Figura 53. Curva de calibración de plomo considerando EDTA como extractante sin la presencia de calcio. $E_s = -1.2V$, $t_d = 10$ min, $v = 10$ mV/s, $\Delta I/\Delta L = 1$ nA/mm.

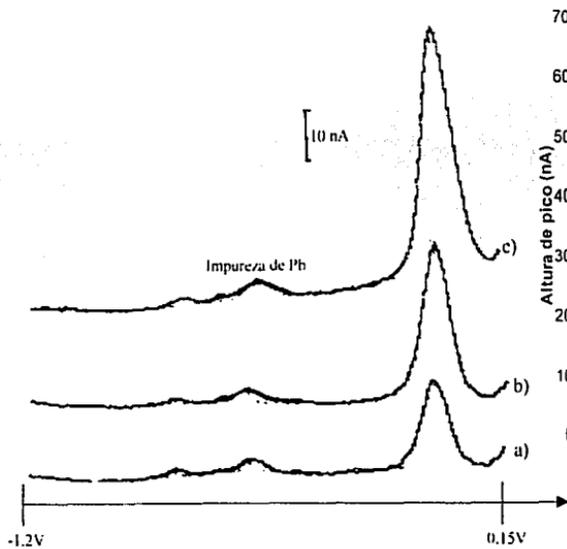


Figura 54. Serie de voltamperogramas obtenidos diferentes adiciones de cobre considerando EDTA como extractante. a) dominio de electroactividad. b) $0.3 \mu\text{M Cu}$. y c) $0.9 \mu\text{M Cu}$. $E_d = -1.2\text{V}$, $t_d = 5\text{min}$, $v = 10\text{ mVs}$. AEM: 1nA/mm .

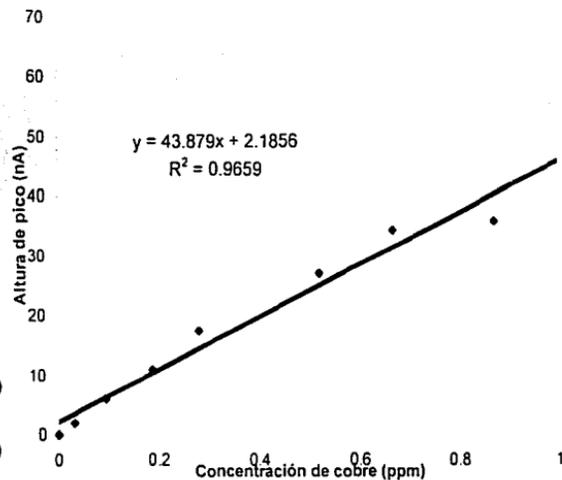


Figura 55. Curva de calibración de cobre considerando EDTA como extractante. $E_d = -1.2\text{V}$, $t_d = 5\text{min}$, $v = 10\text{ mVs}$, AEM: 1nA/mm .

5.4. CUANTIFICACIÓN EN LAS MUESTRAS

Después de haber obtenido las curvas de calibración se comenzó a trabajar con los extractos de las muestras. Las primeras que se estudiaron fueron las que se habían extraído con agua destilada. En ellas se encontró que sólo la muestra 1Aw (que es la más cercana a la zona de jales) contenía a los metales cuantificables por la metodología empleada. En la Figura 56 se muestran los voltamperogramas obtenidos para ésta y las concentraciones encontradas mediante las curvas de calibración correspondientes. Todas las concentraciones están expresadas en mg del metal por Kg. de tierra.

Tabla 9 Concentraciones obtenidas para Zn ($t_d=1$ min), Cd ($t_d=10$ min), Pb ($t_d=5$ min) y Cu ($t_d=5$ min) en la muestra 1Aw extraída con agua destilada. $E_d=-1.2V$, $v=10$ mV/s, $\Delta l/\Delta L=1$ nA/mm.

METAL	CONCENTRACIÓN
Zn	33 ± 8 mg/Kg
Cd	0.3 ± 0.6 mg/Kg
Pb	1.0 ± 0.6 mg/Kg
Cu	1.7 ± 0.8 mg/Kg

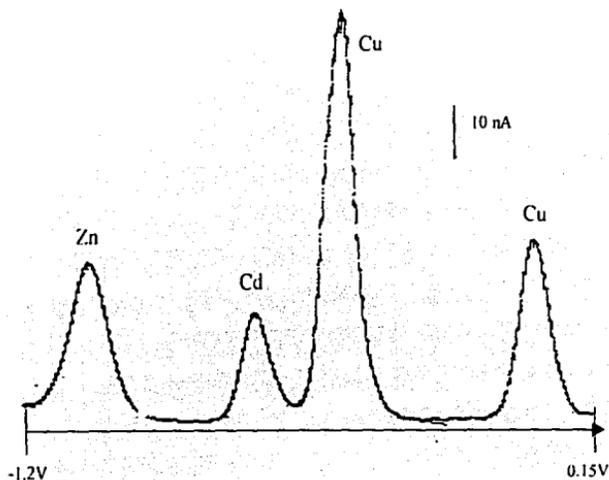


Figura 56. Voltamperograma obtenido para 10μ L de la muestra 1Aw extraída con agua destilada con agitación durante. $E_d=-1.2V$, $t_d=5$ min, $v=10$ mV/s, $\Delta l/\Delta L=1$ nA/mm.

Con este resultado se puede concluir que los metales se encuentran disponibles al medio acuoso solamente para la zona más cercana a la presa de jales. Esto es muy importante puesto que evidencia que las especies metálicas no presentan movilidad en el terreno. Otro dato interesante es que de los cuatro metales es el zinc el que se encuentra en mayor proporción.

En las Figuras 50 a 61 se presentan los voltamperogramas correspondientes a cada una de las muestras extraídas con acetato de amonio o EDTA.

Tabla 10. Concentraciones obtenidas para Zn ($t_d=1\text{min.}$), Cd ($t_d=10\text{min.}$), Pb ($t_d=5\text{min.}$) en la muestra 1Aw extraída con acetato de amonio. $E_d=-1.2\text{V}$, $v=10\text{mV/s}$, $\Delta l/\Delta L=1\text{ nA/mm}$

METAL	CONCENTRACIÓN
Zn	$212 \pm 11\text{ mg/Kg}$
Cd	$3 \pm 2\text{ mg/Kg}$
Pb	$46 \pm 22\text{ mg/Kg}$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

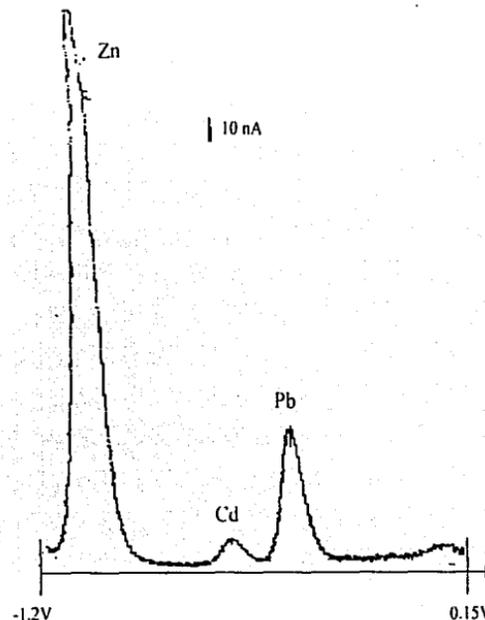
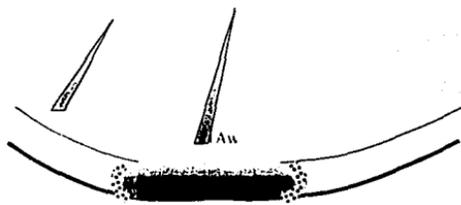


Figura 57. Voltamperograma obtenido para el extracto de la muestra 1Aw con acetato de amonio. $E_d=-1.2\text{V}$, $t_d=5\text{min.}$, $v=10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta L=1\text{ nA/mm}$.

Tabla 11. Concentraciones obtenidas para Zn ($t_d=1$ min.), Cd ($t_d=10$ min), Pb ($t_d=5$ min) en la muestra 1Bw60m extraída con acetato de amonio. $E_d=-1.2$ V, $v=10$ mV/s, $\Delta l/\Delta L=1$ nA/mm

METAL.	CONCENTRACIÓN
Zn	30 ± 6 mg/Kg
Cd	1.2 ± 0.1 mg/Kg
Pb	10 ± 3 mg/Kg

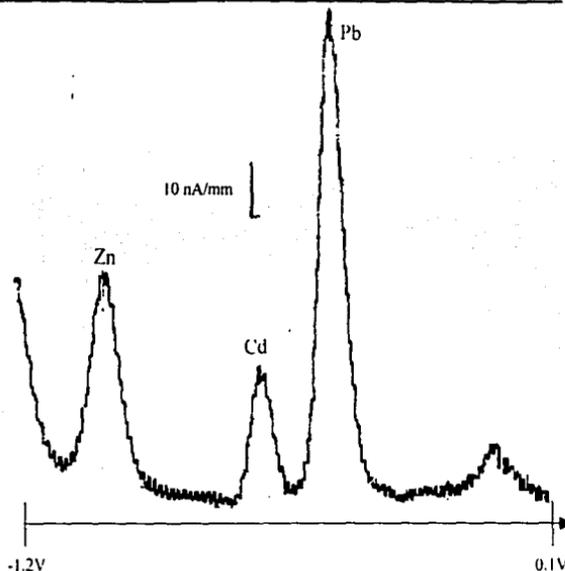
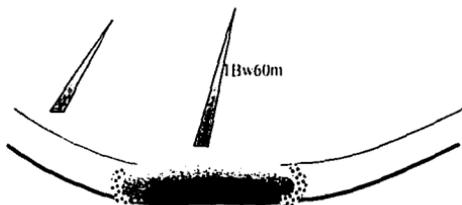


Figura 58. Voltamperograma obtenido para el extracto de la muestra 1Bw60m con acetato de amonio. $E_d=-1.2$ V, $t_d=5$ min, $v=10$ mV/s, $\Delta l/\Delta L=1$ nA/mm.

