



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Optimización de los parámetros para la determinación de Pb^{2+} ,
 Cd^{2+} y Zn^{2+} en muestras de agua por voltamperometría de
redisolución anódica.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

ZURISADAI PADILLA GÓMEZ



MÉXICO, D.F. NOVIEMBRE DE 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Víctor Manuel Ugalde Saldívar**

VOCAL: **Profesor: José de Jesús García Valdés**

SECRETARIO: **Profesor: Patricia Díaz Arista**

1er. SUPLENTE: **Profesor: David Turcio Ortega**

2° SUPLENTE: **Profesor: Elizabeth Reyes López**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 215, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Edificio B, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar

SUSTENTANTE:

Zurisadai Padilla Gómez

ÍNDICE.

Lista de abreviaturas	i
Introducción	1
Capítulo 1: Fundamentos teóricos y antecedentes de la voltamperometría de redisolución anódica (VRA)	6
1.1 Voltamperometría como método instrumental.	7
1.2 Voltamperometría: aspectos generales.	7
1.3 Reacciones electroquímicas y la ecuación de Nernst.	8
1.4 Curvas de intensidad de corriente en función del potencial (i vs E).	10
1.5 Factores que influyen en las reacciones electroquímicas.	11
1.6 Relación entre corriente eléctrica y rapidez de reacción.	14
1.7 Transferencia de masa.	16
1.8 Intensidad de corriente en un sistema con régimen de difusión convectiva (con agitación).	17
1.9 Intensidad de corriente en un sistema con régimen de difusión pura (sin agitación).	20
1.10 procesos no farádicos.	24
1.11 Corriente de carga.	26
1.12 Difusión. Leyes de Fick.	30
1.13 Ecuaciones para la intensidad de corriente a un potencial impuesto.	31
1.14 Voltamperometría de redisolución anódica (VRA)	33
1.14.1 Etapa de deposición.	34
1.14.2 Etapa de redisolución.	34
1.15 Programas de perturbación para la etapa de redisolución: Voltamperometría de pulso diferencial (VPD).	35
1.16 Voltamperometría de onda cuadrada (VOC).	39
1.17 Optimización de parámetros de la técnica VRA.	40
1.18 Antecedentes de la cuantificación de metales pesados por VRA.	42

1.19 Uso del electrodo modificado con película de bismuto para la cuantificación de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} .	42
1.20 Interferencias.	43
1.21 Bibliografía citada en el capítulo.	43
Capítulo 2: Desarrollo experimental	46
2.1 Hipótesis.	46
2.2 Objetivo.	46
2.3 Instrumental, materiales y reactivos.	46
2.4 Procedimiento experimental.	49
Capítulo 3: Resultados y análisis de resultados sobre la optimización de parámetros.	51
3.1 Estudio preliminar por voltamperometría cíclica.	51
3.2 Optimización de los parámetros de la voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial en la etapa de deposición.	54
3.2.1 Tiempo de depósito (t_{dep}).	55
3.2.2 Velocidad de agitación (v_{agit}).	59
3.2.3 Potencial de depósito (E_{dep}).	62
3.3 Optimización de los parámetros de la voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial en la etapa de redisolución.	66
3.3.1 Ancho de pulso (A_p)	67
3.3.2 Tiempo de muestreo de corriente (t_{mc})	70
3.3.3 Amplitud (ΔE)	72
3.3.4 Incremento de potencial (Incr E)	74
3.3.5 Periodo (T)	78
3.4 Conclusiones sobre la optimización de parámetros de la voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial.	81
3.5 Optimización de los parámetros de la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada en la etapa de deposición.	84
3.5.1 Tiempo de depósito (t_{dep}).	85
3.5.2 Velocidad de agitación (v_{agit}).	85

3.5.3 Potencial de depósito (E_{dep}).	89
3.6 Optimización de los parámetros de la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada en la etapa de redisolución.	92
3.6.1 Incremento de potencial (E_s)	92
3.6.2 Amplitud (E_p)	94
3.6.3 Frecuencia (f)	99
3.7 Conclusiones sobre la optimización de parámetros de la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada.	102
3.8 Bibliografía citada en el capítulo.	105
Capítulo 4: Resultados y análisis de resultados sobre la interferencia de cobre.	108
4.1 Problemas sobre la optimización de parámetros.	108
4.2 Presencia de cobre en el sistema y evidencia de su interferencia.	109
4.3 Descripción de la interferencia de cobre.	111
4.4 Estrategias para la eliminación de la interferencia de cobre: Adición de peróxido de hidrógeno.	112
4.5 Estudio con etilendiamina.	113
4.6 Estudio con LIX-984-N.	118
4.7 Curvas de calibración con extracción de cobre.	124
4.8 Bibliografía citada en el capítulo.	131
Anexo A: Voltamperogramas obtenidos para la optimización de parámetros.	133
A.1 Voltamperometría cíclica.	133
A.2 Voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial.	134
A.3 Voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada.	139
Anexo B: Prueba de hipótesis.	143
B.1 Prueba de hipótesis para pendientes de las curvas de calibración obtenidas en el estudio de la variación del potencial de depósito (VRAPD).	143

Anexo C: Resultados del análisis por espectroscopía de absorción atómica.	146
C.1 Envío de muestra.	146
C.2 Resultados de la primera muestra.	147
C.3 Resultados de la segunda muestra.	149

LISTA DE ABREVIATURAS.

A_p	Ancho de pulso.
E	Potencial ¹ .
EA	Electrodo auxiliar.
E_{dep}	Potencial de depósito.
E_p	Amplitud (en VOC).
ER	Electrodo de referencia.
E_s	Incremento de potencial (en VOC).
ET	Electrodo de trabajo.
f	Frecuencia.
i	Intensidad de corriente eléctrica.
Incr E	Incremento de potencial (en VDP).
LMP	Límite máximo permisible.
R^2	Coefficiente de correlación lineal.
T	Periodo.
t_{dep}	Tiempo de depósito.
t_{mc}	Tiempo de muestreo de corriente.
V_{agit}	Velocidad de agitación.
VDP	Voltamperometría diferencial de pulso.
VOC	Voltamperometría de onda cuadrada.
VRA	Voltamperometría de redisolución anódica.
VRADP	Voltamperometría de redisolución anódica diferencial de pulso.
VL	Voltamperometría lineal.
VNP	Voltamperometría normal de pulso.
VC	Voltamperometría cíclica.
VRAOC	Voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada.
ΔE	Amplitud (en VDP).

¹ Está respecto a un ER, generalmente el de plata-cloruro de plata.

INTRODUCCIÓN

Se vive en un mundo moderno con alcances y conocimientos inconcebibles en años pasados. Sin embargo, se tienen problemas aún sin resolver como la contaminación del agua, que es muy conocida debido al gran impacto que tiene sobre la vida y salud humana. Por ejemplo, se estima que el 80% de las enfermedades en países en vías de desarrollo están relacionadas con el agua, dejando un estimado de 1.7 millones de muertes al año [1]. Entre los muchos contaminantes que se pueden encontrar en el vital líquido, los iones de los metales pesados han representado una constante problemática alrededor del mundo. Citando algunos ejemplos (aquellos iones en los que se centrará el presente trabajo) están:

- **Plomo**: Es un metal tóxico conocido por causar encefalopatía, neuropatía periférica, anemia, falla renal, entre otras enfermedades. Se sabe que las afecciones son más severas en niños, en quienes se merma el desarrollo cognitivo y el crecimiento. Debido a que este metal se ha usado en diversos productos y actividades, la exposición al plomo es más elevada, hecho que complica la problemática [2-4].
- **Cadmio**: Es una de las sustancias más tóxicas. Provoca una insuficiencia de vitamina D, y afecta a los riñones y huesos. En el estado más grave de un envenenamiento por cadmio se provoca la enfermedad llamada itai-itai (una combinación entre osteoporosis y osteomalacia). Además, la exposición a este metal se relaciona con un mayor riesgo de contraer cáncer, diabetes mellitus, hipertensión arterial y enfermedades cardiovasculares. Como sucede con el plomo, las actividades humanas han propiciado que el cadmio se expanda dentro del medio ambiente [5-8].
- **Zinc**: Es un micronutriente, por lo que su toxicidad es mucho menor comparada con cadmio y plomo. Sin embargo, en dosis altas puede causar diversas afecciones al organismo. Los síntomas de una intoxicación por zinc son la disminución en la asimilación de cobre y alteración de la función

linfocitaria. Dosis altas de este metal pueden provocar náuseas, vómito, diarrea, dolor epigástrico, letargia y eleva el riesgo de contraer cáncer de próstata [9].

Debido a los riesgos que supone la exposición a metales pesados, se tienen límites máximos permisibles (LMP) de éstos en agua, establecidos en diversas normas. En la tabla 0.1 se muestran ejemplos de LMP para plomo, cadmio y zinc.

Tabla 0.1. LMP para plomo, cadmio y zinc establecidos en diferentes normas (µg/L).					
METAL	WHO ^{*[10]}	EPA ^{**[10, 11]}	NOM-001 ^[12]	NOM-002 ^[13]	NOM-127 ^[14]
Pb	0.010	0.015	0.2 – 10	1 – 2	0.025
Cd	0.003	0.005	0.05 – 0.4	0.5 – 1	0.005
Zn	3	5	10 - 20	6 - 12	5.00

* WHO = World Health Organization (Límites para agua potable)

** EPA = Environmental Protection Agency (Límites para agua potable)

Las normas oficiales mexicanas 001 y 002 presentan límites para aguas residuales que se descargan en cuerpos de agua y sistema de alcantarillado, respectivamente. La norma oficial mexicana 127 contiene los límites para agua de uso y consumo humano, por lo que son considerablemente menores (más estrictos) que las correspondientes a aguas residuales. Para verificar que las normas se cumplan es necesario realizar un monitoreo en las diferentes matrices consideradas [12]. En la misma normatividad se mencionan procedimientos usados para determinar metales pesados. Para el caso de plomo, cadmio y zinc, se mencionan dos métodos: por espectrometría de absorción atómica y colorimetría empleando ditizona. Este último presenta desventajas como el empleo de varios reactivos, disolventes orgánicos clorados y las múltiples interferencias (si sólo se requiere cuantificar un analito en específico) [15-18].

La espectrometría de absorción atómica se utiliza frecuentemente dado que permite analizar alrededor de 70 metales en concentraciones de hasta partes por

billón. En esta técnica los analitos se cuantifican uno a la vez, lo que representa una desventaja cuando se requiere cuantificar varios metales. Además, se necesitan insumos como gases (oxidantes y combustibles) y lámparas específicas para cada metal, hecho que eleva los costos de esta técnica, además de la necesidad de mayor mantenimiento del equipo [19, 20].

La cuantificación simultánea de metales es posible por la implementación de técnicas como la espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, por sus siglas en inglés) y la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés). Ambas técnicas permiten hacer análisis mucho más rápidos, en especial cuando se quieren cuantificar varios metales. Son técnicas muy sensibles, con límites de cuantificación de hasta partes por trillón (en ICP-MS especialmente). Sin embargo, son mucho más costosas, puesto que requieren diversos insumos. Por la alta sensibilidad, los problemas de contaminación, efectos de matriz e interferencias tienen un mayor impacto. Todo esto implica hacer un trabajo muy cuidadoso, utilizar reactivos muy puros, tener un mantenimiento constante y limpieza de equipos, entre otros [21, 22].

Así, la motivación del presente trabajo es proponer una técnica de análisis que permita cuantificar metales pesados en concentraciones alrededor de los LMP establecidos en las normas, que sea menos costosa que las técnicas espectroscópicas empleadas además de tener una operación fácil y rápida. Estas características se pueden encontrar en la voltamperometría de redisolución anódica (VRA), que es una técnica electroquímica que ofrece las ventajas antes descritas y en la que pueden realizarse análisis simultáneos. Además, se pueden mejorar los resultados por medio de la modificación de los parámetros propios de la técnica. La optimización permitirá obtener mayores respuestas para cambios de concentración de analito cada vez menores; en otras palabras, se tendrá mayor sensibilidad. La descripción y fundamentos de la técnica de VRA se desarrollan en el siguiente capítulo.

Bibliografía citada.

1. OECD *Improving Water Management: Recent OECD Experience*. Policy Brief, 2006.
2. Murata, K., et al., *Lead Toxicity: Does the Critical Level of Lead Resulting in Adverse Effects Differ between Adults and Children?* Journal of Occupational Health, 2009. **51**(1): p. 1-12.
3. Eduardo González Valdeza, E.G.R., Carlos Bedolla Cedeño, Edith Lorena Arrollo Ordaza, Eduardo Manzanares Acuña., *Niveles de plomo en sangre y factores de riesgo por envenenamiento de plomo en niños mexicanos*. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, 2008. **43**: p. 114-119.
4. Gagan FLORA, D.G., Archana TIWARI, *Toxicity of lead: A review with recent updates*. Interdisciplinary Toxicology, 2012. **2**(5): p. 47-58.
5. Carew, S.E., et al., *Development of a K-shell x-ray fluorescence measurement of cadmium in bone*. X-Ray Spectrometry, 2005. **34**(6): p. 498-501.
6. Aoshima, K., *Itai-Itai Disease: Cadmium-Induced Renal Tubular Osteomalacia; Current Situations and Future Perspectives*— Nippon Eiseigaku Zasshi (Japanese Journal of Hygiene), 2012. **67**(4): p. 455-463.
7. Baba, H., et al., *The liver in itai-itai disease (chronic cadmium poisoning): pathological features and metallothionein expression*. Mod Pathol, 2013. **26**(9): p. 1228-1234.
8. Silva, E.F.S., *Niveles de cadmio en orina y su asociación con daño renal temprano en pacientes con diabetes mellitus 2.*, in *Facultad de Medicina 2011*, Universidad Autónoma de Querétaro: Querétaro, México. p. 40.
9. Plum, L.M., L. Rink, and H. Haase, *The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2010. **7**(4): p. 1342-1365.
10. Aragay, G., J. Pons, and A. Merkoçi, *Recent Trends in Macro-, Micro-, and Nanomaterial-Based Tools and Strategies for Heavy-Metal Detection*. Chemical Reviews, 2011. **111**(5): p. 3433-3458.

11. *Risk assessment, management and communication of drinking water contamination*, en *EPA/625/4-89/0241990*, EPA: United States.
12. *Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en agua y bienes nacionales.*, en *NOM-001-SEMARNAT-1996*; 1996, SEMARNAT: México.
13. *Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en los sistemas de alcantarillado urbano y municipal.*, en *NOM-002-SEMARNAT-1996*;1996, SEMARNAT: México.
14. *Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.* , en *NOM-127-SSAI-1994*; 1994, SSA: México.
15. *Análisis de agua - Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba.*, en *NMX-AA-051-SCFI-2001*; 2001, SCFI: México.
16. *Análisis de agua - Determinación de plomo - Método colorimétrico de la ditizona.*, en *NMX-AA-57-1981*, 1981: México.
17. *Análisis de agua - Determinación de Cadmio*, en *NMX-AA-60-1978*; 1978: México.
18. *Análisis de agua - Determinación de zinc.*, en *NMX-AA-78-1982*; 1982: México.
19. Douglas A. Skoog, F.J.H., Stanley R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*. 6° ed. 2008, México: CENGAGE Learning.
20. Sneddon, J., *Atomic absorption spectrometry*, en *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, F.A. Settle, Editor 1997, Prentice Hall PTR: USA. p. 373-393.
21. Varnes, A.W., *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, in *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, F.A. Settle, Editor 1997, Prentice Hall PTR: USA. p. 395-418.
22. Varnes, A.W., *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, en *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, F.A. Settle, Editor 1997, Prentice Hall PTR: USA. p. 419-439.

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ANTECEDENTES DE LA VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA (VRA)

Como consecuencia de la actividad humana en el planeta, la contaminación por metales pesados ha incrementado la necesidad de monitorear este tipo de elementos en una gran variedad de matrices. Para este fin se emplean diversas técnicas, entre las que se encuentra la voltamperometría de redisolución anódica (VRA). Si bien ésta no es nueva, los recientes enfoques y el implemento de instrumentación han mejorado las capacidades de la misma. Además, se trata de una técnica sensible, precisa y económica para la cuantificación de metales a niveles traza, inclusive, por lo que comienza a ser muy empleada en análisis ambiental [1].

Cuando el analito a cuantificar está muy diluido, se opta por un paso de preconcentración que en VRA se hace electroquímicamente; es decir, empleando energía eléctrica, preferible a otros tratamientos (por ejemplo, evaporación del disolvente por calentamiento). Ahora bien, cuando se tratan matrices complejas y se quiere cuantificar varias especies, se prefiere una separación previa; sin embargo, esto implica el uso de otros equipos (como cromatógrafos), inversión de más tiempo, dinero y aumenta el riesgo de contaminación de la muestra. Estos inconvenientes se evitan en VRA, dado que los analitos, al ser especies con propiedades redox, se identifican por su potencial característico, y son cuantificados por la intensidad de corriente registrada en dicho potencial. De aquí que con VRA es posible analizar simultáneamente varios componentes, una ventaja más de esta técnica. Es importante recalcar que tanto la preconcentración como el análisis electroquímico posterior se realizan en la misma celda y esto aminora los requerimientos de instrumentos, dinero y tiempo necesarios para el análisis [2].

Otro aspecto positivo de la VRA es su adaptabilidad. Es decir, la técnica se puede implementar en el sitio de estudio, o incluso hacer el análisis *in situ* (directamente en la matriz de interés), contrario a otras técnicas como las

espectroscopías atómicas, donde resultaría muy difícil hacerlo. Este hecho hace que los problemas inherentes a la toma y transporte de muestra disminuyan de manera considerable [3]. Así, la VRA es una técnica muy útil para la cuantificación de metales pesados, con ventajas como análisis rápidos, sencillos, baratos, simultáneos y adaptables, aspectos importantes a considerar en actividades rutinarias de análisis como el monitoreo de agua.

1.1 Voltamperometría como método instrumental.

La voltamperometría requiere un instrumento que permita obtener información sobre el analito para su posterior interpretación. Su funcionamiento se basa en un estímulo dado al sistema, que consiste básicamente en una diferencia de potencial. Después, se emite una respuesta, en este caso una intensidad de corriente eléctrica que se detecta y está relacionada con alguna propiedad del analito por medio de alguna de las leyes fundamentales de la química y física [4].

1.2 Voltamperometría: aspectos generales.

Para un análisis por voltamperometría los analitos deben oxidarse o reducirse. Al imponer un potencial suficiente para forzar que una reacción no espontánea suceda (fenómeno conocido como electrólisis), se genera un flujo de electrones denominado intensidad de corriente eléctrica. Para aplicar el potencial en el sistema se emplea el electrodo de trabajo (ET) o electrodo indicador, en cuya superficie ocurre una oxidación o reducción. La reacción complementaria se efectúa en el llamado electrodo auxiliar (EA). Por ejemplo, si en el ET se impone un potencial para reducir el analito, entonces la corriente eléctrica se mueve hacia el ET por medio de un conductor eléctrico desde el EA, donde se oxida alguna especie presente en la disolución. Estos componentes constituyen un circuito cerrado por el que circulan cargas y consta del conductor eléctrico, donde los transportadores de carga son los electrones, y el electrolítico (disolución), donde los transportadores de carga son iones.

Cuando ocurren las reacciones electroquímicas se generan nuevas especies en la superficie de ambos electrodos (ET y EA) y, debido a que se establece un gradiente de concentración, comienzan a difundir hacia la disolución (o bien, se puede hacer una homogenización por medio de agitación), de manera que puede llegar el momento en que entren en contacto especies generadas en ambos electrodos y reaccionar químicamente afectando la determinación. Por esa razón, el EA se compartamentaliza colocándolo dentro de un tubo que tenga contacto con la disolución a través de una membrana (Ver figura 1), con el fin de evitar el inconveniente antes descrito.

La corriente que circula en el circuito cerrado es la respuesta que se mide en voltamperometría. Además, es necesario mantener un control sobre el potencial que se impone al sistema y por ello se emplea un tercer electrodo llamado de referencia (ER), cuya característica fundamental es su potencial constante. Así, pues, en realidad lo que se mide es una diferencia de potenciales entre ET y ER [4-6]. Todos los elementos mencionados anteriormente forman parte de una celda electroquímica, ilustrada en la figura 2.

1.3 Reacciones electroquímicas y la ecuación de Nernst.

Cuando sobre el ET se impone un potencial negativo, se aumenta la energía de los electrones y puede alcanzar niveles tan altos que se favorezca una transferencia de carga desde el electrodo a una especie en disolución, lo que provoca una reducción y se registra una corriente catódica. Por convención estas corrientes son negativas. Por el contrario, cuando en el ET se impone un potencial positivo se disminuye la energía en este, de manera que los electrones presentes en alguna especie en la disolución pueden ser transferidos al electrodo. En este caso ocurre una oxidación y fluye una corriente anódica que, por convención, es positiva.

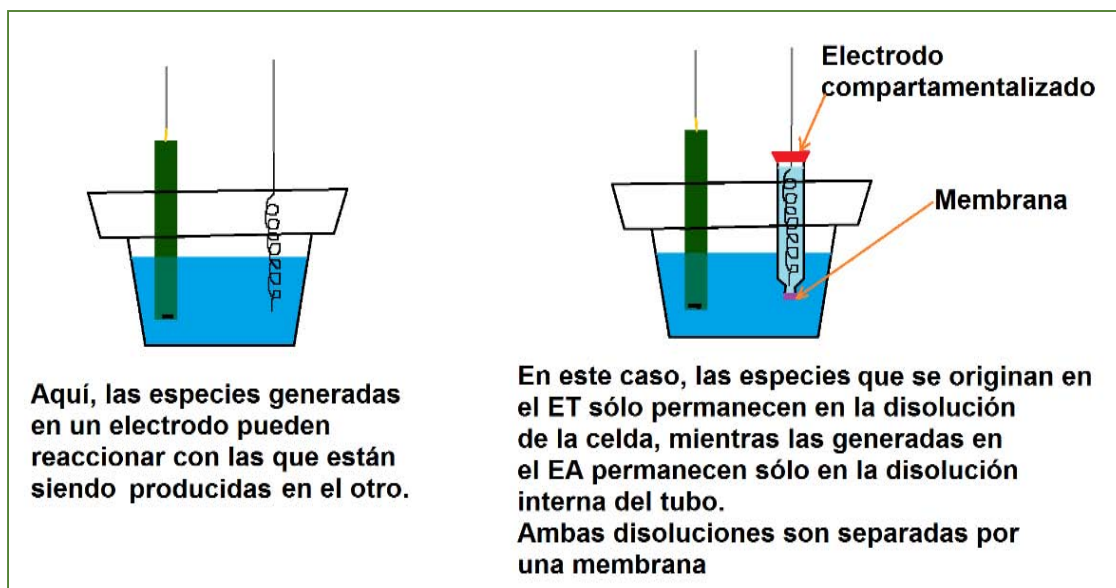


Figura 1. Compartimentalización del electrodo auxiliar.

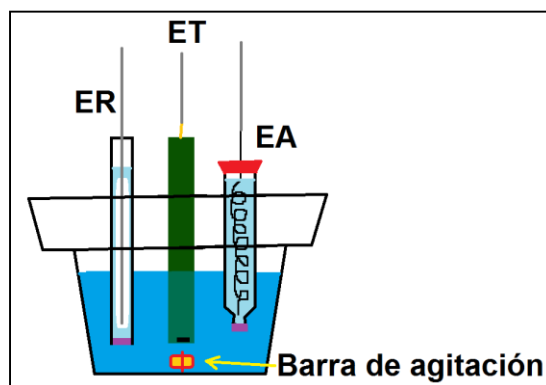


Figura 2. Esquema general de una celda electroquímica.

Las reacciones de oxidación y reducción pueden describirse por medio de la ecuación de Nernst, en donde se relaciona el potencial con las concentraciones de las especies involucradas. Para la reacción $O + ne^- \rightleftharpoons R$ la expresión de Nernst es la siguiente:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_O}{C_R} \right) \quad 1.1$$

En donde: E = Potencial en el electrodo (ET)

E° = Potencial estándar del par O/R .

R = Constante universal de los gases (8.314 J/mol K)

T = Temperatura.

n = Número de electrones intercambiados en la reacción.

F = Constante de Faraday (96485.34 C/mol).

C_O = Concentración de la especie O^1 .

C_R = Concentración de la especie R^1 .

Ahora bien, cuando se impone un potencial E al electrodo, para que la ecuación de Nernst se cumpla es necesario que las concentraciones de oxidante y/o reductor se modifiquen, lo que implica una reacción de oxidación o reducción (según sea el caso). Cuando un sistema se comporta de esta manera, se conoce como un sistema nernstiano y se caracteriza en que, ante la aplicación de un potencial, se reestablece el equilibrio tantas veces como perturbaciones se hagan, dando lugar a una reacción de oxidación o reducción y la consecuente generación de una corriente eléctrica.

1.4 Curvas de intensidad de corriente en función del potencial (i vs E).

La representación gráfica de la respuesta en corriente respecto al potencial que se aplica es una curva i vs E . Para un sistema nernstiano $O + ne^- \rightleftharpoons R$ en equilibrio existe un potencial donde la corriente es igual a 0 A, debido a que no hay reacción electroquímica. Éste es conocido como potencial de circuito abierto (E_{CA}) o de corriente nula ($E_{i=0}$). En este sistema, ante la imposición de un potencial distinto al E_{CA} , se presenta la reacción electroquímica, modificando así las concentraciones de O y R hasta satisfacer la ecuación de Nernst y se genera una corriente eléctrica. Así, una curva i vs E para un sistema nernstiano se ilustra en la figura 3. No todas las reacciones electroquímicas tienen comportamiento nernstiano debido a diversos factores.

¹ Formalmente debe considerarse la actividad del analito. Sin embargo, dado que $a = \gamma C$, cuando γ , que es el coeficiente de actividad, es muy cercano a 1, la actividad es prácticamente igual a la concentración. Esto se presenta cuando la fuerza iónica es menor.

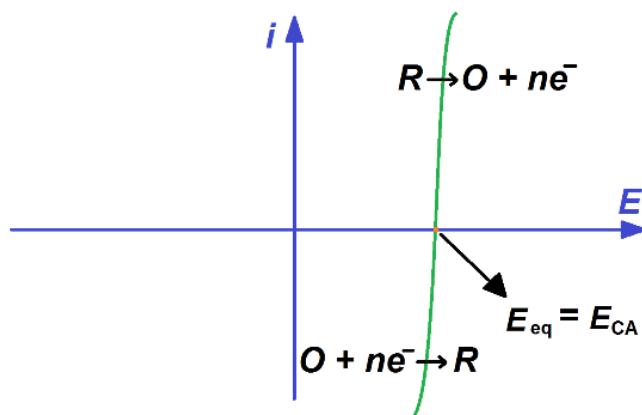


Figura 3. Curva i vs E para un sistema nernstiano.

1.5 Factores que influyen en las reacciones electroquímicas.

Se debe tener en cuenta que las reacciones electroquímicas tienen lugar en la interfase electrodo/disolución. Por ello es necesario primero lograr un transporte de las especies electroactivas a las cercanías del electrodo desde el seno de la disolución, proceso conocido como transferencia de masa. En algunos casos, en la región superficial del electrodo, las especies electroactivas sufren alguna reacción química (por ejemplo, una protonación). Puede haber adsorción de las especies O y R y después tiene lugar la transferencia de carga. Los procesos hasta aquí mencionados, se ilustran en la figura 4, y todos ellos influyen en la reacción electroquímica.