TESIS CON
 FALLA DE CALIDAD

Tabla 12. Concentraciones obtenidas para Zn ($t_d = 1$ min.), Cd ($t_d = 10$ min.), Pb ($t_d = 5$ min) en la muestra ICw extraída con acetato de amonio. $E_d = -1.2V$, $v = 10$ mV/s, $\Delta E/\Delta L = 1$ nA/mm

METAL	CONCENTRACIÓN
Zn	15 ± 6 mg/Kg
Cd	0.4 ± 0.2 mg/Kg
Pb	3 ± 0.1 mg/Kg

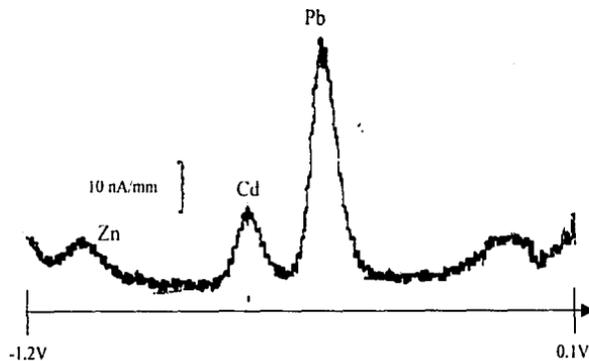


Figura 59. Voltamperograma obtenido para el extracto de la muestra ICw con acetato de amonio. $E_d = -1.2V$, $t_d = 5$ min, $v = 10$ mV/s, $\Delta E/\Delta L = 1$ nA/mm.

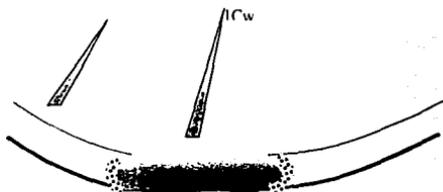


Tabla 15. Concentraciones obtenidas para Zn ($t_d=1$ min.), Cd ($t_d=10$ min), Pb ($t_d=5$ min) en la muestra 8Aw extraída con acetato de amonio. $E_d=-1.2V$, $v=10mV/s$, $\Delta l/\Delta L=1 nA/mm$

METAL	CONCENTRACION
Zn	94 ± 5 mg/Kg
Cd	1 ± 1 mg/Kg
Pb	20 ± 12 mg/Kg

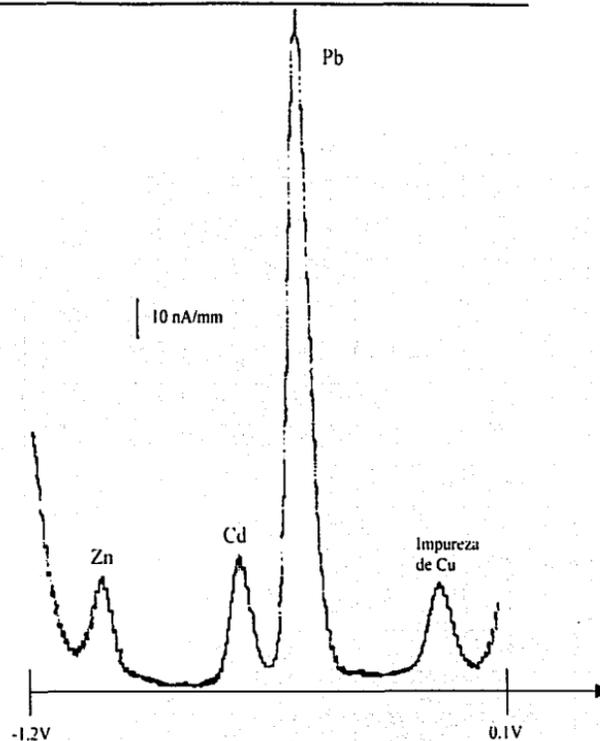
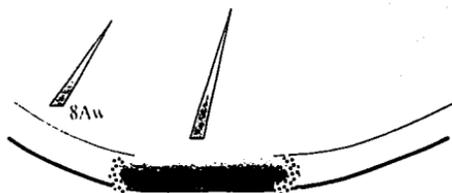


Figura 60. Voltamperograma obtenido para el extracto de la muestra 8Aw con acetato de amonio. $E_d=-1.2V$, $t_d=5$ min, $v=10$ mV/s, $\Delta l/\Delta L=1$ nA/mm.

Tabla 14. Concentraciones obtenidas para Zn ($t_d = 1 \text{ min.}$), Cd ($t_d = 10 \text{ min.}$), Pb ($t_d = 5 \text{ min.}$) en la muestra 8B extraída con acetato de amonio. $E_d = -1.2 \text{ V}$, $v = 10 \text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta L = \text{nA/mm}$

METAL	CONCENTRACION
Zn	-----
Cd	$0.5 \pm 0.2 \text{ mg/Kg}$
Pb	$46 \pm 1 \text{ mg/Kg}$

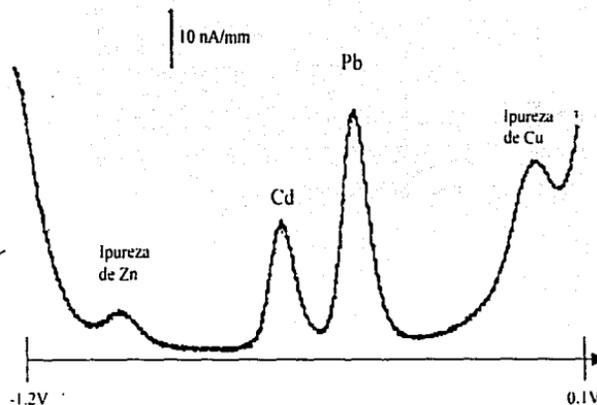
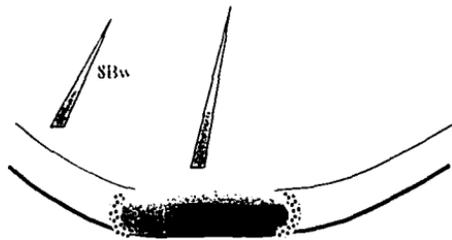


Figura 61. Voltamperograma obtenido para el extracto de la muestra 8Bw con acetato de amonio. $E_d = -1.2 \text{ V}$, $t_d = 5 \text{ min.}$, $v = 10 \text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta L = 1 \text{ nA/mm}$.

Tabla 15. Concentraciones obtenidas para Zn (t_d 1min.), Cd (t_d 10min), Pb (t_d 5min) en la muestra 8C extraída con acetato de amonio. E_d -1.2V, v 10mV/s, $\Delta l/\Delta t$ 1 nA/mm

METAL	CONCENTRACIÓN
Zn	26 ± 4 mg/Kg
Cd	0.74 ± 0.009 mg/Kg
Pb	3.45 ± 0.09 mg/Kg

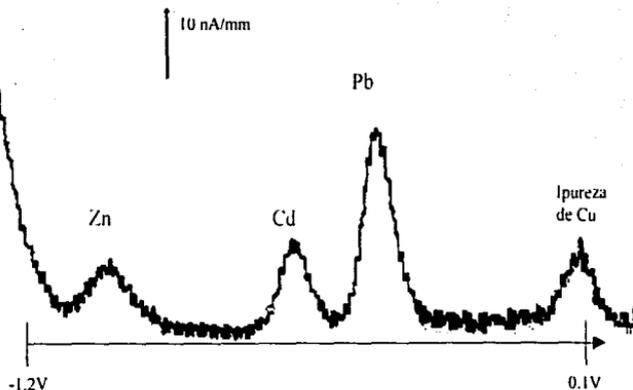
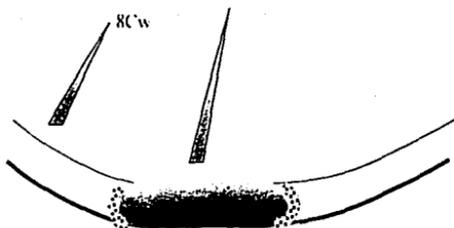


Figura 62. Voltamperograma obtenido para el extracto de la muestra 8Cw con acetato de amonio. E_d -1.2V, t_d 5min, v 10 mV/s, $\Delta l/\Delta t$ 1nA/mm.

Tabla 16. Concentraciones obtenidas para Cd (t_d - 10min.), Pb (t_d - 5min), Cu (t_d - 5min) en la muestra 1Aw extraída con EDTA. E_d -1.2V, v -10mV/s, $\Delta I/\Delta L$ - 1 nA/mm

METAL	CONCENTRACION
Cd	68 ± 63 mg/Kg
Pb	480 ± 203 mg/Kg
Cu	25 ± 1 mg/Kg

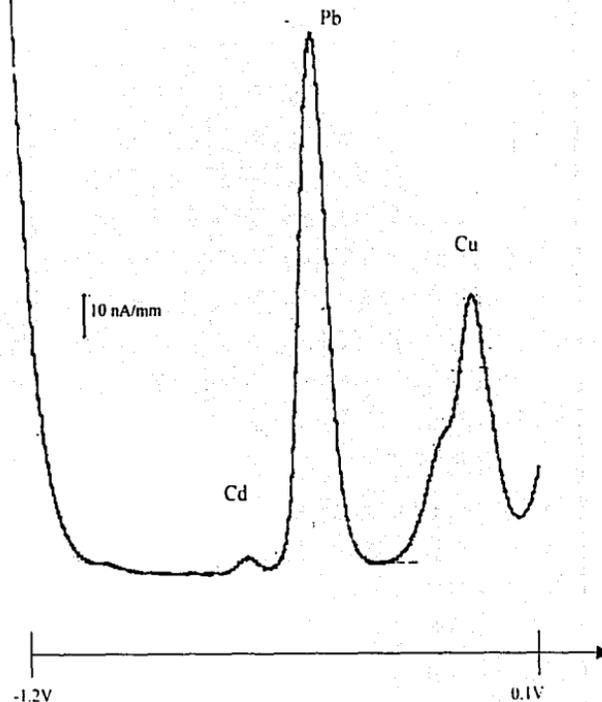
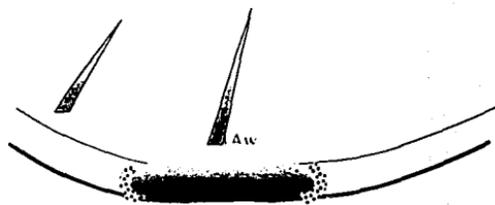


Figura 63. Voltamperograma obtenido para el extracto de la muestra 1Aw con EDTA. E_d -1.2V, t_d -5min, v -10 mV/s, $\Delta I/\Delta L$ -1 nA/mm.

Tabla 17. Concentraciones obtenidas para Cd ($t_d=10$ min.), Pb ($t_d=5$ min), Cu ($t_d=5$ min) en la muestra 1Bw60m extraída con EDTA. $E_d=-1.2V$, $v=10$ mV/s, $\Delta l/\Delta t=1$ nA/mm

METAL.	CONCENTRACIÓN
Cd	34 ± 26 mg/Kg
Pb	157 ± 153 mg/Kg
Cu	4 ± 2 mg/Kg

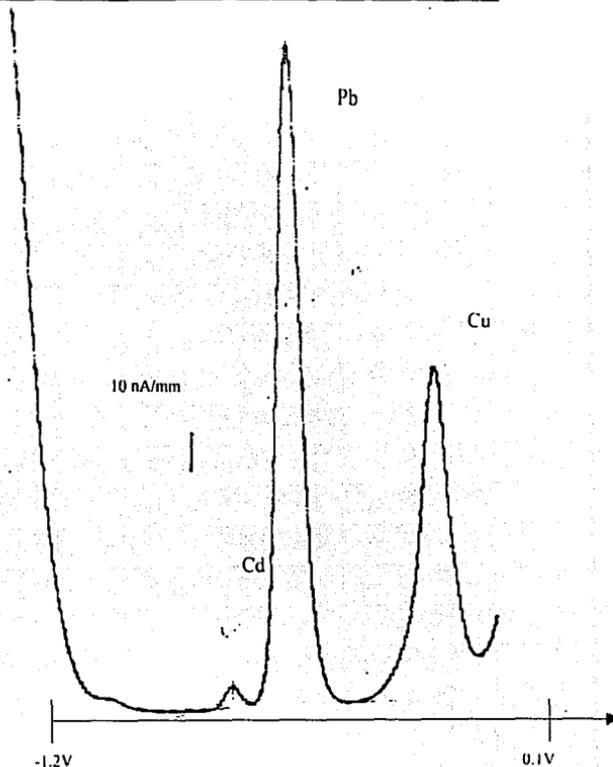
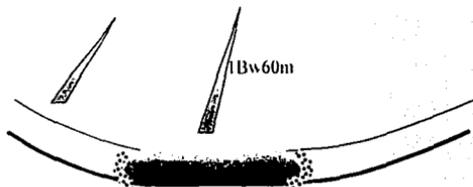


Figura 64. Voltamperograma obtenido para el extracto de la muestra 1Bw60m con EDTA. $E_d=-1.2V$, $t_d=5$ min, $v=10$ mV/s, $\Delta l/\Delta t=1$ nA/mm.

Tabla 18. Concentraciones obtenidas para Cd ($t_d=10\text{min.}$), Pb ($t_d=5\text{min.}$, Cu ($t_d=5\text{min}$) en la muestra ICw extraída con EDTA. $E_d=-1.2\text{V}$, $v=10\text{mV/s}$, $\Delta l/\Delta L=1\text{ nA/mm}$

METAL	CONCENTRACION
Cd	-----
Pb	$41 \pm 67\text{ mg/Kg}$
Cu	$6 \pm 3\text{ mg/Kg}$

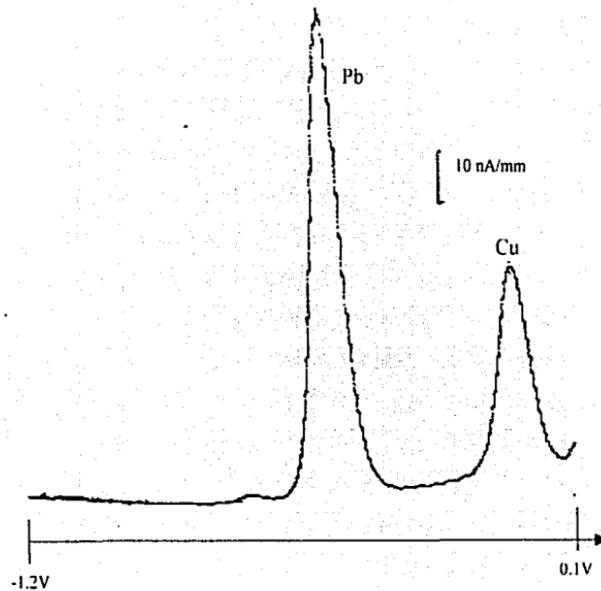
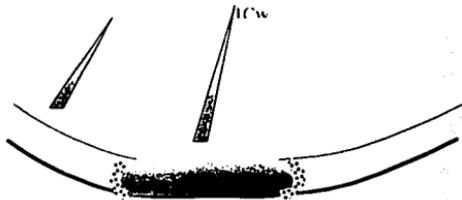


Figura 65. Voltamperograma obtenido para el extracto de la muestra ICw con EDTA. $E_d=-1.2\text{V}$, $t_d=5\text{min}$, $v=10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta L=1\text{nA/mm}$.

Tabla 19. Concentraciones obtenidas para Cd ($t_d=10\text{min.}$), Pb ($t_d=5\text{min.}$), Cu ($t_d=5\text{min.}$) en la muestra 8Aw extraida con EDTA. $E_d=-1.2\text{V}$, $v=10\text{mV/s}$, $\Delta l/\Delta L=1\text{ nA/mm}$

METAL	CONCENTRACION
Cd	-----
Pb	$117 \pm 307\text{ mg/Kg}$
Cu	$18 \pm 6\text{ mg/Kg}$

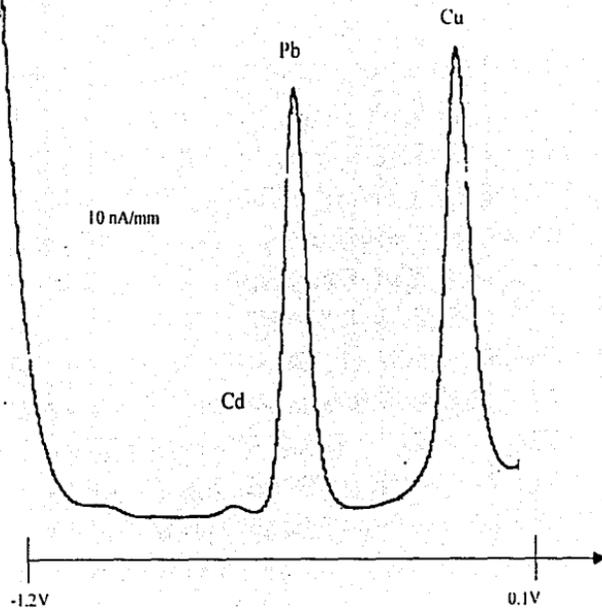
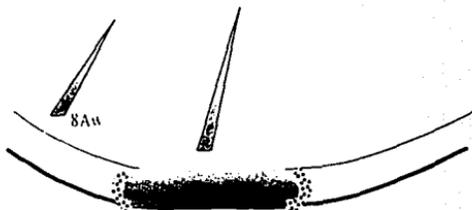


Figura 66. Voltamperograma obtenido para el extracto de la muestra 8Aw con EDTA. $E_d=-1.2\text{V}$, $t_d=5\text{min}$, $v=10\text{ mV/s}$, $\Delta l/\Delta L=1\text{ nA/mm}$.