El proceso más lento es el que limitará la rapidez global y es conocido como el paso determinante de la reacción. Cuando el sistema tiene una cinética lenta, al variar ligeramente el potencial impuesto respecto al E° la reacción electroquímica no sucede. En consecuencia hay poca transformación de analito y por lo tanto una corriente eléctrica pequeña. Este tipo de sistemas se les conoce como no nernstianos.

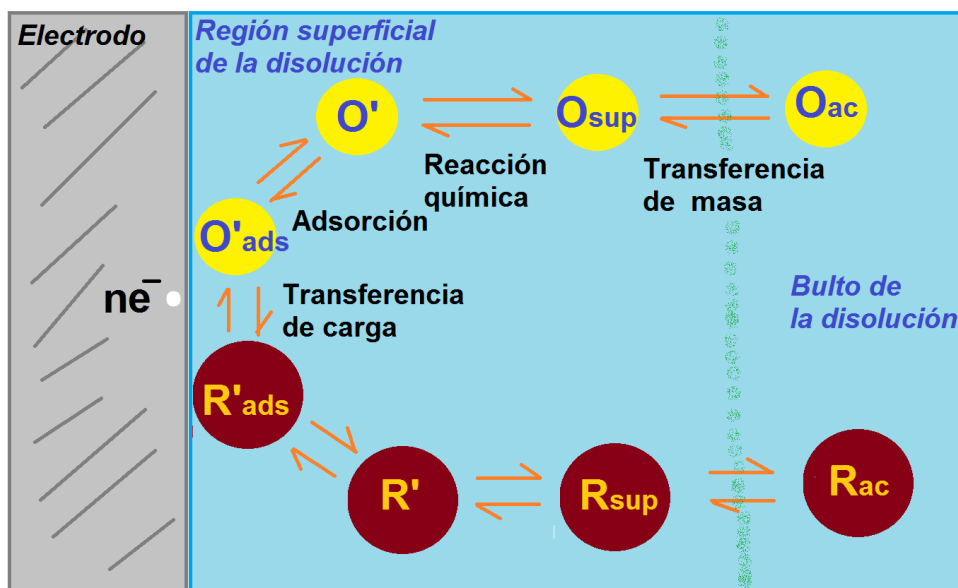


Figura 4. Esquema sobre los procesos involucrados en una reacción electroquímica.

En un sistema lento del tipo $O + ne^- \rightleftharpoons R$ y un potencial $E_{eq}' = E^\circ$ (donde E_{eq}' es el potencial de circuito abierto considerando al sistema como si fuese nernstiano), si se requiere la oxidación de R , es necesario imponer un potencial $E \gg E_{eq}'$ para forzar a que ocurra la reacción, y no sólo eso, sino que sea a una rapidez considerable, de modo que haya una respuesta apreciable en corriente eléctrica. Así, una curva i vs E para una reacción de oxidación lenta tiene la forma como la que se muestra en la figura 5. En este caso para lograr la oxidación cuando existe una reacción lenta, es necesario aplicar un potencial adicional al E_{eq}' para observar una respuesta en corriente. Este potencial adicional se conoce como sobrepotencial (η), y se cumple que:

$$E_{ap} = E'_{eq} + \eta \quad 1.2$$

En donde E_{ap} es el potencial total aplicado al sistema para que la reacción de oxidación ocurra. El mismo análisis se puede hacer para una reacción de reducción lenta, donde también es preciso aplicar un sobrepotencial. Si para un mismo sistema tanto la oxidación como la reducción son lentas, entonces se tendrán dos sobrepotenciales, y un intervalo donde no se observa corriente alguna. Esto se muestra en la curva i vs E (figura 6).

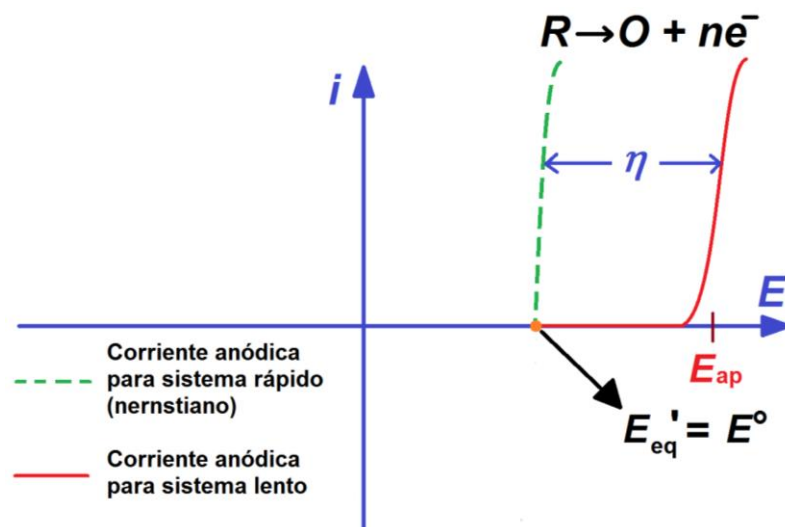


Figura 5. Comparación de curvas i vs E para una reacción de oxidación lenta y rápida.

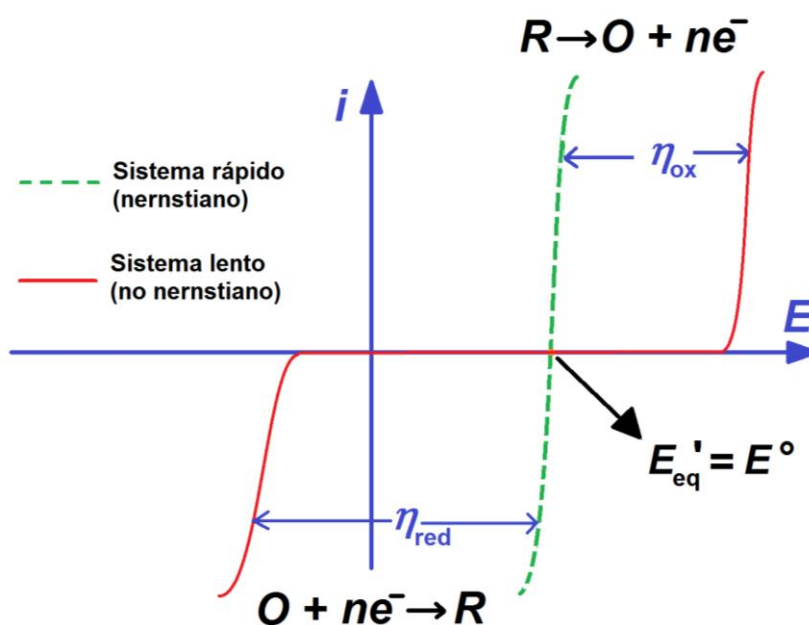


Figura 6. Comparación de curvas i vs E para un sistema rápido y lento.

El sobrepotencial (sea de oxidación o reducción) representado en las figuras anteriores se puede considerar como un sobrepotencial total y consiste en una suma de diversos términos, cada uno asociado a uno de los procesos involucrados en la reacción electroquímica, por lo que se tiene:

$$\eta_{tot} = \eta_{TM} + \eta_{TC} + \eta_{RQ} + \eta_{Ads} \quad 1.3$$

Los subíndices corresponden a los sobrepotenciales de transferencia de masa (TM), transferencia de carga (TC), reacciones químicas (RQ) y adsorción (Ads). Estos sobrepotenciales pueden interpretarse como barreras energéticas asociadas a cada uno de los procesos. Para que la reacción electroquímica suceda de forma rápida es necesario suministrar energía suficiente para superar todas esas barreras, que es el sobrepotencial total. Éste tiende a 0 V para reacciones nernstianas, mientras que para sistemas no nernstianos, entre más lento sea, su sobrepotencial será mayor.

1.6 Relación entre corriente eléctrica y rapidez de reacción.

Es posible relacionar la respuesta de corriente eléctrica con la rapidez de la reacción electroquímica. Para ello es importante conocer las siguientes ecuaciones:

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad 1.4$$

$$Q = nNF \quad 1.5$$

En donde: i = Intensidad de corriente eléctrica (A)

Q = Cantidad de carga (C)

t = Tiempo (s)

n = Número de electrones involucrados en la reacción electroquímica

N = Cantidad de sustancia electrolizada (mol)

F = Constante de Faraday

Ahora bien, se debe tomar en cuenta la expresión de la rapidez de una reacción, que se define como el cambio de la cantidad de sustancia (N) respecto al tiempo.

$$v_{rxn} = \frac{dN}{dt} \quad 1.6$$

Siendo v_{rxn} la rapidez de la reacción. Al despejar la variable N de la ecuación 1.5 se obtiene la siguiente:

$$N = \frac{Q}{nF} \quad 1.7$$

Al derivar con respecto al tiempo, resulta:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{Q}{nF} = \frac{1}{nF} \frac{dQ}{dt}$$

Finalmente, al sustituir las ecuaciones 1.4 y 1.6, se obtiene:

$$v_{rxn} = \frac{i}{nF} \quad \text{donde} \quad [v_{rxn}] = \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \quad 1.8$$

Es claro que la rapidez de la reacción es directamente proporcional a la intensidad de corriente eléctrica que se mide. Dado que la reacción ocurre en la interfase electrodo/disolución, la corriente eléctrica generada fluye a través de la superficie del electrodo. Por ello, frecuentemente la rapidez se expresa como función del área, de la siguiente manera:

$$v_{rxn} = \frac{i}{nAF} = \frac{j}{nF}; \quad \text{siendo} \quad j = \frac{i}{A} \quad \text{y donde} \quad [v_{rxn}] = \left[\frac{\text{mol}}{\text{s cm}^2} \right] \quad 1.9$$

En donde A es el área y j se refiere a la densidad de corriente eléctrica.

1.7 Transferencia de masa.

En los casos más simples, la transferencia de masa y de carga son los únicos procesos involucrados en una reacción electroquímica. La transferencia de masa es el proceso donde las especies electroactivas son transportadas a la superficie del electrodo para que tenga lugar la reacción electroquímica. Se tienen distintos tipos:

- Convección: Se refiere a un transporte hidrodinámico, que puede ser por agitación.
- Migración: Es el movimiento de especies cargadas bajo la influencia de un campo eléctrico, es decir, un gradiente de potencial eléctrico.
- Difusión: Es el movimiento de una especie bajo la influencia de una diferencia de potencial químico, o en otras palabras, un gradiente de concentración.

Para disminuir la complejidad de los cálculos se intentan minimizar y mantener constantes uno o dos modos de transferencia de masa, para que el flujo dependa de menos variables. La convección se evita al tener la temperatura controlada y al no agitar ni tener vibraciones en el sistema. Es preciso señalar que cuando se agita la disolución con algún dispositivo (barra de agitación, figura 2), hay un flujo de materia en disolución. Sin embargo, se considera que, cerca de la superficie del electrodo, la agitación (y por consiguiente, el transporte por convección) no es efectiva. Esto se debe a que en esta zona hay una capa de disolución “estancada”, de un grosor dado δ_0 que recibe el nombre de capa de difusión de Nernst. En dicha región no hay transporte de masa por convección. En seguida se tiene otra donde el flujo es laminar. Y finalmente se tiene el seno de la disolución, donde la convección es efectiva y causa un flujo turbulento de materia (Figura 7).

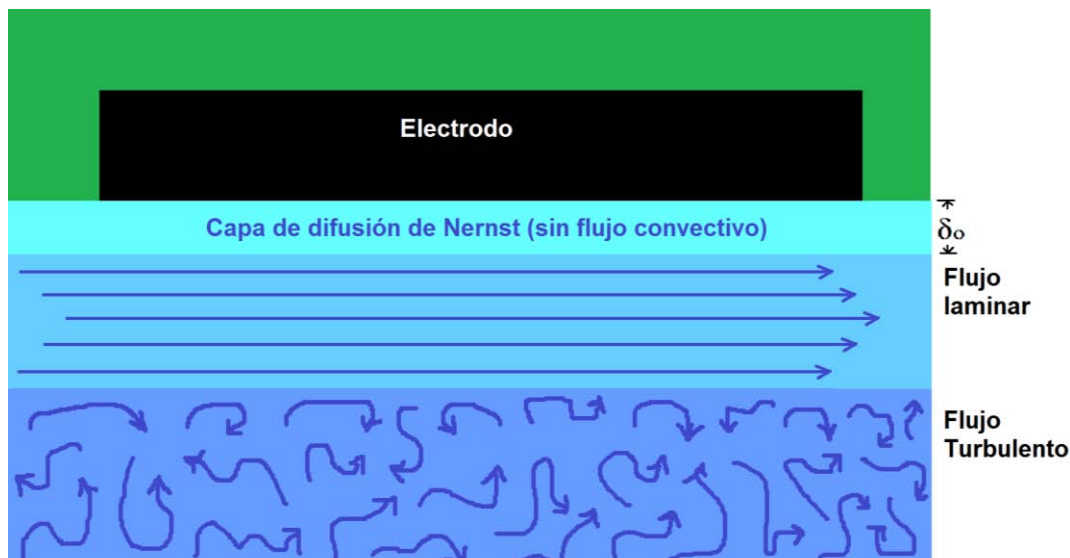


Figura 7. Flujo por convección a la superficie del electrodo cuando se agita con un dispositivo (barra de agitación).

La migración del analito se minimiza cuando se agregan iones (un electrolito soporte) al sistema. Éstos se mueven preferentemente ante el gradiente que se presenta cuando se impone un potencial al electrodo y deben estar en concentraciones mayores (100 veces más que los analitos) para lograr una disminución efectiva de la migración de las especies de interés. Además no deben ser electroactivos (que no se oxiden ni se reduzcan en el intervalo de potencial en el que se trabaja).

1.8 Intensidad de corriente en un sistema con régimen de difusión convectiva (con agitación)

Supóngase una celda electroquímica donde inicialmente sólo está la especie O , quien se puede reducir según la reacción $O + ne^- \rightleftharpoons R$. Se ha agregado suficiente electrolito soporte para minimizar la migración de la especie electroactiva y se le ha colocado un agitador magnético. Al inicio la concentración de O es igual a C^*_o en toda la disolución. Cuando se impone un potencial suficiente para provocar la reducción, la concentración de O en la superficie del electrodo comienza a disminuir, dado que se está transformando a la especie R . Sin embargo, en el resto de la disolución (más allá de la capa de difusión de Nernst) se mantiene prácticamente

igual a C^*_o , debido a la agitación. Así, se cumple que $C'_o < C^*_o$, donde C'_o se refiere a la concentración de la especie O en la superficie del electrodo.

Dado que la migración se minimiza por la presencia del electrolito soporte, y no se tiene convección en la capa de difusión de Nernst, el transporte de masa queda sólo en función de la difusión; es decir, del gradiente de concentraciones.

$$v_{TM} = D_o \frac{dC_o}{dx} \quad 1.10$$

En donde v_{TM} es la rapidez de la transferencia de masa, D_o es una constante de proporcionalidad llamada coeficiente de difusión y x es la distancia a la superficie del electrodo. Si el gradiente de concentraciones es lineal, la ecuación queda en función de la diferencia de concentraciones entre el seno de la disolución y la superficie del electrodo. Dicho gradiente se establece en aquella región donde la convección no es efectiva (capa de difusión de Nernst), por lo que la diferencia en la distancia al electrodo (x) corresponde justamente a δ_o . Así, se tiene que:

$$v_{TM} = D_o \frac{\Delta C_o}{\Delta x} = D_o \frac{C^*_o - C'_o}{\delta_o} = m_o(C^*_o - C'_o); \text{ donde } m_o = \frac{D_o}{\delta_o} \quad 1.11$$

Dadas las condiciones iniciales, la transferencia de masa es el paso determinante de la reacción, por lo que la rapidez global queda limitada por la transferencia de masa, y se expresa de la siguiente manera:

$$v_{rxn} = v_{TM}$$

Al sustituir las expresiones en las ecuaciones 1.9 y 1.11 en la expresión anterior, resulta la siguiente igualdad:

$$\frac{i}{nAF} = m_o(C^*_o - C'_o) \quad 1.12$$

Ahora bien, la mayor transferencia de masa tiene lugar cuando el gradiente de concentraciones es máximo. Esto es cuando $C'_o \rightarrow 0 \text{ mol/L}$, por lo que se cumple que $C^*_o - C'_o \cong C^*_o$ y así la ecuación anterior se simplifica a:

$$\frac{i_l}{nAF} = m_o C^*_o \quad \rightarrow \quad i_l = nAF m_o C^*_o \quad 1.13$$

Aquí i_l es la corriente límite y es el valor mayor de corriente, dado que el transporte de masa y el gradiente de concentraciones es máximo (límite), por lo que se referirá a la corriente límite cuando la concentración de la especie bajo estudio en la superficie del electrodo sea muy cercana a 0 mol/L.

Cuando la rapidez de una reacción electroquímica es gobernada por difusión, hay un potencial aplicado en donde ésta se favorece, de manera que se transforma el analito tan pronto como llega a la superficie del electrodo. Esto causa que la concentración tienda a 0 mol/L y se obtiene como respuesta una corriente límite. Aunque se aplique un potencial mayor, no será posible hacer que la reacción sea más rápida, pues ésta depende de la transferencia de masa por difusión, que es una función del coeficiente de difusión, del gradiente de concentración y del valor de δ_o , pero no del potencial. Por tanto, al aumentar el valor de este parámetro, la respuesta seguirá siendo la corriente límite. Esto se ilustra en la figura 8.

Es importante destacar que lo descrito anteriormente aplica cuando se tiene agitación, de manera que en la región $0 < x < \delta_o$ no se tiene transporte de masa por convección, siendo x la distancia al electrodo. Si $x > \delta_o$ la convección es efectiva y provoca que la concentración sea la misma en el seno de la disolución. Así, la distancia δ_o permanece siempre constante respecto al tiempo. Obsérvese en la figura 9 el valor de δ_o a distintos tiempos de la electrólisis. La ecuación 1.13 muestra una posible aplicación de los estudios electroquímicos. La respuesta de

corriente está directamente relacionada con la concentración de la especie O con lo que es posible hacer un análisis cuantitativo.

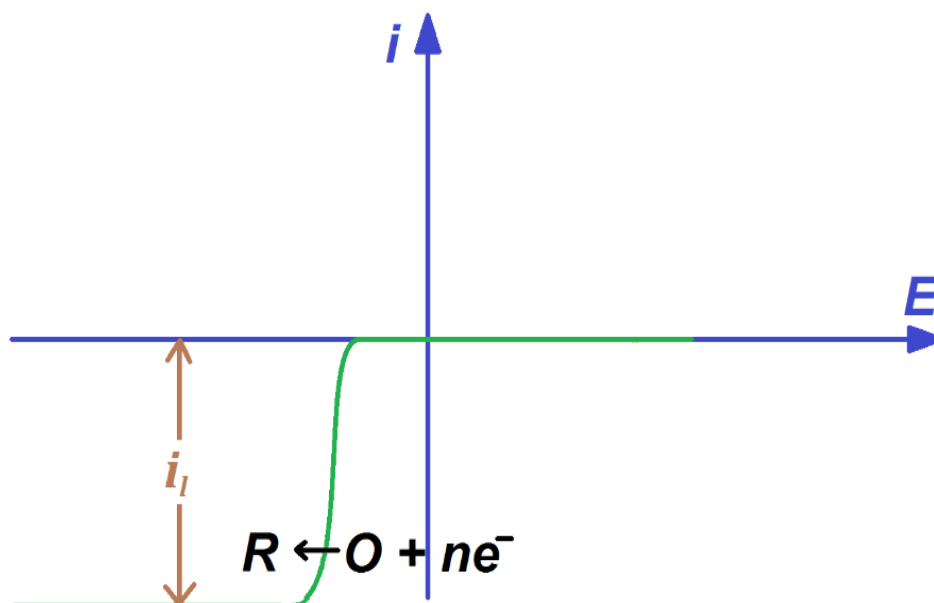


Figura 8. Curva i vs E que ilustra una corriente límite para una reacción de reducción.

1.9 Intensidad de corriente en un sistema con régimen de difusión pura (sin agitación).

Ahora bien, también se presenta el caso donde la electrólisis se realiza en ausencia de agitación. Aquí el valor δ_o es dependiente del tiempo, dado que la concentración no se mantiene constante a determinada distancia del electrodo. Al iniciar la electrólisis se consumirá la especie electroactiva presente en la superficie (O, por ejemplo). Para que la reacción continúe es necesario transportar O desde las vecindades a la superficie del electrodo, dado que esta especie se consume y R se acumula. Tiempo después el transporte del analito se debe hacer desde una región más alejada, y así sucesivamente, por lo que al transcurrir el tiempo el valor de δ_o se incrementa (figura 10). Para este caso se siguen cumpliendo las ecuaciones 1.9 y 1.11, sólo que ahora el término δ_o se considera como una función del tiempo $\delta_o(t)$. Con ésta aclaración se tiene lo siguiente:

$$\frac{i}{nAF} = v_{TM} = \frac{D_O(C^*_O - C'_O)}{\delta_o(t)} \quad 1.14$$

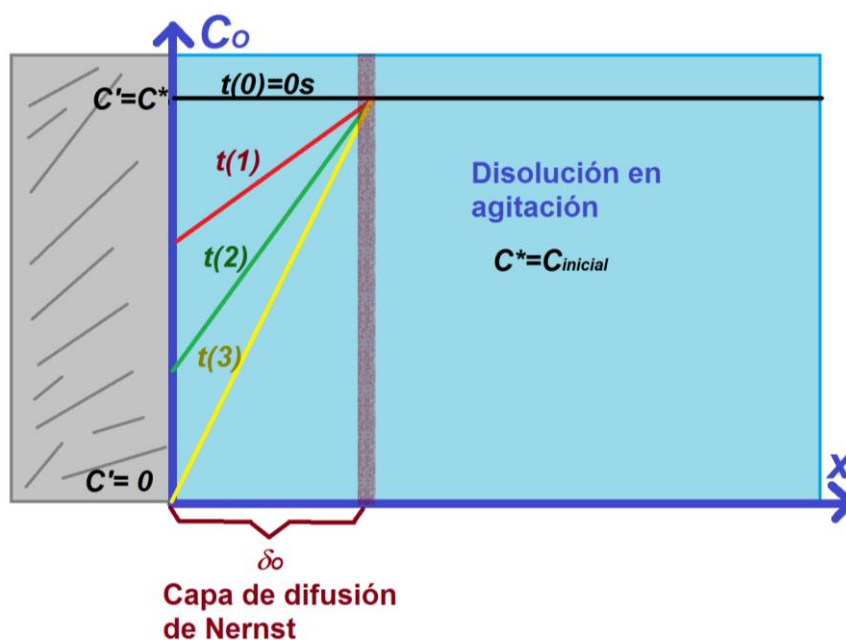


Figura 9. Perfiles de concentración durante la electrólisis en un sistema con agitación. Obsérvese que, no importando el tiempo transcurrido, el grosor de la capa de difusión de Nernst no se modifica (δ_o es independiente del tiempo).

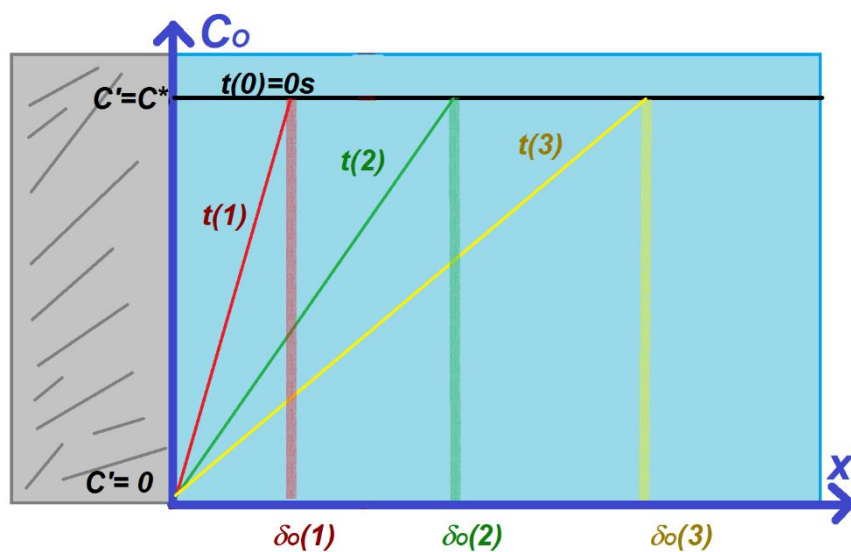


Figura 10. Perfiles de concentración durante la electrólisis en un sistema sin agitación. Obsérvese que a medida que el tiempo avanza, el valor de δ_o varía (es dependiente del tiempo)

Ahora bien, la capa de difusión sólo se establece para el área del electrodo. Si se multiplica este valor por el grosor de la capa de difusión, se obtendrá como resultado el volumen de la capa de difusión ($V = A\delta_o(t)$). Por otra parte, a partir de de las ecuaciones 1.4 y 1.5 resulta lo siguiente:

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{Q}{nF} \quad y \quad i \, dt = dQ \\
 &\rightarrow Q = \int_0^t i \, dt \\
 &\rightarrow N = \int_0^t \frac{i}{nF} \, dt \qquad \qquad \qquad 1.15
 \end{aligned}$$

En donde N representa la cantidad de sustancia electrolizada. Esta misma cantidad se puede calcular multiplicando la concentración “consumida” en la electrólisis, por el volumen de la capa de difusión, que considerando un gradiente lineal de concentraciones, resulta:

$$N = \frac{V * \Delta C_o}{2} = \frac{A\delta_o(t) * (C^*_o - C'_o)}{2} \qquad \qquad \qquad 1.16$$

E igualando 1.15 con 1.16 se tiene lo siguiente:

$$\begin{aligned}
 \frac{A\delta_o(t) * (C^*_o - C'_o)}{2} &= \int_0^t \frac{i}{nF} \, dt \\
 \rightarrow \frac{d}{dt} \frac{A\delta_o(t) * (C^*_o - C'_o)}{2} &= \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{i}{nF} \, dt \\
 \rightarrow \frac{A(C^*_o - C'_o)}{2} \frac{d\delta_o(t)}{dt} &= \frac{i}{nF} = \frac{D_o A (C^*_o - C'_o)}{\delta_o(t)} \text{ (de la ecuación 1.14)} \\
 \rightarrow \frac{d\delta_o(t)}{dt} &= \frac{2D_o}{\delta_o(t)}
 \end{aligned}$$

$$\rightarrow \delta_o(t) = 2\sqrt{D_o t} \quad 1.17$$

Ahora bien, al sustituir $\delta_o(t)$ en la ecuación 1.14, resulta:

$$\frac{i}{nAF} = \frac{D_o(C^*_o - C'_o)}{2\sqrt{D_o t}}$$
$$\rightarrow i = \frac{nAF\sqrt{D_o}(C^*_o - C'_o)}{2\sqrt{t}}$$

Si las condiciones son límite ($C'_o \rightarrow 0 \frac{\text{mol}}{L}$), entonces la ecuación se simplifica a:

$$i_l = \frac{nAF\sqrt{D_o}C^*_o}{2\sqrt{t}} \quad 1.18$$

Nuevamente se obtiene una ecuación que relaciona directamente la respuesta de corriente eléctrica con la concentración del analito en la disolución, que puede ser de utilidad para cuantificar el analito al construir una curva de calibración.