Tabla 20. Concentraciones obtenidas para Cd (t_d 10min), Pb (t_d 5min), Cu (t_d 5min) en la muestra 8B extraída con EDTA. E_d -1.2V, v 10mV/s. $\Delta l/\Delta L$ 1 nA/mm

METAL	CONCENTRACION
Cd	5 ± 7 mg/Kg
Pb	22 ± 41 mg/Kg
Cu	5 ± 6 mg/Kg

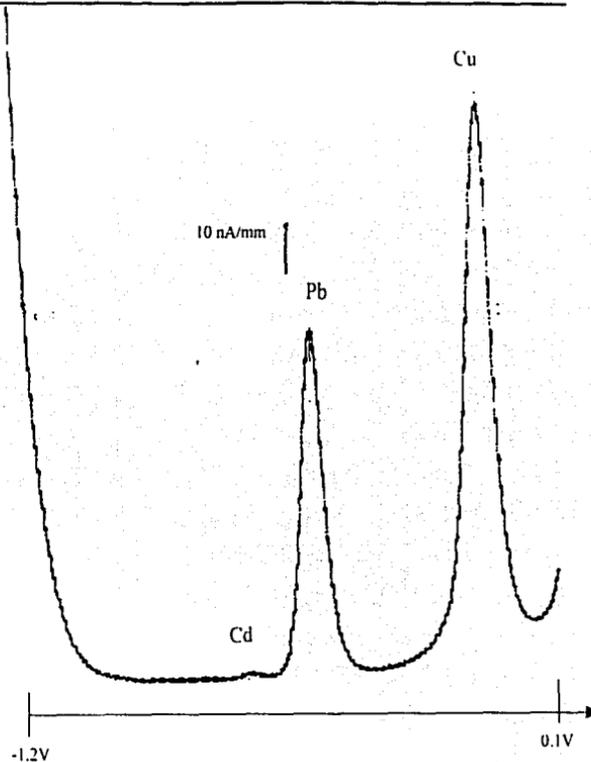
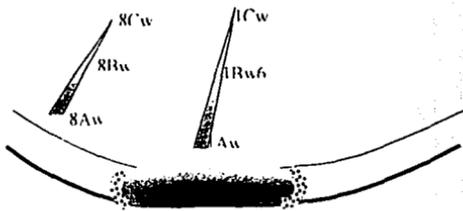
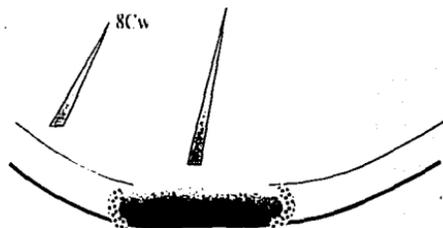


Figura 67. Voltamperograma obtenido para el extracto de la muestra 8Bw con EDTA. E_d -1.2V, t_d 5min, v 10 mV/s. $\Delta l/\Delta L$ 1nA/mm.

TESIS CON
FALLA DE CUBIEN

Tabla 21. Concentraciones obtenidas para Cd (t_d 10min.), Pb (t_d 5min), Cu (t_d 5min) en la muestra 8C extraída con EDTA. $E_d = -1.2V$, $v = 10mV/s$, $\Delta l/\Delta L = 1 nA/mm$

MEFAL	CONCENTRACION
Cd	9 ± 21 mg/Kg
Pb	56 ± 56 mg/Kg
Cu	$7 \pm$ mg/Kg



PESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

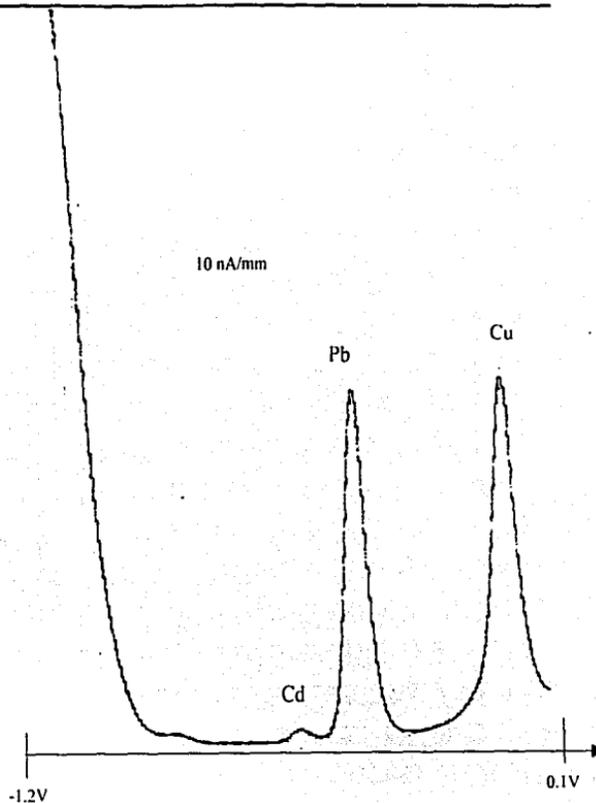
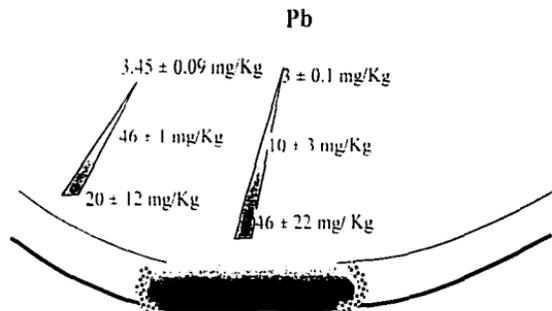
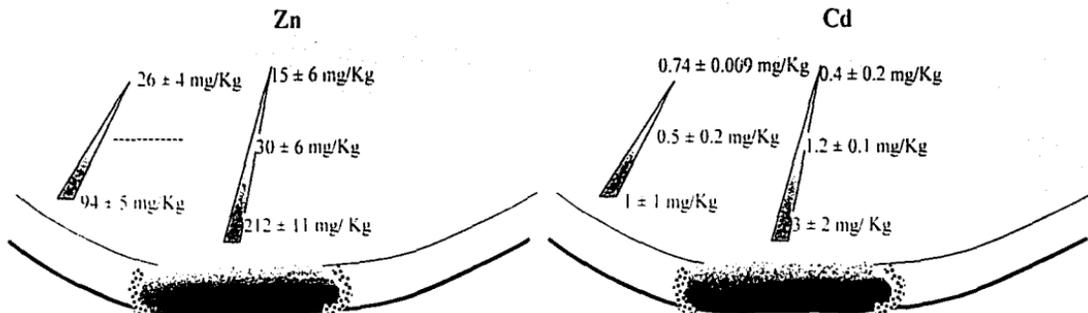


Figura 68. Voltamperograma obtenido para el extracto de la muestra 8Cw con EDTA. $E_d = -1.2V$, $t_d = 5min$, $v = 10 mV/s$, $\Delta l/\Delta L = 1 nA/mm$.

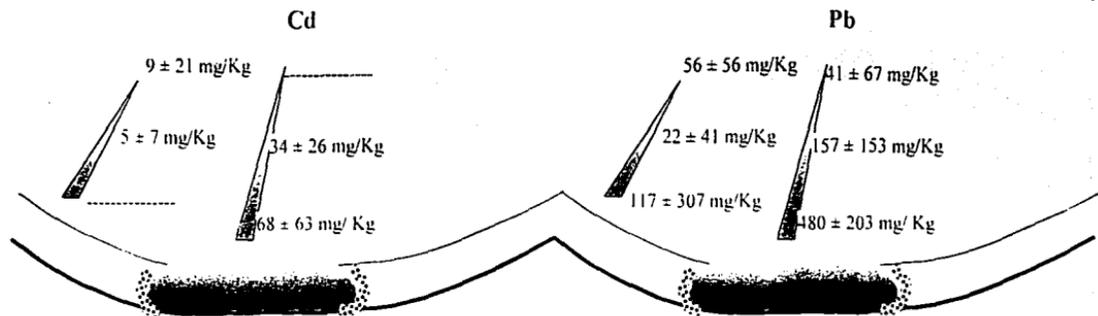
Con el fin de observar el comportamiento geográfico se presentan los siguientes diagramas para cada uno de los metales.

ACETATO DE AMONIO

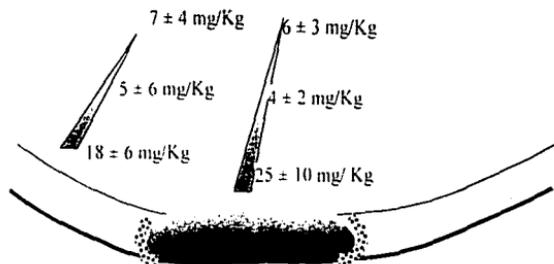


TESIS CON
 FALLA DE CUBREN

EDTA



Cd

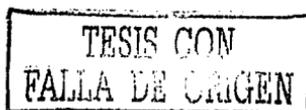


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En los esquemas mostrados anteriormente se puede observar el comportamiento de los metales cuantificados en función de los puntos de muestro, esto permite identificar que en prácticamente todos los casos que la concentración metálica disminuye conforme el punto de muestreo se aleja de la presa de Jales. También se observa que la concentración metálica encontrada en la fase de metales intercambiables es hasta 10 veces menor que la encontrada a enlazada a materia orgánica. Este comportamiento aunado al hecho de que sólo la muestra 1Aw (la más cercana a la presa) indican que la movilidad de los metales en la superficie es relativamente poca, aunque es un trabajo sumamente importante que se determine el contenido metálico a diversas profundidades para terminar de caracterizar este comportamiento.

Por desgracia el EDTA como extractante, aunque muy poderoso ya que forma fuertes enlaces con los cuatro metales de interés, también puede llegar a impedir su cuantificación via electroanalítica, como en el caso del Zn.

En la siguiente tabla se resumen las condiciones experimentales para la determinación en los tres medios extractantes.



Metal	Medio extractante	t_d (min)	Límite de detección (ppm)	Intervalo lineal (ppb)	Tiempo total (min)
Zn	Agua	1	0.006	20 a 160	10
Cd	Agua	10	0.001	5 a 35	20
Pb	Agua	5	0.005	10 a 120	15
Cu	Agua	5	0.006	5 a 25	15
Zn	Acetato de Amonio	1	0.015	80 a 400	10
Cd	Acetato de Amonio	10	0.001	5 a 20	20
Pb	Acetato de Amonio	10	0.017	5 a 60	20
Cu	Acetato de Amonio	5	0.012	10 a 80	15
Cd	EDTA	10	0.001	100 a 800	20
Pb sin Ca	EDTA	10	0.281	200 a 1.5	20
Pb con Ca	EDTA	10	0.050	50 a 250	20
Cu	EDTA	5	0.026	250 a 3	15

6.0. CONCLUSIONES

SOBRE LA METODOLOGÍA ELECTROANALÍTICA

Como es conocido, la respuesta de los electroanalitos es dependiente de las condiciones fijadas en el medio de reacción, en este caso el pH afecta la formación de los complejos hidróxido, italato, amino, acetato y con EDTA de los diferentes metales (ver los diagramas incluidos como Anexo); además de determinar la barrera correspondiente a la reducción del medio ($2H^+ + 2e^- = H_2$) la cual se encuentra en la zona de oxido-reducción del zinc.