La ecuación 1.17 es útil para explicar lo que sucede en los primeros instantes de la electrólisis en un sistema con agitación. Como se aprecia, la corriente decae respecto al tiempo, dado que en los primeros instantes de la electrólisis δ_o aumenta su valor. Sin embargo, cuando δ_o ha alcanzado el valor del grosor de la capa de difusión de Nernst, entonces la corriente se vuelve independiente del tiempo, caso opuesto al sistema carente de agitación, en donde la corriente continúa decayendo indefinidamente. La figura 11 presenta un gráfico en donde se compara la corriente como función del tiempo para sistemas con y sin agitación.

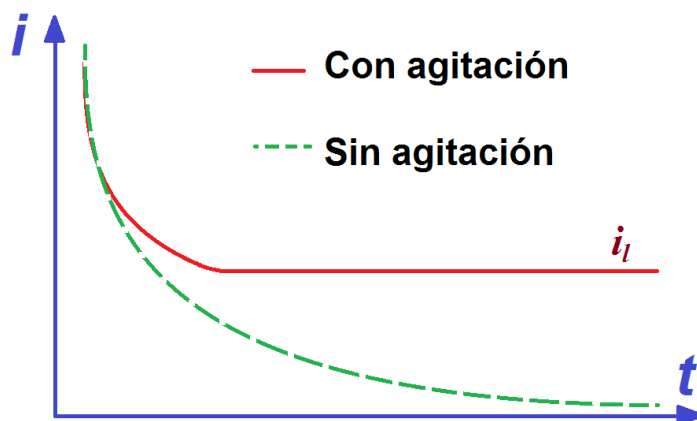


Figura 11. Dependencia de la corriente del tiempo en sistemas con y sin agitación (convección)

1.10 Procesos no farádicos.

Hasta el momento se ha descrito el fenómeno que ocurre en un proceso farádico, es decir, en aquel donde se presentan reacciones de tal manera los electrones son transferidos a través de la interfase metal/disolución. Sin embargo, también existen procesos denominados no farádicos, en donde no hay reacciones, pero sí se tienen procesos de adsorción y desorción. A pesar que las cargas no atraviesan la interfase, puede fluir corriente externa cuando cambia el potencial, el área electroactiva o la composición de la disolución. Esto debe ser tomado en cuenta, pues cuando hay transferencia de carga, tanto procesos farádicos como no farádicos ocurren.

Si se tiene un electrodo en donde ocurren reacciones lentas, como el ejemplo mostrado en la figura 6, se observa un intervalo de potenciales donde la corriente es cero; es decir, no está ocurriendo reacción electroquímica alguna. En este caso la transferencia de carga está limitada por cinética, aunque también puede estar limitada termodinámicamente (es decir, que los potenciales impuestos no proveen la suficiente energía para que la reacción ocurra, $E_{ap} < E^\circ$). Ahora bien, dado que en aquel intervalo de potenciales la carga no atraviesa la interfase, ésta se comporta como un capacitor, que es un dispositivo formado por dos láminas separadas por un dieléctrico. Su comportamiento se modela por la siguiente ecuación:

$$C = \frac{q}{E} \quad 1.19$$

donde C = Capacitancia (F)

q = Carga almacenada del capacitor (C)

E = Potencial a través del capacitor (V)

Cuando un potencial es aplicado a través del capacitor, la carga se acumula en las placas de metal hasta que se satisfaga la ecuación. En la figura 12 se muestra un esquema de un circuito compuesto por un capacitor al que se le aplica una diferencia de potencial y la manera en que se mueve el flujo de electrones, que es la corriente de carga.

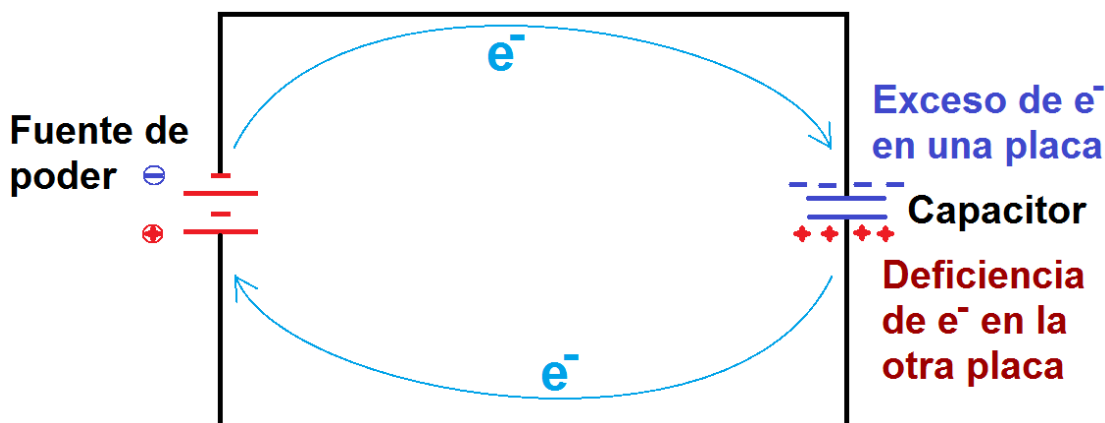


Figura 12. Carga de un capacitor al imponer una diferencia de potencial.

La interfase entre el metal y la disolución se comporta de manera muy similar a un capacitor, donde la superficie de cada fase es el análogo a cada una de las placas. En el metal, la carga reside en una capa muy delgada ($<1 \text{ \AA}$), mientras que la carga en la parte de la disolución consiste en un exceso de aniones o cationes (según sea la carga de dicha fase) en las proximidades del electrodo. En la disolución, además del exceso de iones, se tienen especies adsorbidas al electrodo y las moléculas del disolvente, conjunto que se ha denominado la doble capa eléctrica. A un potencial determinado, la interfase se caracteriza por una

capacitancia de doble capa C_d , que varía dependiendo el potencial impuesto, hecho que no se presenta en un capacitor real.

La “placa” del capacitor que le corresponde a la disolución se considera como un conjunto de varias capas. En primer lugar se tiene la capa interna de Helmholtz, que consiste en aquellas especies que están específicamente adsorbidas al electrodo. Después está el plano externo de Helmholtz, en donde se encuentran iones solvatados, aquellos que le dan la carga a la “placa” del capacitor correspondiente a la disolución y está formado por los centros eléctricos de los iones. Finalmente se extiende la capa difusa hasta el seno de la disolución, donde se encuentran más iones solvatados. La figura 13 muestra un esquema de la doble capa eléctrica.

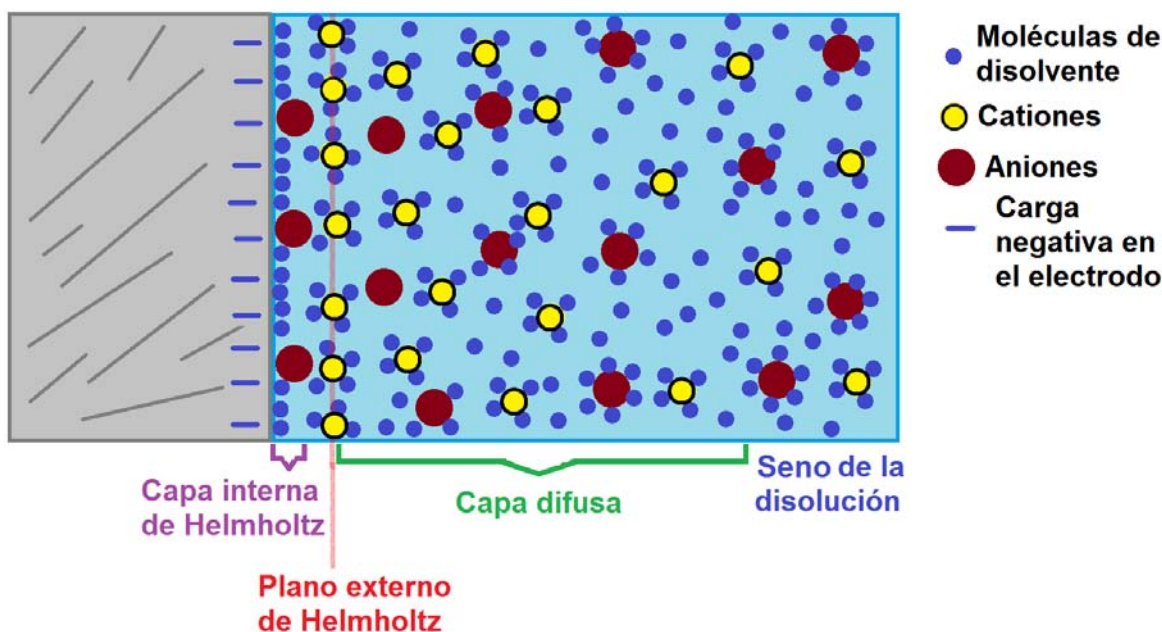


Figura 13. Esquema de la doble capa eléctrica.

1.11 Corriente de carga.

Como se mencionó anteriormente, cuando a un capacitor se le impone una diferencia de potencial, a través del circuito fluye una corriente para que el capacitor

se cargue. Este ejemplo es muy simple, donde sólo intervienen la fuente de poder y el capacitor. Sin embargo, para el análisis de una celda electroquímica además se debe considerar la presencia de otro electrodo (EA), lo que implica un segundo capacitor, puesto que se tiene una interfase electrodo/disolución. Por otra parte, la corriente eléctrica debe fluir a través de la disolución, donde los transportadores de carga son los iones, y depende de la concentración de éstos la eficiencia del flujo de corriente. Por ello, la disolución se considera como una resistencia. Así, una celda electroquímica “traducida” a un circuito eléctrico se representa como lo muestra la figura 14.

Ahora bien, dado que se tienen dos capacitores en serie, es posible calcular una capacitancia total, con la siguiente igualdad:

$$C_{tot} = \frac{C_d C_{EA}}{C_d + C_{EA}}$$

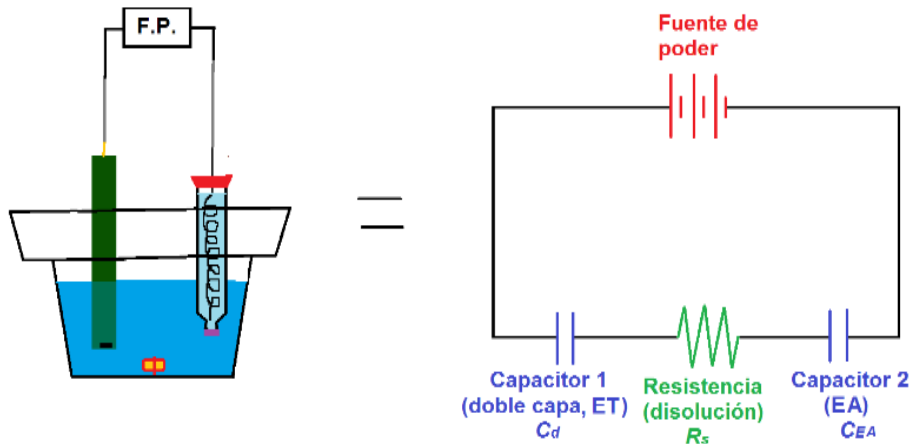


Figura 14. Descripción en un circuito eléctrico de una celda electroquímica.

Una de las características del EA es que debe tener una superficie muy grande, para favorecer la transferencia de carga en él. Se sabe que la capacitancia en un capacitor de placas paralelas es directamente proporcional al área de las mismas:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d}$$

donde C = capacitancia

ϵ_0 = constante de permitividad

A = área de las placas del capacitor

d = distancia de separación entre las placas del capacitor

Así que muchas veces se ignora la capacitancia debida al EA, ya que este valor es muy grande, y por lo tanto se cumple que la capacitancia total es prácticamente igual a la capacitancia de doble capa.

$$\text{Si } C_{EA} \gg C_d \quad \text{entonces} \quad C_d + C_{EA} \approx C_{EA}$$

$$\therefore C_{tot} \approx \frac{C_d C_{EA}}{C_{EA}} = C_d$$

De manera que el circuito se simplifica, ya que únicamente consiste en un capacitor y una resistencia (figura 1.15), que no es más que un circuito RC y la relación de la corriente que se desarrolla cuando se impone un potencial se expresa de la siguiente manera:

$$i = \frac{E}{R_s} e^{-\frac{t}{R_s C_d}} \quad 1.20$$

Además se cumple que la suma de los potenciales en el resistor y el capacitor da como resultado el potencial aplicado. De manera que:

$$E = E_R + E_C \quad 1.21$$

y con base en la ley de Ohm y la ecuación 1.19, se pueden expresar cada uno de los términos como:

$$E_R = iR_s \quad \text{y} \quad E_C = \frac{q}{C_d}$$

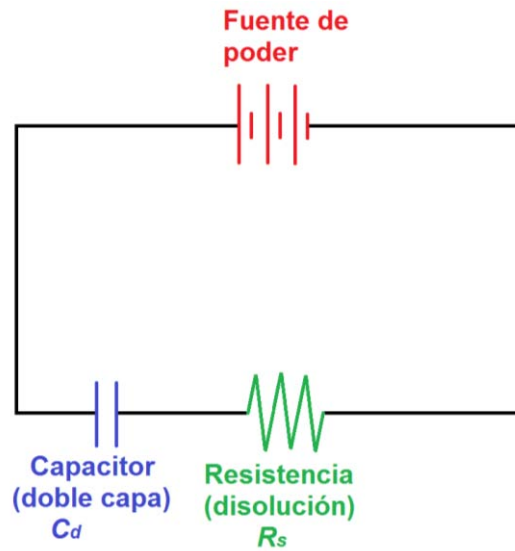


Figura 15. Circuito simplificado de una celda electroquímica (un circuito RC).

Mismas que al ser sustituidas en 1.21 se obtiene:

$$E = iR_s + \frac{q}{C_d}$$

Dado que $i = \frac{dq}{dt}$ se tiene lo siguiente:

$$E = \frac{dq}{dt} R_s + \frac{q}{C_d}$$

$$\rightarrow \frac{dq}{dt} = -\frac{q}{R_s C_d} + \frac{E}{R_s}$$

$$\rightarrow q = EC_d [1 - e^{-\frac{t}{R_s C_d}}] \quad 1.22$$

Así pues, las ecuaciones 1.20 y 1.22 modelan la manera en que varía la intensidad de corriente eléctrica y la carga en el capacitor, respectivamente, en

función del tiempo, cuando se aplica una diferencia de potencial constante (figura 16).

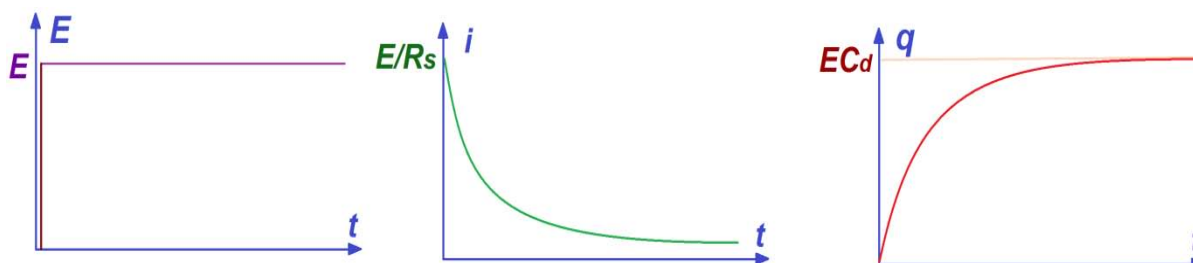


Figura 16. Variación del potencial, la corriente y la carga del capacitor en un circuito RC, cuando se impone una diferencia de potencial constante. En el gráfico de la izquierda se representa la imposición de un valor constante de potencial. El gráfico central muestra el flujo de corriente en el sistema respecto al tiempo ante el potencial aplicado. El gráfico de la derecha representa la forma en que se incrementa la carga en el capacitor como función del tiempo, al aplicar un potencial constante.

Los gráficos anteriores muestran que al momento de imponer un potencial en una celda electroquímica, en los primeros instantes de la perturbación, se tiene un aporte importante de corriente debido al proceso no farádico (carga del capacitor de la doble capa). Por tanto lo que se mide cuando ocurre una reacción electroquímica es en realidad una suma: la corriente de la transferencia de carga (proceso farádico) más la corriente de carga (proceso no farádico).

1.12 Difusión. Leyes de Fick.

Si en un experimento electroquímico se asegura la ausencia de convección y se adiciona un electrolito soporte, la transferencia de masa estará fundamentalmente gobernada por difusión, fenómeno que puede ser modelado por medio de dos ecuaciones diferenciales, conocidas como las leyes de Fick para difusión. En ellas se describe el flujo de una sustancia y su concentración como funciones de la posición y el tiempo. La primera ley de Fick establece que el flujo de materia es proporcional al gradiente de concentraciones:

$$-J_o(x, t) = D_o \frac{\partial C_o(x, t)}{\partial x} \quad 1.23$$

En donde $J_o(x, t)$ es el flujo de materia (cantidad de sustancia) que pasa por un punto determinado por unidad de tiempo y por unidad de superficie, por lo que las unidades de esta magnitud son $mol\ s^{-1}\ cm^{-2}$; D_o representa el coeficiente de difusión y $\frac{\partial C_o(x, t)}{\partial x}$ corresponde al gradiente de concentración de la especie O respecto a su posición. En el caso del experimento electroquímico x se refiere a la distancia a la superficie del electrodo.

La segunda ley de Fick representa la manera en que varía la concentración de una especie, respecto al tiempo:

$$\frac{\partial C_o(x, t)}{\partial t} = D_o \nabla^2 C_o(x, t)$$

En la ecuación anterior se escribe el operador Laplaciano para generalizar la expresión para cualquier tipo de geometría del electrodo. En particular, para una geometría plana, la segunda ley de Fick se expresaría de la siguiente manera:

$$\frac{\partial C_o(x, t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o(x, t)}{\partial x^2} \quad 1.24$$

1.13 Ecuaciones para la intensidad de corriente a un potencial impuesto.

Para resolver las ecuaciones de las leyes de Fick (que da como resultado la concentración como una función del tiempo o de la posición) se requiere de:

- Una condición inicial (es decir, un perfil de concentraciones al inicio del experimento, $t = 0\ s$).
- Dos condiciones a la frontera (funciones aplicables a determinados valores de x).

La forma típica de la condición inicial es establecer que la concentración al inicio del experimento es la misma en toda la disolución y es igual a C_O^* , que es la concentración de la especie O en el seno de la disolución. Esta condición se expresa como:

$$C_O(x, 0) = C_O^* \quad \text{para todo valor de } x \quad 1.25$$

Ahora bien, la capa de difusión que se establece durante un proceso electroquímico es mucho más delgada que el ancho de la celda, por lo que a distancias muy alejadas de las vecindades de la superficie del electrodo ($x \rightarrow \infty$) la concentración de la especie O es prácticamente constante e igual a C_O^* . Así, se genera una condición límite, que se expresa de la siguiente forma:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x, t) = C_O^* \quad \text{para todo valor de } t \quad 1.26$$

Además cuando el experimento se inicia imponiendo un potencial necesario para que ocurra una reacción electroquímica rápida gobernada por difusión, se puede plantear que al momento de la perturbación, la concentración de la especie O se reducirá abruptamente a cero en la superficie del electrodo. Esto es una segunda condición límite, que se representa de la siguiente manera:

$$C_O(0, t) = 0 \quad t > 0 \quad 1.27$$

Teniendo la condición inicial y las condiciones límite (1.25 a 1.27), se resuelve la ecuación de la segunda ley de Fick para obtener una expresión de la corriente límite de difusión². Como resultado se obtiene la ecuación de Cottrell (1.28).

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAC_O^* \sqrt{D_O}}{\sqrt{\pi t}} \quad 1.28$$

² La resolución de este tipo de ecuaciones se realiza aplicando transformadas de Laplace y se detalla en *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* de Bard, A. J. y Faulkner L. R.; John Wiley & Sons Inc; pp. 161-163 y 769-777.

Esta ecuación relaciona la intensidad de corriente que se mide para un sistema electroquímico con diferentes factores como son el área del electrodo, el número de electrones intercambiados por la especie electroactiva, el coeficiente de difusión del analito y el tiempo de la perturbación (imposición del potencial). Es importante recordar que la ecuación 1.28 se dedujo bajo la suposición que el potencial impuesto era lo suficientemente alto (en valor absoluto) para lograr que la transferencia electrónica fuese rápida de modo que el proceso queda gobernado por difusión, lo que además implica que, después de impuesto el pulso de potencial la concentración del analito a la interfase del electrodo decrece rápidamente y tiende a cero. Así, la corriente en este caso es una corriente límite de difusión ($i_d(t)$), que es la corriente máxima que se puede obtener en el sistema cuando la rapidez del proceso está gobernada por difusión. Si se quiere saber cuál es la corriente para valores de potencial impuesto menores en donde el proceso no ocurre a la máxima velocidad, la ecuación para tal caso es:

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAC_o^* \sqrt{D_o}}{\sqrt{\pi t}(1 + \xi\theta)} \quad 1.29$$

$$\text{Con } \xi = \sqrt{D_o/D_R} \text{ y } \theta = C_o(0,t)/C_R(0,t)$$

Se puede ver que cuando $C_o(0,t)$ tiende a 0 mol/L (rapidez máxima gobernada por difusión), el producto $\xi\theta$ también se aproxima a cero, y la ecuación 1.29 pasa a ser la 1.28.

1.14 Voltamperometría de redisolución anódica (VRA).

Una vez hecho un breve estudio del comportamiento de una celda electroquímica, es momento de presentar algunas de las aplicaciones que se pueden realizar haciendo uso de técnicas voltamperométricas, y que serán

herramientas fundamentales para alcanzar los objetivos del presente trabajo. La técnica de voltamperometría de redisolución anódica (VRA) ha llamado la atención de quienes se dedican al análisis de trazas ya que permite tener límites de cuantificación de hasta 1 pmol/L (10^{-12} mol/L). Esta técnica es muy empleada para el análisis de cationes metálicos.

1.14.1 Etapa de deposición

La VRA consiste en dos etapas. La primera de ellas (etapa de deposición) consiste en imponer un potencial lo suficientemente negativo en el ET con el fin de reducir los cationes disueltos a su forma metálica. Así, las especies reducidas permanecen “inmovilizadas” en la superficie del electrodo, siempre y cuando el medio sea adecuado. La cantidad de metal dependerá del potencial impuesto, del tiempo de deposición y de la velocidad a la que se esté agitando la disolución durante ésta etapa. Después del paso de deposición (que también es conocido como electrodeposición, preelectrólisis, paso de acumulación, enriquecimiento, o preconcentración), se suspende la agitación, manteniendo el potencial de depósito impuesto por algunos segundos (de 5 a 30 s). Este breve momento se conoce como tiempo de relajación o de reposo.

1.14.2 Etapa de redisolución

En seguida tiene lugar la segunda etapa, la redisolución. Aquí, se varía el potencial de acuerdo con un programa de perturbación y se registra la respuesta en corriente. El gráfico obtenido se conoce como voltamperograma. En este paso se imponen en el electrodo potenciales cada vez más positivos, partiendo del potencial de depósito; es decir, el ET se comporta como un ánodo (de ahí viene el adjetivo “anódica” para la VRA). Dado que previamente se electrodepositaron especies metálicas en la interfase del electrodo, en la etapa de redisolución se registrará la respuesta de corriente debida a la oxidación de los metales. Esto a su vez, generará

los cationes correspondientes que pasarán nuevamente a la disolución (por ello el nombre de “redisolución”).

En la etapa de deposición apenas una pequeña fracción del analito (cationes) es la que se deposita en el electrodo. No obstante, con la deposición se logra que en la superficie del ET haya una concentración mayor de los analitos. Existe una relación lineal entre el máximo de corriente registrado en la etapa de redisolución y la concentración del analito en disolución y está limitada a la cantidad de metal que se pueda depositar en el electrodo, por lo que será lineal en condiciones por debajo de la saturación del electrodo.

1.15 Programas de perturbación para la etapa de redisolución: Voltamperometría de pulso diferencial (VPD).

Se ha mencionado que en la etapa de redisolución de la VRA se aplica un programa de perturbación, que es la variación del potencial aplicado respecto al tiempo. De ésta manera se distinguen varios tipos de voltamperometrías, por ejemplo, los mostrados en la figura 17. Para los fines del presente trabajo, se utilizarán en dos técnicas de redisolución: la voltamperometría de pulso diferencial (VPD) y la voltamperometría de onda cuadrada (VOC), ya que su sensibilidad es mayor que aquella observada en técnicas como VL o VNP.

La figura 18 se muestra con mayor detalle el programa de perturbación que corresponde a la VPD. Para cada técnica voltamperométrica se tendrá una ecuación referente a la intensidad de corriente que se obtiene como respuesta, que tiene una forma muy similar a la ecuación de Cottrell (1.28), difiriendo en algunos factores adicionales que engloban los parámetros inherentes a cada técnica. En el caso de la VPD, la ecuación que describe la intensidad de corriente es la siguiente:

$$\delta i_{m\acute{a}x} = \frac{nFAC_o^* \sqrt{D_o}}{\sqrt{\pi(\tau - \tau')}} \left(\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \right) \quad ; \quad \sigma = e^{\frac{nF\Delta E}{2RT}} \quad 1.30$$

La ecuación 1.30 considera una diferencia de tiempos ($\tau - \tau'$) en lugar de un solo tiempo (t). Esto se debe a que en VPD se hacen dos lecturas de corriente: una justo antes de aplicar el pulso de potencial, y otra al final del pulso y se registra la diferencia de corriente medida para cada pulso aplicado. Por ello el nombre “de pulso diferencial”. Ahora bien, uno de los principales objetivos del presente trabajo es cuantificar analitos (Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+}) empleando técnicas voltamperométricas. La ecuación 1.30 relaciona la corriente eléctrica medida en el sistema con la concentración del analito, relación que es directamente proporcional y útil para construir curvas de calibración. Por otra parte, la diferencia de corriente máxima ($\delta i_{m\acute{a}x}$) depende de parámetros propios de la técnica como es la diferencia de los tiempos de muestreo de corriente $\tau - \tau'$, y la amplitud ΔE , que pueden ser modificados con el objetivo de aumentar la magnitud de la respuesta, especialmente cuando se requiere cuantificar analitos en niveles traza.

El hecho de que la forma del registro en VPD sea en forma de picos y no de ondas (como en VL o VNP) es una ventaja importante, ya que esto permite diferenciar especies cuya diferencia de potenciales de oxidación o reducción (según sea el caso) es de hasta 40 mV. Este hecho hace que la VPD pueda ser aplicada para realizar análisis multielementales; es decir, que a partir de un sólo registro se pueden cuantificar varios analitos simultáneamente. Otra ventaja de la VPD es su sensibilidad, que llega a valores de concentraciones del orden de 10 nmol/L.

Cuando el potencial que se impone no es suficiente para que se efectúe una reacción electroquímica, no fluye corriente farádica alguna a través del sistema, ni antes ni después de aplicar el pulso. Por tanto la diferencia de corriente es prácticamente cero (al menos para la corriente farádica); es importante recordar que se presenta además una corriente capacitiva, debida a los procesos no farádicos. De manera similar, cuando se impone el potencial donde predominan los fenómenos difusionales, la reacción electroquímica ocurre a su máxima rapidez (antes y

después de la aplicación del pulso), por lo que nuevamente la diferencia de corriente es muy cercana a cero.

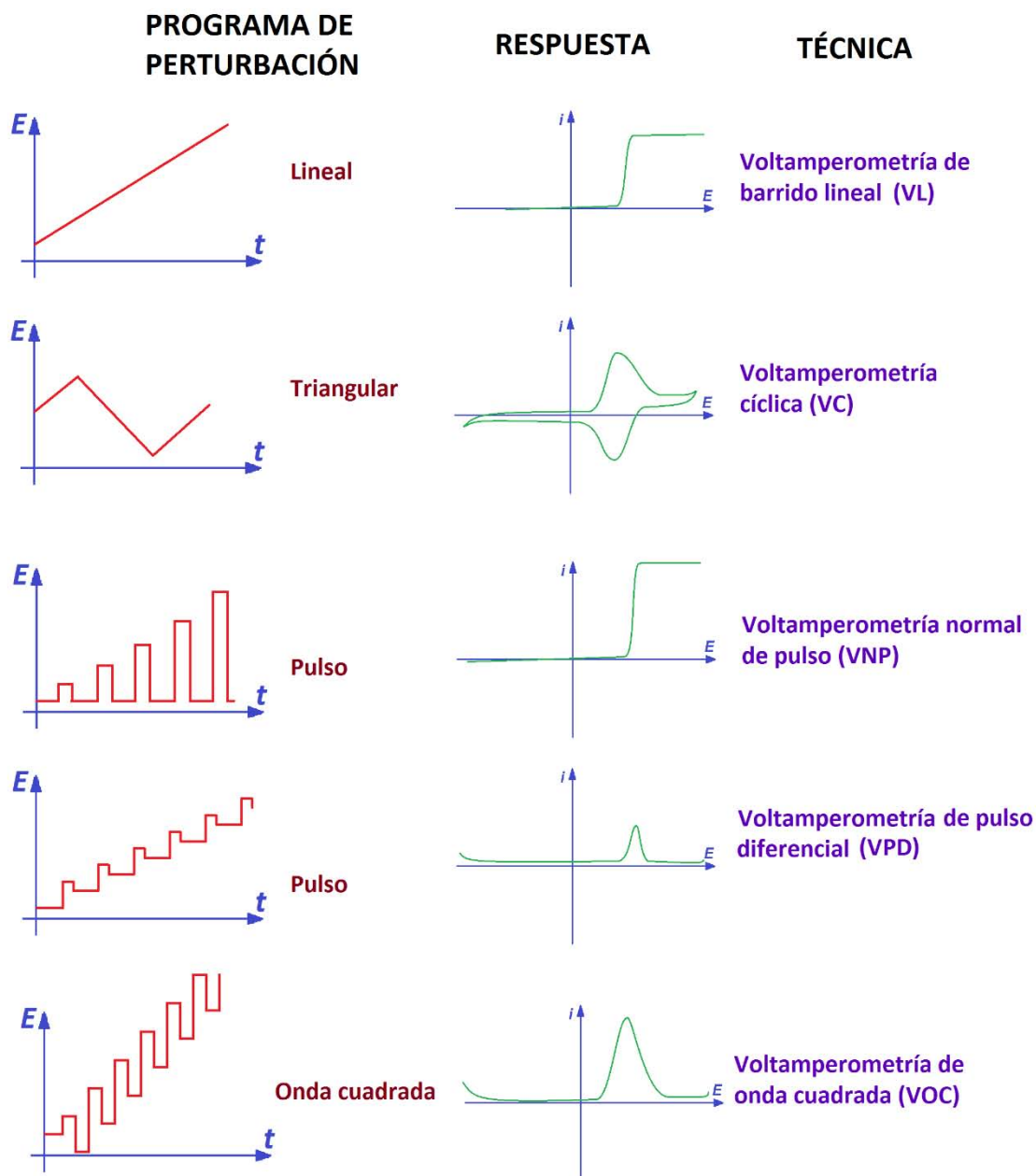


Figura 17. Programas de perturbación y respuestas para distintas técnicas voltamperométricas. A excepción de la VL, todas las técnicas se llevan a cabo bajo régimen de difusión pura (sin agitación).

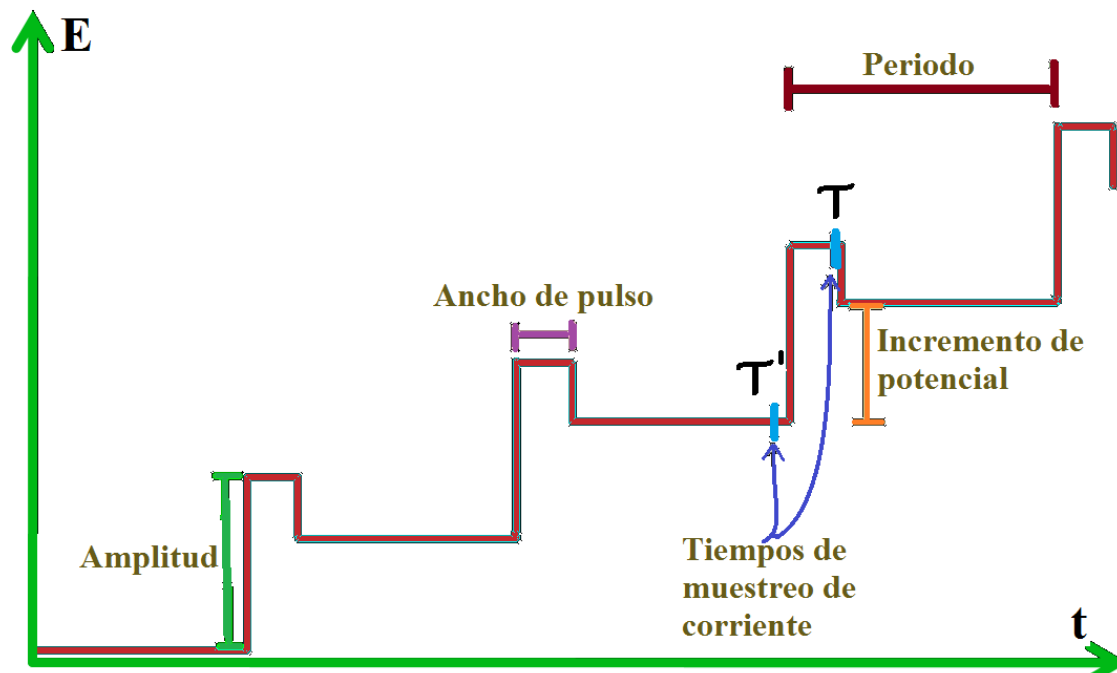


Figura 18. Programa de perturbación para voltamperometría de pulso diferencial (VPD).

Ahora bien, en un momento del experimento se está imponiendo un potencial donde la reacción electroquímica ocurre con cierta rapidez. Después se aplica el pulso de potencial donde el proceso ocurre a su rapidez máxima. La corriente medida en este punto (farádica) es mayor a la medida antes del pulso, por lo que la diferencia de corriente es mayor a cero. Luego entonces, a valores de potencial alrededor del potencial de oxidación o reducción del analito en cuestión, es en donde se observarán diferencias de corriente mayores a cero, de ahí que los registros voltamperométricos tienen la forma de pico característica.

Aunado a lo anterior, el hecho de medir la corriente al final de la imposición del potencial disminuye el aporte en corriente debido a procesos no farádicos y la corriente farádica es la de mayor magnitud. Cuando se impone un pulso de potencial donde el proceso electroquímico ocurre tanto corriente farádica como no farádica fluyen en el sistema; y ambas corrientes decaen en el tiempo, pero es la corriente

capacitiva (no farádica) la que decae más rápido, al hacerlo de forma exponencial, mientras que la corriente farádica lo hace en función de $t^{-\frac{1}{2}}$, tal como se plantea en las ecuaciones 1.20 y 1.28.

1.16 Voltamperometría de onda cuadrada (VOC)

El programa de perturbación detallado empleado en la VOC se ilustra en la figura 19.

Para la VOC, la ecuación de la corriente eléctrica es la siguiente:

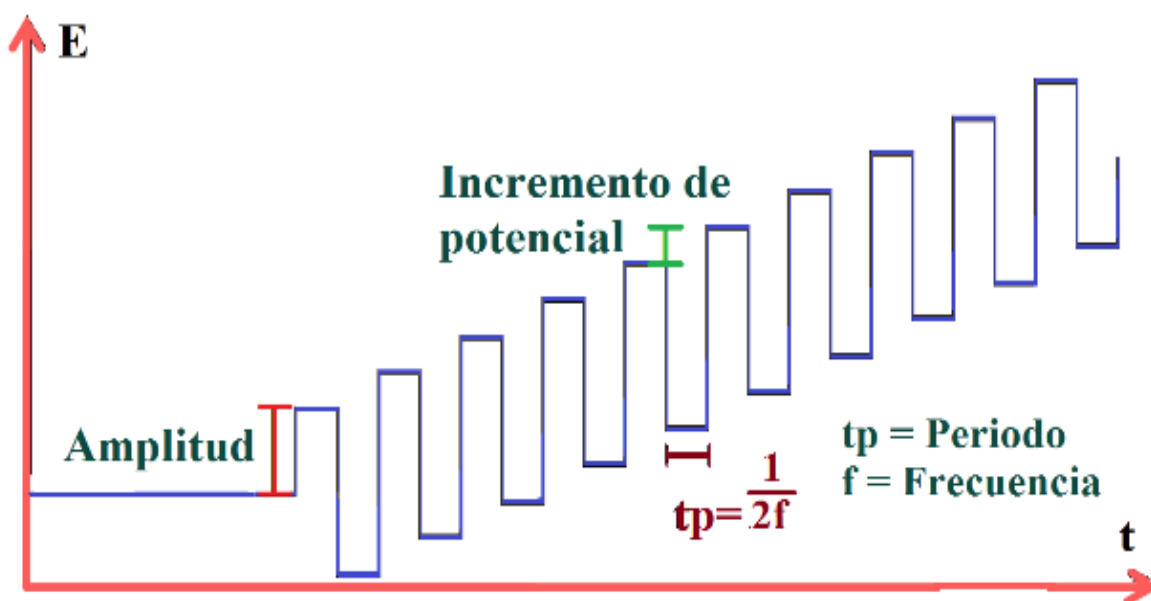


Figura 19. Programa de perturbación para voltamperometría de onda cuadrada (VOC).

$$\Delta i_p = \frac{nFAC_o^* \sqrt{D_o}}{\sqrt{\pi(t_p)}} \Delta \psi_p \quad ; \quad \Delta \psi_p = f(n, E_p, E_s) \quad 1.31$$

En la técnica VOC se registran diferencias de corriente, mismas que son directamente proporcionales a la concentración de analito y a los parámetros propios de la técnica, similar a la técnica VPD. Cuando se está alrededor de los

potenciales de oxidación o reducción del analito, el primer pulso (pulso directo, la primera parte de la onda) provoca una reacción electroquímica, por ejemplo, una oxidación, que a su vez genera una corriente anódica (positiva). En la interfase del electrodo se ha generado el producto de oxidación, que puede ser reducido nuevamente al imponer el segundo pulso (pulso inverso, la parte complementaria de la onda). Al tratarse de una reducción, se genera una corriente catódica (negativa). Así, se registran dos funciones o voltamperogramas: uno de corrientes anódicas y otro de corrientes catódicas. La diferencia entre estos registros da como resultado el registro para una VOC (Véase la figura 20).

1.17 Optimización de parámetros de la técnica VRA.

En la VRA intervienen diversos parámetros que pueden ser modificados con el fin de obtener mayor sensibilidad y así poder cuantificar los analitos en concentraciones menores. Para la etapa de deposición los parámetros que se ven involucrados son el tiempo de depósito, el potencial de depósito y la velocidad de agitación. Estos parámetros se pueden modificar buscando que la cantidad de analito depositada sea máxima y así obtener una mayor sensibilidad. Por ejemplo, un mayor tiempo de depósito implica que una mayor cantidad de analito reducido; también a mayor velocidad de agitación se estará transportando mayor cantidad de materia a la superficie del electrodo, además que la capa de difusión de Nernst será menor y en consecuencia el gradiente de concentraciones será mayor. Lo anterior implica una mayor cantidad de analito depositada. Así mismo, si se imponen potenciales menores, se favorecerá la reducción de los cationes metálicos, pues se estará proporcionando mayor energía al sistema. La etapa de deposición es común en todas las técnicas de VRA, por lo que los parámetros que intervienen son los mismos.

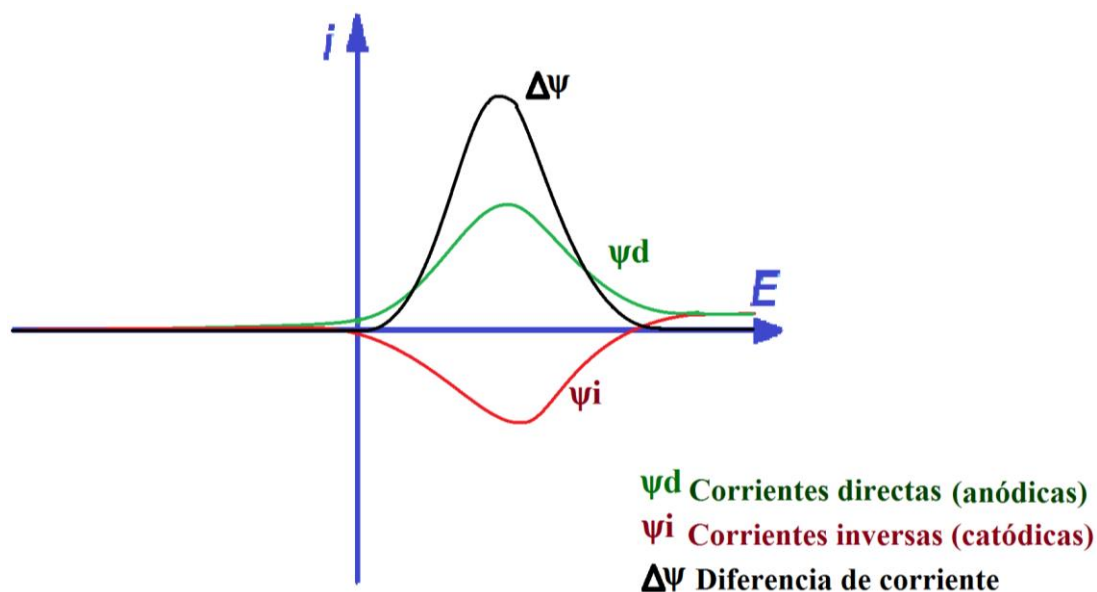


Figura 20. Registro de corrientes anódicas y catódicas y su diferencia (voltamperograma de onda cuadrada).

Para la etapa de redisolución, los parámetros involucrados dependerán de la técnica empleada. Para la VRAPD es posible manipular cinco parámetros que se enlistan a continuación:

- Ancho de pulso.
- Tiempo de muestreo de corriente.
- Amplitud.
- Incremento de potencial.
- Periodo.

Para la VRAOC se pueden modificar tres parámetros:

- Incremento de potencial.
- Amplitud.
- Frecuencia.

Los parámetros en cada técnica se ven involucrados en las ecuaciones que describen la diferencia de corriente en cada caso (ecuaciones 1.30 y 1.31), por lo que si se incrementa el valor de aquellos parámetros que sean directamente proporcionales o se disminuye los de aquellos que son inversamente proporcionales a la diferencia de corriente, ésta aumenta y con ello la sensibilidad mejora.

1.18 Antecedentes de cuantificación de metales pesados por técnicas de VRA.

La técnica VRA ha cobrado importancia dentro del ámbito de la cuantificación de metales pesados. Es una técnica que se ha adoptado para análisis ambientales, alimentos, fluidos biológicos y agua. Esto se debe en gran medida a las ventajas que la VRA ofrece [1,3]. La VRA se ha empleado en diversos tipos de análisis. Por citar algunos ejemplos: en la cuantificación de cobre y plomo en caña de azúcar [7], cuantificación de paladio en residuos nucleares [8], determinación de cobre, bismuto, talio, cadmio, plomo y zinc en una matriz de uranio [9], cuantificación de zinc, cadmio, plomo y cobre en agua de manantial y agua subterránea [10], cuantificación de cadmio, plomo y cobre en vino [11], entre muchos otros.

Así, pues, se tiene en la VRA una técnica útil para cuantificar Zn^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} en muestras de agua, que se encuentren en niveles traza como los LMP establecidos en la NOM-127-SSA1-1994. Para ello se aprovechará el hecho de que la técnica tiene una cantidad no despreciable de parámetros que pueden ser modificados en virtud de optimizar las condiciones operatorias para la cuantificación de las especies de interés.

1.19 Uso del electrodo modificado con película de bismuto para la cuantificación de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} .

Una de las recientes implementaciones que se han hecho en la técnica VRA es el empleo de electrodos modificados como ET. Entre la gran variedad que se mencionan en la literatura destaca el electrodo modificado con película de bismuto

(BiFE, por sus siglas en inglés). Éste presenta varias ventajas como son una sencilla preparación (*in situ*), su buen desempeño (picos de redisolución bien definidos, corrientes residuales pequeñas, separación de picos adecuadas) comparable al de un electrodo de mercurio, debido a que el bismuto forma aleaciones con una gama amplia de metales. También tiene un impacto mínimo al ambiente dada la baja toxicidad del bismuto [12].

Se tienen referencias en las que se ha empleado el BiFE para la determinación de plomo, cadmio y zinc. Para plomo se reporta el límite de cuantificación del orden de 0.1 nmol/L, cuando sólo se cuantifica este metal [13]. Al realizar el análisis simultáneo con cadmio, se tienen límites que están alrededor de 0.1 μ mol/L para ambos analitos [14]. Para el zinc es de 0.3 μ mol/L al analizarse junto con cadmio, plomo y cobre [15]. Esto presenta al BiFE como una buena alternativa para el estudio desarrollado en el presente trabajo.

1.20 Interferencias.

La VRA es afectada por algunas interferencias que se presentan durante los estudios. Entre las que se mencionan en los artículos, están: la contaminación del electrodo por compuestos orgánicos (proteínas o tensoactivos) y la formación de especies intermetálicas [13]. Esta última se encuentra con frecuencia y en muchos casos se debe a la presencia de cobre dentro del sistema de estudio. Se exponen resultados experimentales que muestran la disminución en la respuesta en corriente eléctrica para analitos como plomo, cadmio y zinc a medida que se incrementa la concentración de cobre [15, 16]. Algunas de las alternativas planteadas para la eliminación de la interferencia causada por el cobre son: uso de ferrocianuro [16], peróxido de hidrógeno [17], etilendiamina [18] y una película de galio [19].

1.21 Bibliografía citada en el capítulo.

1. Wang, J., *Anodic Stripping Voltammetry as analytical tool*. Environmental Science and Technology, 1982. **16**(2): p. 104-109.

2. Lacourse, W.R., *Electrochemical stripping analysis*, in *Ewing's analytical instrumentation handbook*, Marcel Dekker: USA. p. 545-559.
3. Wang, J., et al., *Stripping analysis into the 21st century: faster, smaller, cheaper, simpler and better*. *Analytica Chimica Acta*, 1999. **385**(1-3): p. 429-435.
4. Douglas A. Skoog, F.J.H., Stanley R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*. 6^o ed. 2008, México: CENGAGE Learning.
5. Lacourse, M.P.O.a.W.R., *Voltammetry*, in *Ewing's analytical instrumentation handbook*, Marcel Dekker: USA. p. 529-543.
6. Kounaves, S.P., *Voltammetric techniques*, in *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, F.A. Settle, Editor 1997, Prentice Hall PTR: USA. p. 709-725.
7. Tavares, E. F. L., et. al., *An Alternative Method for the Simultaneous Determination of Copper and Lead for Quality Control of Sugar Cane Spirit using a Nanotube-Based Sensor*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2012. **23**(9): p. 9.
8. Bhardwaj, T. K., et. al., *Development of anodic stripping voltammetry for the determination of palladium in high level nuclear waste*. *Nuclear Engineering and Technology*, 2012. **44**(8): p. 6.
9. Saryati, *Diferencial pulse anodic stripping voltammetry for determination of some heavy metals in uranium*. *Indo. J. Chem.*, 2009. **9**(2): p. 4.
10. Ben-Bassat, A. H. I., et. al., *Direct Simultaneous Determination of Trace Amounts (ppb) of Zinc(II), Cadmium(II), Lead(II), and Copper(II) in Ground and Spring Waters Using Anodic Stripping Voltammetry: The Analytical Method* *Analytical Chemistry*, 1975. **47**(3): p. 4.
11. Illuminati, S., et al., *Square-wave anodic-stripping voltammetric determination of Cd, Pb and Cu in wine: Set-up and optimization of sample pre-treatment and instrumental parameters*. *Electrochimica Acta*, 2013. **104**(0): p. 148-161.
12. Wang, J., *Stripping Analysis at Bismuth Electrodes: A Review*. *Electroanalysis*, 2005. **17**(15-16): p. 1341-1346.
13. Arduini, F., et al., *Bismuth-modified electrodes for lead detection*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010. **29**(11): p. 1295-1304.

14. Hwang, G.-H., et al., *Determination of trace amounts of lead and cadmium using a bismuth/glassy carbon composite electrode*. *Talanta*, 2009. **77**(4): p. 1432-1436.
15. Alves, G.M.S., J.M.C.S. Magalhães, and H.M.V.M. Soares, *Simultaneous Determination of Copper(II), Lead(II) and Zinc(II) at Bismuth Film Electrode by Multivariate Calibration*. *Electroanalysis*, 2011. **23**(6): p. 1410-1417.
16. Yang, D., et al., *Investigation of Copper(II) Interference on the Anodic Stripping Voltammetry of Lead(II) and Cadmium(II) at Bismuth Film Electrode*. *Electroanalysis*, 2013. **25**(12): p. 2637-2644.
17. Pacheco, W.F., et al., *Use of hydrogen peroxide to achieve interference-free stripping voltammetric determination of copper at the bismuth-film electrode*. *Analytica Chimica Acta*, 2008. **625**(1): p. 22-27.
18. Labuda, J., D. Saur, and R. Neeb, *Effect of ethylenediamine on the anodic stripping voltammetric determination of heavy metals in the presence of humic acid*. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994. **349**(4): p. 294-297.
19. Tyszczyk, K., M. Korolczyk, and M. Grabarczyk, *Application of gallium film electrode for elimination of copper interference in anodic stripping voltammetry of zinc*. *Talanta*, 2007. **71**(5): p. 2098-2101.

CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Hipótesis.

Al conocer los fenómenos que ocurren (etapa de deposición) y las ecuaciones que modelan la respuesta de corriente obtenida con la concentración de los analitos (etapa de redisolución), se pueden modificar los parámetros involucrados con el fin de aumentar la diferencia de intensidad de corriente y poder cuantificar los analitos en concentraciones cada vez menores. Así, si se aumentan los valores de los parámetros que son directamente proporcionales a la corriente, ésta se incrementará. Del mismo modo se tendrían que disminuir los valores de aquellos parámetros que sean inversamente proporcionales a la corriente.

2.2 Objetivo.

El objetivo general del trabajo es establecer parámetros óptimos en VRA (diferencial de pulsos y onda cuadrada) tanto en la etapa de deposición como la de redisolución, que permitan cuantificar simultáneamente Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} en concentraciones alrededor de los límites máximos permisibles establecidos en normas (NOM-127-SSA1-1994), empleando un electrodo de carbono vítreo modificado con película de bismuto.

2.3 Instrumental, materiales y reactivos.

A continuación se presenta una tabla que enlista los materiales, reactivos e instrumentos que se emplearon en el desarrollo del presente trabajo, así como sus características.

Material	Características
Potenciostato galvanostato.	Marca: CH Instruments 600 C Series Empleado para realizar estudios voltamperométricos.

Electrodo de carbono vítreo.	Marca: CH Instruments Empleado como ET.
Electrodo de plata-cloruro de plata.	Fabricado en el laboratorio. Se empleó un alambre de plata lijado que se sumergió en una disolución que contenía KCl en concentración 1 mol/L y se conectó a una fuente de poder como ánodo. En el cátodo se colocó una espátula de cromo-níquel, para cerrar el circuito. Después se aplicó una diferencia de potencial de 5 V hasta observar la formación homogénea del cloruro de plata sobre el alambre de plata. Finalmente este alambre se compartamentalizó y se sumergió en una disolución de KCl 0.1 mol/L y se empleó como ER.
Alambre de aleación níquel y cromo.	Un alambre de aleación níquel-cromo se enrolló para darle una forma de espiral y se compartamentalizó dentro de un tubo que contenía la disolución amortiguadora empleada en los experimentos (disolución de ácido acético y acetato de sodio, pH=4.66). Dicho dispositivo se utilizó como EA.
Celda de vidrio.	Fabricado en el taller de vidrio de la Facultad de Química (UNAM). Capacidad: 10 mL Empleada como celda electroquímica.
Barra magnética recubierta con teflón.	Longitud: 13 mm, se usó para agitar la disolución dentro de la celda electroquímica durante la etapa de deposición.
Parrilla con agitación magnética.	Marca: Corning. Velocidad de agitación: 60 – 1100 rpm, se empleó para agitar durante la etapa de deposición.
Matraz volumétrico (5.0 mL).	Marca: Pyrex; Capacidad: 5.0 mL. Clase: A. Tolerancia: 0.02 %, que se utilizó para preparar disoluciones estándar.

Pipeta volumétrica (5.0 mL).	Marca: Kimax; Capacidad: 5.0 mL. Clase: A. Tolerancia: 0.01 %, empleada para medir el volumen inicial de disolución colocado en la celda electroquímica.
Micropipeta de volumen variable.	Marca: Eppendorf. Intervalo de volumen: 10-100 μL ; Desviación estándar: 0.15 μL , empleada para medir los volúmenes de disoluciones estándares añadidos a la celda electroquímica.
Disolución amortiguadora.	Marca: Merck KGaA; pH=4.66; ácido acético / acetato de sodio. Concentración: 0.2 mol/L
Disolución de plomo.	Marca: Merck KGaA; Concentración de plomo: 1001 mg/L.; incertidumbre: 2 mg/L, en disolución en ácido nítrico 0.5 mol/L preparada a partir de nitrato de plomo. Disolución empleada como estándar para disoluciones de plomo.
Disolución de cadmio.	Marca: Merck KGaA; Concentración de cadmio: 1000 mg/L.; incertidumbre: 2 mg/L, en disolución en ácido nítrico 0.5 mol/L preparada a partir de nitrato de cadmio. Disolución empleada como estándar para preparar disoluciones de cadmio.
Disolución de zinc.	Marca: Merck KGaA; Concentración de zinc: 1000 mg/L.; incertidumbre: 2 mg/L, en disolución en ácido nítrico 0.5 mol/L preparada a partir de nitrato de zinc. Disolución empleada como estándar para preparar disoluciones de zinc.
Disolución de bismuto.	Marca: Merck KGaA; Concentración de bismuto: 1000 mg/L.; incertidumbre: 2 mg/L, en disolución en ácido nítrico 0.5 mol/L preparada a partir de nitrato de bismuto. Disolución empleada como estándar para preparar disoluciones de bismuto.

2.4 Procedimiento experimental.

Se preparó una disolución estándar que contenía a los tres analitos (plomo, cadmio y zinc) en concentraciones tales que al agregar una alícuota de 10 μL a la celda electroquímica éstos quedarán en una concentración cercana a su respectivo LMP. También se preparó por separado una disolución estándar de bismuto de concentración 0.957 mmol/L.