En el presente trabajo se encontró que la electroactividad del plomo y del zinc se ve fuertemente afectada por la presencia del EDTA. Para el caso del Zn simplemente no se obtiene señal alguna, mientras que para el Pb sí se obtiene respuesta, aunque no con la misma sensibilidad. En la curva de calibración del Pb sin nada más que EDTA se observa que para obtener la misma respuesta se debe tener hasta 10 veces más de este metal, en comparación de cuando se tenía Ca^{2+} . Por desgracia no se tuvo el mismo efecto para el caso del zinc.

El cadmio y el cobre aunque si se vieron afectados por el EDTA (disminuyó la sensibilidad) aunque no tanto como el plomo, en este caso la presencia del calcio tampoco significo un cambio importante.

Cuando se trabajó con acetato de amonio se obtuvieron señales bien definidas de los cuatro metales, lo cual indica que los complejos formados con el ion acetato y el ion amonio son complejos electroactivos (ver Anexo).

En todos los medios el zinc se comportaba en forma "anormal" en comparación con los otros tres metales, ya que: a) a mayor tiempo de depósito se obtenía una menor altura de la señal de redisolución; b) es fuertemente afectado por el pH del medio ya que la señal de redisolución se encuentra prácticamente pegada a la barrera de reducción del protón y es uno de los elementos más abundantes en el medio ambiente, lo provoca que se obtengan señales de impurezas en todos los medios, además de que puede encontrarse en muy alta concentración en las muestra con lo cual se puede tener una limitante en la detección (una barrera electroquímica que impida detectar las bajas concentraciones de los otros metales).

Para poder determinar el nivel de confiabilidad de las concentraciones encontradas para cada uno de los metales es necesario determinar la exactitud del método mediante la obtención de un estándar de referencia de tierra, el cual cuenta con un contenido conocido de cada uno de los metales, y, así, saber si los resultados obtenidos tienen algún sesgo debido a la complejidad de la matriz o bien a las características de respuesta de los electroanalitos al sistema (medio de reacción, gota de mercurio, etc.), otro procedimiento factible es el trabajo conjunto con otros laboratorios para realizar el estudio de las muestras mediante otras técnicas analíticas, tales como absorción atómica o ICP.

Sin embargo, debido a que el aspecto fundamental del trabajo era determinar la distribución de los metales en función de la ubicación de la presa de desechos metalúrgicos se decidió realizar la validación del método en un trabajo posterior debido a la inversión de tiempo y dinero que es necesario realizar.

Por lo pronto es importante considerar que el sesgo que se pueda tener en los contenidos metálicos es el mismo para todos los puntos de muestreo, con lo cual se puede presentar una conclusión sobre la distribución de los metales alrededor de la zona de desechos.

SOBRE LA METODOLOGÍA DE EXTRACCIÓN

Esta metodología se obtuvo de la literatura , y permitió hacer una especiación de los metales en las muestras de tierra. Las fracciones obtenidas de metales lábiles, intercambiables y enlazados orgánicamente permitieron identificar que es muy poca la cantidad metálica que se encuentra libre, siendo mayor aquella que se encuentra enlazada a materia orgánica, lo cual limita su transporte a otras zonas, lo cual se evidencia por las concentraciones encontradas en los puntos de muestreo más alejados de la presa de jales.

Por otro lado, se debe todavía hacer mas estudios, sobre todo la determinación del contenido metálico total, vía la digestión de la muestra, con ello se podrían determinar la representatividad de cada fracción en el contenido metálico de las muestras.

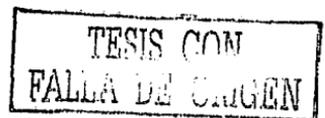
SOBRE LAS CONCENTRACIONES OBTENIDAS EN LAS MUESTRAS

El zinc se encuentra en mucha mayor concentración que los otros tres metales, tanto como metales libre como intercambiables. El metal que se encuentra en menor concentración es el cadmio, lo cual es bueno ya que ésta es el más toxico de los tres.

La distribución del contenido metálico en los diferentes puntos de muestreo indica que la movilidad de los metales es muy poca ya que solo el punto de muestreo más cercano a la presa de jales presentó metales extraíbles con solo agua, además de que la concentración en las otras dos fases disminuye con forme se alejan de la presa los puntos de muestreo.

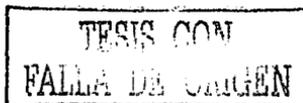
Se encontró que el mayor contenido metálico se encuentra enlazado a materia orgánica lo cual indica que la zona ha sido contaminada desde hace ya varios años.

Para determinar la biodisponibilidad de los elementos, más allá de la fase en la que se encuentran en la tierra sería necesario realizar el mismo estudio en la plantas del lugar.

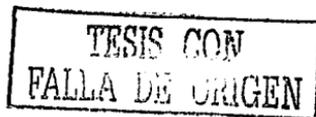


7.0. BIBLIOGRAFÍA

- [1] ALLOWAY, B. J., *Heavy Metals in Soil*, blackie academia & professional, 2ª ed, 1995, Inglaterra.
- [2] A. M. Ure, *The Science of the Total Environment* 178(1996)3-10.
- [3] COTTON, F. A. y WILKINSON, G., *Química inorgánica avanzada*, Limusa, 1ª ed., 1986.
- [4] FERGUSSON, JAKL E., *The Heavy Elements, chemistry, environmental impact and health effects*, Pergamon Press, 1990, UK.
- [5] ADRIANO, DOMY C., *Biogeochemistry of Trace Metals*, Lewis Publishers, 1992, EUA.
- [6] H. Farrar y B. Pickering, *Aust. J. Chem.* 30(1977)1417-1422.
- [7] H. A. Elliot y C. M. Denneny, *J. Environ. Qual.* 11(1982)658-662.
- [8] G. Marrinyon y B. J. Alloway, *Water, Air and Soil Pollut.* 73(1994)333-334.
- [9] DEAN, A. JOHN, *Lange's handbook of chemistry*, McGraw-hill, 14ª edición, 1992, EUA.
- [10] P. B. Kozelka, y K. W. Bruland, *Marine Chemistry* 60(1998)267-282.
- [11] R. A. Pacer, C. K. Scout y R. Peng, *Talanta* 49(1999)725-733.
- [12] Oi-Wah Lau y Oi-Ming Cheng, *Analytica Chimica Acta* 376(1998)197-207.
- [13] F. Queirolo, S. Stegen, M. Restovic, M. Paz, P. Ostapezuk, M. J. Schwuger, L. Muñoz, *The Science of the Total Environment*, 255(2000)75-84.
- [14] R. I nam y G. Somer, *Food Chemistry*, 69(2000)345-350.
- [15] P. J. S. Barbeira y N. R. Stradiotto, *Analytical Letters*, 32(10), (1999)2071-2080.



- [16] D. Sancho, M. Vega, L. Debán, R. Pardo y G. González, *Analyst*, Vol. 122(1997)727-730.
- [17] W. Wasiak, W. Ciszewska y A. Ciszewski, *Analytica Chimica Acta*, 335(1996)201-207.
- [18] E. Alonso, M. Callejón, J. C. Jiménez y M. Ternero, *Electroanalysis*, 10(13), (1998)917-920.
- [19] T. R. Copeland y R. K. Skogerboe, *Analytical Chemistry*, Vol. 46, (1974)1257A.
- [20] BARD, ALLEN J. y FAULKNER, LARRY R., **Electrochemical methods Fundamental and Applications**, John Wiley & Sons, 1980, EUA.
- [21] B. Lazar, A. Nishri, S. Ben-Yaakov, *J. Electroanal. Chem.*, 125(1981)295-306.
- [22] Copeland, R. A. y R. K. Skogerboe, *Analytical Chemistry*, Vol. 46, 14(1974)1903-2097.
- [23] M. A. Armienta, R. Rodríguez, N. Cenicerros, F. Juárez y O. Cruz, *Environmental Pollution*, Vol. 91, 3(1996)391-397.
- [24] G. F. Vazquez, D. M. Elias, J. E. C. Aguayo y A. Baeza, *Environment Internacional*, Vol. 22, 3(1996).
- [25] SMITH, ORSINO C., **Identification and Qualitative Chemical Analysis of Minerals**, D. Van Nostrand Company, INC., 2ª ed, 1946, Canada.
- [26] DÍAZ MAURINO, C., **Iniciación práctica a la mineralogía**, Alhambra, 1976, España.
- [27] A. M. Ure, C. M. Davison y R. P. Thomas, *Techniques & Instrumentation in Analytical Chemistry*, 17(1995)505-523.
- [28] RINGBOM, A., **Formación de complejos en Química analítica**, Alambra, 1979, España.
- [29] WANG, J., **Analytical Electrochemistry**, VCH, 1994, EUA.