Con las disoluciones estándar preparadas se eligió el parámetro a estudiar. Se establecieron tres diferentes valores para dicho parámetro, mientras todos los demás se mantuvieron constantes. Para cada valor se construyó una curva de calibración. Se inició la optimización de los parámetros para la etapa de deposición, dado que ésta es común a las dos técnicas de VRA empleadas en este trabajo.

Se realizaron varios experimentos que mostraron que no era necesario realizar el pulido previo a cada medición, por lo que el ET se pulió empleando alúmina una única vez antes de comenzar los estudios. En cada uno de ellos se entregaron 5.0 mL de disolución amortiguadora en la celda electroquímica y se obtuvo el voltamperograma correspondiente. Posteriormente se agregó una alícuota de 10 μL de la disolución estándar de bismuto 0.957 mmol/L y se obtuvo el voltamperograma. Dicho registro se utiliza como blanco para la determinación de los analitos. Después se añadieron alícuotas de 10 μL de la disolución estándar de la mezcla de cationes metálicos y se obtuvo el voltamperograma correspondiente. Se hicieron tantas adiciones como puntos en la curva de calibración (generalmente cinco).

Para la construcción de curvas de calibración (que es la gráfica de la corriente de pico en función de la concentración del analito), se tomó como respuesta la resta de la corriente de pico menos la corriente del blanco (al mismo potencial) y se graficó contra la concentración correspondiente a cada adición. Los cálculos de concentraciones de los analitos y regresiones lineales de las curvas de calibración

Capítulo 2: Desarrollo experimental

se hicieron empleando programas de cómputo (Microsoft Office Excel 2007, 2010 y 2013 y Origin 8). Se obtuvieron la pendiente, la ordenada al origen y el coeficiente de correlación lineal de cada curva.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS SOBRE LA OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS.

3.1 Estudio preliminar por voltamperometría cíclica.

Antes de realizar los estudios concernientes a las técnicas VRAPD y VRAOC, se hizo un estudio diagnóstico por voltamperometría cíclica (VC) para establecer los parámetros en VRA como el potencial de depósito y conocer los potenciales de redisolución para cada uno de los analitos. En los primeros estudios por VC se empleó como ET un electrodo de carbono vítreo, como ER uno de plata/cloruro de plata y un alambre constituido por una amalgama de cromo y níquel se utilizó como EA. En la celda se colocaron 5.0 mL de la disolución amortiguadora (acetato de sodio/ácido acético, concentración total 0.2 mol/L y pH de 4.6), se burbujeó nitrógeno (aproximadamente 10 minutos) y se obtuvo un voltamperograma. Posteriormente se adicionaron 100 μ L de las disoluciones de plomo, cadmio y zinc de concentración 1000 ppm y se obtuvo un voltamperograma para cada adición (figura 21).

Este estudio permitió concluir que, usando un electrodo de carbono vítreo como ET, no es posible reducir el catión zinc, lo que representa una desventaja para las técnicas de redisolución, dado que en la etapa de deposición es necesario reducir los cationes metálicos. El zinc presenta un sobrepotencial grande de manera tal que no es posible reducirlo sobre la superficie de carbono vítreo. Una opción sería disminuir el potencial de inversión catódico (análogo al potencial de depósito en técnicas de redisolución); sin embargo, esto podría comprometer la determinación, dado que en $-1.5 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$ comienza a observarse la barrera catódica, que corresponde a la reacción de reducción de protones a hidrógeno. Esto no es conveniente, pues se formarían pequeñas burbujas en la superficie de carbono, lo que reduciría el área efectiva del electrodo que conlleva a una disminución en la cantidad de analitos que se puedan depositar.

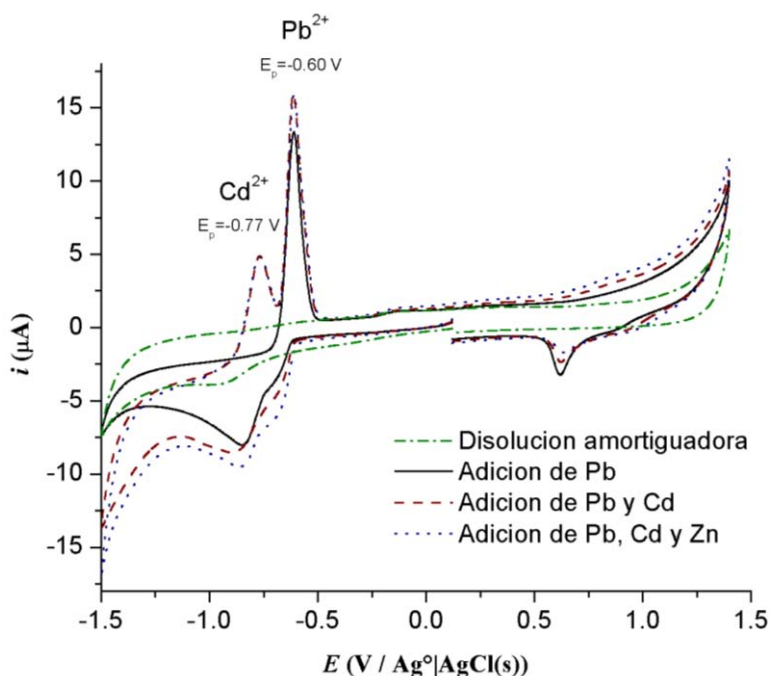


Figura 21. Voltamperogramas de la disolución amortiguadora (acetato de sodio/ácido acético; $\text{pH} = 4.6$; Concentración total = 0.2 mol/L) libre de oxígeno antes y después de la adición de plomo ($[\text{Pb}^{2+}]_f = 91.1 \mu\text{mol/L}$), cadmio ($[\text{Cd}^{2+}]_f = 167.8 \mu\text{mol/L}$) y zinc ($[\text{Zn}^{2+}]_f = 288.6 \mu\text{mol/L}$).

Una alternativa para asegurar la reducción de los analitos es modificar el ET. En la literatura se muestra gran variedad de modificaciones que se realizan para poder cuantificar una gran cantidad de analitos [1-8]. En el caso particular de las técnicas de redisolución anódica y análisis de cationes de metales pesados, la modificación con una película de bismuto es conveniente por las ventajas y características descritas en la sección 1.19 (capítulo 1). En algunos artículos se reportan concentraciones de bismuto en la celda electroquímica que van desde $1 \mu\text{mol/L}$ hasta $4 \mu\text{mol/L}$, y la relación de concentración de bismuto y analito va desde 2 hasta 10 [9-11].

Se hizo un estudio de VC similar al descrito anteriormente pero ahora con bismuto en el sistema. Primero, en una celda que contenía la disolución amortiguadora previamente burbujeada con nitrógeno, se adicionó una alícuota de $100 \mu\text{L}$ de una disolución de bismuto 10.68 mmol/L y $100 \mu\text{L}$ de cada una de las

disoluciones estándar de los analitos (1000 ppm). La relación de concentraciones bismuto/analito fue de 2.2 para plomo, 1.2 para cadmio y 0.7 para zinc, esto para que se observaran señales claras de todos los analitos y que no fuesen tan diferentes en magnitud. Los voltamperogramas obtenidos del sistema antes y después de la adición de los cationes se presentan en la figura 22¹.

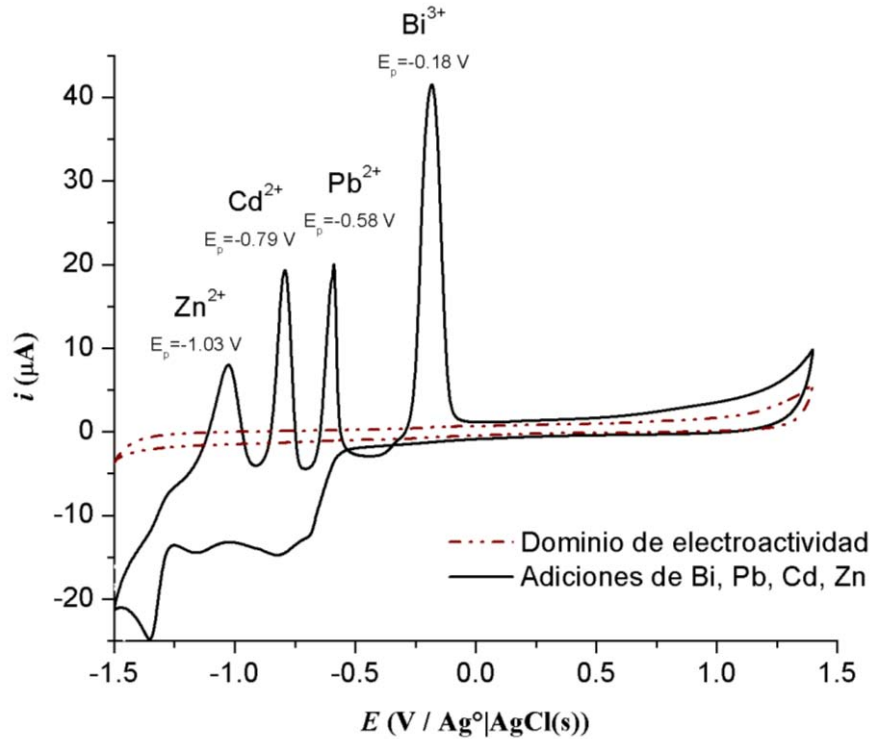


Figura 22. Voltamperogramas cíclicos de la disolución amortiguadora (acetato de sodio/ácido acético; pH = 4.6; Concentración total = 0.2 mol/L) sin oxígeno, antes y después de la adición de cationes metálicos ($[Pb^{2+}]_f = 89.4 \mu\text{mol/L}$; $[Cd^{2+}]_f = 164.7 \mu\text{mol/L}$; $[Zn^{2+}]_f = 283.3 \mu\text{mol/L}$; $[Bi^{3+}]_f = 197.8 \mu\text{mol/L}$).

La modificación con la película de bismuto permite reducir el zinc ya que su sobrepotencial sobre la película de bismuto es menor que sobre el carbono vítreo. Además, la señal de oxidación del bismuto está suficientemente separada de las de los analitos a cuantificar, por lo que no interfiere en la cuantificación de los mismos.

¹ La adición de los cationes se hizo una por una, comenzando por el bismuto. En el anexo A, la figura A1 es el voltamperograma después de la adición de bismuto, y la figura A2 son los voltamperogramas obtenidos después de cada una de las adiciones de los analitos.

Además, este estudio permitió saber los potenciales aproximados donde ocurre la oxidación de los analitos en las técnicas de redisolución:

- $-0.58 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$ para plomo
- $-0.79 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$ para cadmio
- $-1.03 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$ para zinc

Así, para las técnicas de redisolución, se emplearon el ER y EA como se han presentado, y el ET se cambió por un electrodo de carbono vítreo modificado con una película de bismuto.

3.2 Optimización de parámetros de la voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial en la etapa de deposición.

Los parámetros estudiados para la etapa de deposición, que es común en las distintas formas de redisolución fueron:

- Tiempo de depósito (t_{dep}).
- Velocidad de agitación (v_{agit}).
- Potencial de depósito (E_{dep}).

Los resultados que se presentan a lo largo de este capítulo se encuentran resumidos en tablas. En cada fila se encuentra la información para un analito (Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+}) que consiste en un gráfico con las curvas de calibración obtenidas, los distintos valores del parámetro bajo estudio, además las ecuaciones de las líneas rectas de cada curva de calibración con sus correspondientes coeficientes de correlación (R^2). También se tiene información adicional, como es el intervalo de

concentraciones², el límite máximo permisible (LMP) del analito³ y una celda titulada “Cumple” en donde se muestra si el LMP del analito es mayor al límite inferior del intervalo de concentraciones. Este mismo esquema se utiliza a lo largo del capítulo. Aquel valor del parámetro en donde se obtenga una mayor sensibilidad (valor de la pendiente de la curva de calibración), y sea lineal, en principio será el mejor para realizar la cuantificación de los analitos.

3.2.1 Tiempo de depósito (t_{dep}).

Este parámetro se refiere al tiempo en que se realiza la reducción de cationes sobre la superficie del ET. En este primer estudio se eligieron tres valores de tiempo de depósito: 80 s, 120 s y 200 s, esto para observar de forma clara la variación de la respuesta respecto al parámetro y que las curvas de calibración se pudieran obtener en un tiempo razonable (no mayor a 50 minutos). En la tabla 1 se muestran los resultados correspondientes para plomo, cadmio y zinc. En el anexo A, sección A.2 se muestran los voltamperogramas correspondientes a este estudio junto con las demás condiciones experimentales (figura A3).

Como se observa, para todos los analitos la pendiente de la curva de calibración es mayor a medida que el tiempo de depósito aumenta; es decir, se tiene mayor sensibilidad. Para zinc y plomo, en todos los casos se obtuvieron respuestas lineales, que se refleja en los valores de coeficientes de correlación lineal ($R^2 \geq 0.98^4$). Esto muestra que la linealidad de las curvas de calibración para ambos cationes metálicos es independiente de la modificación en el tiempo de depósito. Sin embargo, se tiene un comportamiento diferente para el cadmio, para quien a mayores tiempos de depósito el coeficiente de correlación disminuye de manera

² En un inicio se hicieron adiciones de analitos con la intención de construir curvas de calibración en concentraciones alrededor de los LMP. Sin embargo, dadas las condiciones, no se observaron señales de redisolución para los analitos, por lo que se tuvo que incrementar la concentración hasta observar señales claras. De ahí se definió el intervalo de concentraciones para el primer estudio (tabla 1). Este intervalo se fue modificando de estudio a estudio, con el fin de lograr tener curvas de calibración con intervalos donde se encontrarán los valores de los LMP, en especial para plomo y para cadmio.

³ El establecido en la NOM-127-SSA1-1994

⁴ $R^2 \geq 0.98$ será un criterio para decir que una respuesta es lineal [12].

Tabla 1. Resultados. Curvas de calibración: Variación del tiempo de deposición (t_{dep}) (VRAPD)				
Pb				
	t_{dep}	Ecuación	R^2	Información adicional
	80 s	$i = 2.4949[Pb^{2+}] + 0.066$	0.9924	Intervalo de concentración
	120 s	$i = 3.2081[Pb^{2+}] + 0.227$	0.9948	LMP
200 s	$i = 6.4627[Pb^{2+}] - 0.294$	0.9951	Cumple	
				($\mu\text{mol/L}$)
Cd				
	t_{dep}	Ecuación	R^2	Información adicional
	80 s	$i = 0.7378[Cd^{2+}] - 0.126$	0.9711	Intervalo de concentración
	120 s	$i = 1.2786[Cd^{2+}] - 0.265$	0.9571	LMP
200 s	$i = 2.8427[Cd^{2+}] - 0.703$	0.9481	Cumple	
				($\mu\text{mol/L}$)
Zn				
	t_{dep}	Ecuación	R^2	Información adicional
	80 s	$i = 0.2678[Zn^{2+}] - 0.446$	0.9933	Intervalo de concentración
	120 s	$i = 0.3758[Zn^{2+}] - 0.549$	0.9947	LMP
200 s	$i = 0.6757[Zn^{2+}] - 1.153$	0.9953	Cumple	
				($\mu\text{mol/L}$)

significativa, y por tanto la respuesta no es lineal con la concentración ($R^2 < 0.98$). Dar una explicación sobre el por qué sucede esto es difícil, en primera instancia. De hecho, si se observa con atención, se nota que los puntos de la gráfica de intensidad de corriente contra concentración de cadmio parecen ajustar mejor a una curva tipo exponencial. Por tanto, hay un efecto que impacta de manera más significativa al cadmio en comparación con los demás analitos y se magnifica a mayores tiempos de depósito.

Otra observación importante es que siete de nueve curvas de calibración presentan valores de ordenadas al origen negativas. Se esperaría una cantidad positiva (debida a procesos no farádicos⁵) o al menos muy cercana a cero. En teoría, para una concentración cero de analito se debería tener una respuesta cero en corriente. Sin embargo, cuando se incluye la coordenada 0,0 el coeficiente de correlación disminuye. Como ejemplo, se presentan en las figuras 23 y 24 las curvas de calibración para plomo, cadmio y zinc obtenidas con 200 s de depósito incluyendo la coordenada 0, 0. En la tabla 2 se presenta un comparativo de los coeficientes de correlación para las curvas de calibración de cada analito a 200 s de depósito.

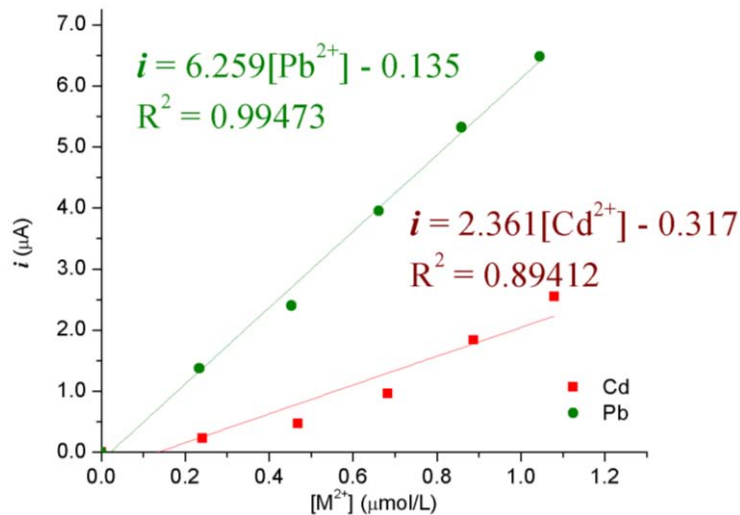


Figura 23. Curvas de calibración para plomo y cadmio a 200 s de depósito, incluyendo el origen en los cálculos de regresión lineal.

⁵ Aunque para todos los casos se restó la contribución de la corriente capacitiva.

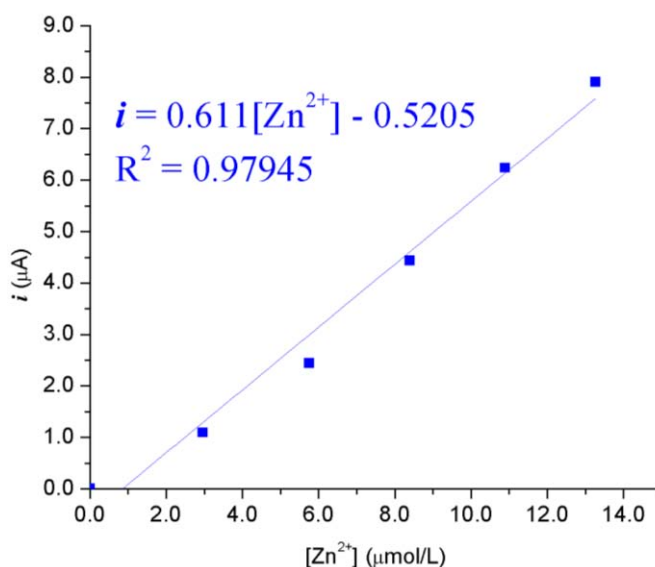


Figura 24. Curva de calibración para zinc a 200 s de depósito, incluyendo el origen en los cálculos de regresión lineal.

Tabla 2. Comparación de coeficientes de correlación para curvas de calibración sin y con la consideración de la coordenada del origen.			
Analito	R ² (sin considerar la coordenada del origen)	R ² (considerando la coordenada del origen)	ΔR ²
Plomo	0.9951	0.99473	0.00037
Cadmio	0.9481	0.89412	0.05398
Zinc	0.9953	0.97945	0.01585

Considerando la coordenada (0,0) en los cálculos, la linealidad de la curva de calibración para plomo prácticamente es constante. Sin embargo, hay un cambio apreciable para cadmio y zinc⁶. Estos resultados pueden ser evidencia de un efecto causado por una interferencia presente en el sistema de trabajo. Una de las más citadas en la literatura es la debida a la presencia del ion Cu²⁺ [10, 13-15]. Esto puede explicar el hecho de que haya ordenadas al origen negativas (en especial

⁶ Por este motivo se prefiere hacer los cálculos de regresión lineal sólo con los puntos experimentales, sin considerar la coordenada 0,0.

para cadmio y zinc) y respuestas no lineales (cadmio). A las mismas condiciones de trabajo, el efecto (o interferencia) tiene un menor impacto para el plomo. El capítulo 4 se dedica al estudio de esta interferencia dentro del sistema de trabajo.

Los LMP de plomo y cadmio se encuentran por debajo del intervalo de concentraciones usado en este estudio, de manera que si se busca cuantificar concentraciones alrededor de los LMP se podría aumentar el tiempo de depósito. Sin embargo, se debe considerar también que un aumento importante en el valor de este parámetro implica una inversión mayor de tiempo de análisis, que sería un inconveniente en caso de tratar varias muestras.

3.2.2 Velocidad de agitación (V_{agit}).

Este parámetro se refiere a la rapidez con la que se transporta masa por convección dentro de la celda electroquímica durante la etapa de deposición. Se procedió a hacer un estudio con dos velocidades de agitación: 60 rpm y 1100 rpm, que son el valor mínimo y máximo de la parrilla de agitación con la que se realizó el estudio. Los voltamperogramas correspondientes se muestran en el anexo A (figura A4) así como las demás condiciones experimentales⁷. Los resultados de este estudio se muestran en la tabla 3, donde se presentan los gráficos de la curva de calibración para cada valor de velocidad de agitación y las ecuaciones correspondientes con sus respectivos coeficientes de correlación. Además se presentan los intervalos de concentración dentro de los que se trabajó y el LMP de cada analito.

Cuanto más rápida fue la agitación, aumentó la sensibilidad para todos los analitos. Al hacer una comparación considerando las curvas obtenidas a 200 s de depósito (sección 3.2.1, tabla 1) se obtienen los datos de la tabla 4.

⁷ Es importante aclarar que la agitación se realizó con barra de agitación magnética, empleando la parrilla, procedimiento que no es el más recomendable. Se hizo así por ser el material del que se disponía.

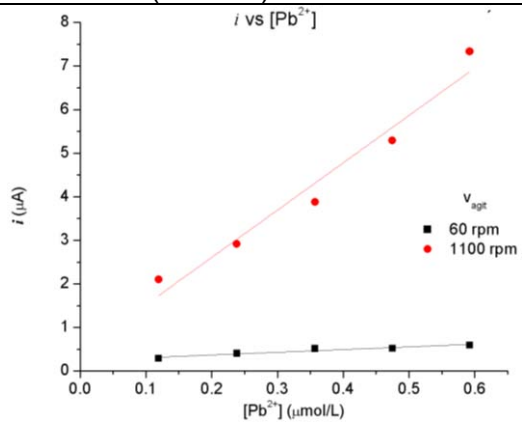
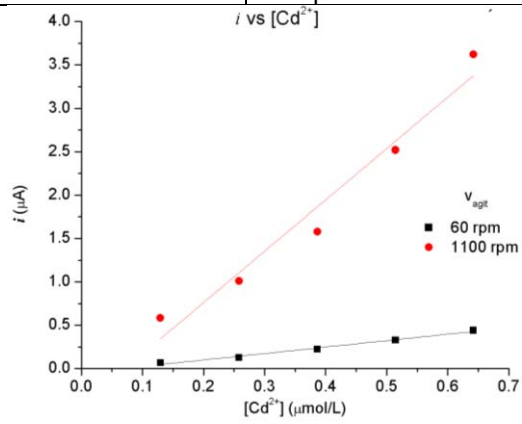
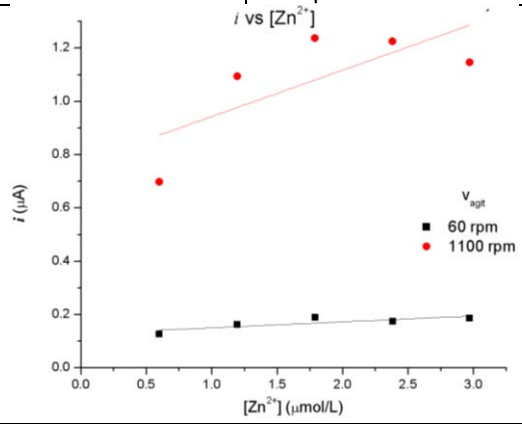
Tabla 3. Resultados. Curvas de calibración: Variación de la velocidad de agitación (v_{agit}) (VRAPD)				
Pb				
	v_{agit}	Ecuación	R^2	Información adicional
	60 rpm	$i = 0.6188[Pb^{2+}] + 0.244$	0.9035	Intervalo de concentración
	1100 rpm	$i = 10.855[Pb^{2+}] + 0.436$	0.9499	LMP
			Cumple	Si
Cd				
	v_{agit}	Ecuación	R^2	Información adicional
	60 rpm	$i = 0.7420[Cd^{2+}] - 0.040$	0.9847	Intervalo de concentración
	1100 rpm	$i = 5.9185[Cd^{2+}] - 0.422$	0.9507	LMP
			Cumple	No
Zn				
	v_{agit}	Ecuación	R^2	Información adicional
	60 rpm	$i = 0.0220[Zn^{2+}] + 0.128$	0.5488	Intervalo de concentración
	1100 rpm	$i = 0.1738[Zn^{2+}] + 0.760$	0.3888	LMP
			Cumple	Si

Tabla 4. Comparación de sensibilidades a distintas velocidades de agitación.

V_{agit}	Pendiente de la curva (Pb) (L μA/ μmol)	Pendiente de la curva (Cd) (L μA/ μmol)
60 rpm	0.7420	0.6188
380 rpm ⁸	2.8427	6.4627
1100 rpm	5.9185	10.8550

En esta tabla no se incluye información para zinc porque no se obtuvo una respuesta lineal como en el estudio del tiempo de depósito. Cuando la disolución se agita más rápido la capa de difusión de Nernst se “contrae”, lo que implica un aumento en el gradiente de concentraciones. En otras palabras, al agitar a mayor velocidad, se está transportando la materia a la superficie del electrodo con mayor rapidez, lo que permite que una mayor cantidad de analito se deposite y así aumente la respuesta en corriente. Este argumento justifica los resultados experimentales obtenidos.

Por otra parte se observa que prácticamente ninguna de las curvas de calibración fue lineal (excepto la del cadmio a 60 rpm, en donde se cumple que $R^2 \geq 0.98$). Para el plomo a mayor velocidad de agitación aumenta ligeramente el coeficiente de correlación lineal, pero no lo suficiente para ser una curva de calibración. Para el cadmio, al aumentar la velocidad de agitación, disminuye la linealidad de la respuesta, al igual que para zinc, en cuyo caso después de la tercera adición, en lugar que se obtenga una respuesta en corriente mayor, tal como se esperaría, se observa una disminución y esto sucede en ambas velocidades. Lo anterior podría atribuirse a una saturación del analito en el ET; sin embargo esta propuesta no se sustenta, dado que en el estudio anterior se emplearon concentraciones mayores de analito y no se presentó este tipo de respuesta.

⁸ Estos datos se tomaron del estudio hecho sobre variación del tiempo de depósito, correspondientes a 200 s de depósito.

Estos resultados pueden deberse a la interferencia de cobre. De hecho hay una variación en una señal contigua a la señal de bismuto, que puede ser atribuida a la redisolución de cobre (figura 25) [16, 17]. Se puede sugerir que este tipo de interferencias afectan de manera más significativa al zinc, para quien se obtuvo la menor linealidad. Además debe considerarse que el tipo de agitación no es uniforme. Se realiza empleando una barra de agitación magnética, por lo que no se asegura que la velocidad elegida se mantenga constante durante toda la etapa de deposición, y por tanto puede tener repercusiones en la curva de calibración también.

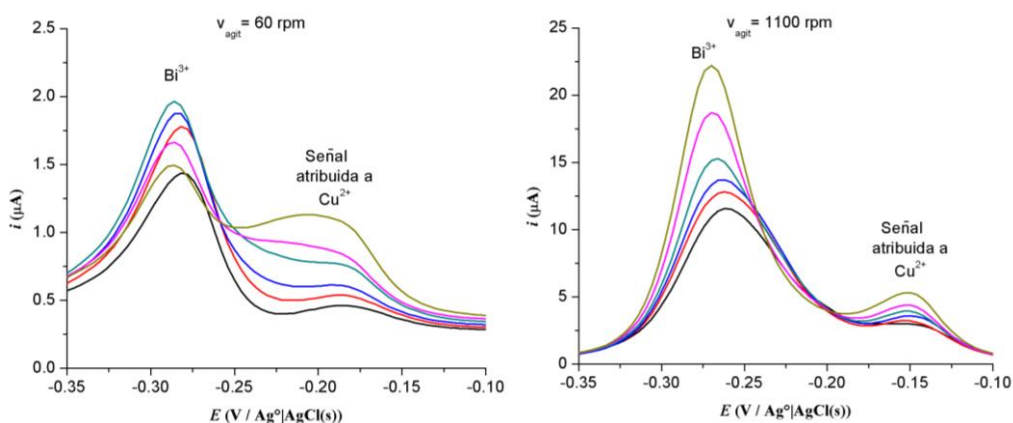
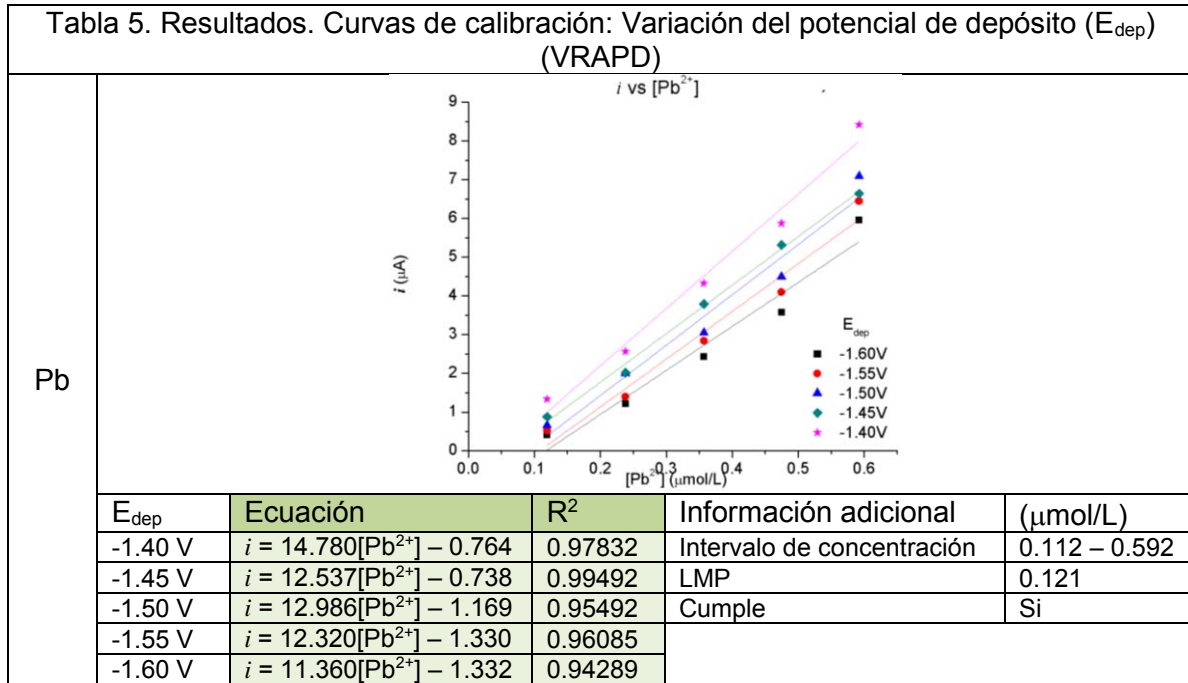


Figura 25. Detalle de la señal contigua a la de bismuto, atribuida al cobre en los voltamperogramas a 60 rpm y 1100 rpm.

3.2.3 Potencial de depósito (E_{dep}).

El potencial de depósito es aquel que se impone en el ET de manera constante durante la etapa de deposición para reducir los analitos en su superficie. En este caso se realizó el estudio en cinco valores de potencial de depósito: -1.40 V, -1.45 V, -1.50 V, -1.55 V y -1.60 V, todos respecto al ER (Ag⁰|AgCl(s)). Éstos se eligieron porque a menores valores se tiene la reducción del medio (barrera catódica) y a potenciales mayores el zinc pudiera no reducirse. De manera similar a estudios anteriores, las curvas de calibración (ecuaciones, coeficientes de correlación y gráfico) así como intervalos de concentraciones y LMP se muestran

en la tabla 5. Los voltamperogramas para este estudio y las demás condiciones experimentales se muestran en la figura A5, anexo A.



De estos resultados, lo primero que destaca es que a pesar de que se agregaron alícuotas de la mezcla de los tres analitos, sólo se observaron señales para plomo. Se plantea que las interferencias presentes en el sistema afectan en mayor medida a cadmio y zinc (como se había determinado previamente) de manera que no se observan señales características de estos analitos. Aunado a esto (véase la figura A5, anexo A, y el detalle mostrado en la figura 26), se observa que conforme se agregaron las alícuotas de la mezcla de cationes, la señal de oxidación correspondiente al bismuto ($E \approx -0.4 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$) disminuye y una señal adyacente, atribuida a cobre, comienza a tener un incremento importante ($-0.28 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$, aproximadamente). Si bien anteriormente también se observaron este tipo de fluctuaciones, en el presente estudio son mayores, pues la señal atribuida al cobre aumenta por encima de la de bismuto.

Es interesante observar que la señal atribuida al cobre aumente al agregar los analitos, lo que parece indicar que cadmio y zinc se redisuelven en un potencial

alrededor de $-0.25 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$, de manera que, de confirmarse la presencia de cobre en el sistema, éste interfiere en las determinaciones modificando el potencial de redisolución de los analitos. Este asunto se aborda con mayor detalle en el capítulo 4, y explica por qué antes se observaron efectos en la ordenada al origen.

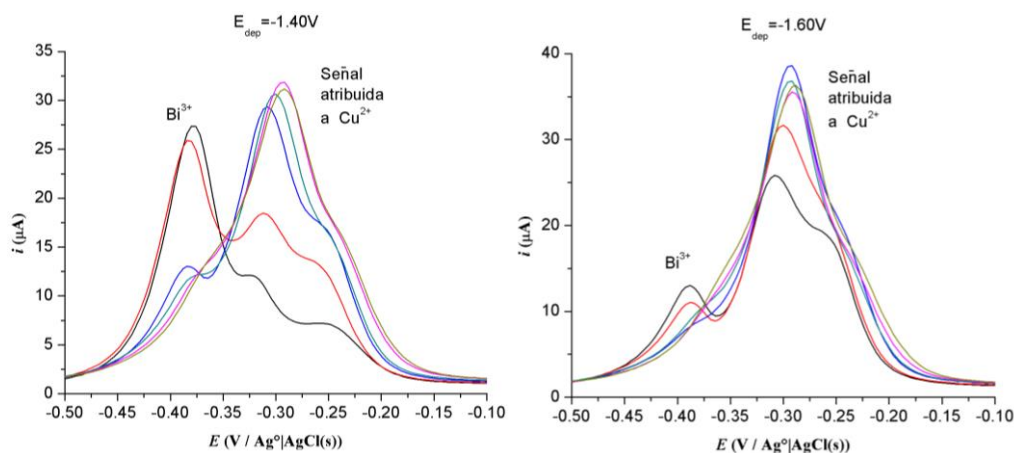


Figura 26. Detalle de la señal contigua a la de bismuto, atribuida al cobre en los voltamperogramas a $-1.40 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$ y $-1.60 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$.

El análisis de la variación del potencial de depósito se hizo para el plomo, (puesto que sólo para éste se pudieron construir curvas de calibración) asumiendo que se cumple la misma tendencia para cadmio y zinc (tal como se observó para la variación de t_{dep} y V_{agit}), en cuanto a sensibilidad se refiere. Como se observa en los resultados (tabla 5) la pendiente de la curva con un potencial de depósito de $-1.40 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$ es la mayor ($14.780 \mu\text{A L}/\mu\text{mol}$), y la menor es la obtenida con $-1.60 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$ ($11.360 \mu\text{A L}/\mu\text{mol}$). Los valores de las demás pendientes no presentan una tendencia clara respecto a la variación del potencial de depósito. Haciendo un análisis estadístico⁹, se concluye que prácticamente las pendientes de las curvas obtenidas desde $-1.60 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$ hasta $-1.45 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$ son iguales. Esto se explica dado que en un potencial de depósito de $-1.40 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$ el plomo se reduce a su máxima rapidez porque predominan los fenómenos difusionales. Así, por más negativo que se imponga el potencial de

⁹ Éste análisis se hizo empleando una prueba de hipótesis, donde se consideran el error estándar para el cálculo de cada una de las pendientes. El desarrollo y los resultados se presentan en el Anexo B.

depósito, no habrá una mayor respuesta en corriente, dado que el proceso depende de la difusión del catión.

Por otra parte, se tiene suficiente evidencia para aceptar que la pendiente de la curva obtenida con un potencial de depósito de $-1.40 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$ es mayor a todas las demás. En los voltamperogramas obtenidos a potenciales de depósito menores (figura 27 y A5, anexo A) se observa que la respuesta en corriente es cero en los valores más negativos de potencial. Este tipo de respuestas se presentan cuando se generan corrientes muy altas, y por protección el equipo automáticamente abre el circuito de manera que dichas corrientes no fluyan y en consecuencia la respuesta es de 0 A. Cuando la corriente decae hasta un valor que el equipo ya puede medir, entonces los valores se comienzan a registrar y se observa el cambio abrupto (“pico”).

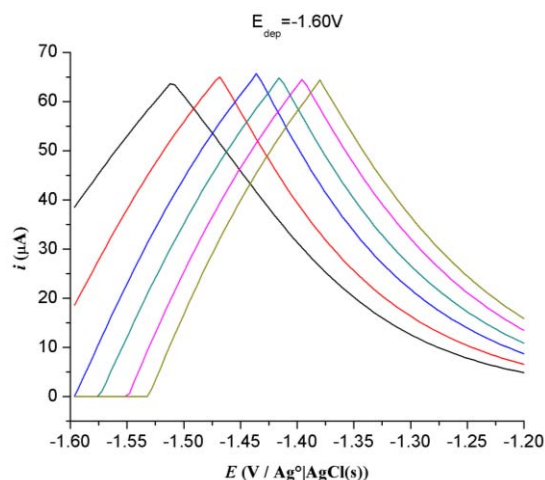


Figura 27. Detalle de la respuesta en corriente a potenciales menores, $-1.60 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$

Se tienen, pues, que en la zona de la barrera catódica la corriente es muy alta debido a que se reduce una especie cuya concentración es notablemente mayor a la de los analitos. En este caso, al saber que se trabaja en un medio ácido, la reacción involucrada es:



El hidrógeno que se produce permanece en la superficie del ET y ocasiona una disminución del área electroactiva. Lo anterior queda respaldado con evidencia experimental ya que al finalizar el estudio hecho a un potencial de depósito de $-1.60 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$, se observaron pequeñas burbujas en la superficie del ET, seguramente de hidrógeno. Este hecho también se ve reflejado en la linealidad de las curvas, dado que el menor coeficiente de correlación se obtuvo para la curva de $-1.60 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$, que corresponde a la condición donde hubo mayor formación de hidrógeno. El imponer potenciales de depósito menores implica la competencia en la transferencia de carga, entre los protones del medio y los analitos (plomo, cadmio y zinc).

A un potencial de $-1.40 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$ se impide la formación de hidrógeno, se obtiene una sensibilidad moderadamente mayor y se asegura la reducción de los tres analitos¹⁰; sin embargo, en el presente estudio no se observaron señales características para zinc y cadmio, pues se tiene una interferencia que impide detectarlos.

3.3 Optimización de parámetros de la voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial en la etapa de redisolución.

Los parámetros estudiados en la para la etapa de redisolución fueron (en VRAPD):

- Ancho de pulso (A_p).
- Tiempo de muestreo de corriente (t_{mc}).
- Amplitud (ΔE).
- Incremento de potencial (Incr E).
- Periodo (T).

¹⁰ Obsérvese los voltamperogramas cíclicos del estudio diagnóstico, figura 22 y A3.

3.3.1 Ancho de pulso (A_p).

El ancho de pulso es un intervalo de tiempo donde se mantiene impuesto el pulso de potencial. En este estudio se construyeron curvas de calibración a distintos valores de ancho de pulso: 0.20 s, 0.15 s, 0.10 s y 0.05 s, valores en donde se estima que la corriente capacitiva decae lo suficiente después de aplicado el pulso¹¹. De manera análoga a lo presentado a lo largo del trabajo, los resultados se presentan en la tabla 6. En la figura A6 (anexo A) se presentan los voltamperogramas a diferentes valores de ancho de pulso.

A pesar de agregar los tres analitos sólo se obtuvieron curvas de calibración para plomo. Nuevamente se observa un efecto de interferencia, por lo que se decidió continuar y concluir estos estudios y abordar lo referente a la interferencia en otro apartado que se describe en el capítulo 4. Se observa que la disminución del ancho de pulso causó un aumento de la sensibilidad. En la figura 28 se presenta un gráfico de la sensibilidad en función de la raíz cuadrada de la amplitud, la ecuación de ajuste lineal y coeficiente de correlación.

Este resultado es congruente con lo que se expresa en la ecuación 1.30, en donde la diferencia de corriente máxima depende inversamente de la raíz cuadrada de la diferencia de los tiempos de muestreo de corriente ($\tau - \tau'$), que no es otra cosa sino el ancho de pulso. Así, el disminuir el valor del ancho de pulso provocará un aumento en la sensibilidad. Este resultado podría tentar a disminuir el valor del ancho de pulso al mínimo posible. Sin embargo se deben tomar en cuenta dos aspectos importantes:

¹¹ Se estimó el valor teórico de la resistencia (R_s) de la disolución considerando las concentraciones ($[C]$) y conductividades (λ) de los iones H^+ , Na^+ y CH_3CHOO^- , se calculó la conductividad con la ecuación $\kappa = 1000\sum (\lambda[C])$. De aquí se calculó la resistencia con la igualdad $R_s = l/(A\kappa)$, donde l se consideró como la distancia entre el ET y el EA, y A se calculó con el diámetro del ET. Por otra parte, de la literatura [19] se obtuvo el valor de la capacitancia de la doble capa (C_d). Con estos datos se calculó la constante capacitiva de tiempo ($\tau = R_s C_d$). Se sabe que con un tiempo $t = 3\tau$ la corriente eléctrica (en este caso la capacitiva) decae a un 95% de su valor inicial. Con los cálculos resultó que $\tau = 0.3 \mu s$, valor francamente menor al ancho de pulso más pequeño (50 ms). Por tanto en dicho valor, teóricamente, la corriente ha decaído más del 95%.

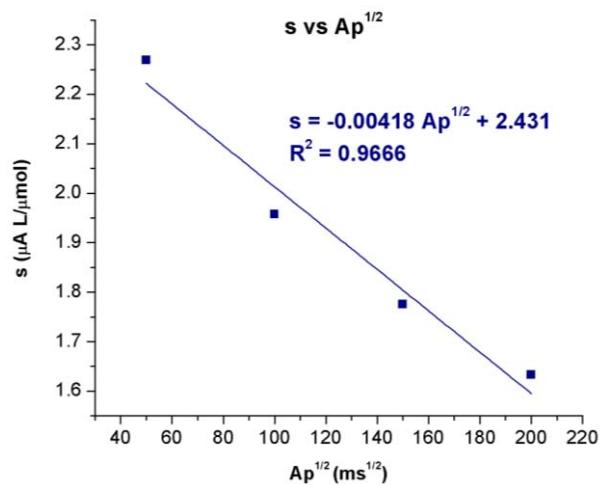
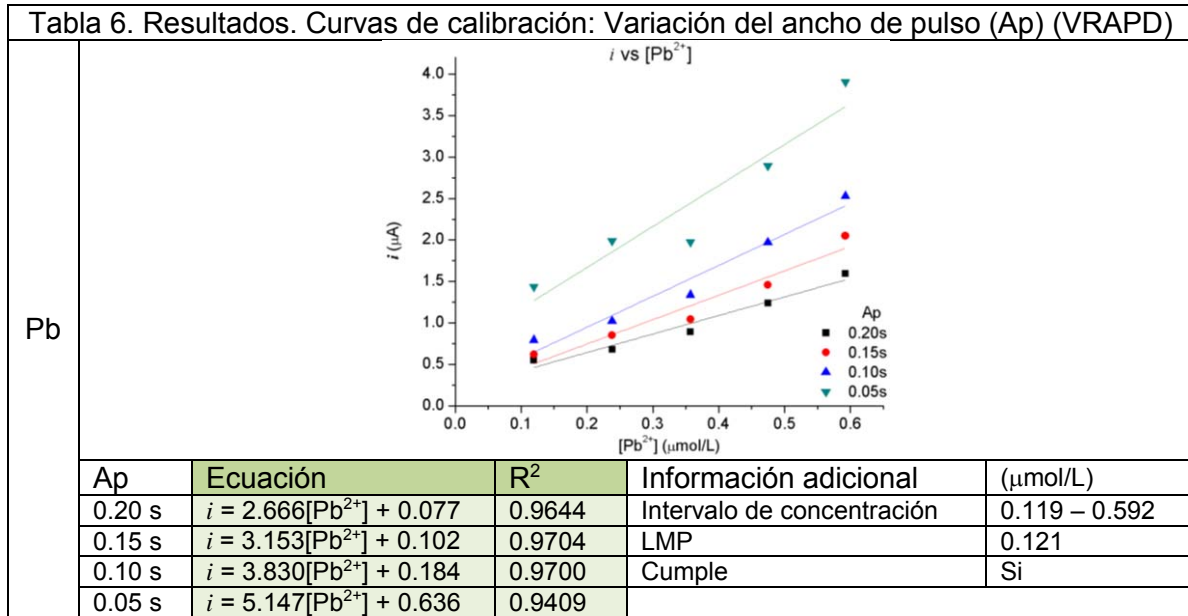


Figura 28. Variación de la sensibilidad respecto a la raíz cuadrada del ancho de pulso.

- Como se mencionó en el capítulo 1, en los primeros instantes de la aplicación del pulso de potencial, la corriente es alta y tiene gran contribución capacitiva. El ancho de pulso puede ser tan breve que no haya tiempo suficiente para que la corriente capacitiva decaiga significativamente. Esto puede ser una razón por la que el coeficiente de correlación lineal sea menor en un ancho de pulso de 0.05 s, aunque fue la curva con la mayor pendiente.
- Además se tiene otra limitante, pues no es posible que el ancho de pulso sea menor que el tiempo de muestreo de corriente.

Adicionalmente a la ausencia de señales de redisolución características para cadmio y zinc, los coeficientes de correlación para plomo no son adecuados ($R^2 < 0.98$) para que las respuestas se empleen como curvas de calibración. En la figura 29 se presentan los voltamperogramas obtenidos con un ancho de pulso de 0.05 s, con un acercamiento en la zona de las señales de redisolución del plomo.

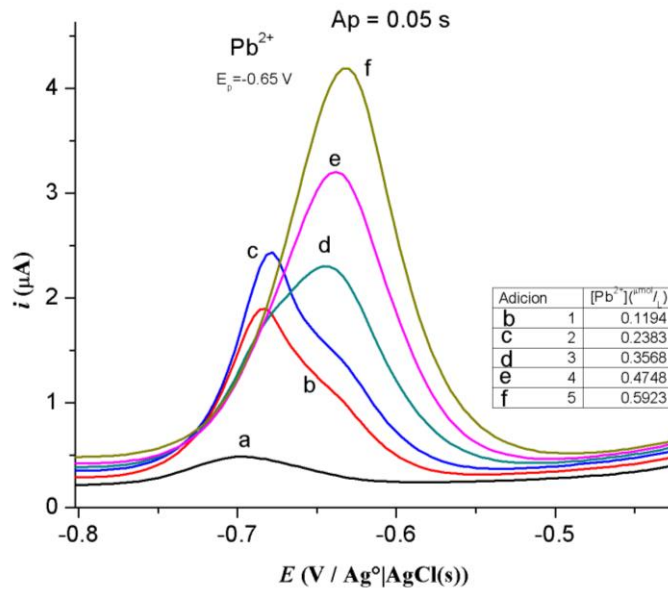


Figura 29. Detalle de la zona de señales de redisolución para plomo en los voltamperogramas obtenidos con $A_p = 0.05 s$.

Para las dos primeras adiciones (b, c), se observa que la señal de plomo está distorsionada, no es simétrica. Hay una señal adyacente que se traslapa a potenciales mayores. Cuando se hace la tercera adición (d), ahora es la señal adyacente la que tiene mayor intensidad. Además entre la segunda (c) y tercera (d) adición hay un cambio abrupto en el potencial de redisolución (34 mV/Ag°|AgCl(s)). Pareciera que el plomo se está redisolviendo en dos formas distintas, fenómeno que se atribuye a la interferencia debida al cobre. Este tipo de comportamiento en las señales de redisolución se ha observado en las interferencias donde se forman especies intermetálicas [16].

Con lo anterior se puede sugerir que las interferencias no solamente evitan observar señales características para cadmio y zinc, sino también tienen repercusión importante en la respuesta de plomo. Debido a que las señales están distorsionadas, la respuesta en corriente para la tercera adición fue menor que para la segunda (figura 29), lo que afecta notablemente el valor del coeficiente de correlación de la curva obtenida con un ancho de pulso de 0.05 s. Además, en los voltamperogramas (figura A6) se observa una deformación del pico de redisolución de bismuto, que se atribuye a una superposición con la señal de cobre, similar a lo visto en el estudio de potencial de depósito, lo que confirma que la interferencia también afecta al bismuto.

3.3.2 Tiempo de muestreo de corriente (t_{mc}).

Este parámetro es el tiempo en donde se mide la corriente antes y al final del pulso. Se realizó un estudio para diferentes tiempos de muestreo de corriente: 0.01 s, 0.02 s y 0.03 s, valores en donde, en teoría, la corriente capacitiva no afecta significativamente (ver nota 11, página 50). Los resultados se presentan en la tabla 7 de manera similar a los estudios anteriores.

Los voltamperogramas para cada valor de tiempo de muestreo de corriente se presentan en el anexo A (figura A7). En este estudio se observaron señales de los tres analitos. En el caso del plomo no hay variaciones significativas; sin embargo, para cadmio y zinc a menor tiempo de muestreo de corriente hay una mejora en la sensibilidad. En teoría, no debería haber variación importante al modificar el parámetro en cuestión dado que no hay una relación entre éste y la intensidad de corriente. Esto sólo se cumplió en el caso del plomo. Para cadmio y zinc es mejor utilizar un tiempo de muestreo de 0.01 s, ya que la respuesta es mayor, además de que en dicho valor se reducen los aportes por corriente capacitiva en las mediciones.

Tabla 7. Resultados. Curvas de calibración: Variación del tiempo de muestreo de corriente (t_{mc}) (VRAPD)				
Pb				
	t_{mc}	Ecuación	R^2	Información adicional
	0.01 s	$i = 8.3498[Pb^{2+}] + 2.755$	0.7479	Intervalo de concentración
	0.02 s	$i = 8.2668[Pb^{2+}] + 2.801$	0.5930	LMP
0.03 s	$i = 9.2652[Pb^{2+}] + 2.372$	0.8723	Cumple	
Cd				
	t_{mc}	Ecuación	R^2	Información adicional
	0.01 s	$i = 0.778[Cd^{2+}] + 0.265$	0.7315	Intervalo de concentración
	0.02 s	$i = 0.643[Cd^{2+}] + 0.289$	0.6528	LMP
0.03 s	$i = 0.483[Cd^{2+}] + 0.306$	0.4440	Cumple	
Zn				
	t_{mc}	Ecuación	R^2	Información adicional
	0.01 s	$i = -0.463[Zn^{2+}] + 0.521$	-0.4417	Intervalo de concentración
	0.02 s	$i = -0.834[Zn^{2+}] + 0.476$	-0.2018	LMP
0.03 s	$i = -0.853[Zn^{2+}] + 0.404$	0.0532	Cumple	

Se tienen tendencias no lineales, dados los valores de coeficientes de correlación lineal. De nueva cuenta puede atribuirse a la interferencia del cobre presente en el sistema. Como se observó en estudios anteriores, la señal atribuida al cobre se incrementa adición tras adición de analitos (figura A7, anexo A). En este estudio, la cantidad de cobre presente permitió de alguna manera observar señales de redisolución para los tres analitos, pero conforme se hacían las adiciones la interferencia se manifestó en que las respuestas fueron decreciendo. Otra explicación es que durante el experimento el ET haya sufrido algún tipo de contaminación que impidió que se obtuvieran mejores resultados. Pudo ser que el cobre no se haya redisuuelto por completo y pequeñas cantidades de éste queden remanentes en el ET en su forma metálica. Al realizar la siguiente medición, el ET ya tendría cobre, lo cual reduce el área donde se puede reducir el bismuto, además que incrementaría la probabilidad de la formación de especies intermetálicas entre el cobre y los diferentes analitos [18].

3.3.3 Amplitud (ΔE).

En la figura 18 (capítulo 1) se puede ver que la amplitud (ΔE) es la magnitud del pulso que se aplica. En este estudio se utilizaron tres valores: 0.05 V, 0.10 V y 0.15 V. Estos valores se eligieron puesto que teóricamente a una amplitud mayor la corriente se vuelve independiente de este parámetro¹². Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 8. En la figura A8 (anexo A) se presentan los voltamperogramas obtenidos a cada valor de amplitud.

Sólo fue posible construir curvas de calibración para el plomo. La tendencia general que se observa es que, a mayor amplitud, mayor sensibilidad. Cabe destacar que este incremento no es directamente proporcional. La ecuación 1.30 presenta la relación entre la respuesta en corriente y la amplitud.

¹² Empleando la ecuación 1.30 se hizo el cálculo de la intensidad de corriente como función de la amplitud. Se observa que en amplitudes mayores de 0.15 V la corriente es independiente del tiempo (es asintótica a un valor máximo). Véase la gráfica de la figura 30.

$$\delta i_{m\acute{a}x} = \frac{nFAC_o^* \sqrt{D_o}}{\sqrt{\pi(\tau - \tau')}} \left(\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \right) \quad ; \quad \sigma = e^{\frac{nF\Delta E}{2RT}} \quad (1.30)$$

La gráfica de esta función (considerando todos los parámetros constantes, excepto la amplitud) se muestra en la figura 30.