- [30] MILLER, J. C. y MILLER, J. N., Estadística para química analítica, Addison-Wesley Iberoamericana, 2ª ed, 1993, Inglaterra

8.0. ANEXO

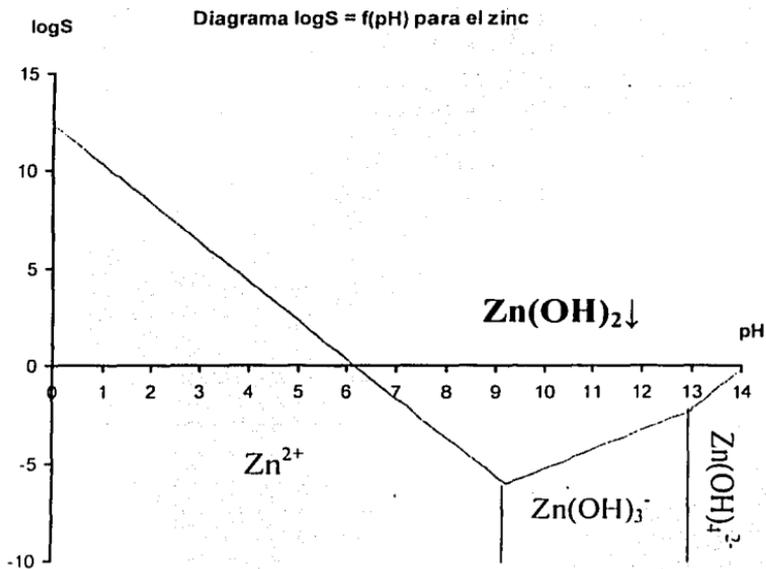
Se presentan los diferentes Diagramas de Zonas de Predominio para identificar las especies termodinámicamente favorecidas en las diferentes condiciones de trabajo que se encontraban en la celda electroquímica, dependiendo del medio extractante. En todos los casos las constantes de estabilidad se obtuvieron del libro "Formación de complejos en química analítica" de Ringbom.^[23]

Para obtener los diagramas se siguió la secuencia que se presenta a continuación:

1. Diagrama de $\log S = f(\text{pH})$ para cada uno de los metales incluyendo a la especie insoluble $M(\text{OH})_2$.
2. Una vez obtenido el diagrama anterior se fijó la concentración del metal entre 10^{-6} y 10^{-7}M , las cuales eran representadas los contenidos obtenidos experimentalmente.
3. Con esta información se obtuvieron los diagramas de $p(\text{fitalato}) = f(\text{pH})$ para aquellos metales que formaban complejos con el ion fitalato. Terminado esto se fijó el $p(\text{fitalato})$ en uno, ya que ésta es la concentración en solución.
4. Posteriormente se obtuvo el diagrama de $p\text{NH}_3$ para todos los metales a $pM = 6$ y $p(\text{fitalato}) = 1$. Para el caso del medio con acetato de amonio se fijó el $p\text{NH}_3$ en 1.77 y para el caso del medio EDTA amoniacal en 3, esto calculado por la adición del medio extractante en la celda electroquímica.
5. Finalmente se obtuvieron los diagramas de $p(\text{acetato}) = f(\text{pH})$ y de $pY = f(\text{pH})$ en las condiciones indicadas en el punto 4.

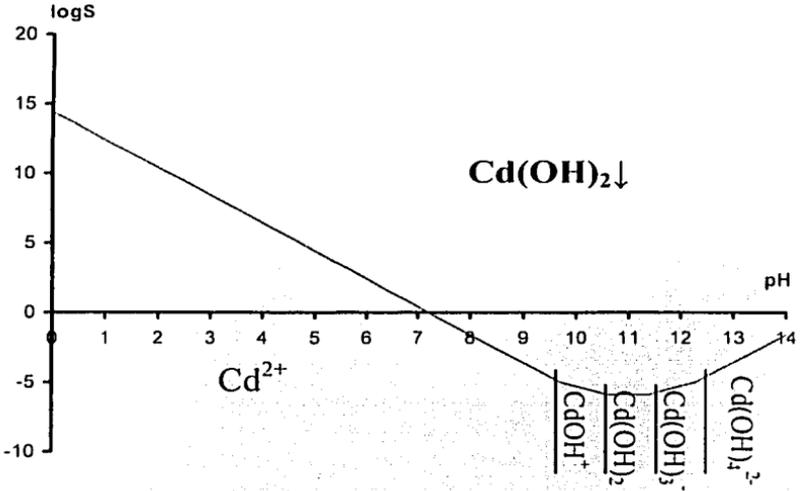
7.1. Diagramas $\log S = f(\text{pH})$

Zn



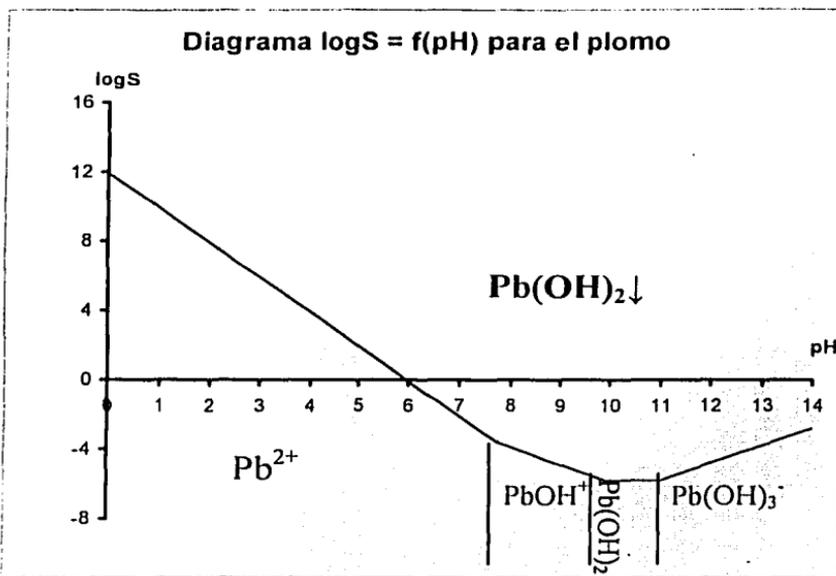
Cd

Diagrama $\log S = f(\text{pH})$ para el cadmio

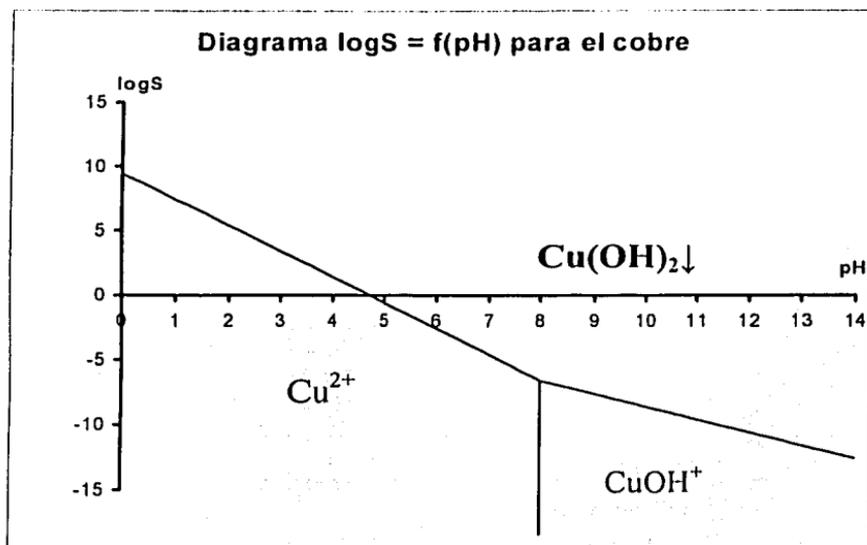


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Pb



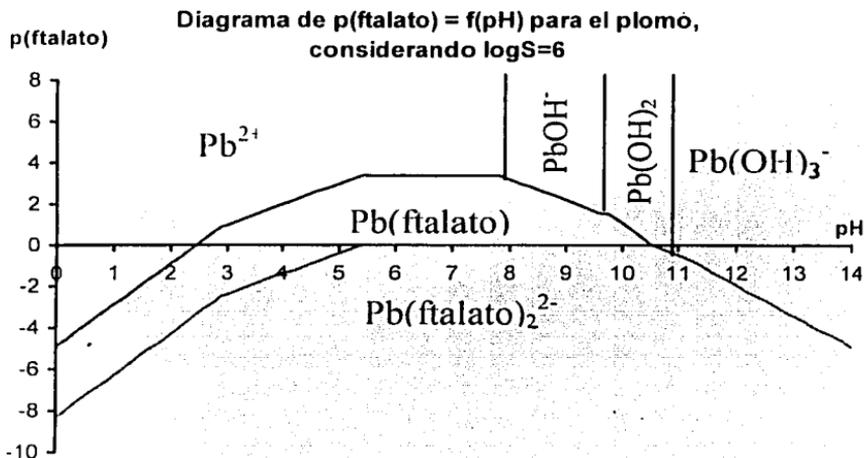
Cu



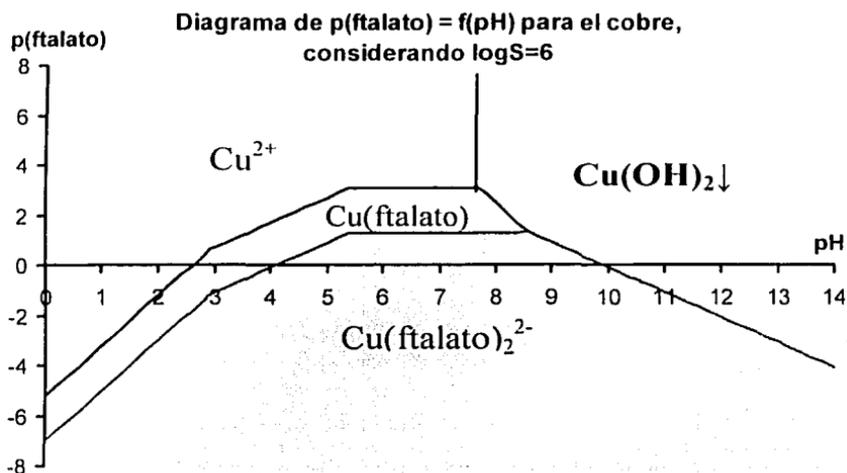
Diagramas $p(\text{fitalato}) = f(\text{pH})$

Estos diagramas sólo se obtuvieron para el plomo y el cobre ya que en la literatura consultada solo estos metales formaban complejos con el ion fitalato.