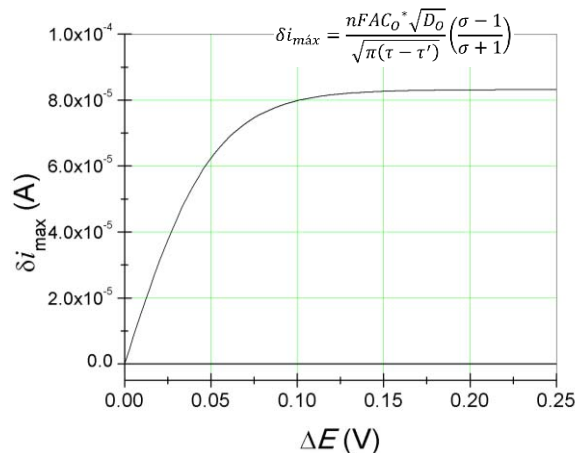
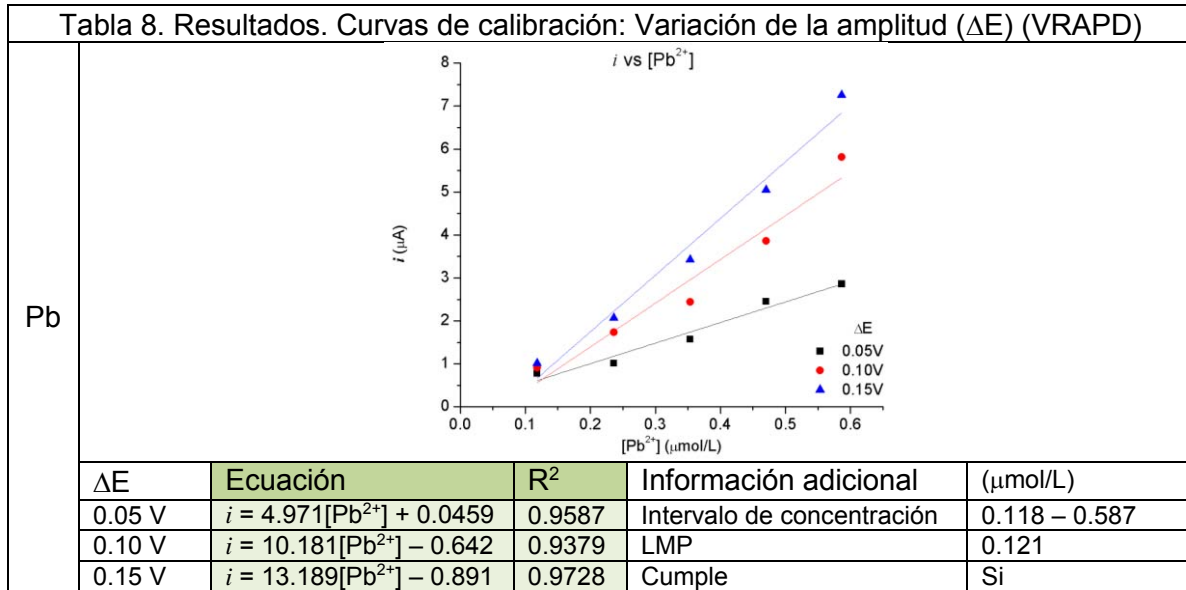


Figura 30. Gráfica teórica de la diferencia de corriente máxima en función de la amplitud. Se consideraron los siguientes parámetros: 2 electrones intercambiados, electrodo con un diámetro de 0.5 cm, disolución de Pb^{2+} de concentración $0.1 \mu\text{mol/L}$, $D_{\text{Pb}^{2+}} = 0.945 \text{ cm}^2/\text{s}$, ancho de pulso de 0.01 s.

La función es creciente hasta un valor donde se vuelve asintótica, y cuando el valor de amplitud es muy grande, la ecuación 1.30 se simplifica a la siguiente expresión:

$$\delta i_{m\acute{a}x} = \frac{nFAC_O^* \sqrt{D_O}}{\sqrt{\pi(\tau - \tau')}} \quad 3.3$$

resultando independiente de la amplitud.

Los coeficientes de correlación no son aceptables en ningún caso para poder cuantificar al plomo ($R^2 < 0.98$). Se observa de nueva cuenta la disminución de la señal de oxidación de bismuto y el incremento en la señal atribuida al cobre a medida que se agregan las alícuotas de la mezcla de analitos. Esto, como se mencionó previamente, es consecuencia de la interferencia que se presenta dentro del sistema, que afecta de manera muy importante las determinaciones y se debe buscar la manera de eliminarla, o al menos minimizarla. Este tema se abordará en el siguiente capítulo.

3.3.4 Incremento de potencial (Incr E).

El programa de perturbación para la VPD (figura 18) inicia en un potencial; después de un tiempo se aplica un pulso de amplitud ΔE y al terminar se impone nuevamente un “potencial inicial”, diferente al primero. La diferencia entre estos potenciales se denomina como incremento de potencial. En el presente estudio se realizaron curvas de calibración empleando tres valores de incremento de potencial: 0.004 V, 0.008 V y 0.016 V. Se eligieron considerando el ancho de las señales de redisolución de los analitos, buscando tener al menos 10 puntos donde se midiera la corriente en dichas señales¹³. La tabla 10 presenta los resultados obtenidos; así

¹³ El ancho de las señales de redisolución oscila entre 0.17 V y 0.25 V aproximadamente. Si se usaran incrementos de potencial mayores, se tendrían menos de 10 puntos para describir la señal, hecho que no sería conveniente pues se tendría mayor error en la medición de la diferencia de corriente máxima.

mismo, en la figura A9 (anexo A) se muestran los voltamperogramas correspondientes.

Al aumentar el valor del incremento de potencial se obtiene mayor sensibilidad. Es interesante observar este tipo de resultados, teniendo en cuenta que en la ecuación 1.30 no se presenta una relación directa entre la respuesta en corriente y el incremento de potencial. Sin embargo, al aumentar el valor de este parámetro se disminuye el número de puntos donde se registra una respuesta en corriente. Para ilustrar lo anteriormente dicho, se considera la zona en donde se observa una señal de oxidación para un analito. Se considerarán el caso donde el incremento de potencial pequeño (caso A) y otro donde es grande (caso B). Para el caso A el analito se oxida en varios valores de potencial (a distintas velocidades), por lo que en todos esos potenciales se registra una corriente, lo que genera una señal como la figura 31a. La suma de las corrientes en cada potencial corresponde a la corriente total debida a la oxidación del analito. Se ha establecido la corriente medida en cada punto de potencial, y no el área bajo la curva. Por otro lado, para el caso B, tenemos que el registro de corriente se realiza con un menor número de puntos. Se debe cumplir que la suma de la corriente en todos los puntos de potencial debe ser igual que la corriente total en el caso A. Por esta razón las corrientes obtenidas en cada punto son mayores, dando registros como el que se muestra en la figura 31b.

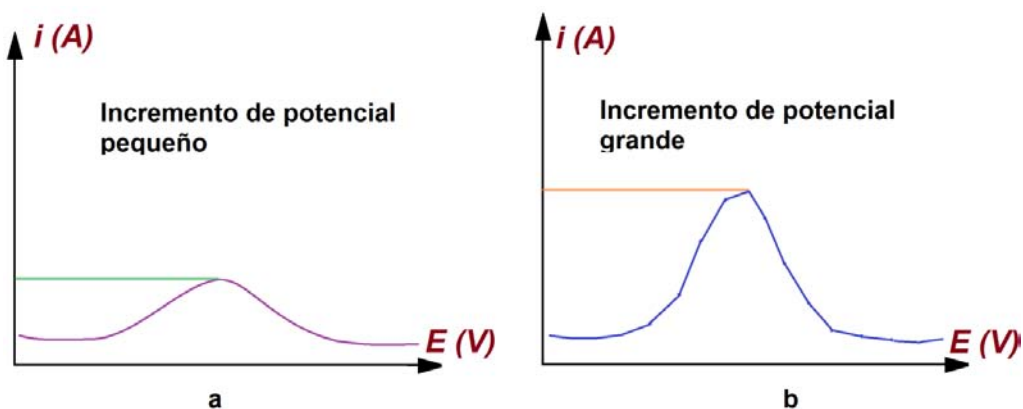


Figura 31. Comparación de las respuestas en corriente cuando a) se tiene un incremento de potencial pequeño y b) se tiene un incremento de potencial grande.

Tabla 10. Resultados. Curvas de calibración: Variación del incremento de potencial (IncrE) (VRAPD)					
Pb					
	IncrE	Ecuación	R ²	Información adicional	(µmol/L)
	0.004 V	$i = 14.703[\text{Pb}^{2+}] - 0.031$	0.9463	Intervalo de concentración	0.072 – 0.356
	0.008 V	$i = 22.982[\text{Pb}^{2+}] - 0.240$	0.8929	LMP	0.121
0.016 V	$i = 29.294[\text{Pb}^{2+}] + 0.439$	0.9001	Cumple	Si	
Cd					
	IncrE	Ecuación	R ²	Información adicional	(µmol/L)
	0.004 V	$i = 5.664[\text{Cd}^{2+}] - 0.031$	0.9945	Intervalo de concentración	0.078 – 0.385
	0.008 V	$i = 11.800[\text{Cd}^{2+}] - 0.534$	0.9688	LMP	0.045
0.016 V	$i = 20.988[\text{Cd}^{2+}] - 1.181$	0.9586	Cumple	No	

Así, dado el análisis anterior, se esperaría que al aumentar el incremento de potencial, también la sensibilidad lo hiciera; y los resultados experimentales lo respaldan, inclusive en la forma de los voltamperogramas. En la figura 32 se presenta un comparativo entre los voltamperogramas obtenidos para la quinta adición con incrementos de potencial de 0.004 V y 0.016 V. Obsérvese que a un incremento de potencial de 0.016 V se tienen una menor cantidad de puntos en donde se registra una corriente, y que en todos los casos es mayor a la medida con un incremento de potencial de 0.004 V, en donde se tienen más puntos. De esta manera se propone un análisis teórico respaldado por los resultados obtenidos, lo que permite concluir que, al aumentar el valor del incremento de potencial, la

respuesta en corriente lo hará también, obteniendo así mayor sensibilidad. A mayor incremento de potencial también aumenta la corriente capacitiva, puesto que depende directamente. Sin embargo, si C_d y R_s son constantes, decae en el mismo tiempo, independiente del incremento de potencial.

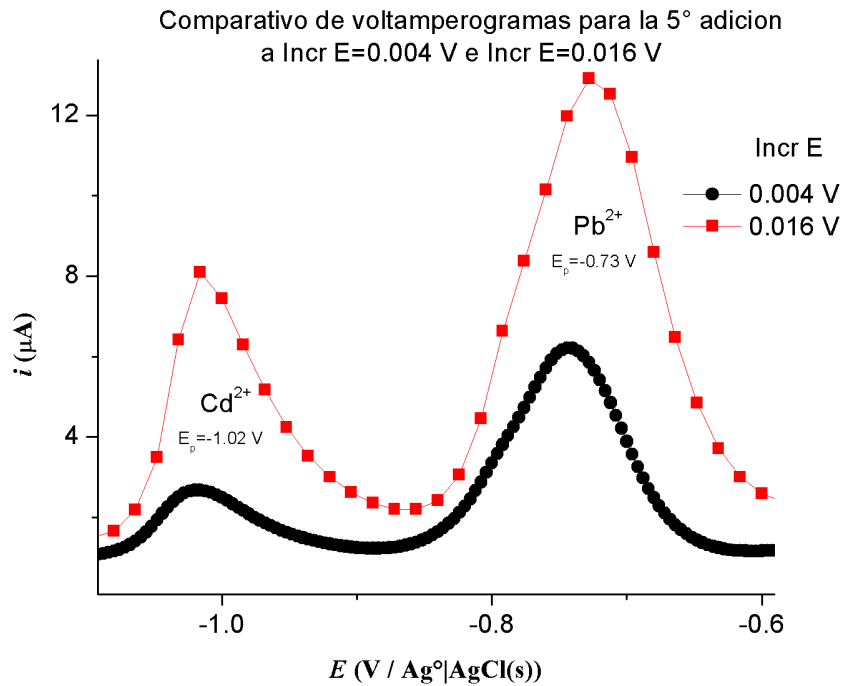


Figura 32. Comparativo entre voltamperogramas a Incr E = 0.004 V e Incr E = 0.016 V (5º punto de la curva de calibración)

Para el caso del plomo ninguna de las gráficas presenta un buen ajuste lineal ($R^2 < 0.98$). Para cadmio, sólo la curva construida a IncrE = 4 mV tiene un coeficiente de correlación aceptable ($R^2 \geq 0.98$). En todas las curvas obtenidas se observa que el quinto punto de la curva (en todos los casos) se encuentra por arriba de la tendencia lineal de los cuatro puntos anteriores, lo que pudo deberse a un error aleatorio. En la tabla 9 se muestran las ecuaciones y coeficientes de correlación considerando sólo los primeros cuatro puntos de las curvas. En general, se observa que la linealidad mejora notoriamente, en especial para las curvas de plomo. En el caso del cadmio, sólo la linealidad de la curva a 4 mV de incremento de potencial se vio desfavorecida.

Tabla 9. Ecuaciones y coeficientes de correlación lineal de los cuatro primeros puntos de la curva para cadmio y plomo para distintos valores de incremento de potencial.

Incr E	Plomo		Cadmio	
	Ecuación	R ²	Ecuación	R ²
0.004 V	$i = 12.005[\text{Pb}^{2+}] + 0.354$	0.9648	$i = 5.777[\text{Cd}^{2+}] - 0.048$	0.9894
0.008 V	$i = 16.243[\text{Pb}^{2+}] + 0.723$	0.9962	$i = 10.036[\text{Cd}^{2+}] - 0.261$	0.9932
0.016 V	$i = 21.043[\text{Pb}^{2+}] + 1.618$	0.9939	$i = 17.590[\text{Cd}^{2+}] - 0.655$	0.9764

Parece una idea razonable aumentar más el valor del incremento de potencial para cuantificar concentraciones cada vez menores de los analitos. Nótese que, hasta el presente análisis, aún no se ha logrado tener una curva de calibración dentro de cuyo intervalo se encuentre el LMP para el cadmio. Por ello se busca mayor sensibilidad. Sin embargo, si se aumenta demasiado el valor del incremento de potencial, la forma de los voltamperogramas se vería afectada y la determinación del máximo de corriente puede tener un mayor error, dado que se tiene un menor número de puntos donde se mide la diferencia de corriente.

3.3.5 Periodo (*T*).

El periodo es el tiempo que dura la imposición de un potencial inicial y su correspondiente pulso de potencial (véase la figura 18). Para este estudio se emplearon valores de 0.1 s, 0.5 s y 1.0 s. Se determinó el primer valor puesto que es el doble del ancho de pulso, lo que genera un programa de perturbación similar a la VOC (que es más sensible). Los siguientes se eligieron para observar si había un cambio significativo en la respuesta al aumentar notablemente el valor del periodo (5 y 10 veces), puesto que, teóricamente este parámetro no está relacionado con la corriente (ecuación 1.30). En la tabla 10 se presentan, como en todos los estudios anteriores, los resultados para este estudio. En la figura A10 (anexo A) se presentan los voltamperogramas correspondientes.

La variación del periodo no tuvo efectos significativos en cadmio. Sin embargo, para plomo y zinc la respuesta en corriente aumenta conforme disminuye

el valor de este parámetro. Una posible explicación para esto es que la diferencia de las corrientes generadas antes y durante un pulso de potencial en realidad es una suma, puesto que son de signo opuesto. Ahora bien, el disminuir el valor del periodo significa que se está imponiendo el potencial previo al pulso durante un menor tiempo y entre más corto sea, la corriente de reducción medida será más grande, dado que la corriente decae en función del tiempo. Así las cosas, si la corriente de reducción es más grande, la “diferencia” de corrientes será mayor. De manera similar que el ancho de pulso, respecto a plomo y zinc en este caso, se debe cuidar no disminuir tanto el valor del periodo, pues valores muy pequeños significarían altos aportes por corriente capacitiva. Como se observa para el presente estudio, el valor más pequeño de periodo que se empleó fue de 0.1 s (o 100 ms), que es el doble del valor del ancho de pulso (50 ms), que sería el caso aproximado de una onda cuadrada.

En el caso del cadmio, los coeficientes de correlación ($R^2 \geq 0.98$) son aceptables, muy similares entre sí. Sin embargo, para zinc y plomo se tienen coeficientes de correlación bajos ($R^2 < 0.98$). Además se observa que el quinto punto de la curva se encuentra por debajo de la tendencia lineal de los puntos que lo anteceden. Una razón puede ser el efecto de la interferencia del cobre; sin embargo, aunque no se niega su presencia, en este estudio dicha interferencia tuvo menor impacto dado que se lograron observar señales características para los tres analitos, se obtuvieron valores de sensibilidad (pendiente de la curva) mucho mayores a los que se obtuvieron en estudios anteriores y, aunque se llega a apreciar una señal atribuida al cobre, ésta no se incrementa después de las adiciones de los analitos (figura A10, anexo A).

En la tabla 11 se presentan las ecuaciones y coeficientes de correlación para las curvas pero sin tomar en cuenta el quinto punto.

Tabla 10. Resultados. Curvas de calibración: Variación del periodo (T) (VRAPD)				
Pb				
	T	Ecuación	R^2	Información adicional
	0.1 s	$i = 83.416[Pb^{2+}] - 0.439$	0.9773	Intervalo de concentración
	0.5 s	$i = 57.106[Pb^{2+}] + 1.146$	0.9514	LMP
1.0 s	$i = 42.687[Pb^{2+}] + 2.465$	0.8813	Cumple	
				($\mu\text{mol/L}$)
				0.072 – 0.355
				0.121
				Si
Cd				
	T	Ecuación	R^2	Información adicional
	0.1 s	$i = 56.634[Cd^{2+}] - 0.176$	0.9838	Intervalo de concentración
	0.5 s	$i = 57.168[Cd^{2+}] - 0.691$	0.9890	LMP
1.0 s	$i = 52.904[Cd^{2+}] - 0.205$	0.9885	Cumple	
				($\mu\text{mol/L}$)
				0.078 – 0.385
				0.045
				No
Zn				
	T	Ecuación*	R^2	Información adicional
	0.1 s	$i = 9.118[Zn^{2+}] - 3.129$	0.8704	Intervalo de concentración
	0.5 s	$i = 7.699 [Zn^{2+}] - 3.549$	0.9105	LMP
1.0 s	$i = 6.590[Zn^{2+}] - 2.205$	0.8900	Cumple	
				($\mu\text{mol/L}$)
				0.760 – 3.771
				76.5
				Si

* En el caso de la primera ecuación para zinc, sólo se consideran cuatro puntos, debido a que para la primera adición hubo una respuesta anómala para éste analito (figura A27).

Tabla 11. Ecuaciones y coeficientes de correlación lineal de los cuatro primeros puntos de la curva para cadmio y plomo para distintos valores de incremento de potencial.				
	Plomo		Cadmio	
<i>T</i>	Ecuación	R ²	Ecuación	R ²
0.1 s	$i = 94.25[\text{Pb}^{2+}] - 1.98$	0.9992	$i = 62.44[\text{Cd}^{2+}] - 1.07$	0.9959
0.5 s	$i = 64.13[\text{Pb}^{2+}] + 0.14$	0.9485	$i = 56.97[\text{Cd}^{2+}] - 0.66$	0.9754
1.0 s	$i = 52.68[\text{Pb}^{2+}] + 1.04$	0.9212	$i = 54.63[\text{Cd}^{2+}] - 0.47$	0.9789
	Zinc			
<i>T</i>	Ecuación	R ²		
0.1 s	$i = 12.38[\text{Pb}^{2+}] - 9.67$	0.9732		
0.5 s	$i = 9.66[\text{Pb}^{2+}] - 6.52$	0.9862		
1.0 s	$i = 8.42[\text{Pb}^{2+}] - 4.98$	0.9761		

Para cadmio, los valores de coeficiente de correlación a 0.1 s aumentó, y en los demás casos se vieron disminuidos, pero en una cantidad pequeña. Para plomo y zinc, en general todos los coeficientes de correlación aumentaron de manera sustancial, excepto para plomo a 0.5 s de periodo, donde se tuvo una pequeña disminución.

Este estudio, además de mostrar la manera en que se modifica la sensibilidad para cada analito respecto a la variación del periodo, permitió ver que el cobre, cuando se encuentra en cantidades muy pequeñas permite observar señales de redisolución características de los analitos, además de que es posible obtener curvas de calibración con pendientes mucho mayores, comparadas con aquellos casos donde la concentración de cobre en el sistema es mayor. Una nueva incógnita es saber cuál es la fuente de cobre dentro del sistema de trabajo, pues en algunos estudios como éste, se aprecia que su concentración es pequeña, y por tanto la interferencia no es tan significativa como en casos anteriores, donde fue superior y se presentaron mayores inconvenientes. Esta cuestión también se abordará en el siguiente capítulo.

3.4 Conclusiones sobre la optimización de parámetros de la voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial.

El estudio de los diferentes parámetros que intervienen en la VRAPD permitió elegir valores tales que se pudieran construir curvas de calibración para

concentraciones de analitos de alrededor de sus respectivos LMP establecidos en la NOM-127-SSA1-1994. Se obtuvieron curvas de calibración para plomo, cadmio y zinc empleando los valores mostrados en la tabla 12, que resultaron ser los mejores. Las curvas de calibración para cada analito se presentan de la figura 33 a la 35. En el caso de plomo y cadmio, la flecha colocada dentro del gráfico indica el LMP (que también se muestra en forma numérica). En el caso del zinc, el intervalo de la curva de calibración es menor que su respectivo LMP. Los voltamperogramas correspondientes a las curvas de calibración se muestran en la figura 36.

Tabla 12. Valores de los parámetros para la obtención de curvas de calibración de plomo, cadmio y zinc, alrededor de los LMP (VRAPD).				
Parámetros	Etapa de deposición		Etapa de redisolución	
		Tiempo de depósito	300 s	Amplitud
	Velocidad de agitación	1100 rpm	Ancho de pulso	50 ms
	Potencial de depósito	-1.4 V	Tiempo de muestreo de corriente	10 ms
			Incremento de potencial	16 mV
			Periodo	100 ms

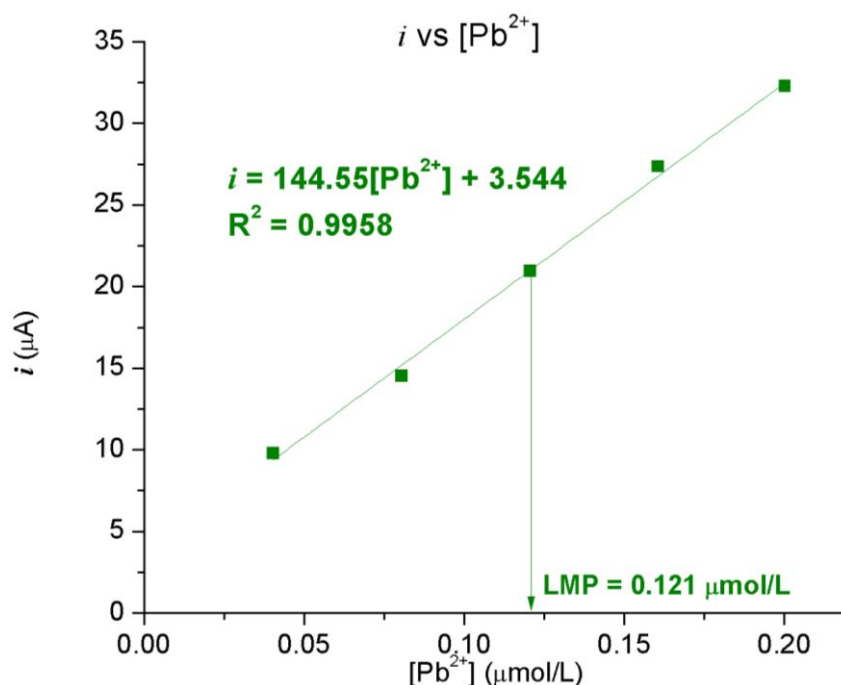


Figura 33. Curva de calibración para plomo alrededor del LMP (VRAPD)

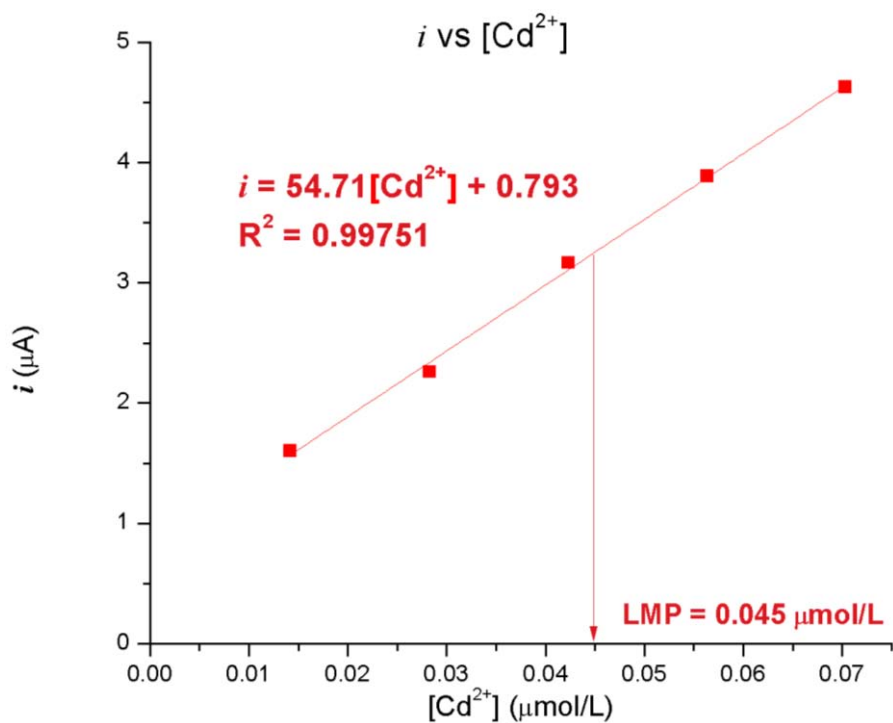


Figura 34. Curva de calibración para cadmio alrededor del LMP (VRAPD)

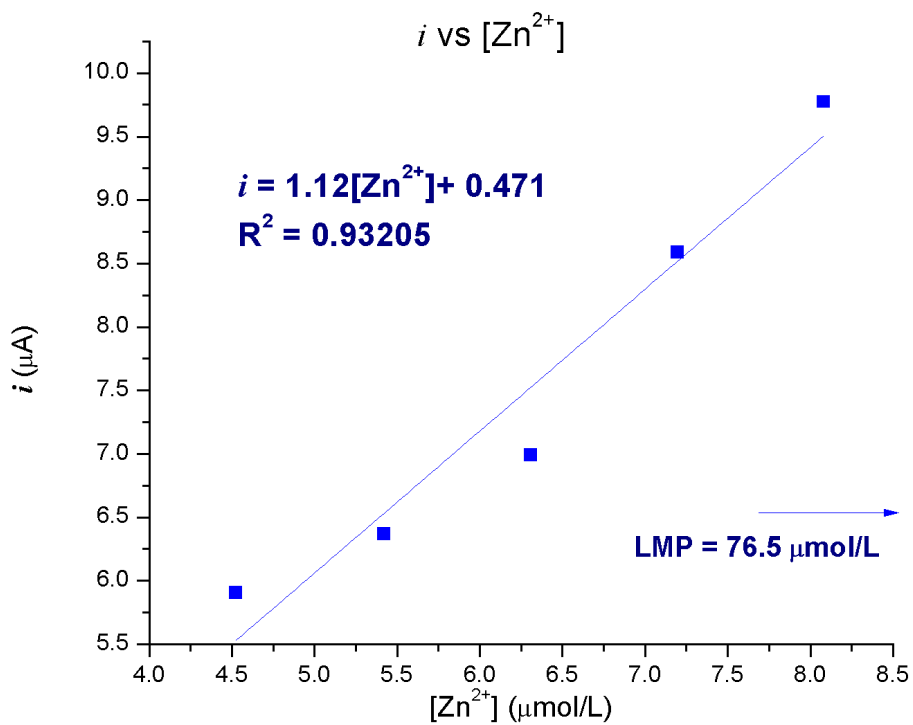


Figura 35. Curva de calibración para zinc debajo del LMP (VRAPD)

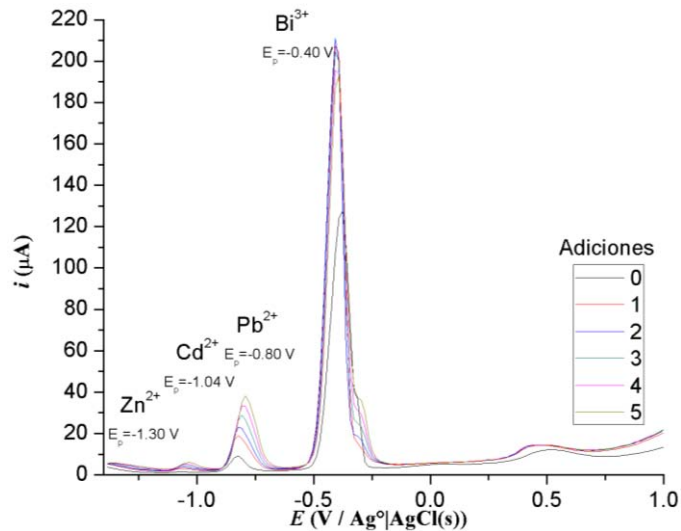


Figura 36. Voltamperogramas correspondientes a las curvas de calibración alrededor de los LMP (técnica VRAPD).

Como se aprecia en las curvas de calibración para plomo y cadmio, la concentración del LMP del analito corresponde a la tercera adición. Para éstos los coeficientes de correlación lineal tienen valores altos ($R^2 \geq 0.98$), de manera que las curvas pueden ser empleadas como curvas de calibración para cuantificar este tipo de analitos en los respectivos intervalos de concentración. En el caso del zinc, a pesar que se obtuvieron respuestas en corriente para las distintas concentraciones, el coeficiente de correlación lineal muestra que no es adecuado emplear esta respuesta como una curva de calibración ($R^2 < 0.98$).

3.5 Optimización de parámetros para voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada en la etapa de deposición.

Los parámetros estudiados en la para la etapa de deposición fueron los mismos que para VRAPD:

- Tiempo de depósito (t_{dep}).
- Velocidad de agitación (v_{agit}).
- Potencial de depósito (E_{dep}).

Dado que tanto en VRAPD como en VRAOC la etapa de deposición es regida por la misma fenomenología, en esta sección sólo se presentarán los resultados y una breve descripción de las tendencias que se observan, en caso de que los resultados sean similares a los observados en los estudios de VRAPD. Se presentarán anotaciones y análisis más detallados cuando sean necesarios.

3.5.1 Tiempo de depósito (t_{dep}).

Para este estudio se emplearon tiempos de depósito de 80 s, 120 s y 200 s. En la tabla 13 se presentan los resultados obtenidos. En la figura A11 (anexo A) se presentan los voltamperogramas correspondientes.

De manera similar al estudio hecho para VRAPD, cuando se aumenta el tiempo de depósito en VRAOC la sensibilidad aumenta. Para plomo y cadmio se observan buenas respuestas, presentándose una mayor linealidad para las curvas del cadmio, y no varía significativamente ante la variación del parámetro en cuestión. Aunque para el plomo no se presentan coeficientes de correlación lineal tan altos como para cadmio, se observa el mayor de ellos para la curva obtenida en 200 s de depósito. La relación de corriente en función de la concentración de zinc no es lineal ($R^2 < 0.98$), tal como se aprecia en las gráficas. Este tipo de respuestas pueden deberse a la presencia de interferencias donde existe la formación de especies intermetálicas. En los voltamperogramas (figura A11) se observa que la señal atribuida a cobre aumenta tras cada adición de analitos. La concentración de cobre, si bien es pequeña para que permita observar señales de los tres analitos, es suficiente para tener un efecto considerable sobre el zinc. A pesar de esto, se logra ver que la respuesta en corriente es mayor a tiempos de depósito mayores.

3.5.2 Velocidad de agitación (v_{agit}).

Para este estudio se consideraron las siguientes velocidades de agitación: 0 rpm (ausencia de agitación), 550 rpm y 1100 rpm. En la tabla 14 se presentan los

resultados obtenidos para la variación de la velocidad de agitación. La figura A12 (anexo A) son los voltamperogramas correspondientes.

Se observa que al aumentar la velocidad de agitación la sensibilidad aumenta para todos los analitos, siendo congruente con lo obtenido para el estudio análogo en VRAPD. Las curvas con mayores coeficientes de correlación lineal fueron las de plomo y zinc, aunque es importante señalar que para este último, las curvas se construyeron considerando sólo cuatro puntos, debido a que no se obtuvo respuesta en corriente para la primera adición de zinc. Este hecho puede deberse a la interferencia de cobre que se manifiesta en el sistema. En los voltamperogramas (figura A12) se observa el aumento de la señal atribuida a cobre conforme se hacen las adiciones de los analitos, comportamiento que ya se ha dicho es característico de esta interferencia. El zinc es uno de los analitos más afectados por esta interferencia. Si bien en este estudio se obtuvieron altos valores de coeficientes de correlación, no debe pasar desapercibido que para la primera adición de zinc no se obtuvo respuesta alguna en ningún valor de velocidad de agitación. Además, para una velocidad de 0 rpm, no se observó señal para zinc en ninguna adición, razón por la que fue imposible obtener una curva de calibración para esa velocidad de agitación.

Se observa también que el cadmio es afectado por la interferencia. Para los tres valores de velocidad de agitación se lograron obtener curvas de calibración, aunque con coeficientes de correlación no tan altos como para plomo, por ejemplo. La respuesta parece ajustar más bien a una curva, de manera similar a lo observado en VRAPD. La interferencia del cobre puede llegar a abatir las señales de redisolución (como en el caso del zinc), o bien, puede hacer que, a determinadas relaciones de concentración cobre/analito, las señales de redisolución sean afectadas y con ello se modifique la forma de la respuesta en corriente y por tanto se obtengan valores de coeficiente de correlación bajos (como en el caso del cadmio).

Tabla 13. Resultados. Curvas de calibración: Variación del tiempo de deposición (t_{dep}) (VRAOC)				
Pb				
	t_{dep}	Ecuación	R^2	Información adicional
	80 s	$i = 4.7547[Pb^{2+}] + 0.631$	0.9856	Intervalo de concentración
	120 s	$i = 6.4809[Pb^{2+}] + 1.410$	0.9744	LMP
200 s	$i = 10.175[Pb^{2+}] + 3.199$	0.9873	Cumple	
Cd				
	t_{dep}	Ecuación	R^2	Información adicional
	80 s	$i = 3.8256[Cd^{2+}] - 0.025$	0.9997	Intervalo de concentración
	120 s	$i = 4.5763[Cd^{2+}] + 0.131$	0.9996	LMP
200 s	$i = 7.2327[Cd^{2+}] + 0.394$	0.9989	Cumple	
Zn				
	t_{dep}	Ecuación	R^2	Información adicional
	80 s	$i = 0.1818[Zn^{2+}] + 0.696$	0.2159	Intervalo de concentración
	120 s	$i = 0.2643[Zn^{2+}] + 0.912$	0.2416	LMP
200 s	$i = 0.3250[Zn^{2+}] + 1.081$	0.1614	Cumple	

Capítulo 3: Resultados y análisis de resultados sobre la optimización de parámetros.

Tabla 14. Resultados. Curvas de calibración: Variación de la velocidad de agitación (v_{agit}) (VRAOC)				
Pb				
	v_{agit}	Ecuación	R^2	Información adicional
	0 rpm	$i = 0.6541[Pb^{2+}] + 0.066$	0.9292	Intervalo de concentración
	550 rpm	$i = 7.6398[Pb^{2+}] - 0.277$	0.9983	LMP
1100 rpm	$i = 14.810[Pb^{2+}] - 0.389$	0.9980	Cumple	
				($\mu\text{mol/L}$)
				0.118 – 0.587
				0.121
				Si
Cd				
	v_{agit}	Ecuación	R^2	Información adicional
	0 rpm	$i = 0.1934[Cd^{2+}] + 0.016$	0.9108	Intervalo de concentración
	550 rpm	$i = 7.5996[Cd^{2+}] - 1.126$	0.9416	LMP
1100 rpm	$i = 13.217[Cd^{2+}] - 1.999$	0.9490	Cumple	
				($\mu\text{mol/L}$)
				0.128 – 0.635
				0.045
				No
Zn				
	v_{agit}	Ecuación	R^2	Información adicional
	550 rpm	$i = 0.1305[Zn^{2+}] - 0.031$	0.9936	Intervalo de concentración
	1100 rpm	$i = 0.1788[Zn^{2+}] + 0.015$	0.9900	LMP
				($\mu\text{mol/L}$)
				1.180 – 2.962
				76.5
				Si

3.5.3 Potencial de depósito (E_{dep}).

Se realizó el presente estudio para valores de potencial de -1.30 V , -1.35 V , -1.45 V , -1.50 V , -1.55 V y -1.60 V todos respecto al electrodo $\text{Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$. En la tabla 15 se muestran los resultados para la variación del potencial de depósito. La figuras A13 (anexo A) son los voltamperogramas correspondientes.

Se observa que a un potencial de depósito mayor la respuesta en corriente aumenta. La pendiente de la curva para plomo obtenida a -1.30 V es notablemente mayor a todas las demás, muy similar a lo que sucede con cadmio. En este caso se obtuvieron tendencias lineales ($R^2 \geq 0.98$) para el cadmio sólo a dos potenciales de depósito (-1.30 y -1.35 V), dado que a potenciales menores no se observaron señales para este analito. Este es un ejemplo más de la interferencia que se presenta en el sistema debida al cobre. En los voltamperogramas (figura A13) se aprecia que la señal atribuida al cobre aumenta a menores potenciales de depósito, lo que puede dar una idea que se favorece la interferencia cuanto más negativo sea el potencial. Por tal motivo ya no se observan las señales de redisolución para cadmio a partir de $-1.40\text{ V}/\text{Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$.

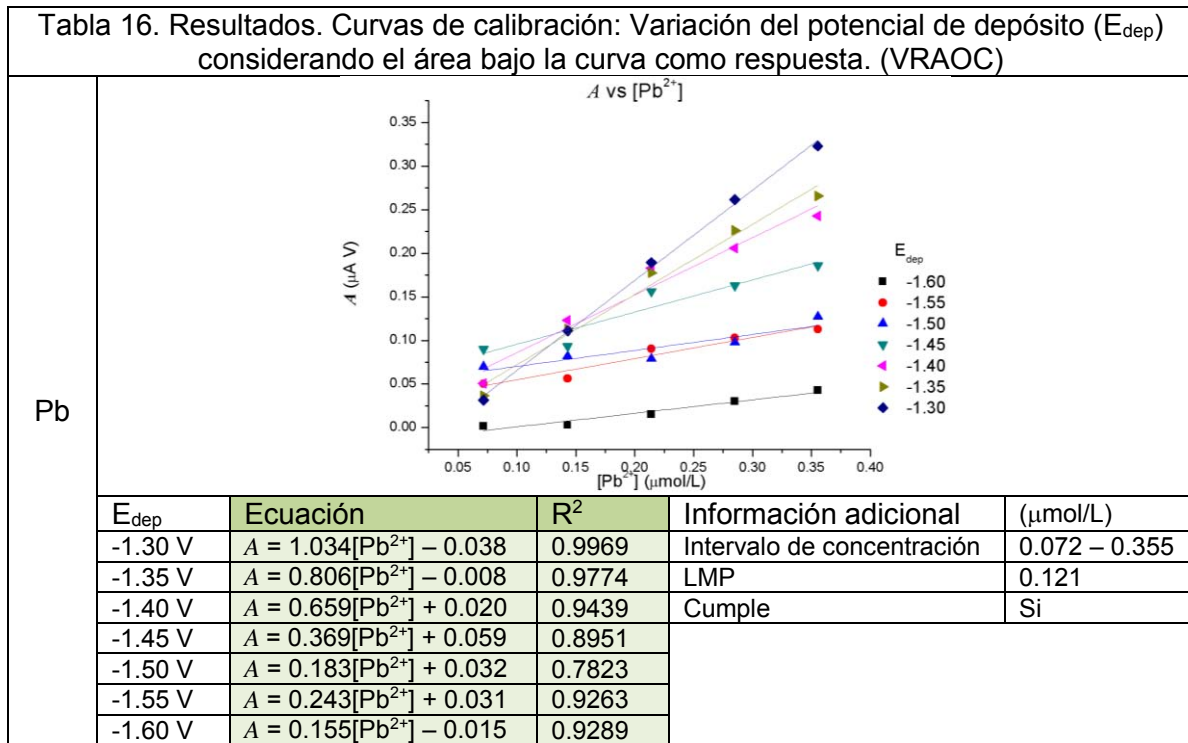
En el caso del plomo desde el voltamperograma obtenido a $-1.30\text{ V}/\text{Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$ las señales correspondientes a la cuarta y quinta adición de este analito están distorsionadas, lo que muestra que el plomo se redisuelve en especies distintas, a distintos valores de potencial. Este mismo tipo de señales se observan en los demás voltamperogramas, de manera más notoria y a concentraciones menores de plomo, que es congruente con el hecho que la interferencia debida al cobre tiene un mayor impacto a menores valores de potencial de depósito, y en este caso también afecta al plomo. Debido a esto los coeficientes de correlación fueron muy diversos. En este caso la corriente máxima correspondía al pico más alto, y en ocasiones se tenían dos. Es decir, en la corriente medida para la curva de calibración no se estaba considerando la oxidación de todo el plomo presente. Entonces, para incluir la corriente total, independientemente de las especies que se

formen, se tomó el área bajo la curva como respuesta y se graficó en función de la concentración. Los resultados se muestran en la tabla 16.

Tabla 15. Resultados. Curvas de calibración: Variación del potencial de depósito (E_{dep}) (VRAOC)					
Pb					
	E_{dep}	Ecuación	R^2	Información adicional	($\mu\text{mol/L}$)
	-1.30 V	$i = 8.080[\text{Pb}^{2+}] - 0.091$	0.9199	Intervalo de concentración	0.072 – 0.355
	-1.35 V	$i = 3.979[\text{Pb}^{2+}] + 0.307$	0.6349	LMP	0.121
	-1.40 V	$i = 1.082[\text{Pb}^{2+}] + 0.540$	0.0838	Cumple	Si
	-1.45 V	$i = 0.280[\text{Pb}^{2+}] + 0.327$	0.0705		
	-1.50 V	$i = 0.845[\text{Pb}^{2+}] + 0.272$	0.5035		
	-1.55 V	$i = 1.423[\text{Pb}^{2+}] + 0.168$	0.8944		
-1.60 V	$i = 1.269[\text{Pb}^{2+}] + 0.135$	0.9704			
Cd					
	E_{dep}	Ecuación	R^2	Información adicional	($\mu\text{mol/L}$)
	-1.30 V	$i = 2.862[\text{Cd}^{2+}] - 0.331$	0.9952	Intervalo de concentración	0.078 – 0.385
	-1.35 V	$i = 1.468[\text{Cd}^{2+}] - 0.053$	0.9918	LMP	0.045
			Cumple	No	

En este caso, las curvas de calibración construidas a partir del área bajo la curva exhiben coeficientes de correlación notablemente mejores que aquellas que se construyeron a partir de diferencia de corriente máxima. Con estos resultados también se observa la mayor sensibilidad al potencial más alto. Es cierto también

que hay coeficientes de correlación que tienen valores bajos, lo cual indica que la respuesta no es lineal (por ejemplo a potenciales de depósito -1.45 V y -1.50 V ambos respecto al electrodo $\text{Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$). Esto puede deberse a la interferencia de cobre y a la formación de hidrógeno en la superficie del ET, en especial a potenciales menores.



Similar a lo visto en VRAPD, es conveniente imponer potenciales de depósito mayores. En la figura A13 f) y g) se observa en los voltamperogramas el “pico” similar al que se presentó también en VRAPD que indica una saturación de corriente en el equipo debida a la reducción del medio (protones). Además, en potenciales mayores se mitiga la interferencia de cobre. No obstante, se debe considerar el potencial de reducción del zinc al momento de elegir el potencial de depósito, pues un potencial mayor puede favorecer la reducción de cadmio y plomo, mitigar aún más los efectos de la interferencia de cobre y la formación de hidrógeno, pero puede ser insuficiente para reducir el catión zinc.

3.6 Optimización de parámetros de la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada en la etapa de redisolución.

Los parámetros estudiados en la para la etapa de redisolución fueron los siguientes:

- Incremento de potencial (E_s).
- Amplitud (E_p)
- Frecuencia (f).

3.6.1 Incremento de potencial (E_s).

En la figura 19 (capítulo 1) se observa un parámetro E_s , llamado incremento de potencial. Es el análogo al parámetro del mismo nombre en VRAPD. Para el presente estudio se trabajaron con valores de 0.004 V, 0.008 V y 0.016 V. En la tabla 17 se presentan los resultados para la variación del incremento de potencial. La figura A14 (anexo A) son los voltamperogramas correspondientes.

Analizando los valores de las pendientes, se observa que éstos aumentan a medida que se aumenta el incremento de potencial, hecho que se observa para cadmio y plomo. Ahora bien, se sabe que en VRAOC la corriente depende de un factor denominado $\Delta\psi_p$ que a su vez depende del incremento de potencial, tal como lo muestra la ecuación 1.31. De la literatura [19] se ha obtenido información sobre la dependencia del factor $\Delta\psi_p$ respecto a la amplitud e incremento de potencial (tabla 18).

Gráficamente la dependencia del factor $\Delta\psi_p$ del incremento de potencial tiene la forma presentada en la figura 37. Aunque la relación es directamente proporcional, el factor $\Delta\psi_p$ no aumenta significativamente su valor al aumentar el incremento de potencial dado que la pendiente de las rectas es muy pequeña, siendo más notorio a amplitudes mayores. No obstante, experimentalmente el aumento en la sensibilidad fue mayor al aumentar el incremento del potencial.

Tabla 17. Resultados. Curvas de calibración: Variación del incremento de potencial (E_s). (VRAOC)					
Pb					
	E_s	Ecuación	R^2	Información adicional	($\mu\text{mol/L}$)
	0.004 V	$i = 103.83[\text{Pb}^{2+}] - 5.127$	0.9813	Intervalo de concentración	0.072 – 0.355
	0.008 V	$i = 132.16[\text{Pb}^{2+}] - 6.775$	0.9873	LMP	0.121
0.016 V	$i = 149.31[\text{Pb}^{2+}] - 7.853$	0.9898	Cumple	Si	
Cd					
	E_s	Ecuación	R^2	Información adicional	($\mu\text{mol/L}$)
	0.004 V	$i = 68.828[\text{Cd}^{2+}] - 7.473$	0.8845	Intervalo de concentración	0.078 – 0.385
	0.008 V	$i = 84.755[\text{Cd}^{2+}] - 8.859$	0.9272	LMP	0.045
0.016 V	$i = 96.483[\text{Cd}^{2+}] - 10.22$	0.9299	Cumple	No	

En cuanto a la linealidad de las curvas, para el plomo se tienen los coeficientes de correlación lineal mayores (son aceptables dado que $R^2 \geq 0.98$) y no presentan variación significativa ante los distintos valores de incremento de potencial. Para el cadmio, la respuesta en corriente respecto a la concentración no es lineal, y tiene aquella forma curva ya observada en otros estudios para cadmio. Como se ha mencionado anteriormente, este tipo de comportamiento es evidencia de la interferencia debida al cobre, cuya presencia se confirma con la señal atribuida a este elemento observada en los voltamperogramas (figura A14). Este mismo

hecho puede ser también causante de que no se hayan observado señales de redisolución para zinc, como ocurrió en varios estudios anteriores.

Tabla 18. Dependencia del factor $\Delta\psi_p$ respecto a la amplitud y el incremento de potencial.				
	$n\Delta E_s$ (mV)			
$n\Delta E_p$ (mV)	1	5	10	20
0	0.0053	0.0238	0.0437	0.0774
10	0.2376	0.2549	0.2726	0.2998
20	0.4531	0.4686	0.4845	0.5077
50	0.9098	0.9186	0.9281	0.9432
100	1.1619	1.1643	1.1675	1.1745

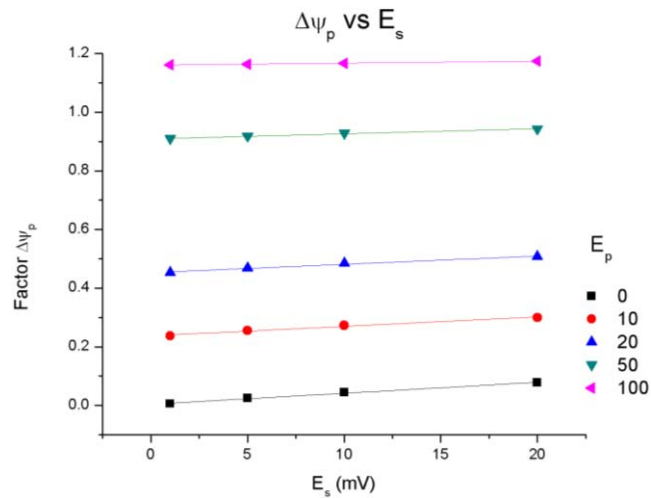


Figura 37. Relación entre $\Delta\psi_p$ el incremento de potencial para distintos valores de amplitud.

3.6.2 Amplitud (E_p)

En la figura 19 (capítulo 1) se observa un parámetro E_p , que es la amplitud y se refiere a la diferencia de potencial que se impone como un pulso, muy similar a lo visto en VRAPD. El presente estudio se realizó con valores de amplitud de 0.025 V, 0.050 V y 0.100 V. En la tabla 19 se presentan los resultados obtenidos. En la figura A15 (anexo A) se presentan los voltamperogramas correspondientes.

Tabla 19. Resultados. Curvas de calibración: Variación de la amplitud (E_p) (VRAOC)				
Pb				
	E_p	Ecuación	R^2	Información adicional
	0.025 V	$i = 148.49[\text{Pb}^{2+}] - 7.964$	0.9851	Intervalo de concentración
	0.050 V	$i = 217.92[\text{Pb}^{2+}] - 11.79$	0.9929	LMP
0.100 V	$i = 205.55[\text{Pb}^{2+}] - 8.548$	0.9934	Cumple	
				($\mu\text{mol/L}$)
				0.072 – 0.355
				0.121
				Si
Cd				
	E_p	Ecuación	R^2	Información adicional
	0.025 V	$i = 109.07[\text{Cd}^{2+}] - 10.82$	0.9555	Intervalo de concentración
	0.050 V	$i = 152.41[\text{Cd}^{2+}] - 15.28$	0.9407	LMP
0.100 V	$i = 157.92[\text{Cd}^{2+}] - 15.41$	0.9388	Cumple	
				($\mu\text{mol/L}$)
				0.078 – 0.385
				0.045
				No

Es importante que, a pesar de que en los voltamperogramas se observan algunas señales para zinc, no se construyeron curvas de calibración para este analito, pues sólo se obtuvieron dos puntos. Esto puede deberse al cobre presente en el sistema, cuya concentración es tal que impidió que se pudieran observar señales de redisolución para zinc en las primeras tres adiciones; pero a partir de la cuarta, la relación de concentraciones entre estos dos cationes fue tal que fue posible observar las señales correspondientes.

Ahora bien, cuando se aumenta el valor de la amplitud de 25 a 50 mV, se observa un aumento en la respuesta en corriente. Para 100 mV se observa apenas

un pequeño aumento en la respuesta para cadmio y una disminución para plomo. En la figura 38 se muestra un detalle de los voltamperogramas obtenidos con amplitudes de 25 mV y 100 mV. Para este último se observa una distorsión en las señales de redisolución de cadmio y plomo, razón por la que el máximo en corriente en este valor de amplitud es menor al que teóricamente se esperaría. Para tener una idea más clara de cómo afecta la amplitud a la determinación se calculó el área bajo cada una de las curvas (señales) de los analitos y se graficó en función de la concentración. Los resultados se presentan en la tabla 20.

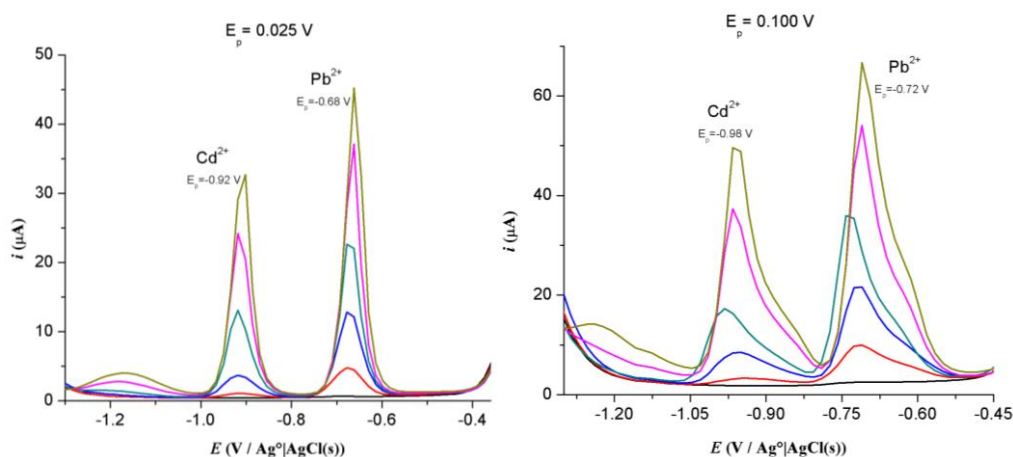


Figura 38. Detalle de los voltamperogramas obtenidos con 25 mV y 100 mV de amplitud. Las señales a 100 mV están distorsionadas, en comparación a las de 25 mV.

Con esta estrategia fue posible observar que el aumento en la amplitud mejora la sensibilidad. En la gráfica presentada en la figura 39, se ve la forma en que varía la sensibilidad para plomo y cadmio respecto a los valores de amplitud y es claro que no aumenta de manera lineal y pareciera ajustar a una función de tipo logarítmica. Ahora bien, se sabe que la corriente depende de un factor $\Delta\psi_p$ que a su vez depende de la amplitud, tal como lo muestra la ecuación 1.31 (véase también la tabla 18). Prácticamente para todos los valores del incremento de potencial, la forma de la gráfica del factor $\Delta\psi_p$ en función de la amplitud es la misma (figura 40a) y tiene forma logarítmica. Al calcular la exponencial base diez de los valores del factor $\Delta\psi_p$ y graficarlos en función de la amplitud se obtiene la figura 40b cuyos