Pb

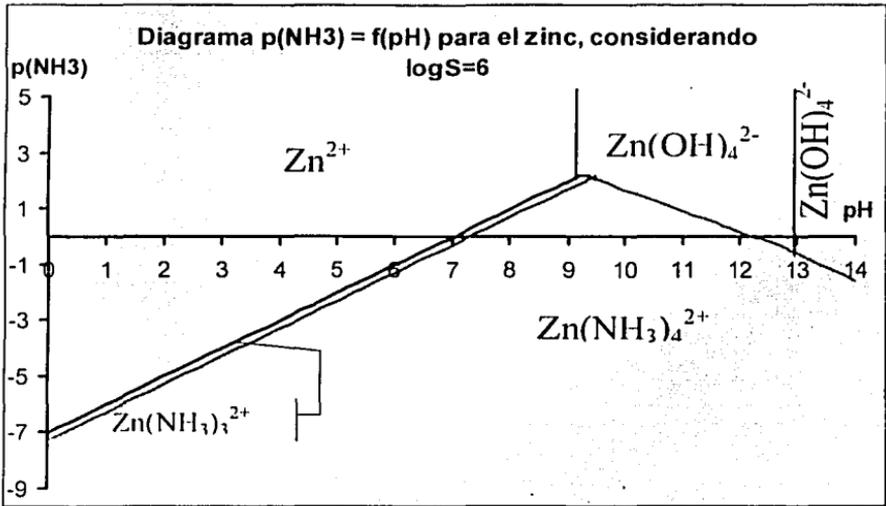


Cu

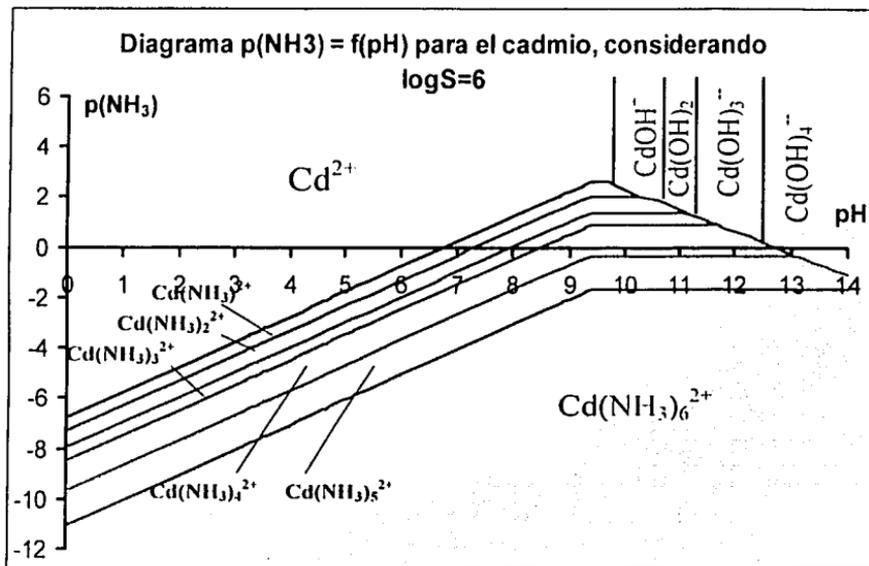


Diagramas $p(\text{NH}_3) = f(\text{pH})$

Zn



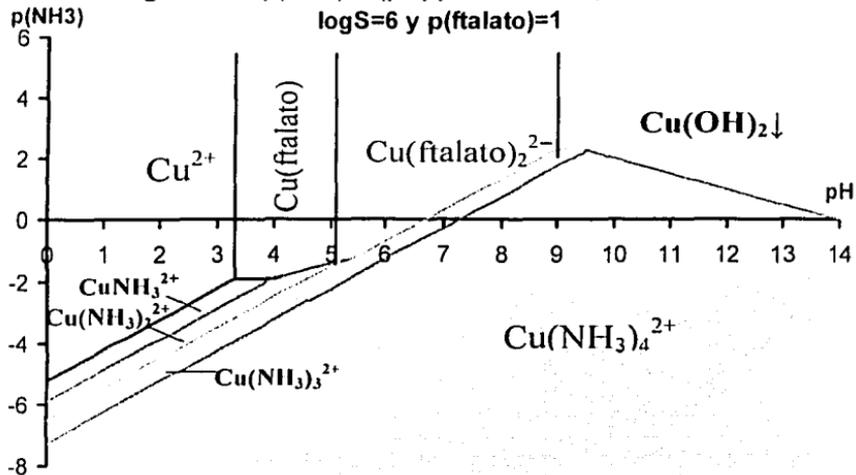
Cd



No se presenta el diagrama correspondiente al plomo ya que, en la bibliografía consultada, no se encontraron constantes de formación de complejos amonio con ese metal.

Cu

Diagrama de $p(\text{NH}_3) = f(\text{pH})$ para el cobre, considerando $\log S = 6$ y $p(\text{ftalato}) = 1$



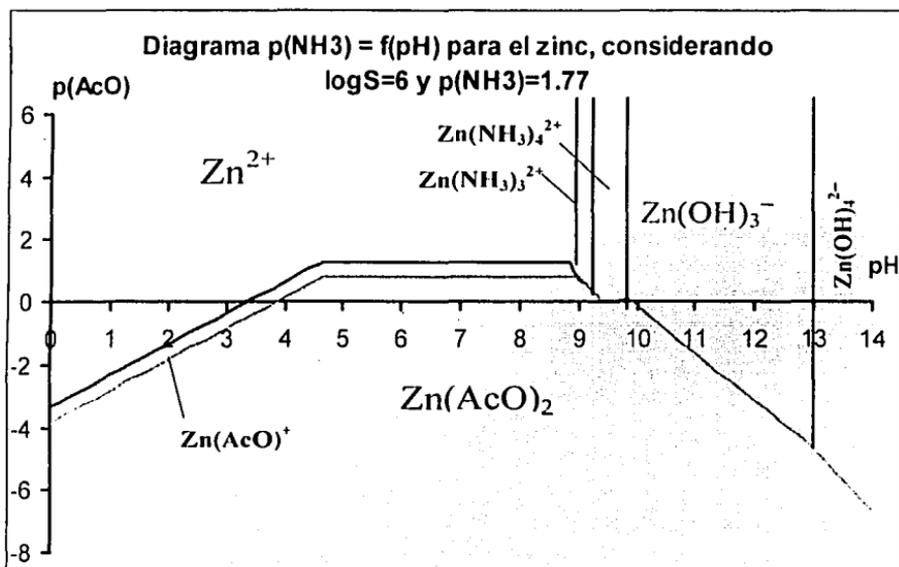
Diagramas $p(\text{Acetato}) = f(\text{pH})$

Diagramas para el medio con acetato de amonio.

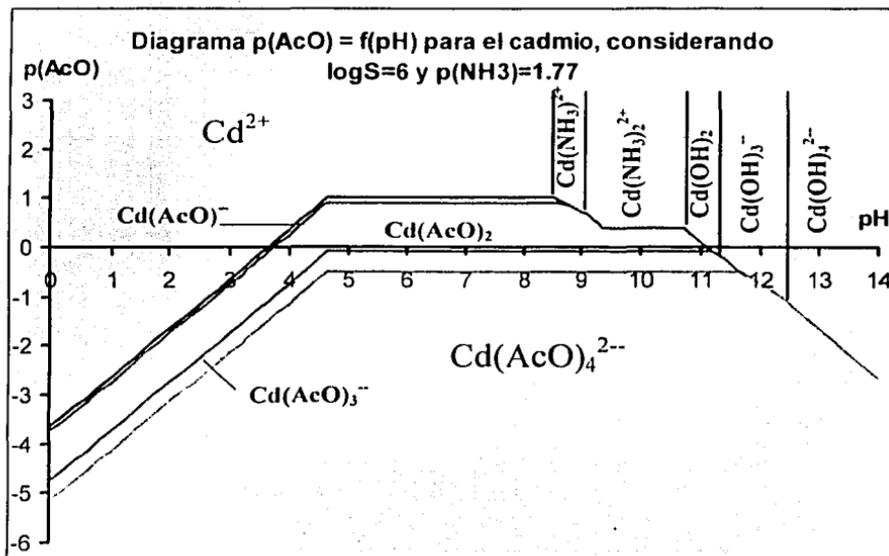
Cada diagrama expresa las condiciones fijadas (de los diagramas anteriores) en las que fueron obtenidos.

Las condiciones experimentales para ubicar la especie predominante son: $\text{pH}=5$ y $p(\text{AcO})=1.77$.

Zn

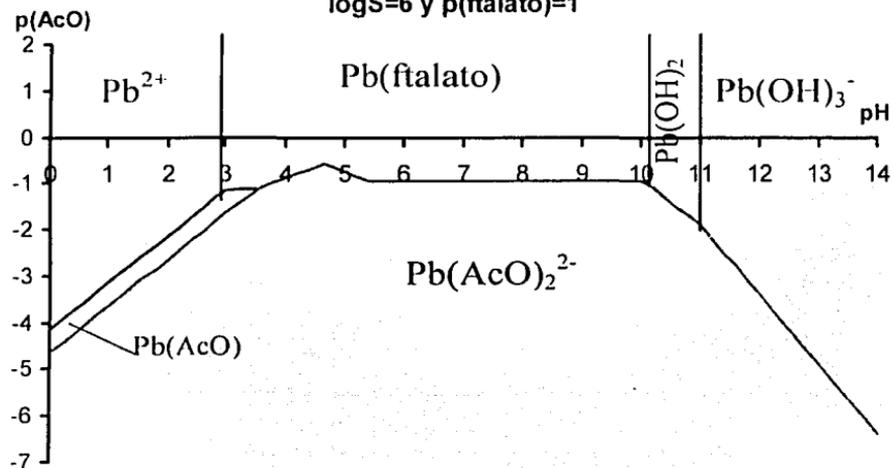


Cd

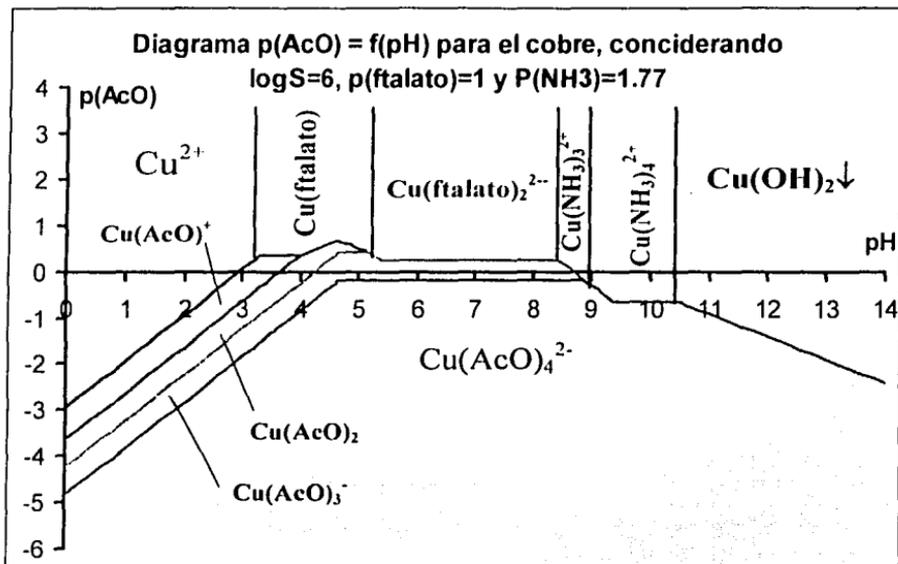


Pb

Diagrama de $p(\text{AcO}) = f(\text{pH})$ para el plomo, considerando $\log S=6$ y $p(\text{ftalato})=1$



Cu



En los diagramas presentados se observa que debido a la fuerte interacción y concentración ftalato en el medio, las especies favorecidas para el Pb y Cu, que forman complejos con éste anión, son Pb(ftalato) y Cu(ftalato), respectivamente. Mientras que el Zn y el Cd se encuentran libres en sus formas Zn^{2+} y Cd^{2+} , respectivamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Diagramas $p(\text{EDTA}) = f(\text{pH})$

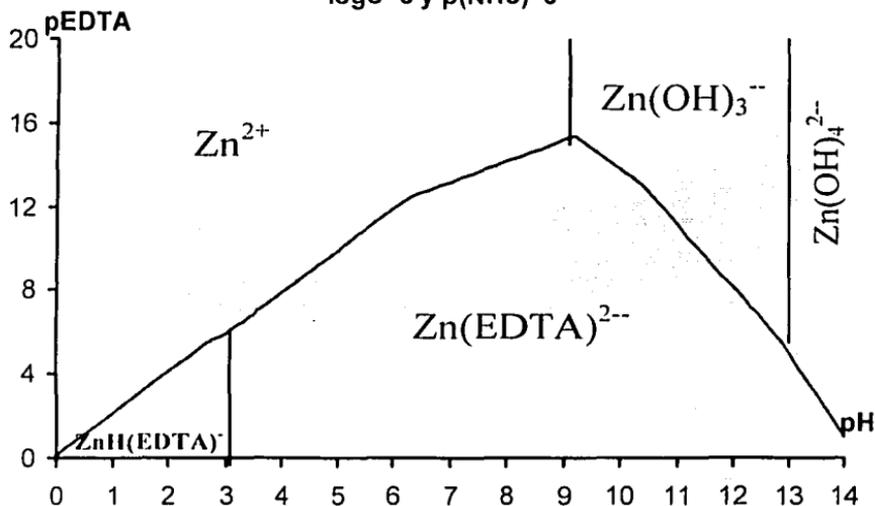
Diagramas para el medio con EDTA amoniacal.

Cada diagrama expresa las condiciones fijadas (de los diagramas anteriores) en las que fueron obtenidos.

Las condiciones experimentales para ubicar la especie predominante son: $\text{pH}=5$ y $p(\text{EDTA})=3$.

Cu

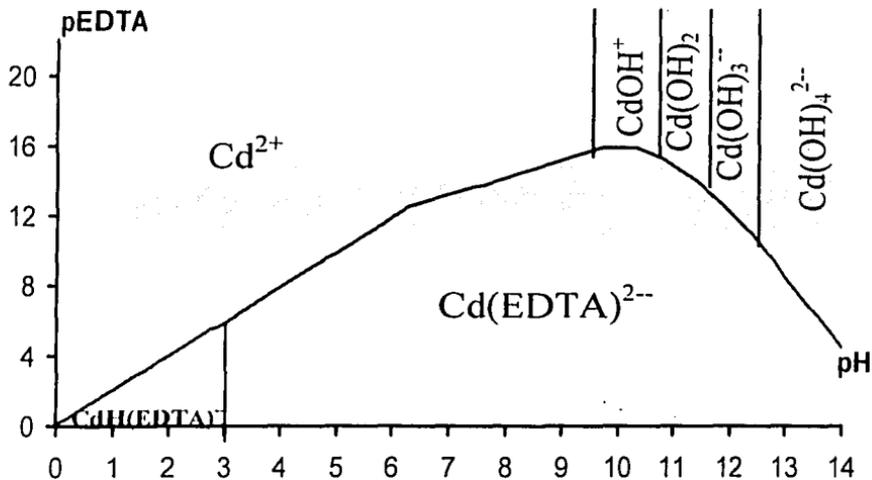
Diagrama $p\text{EDTA} = f(\text{pH})$ para el Zinc, considerando $\log S=6$ y $p(\text{NH}_3)=3$



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cd

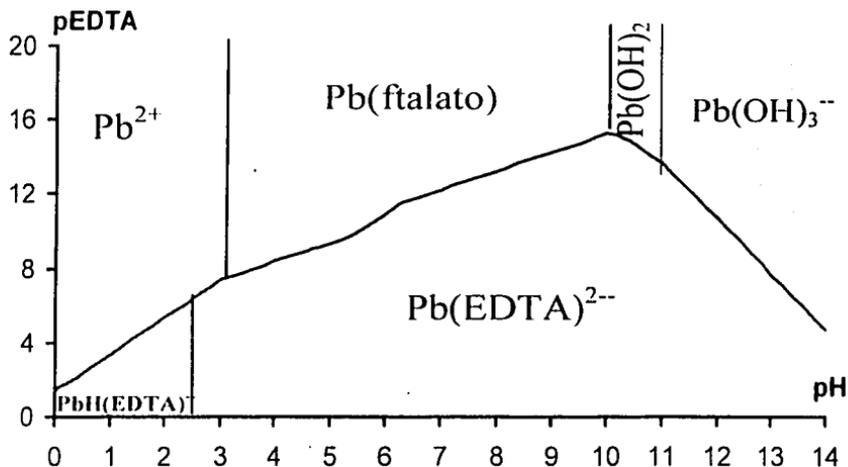
Diagrama $pEDTA = f(pH)$ para el cadmio, considerando
 $\log S=6$ y $p(NH_3)=3$



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Pb

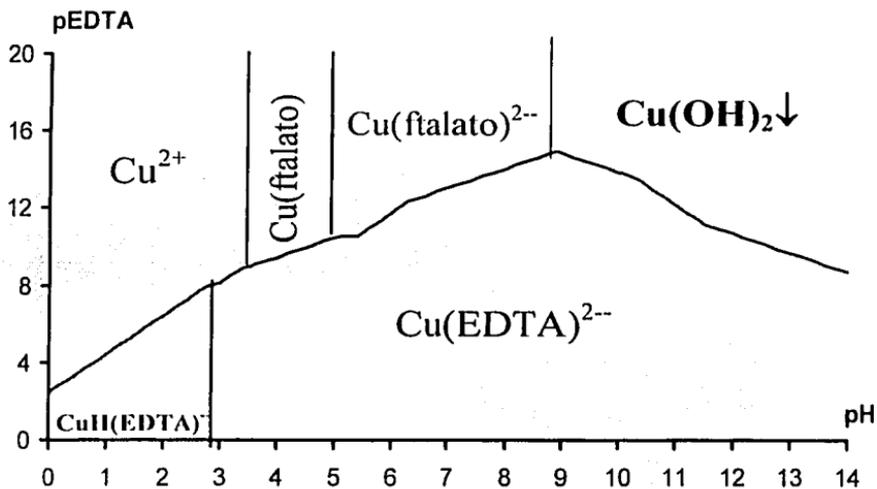
Diagrama pEDTA = f(pH) para el plomo, considerando
logS=6, p(ftalato)=1 y p(NH3)=3



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cu

Diagrama $pEDTA = f(pH)$ para el cobre, considerando $\log S=6$, $p(falato)=1$ y $p(NH_3)=3$



Para el medio de reacción de EDTA amoniacal, las especies predominantes en las condiciones experimentales son los complejos con el EDTA, para todos los metales.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN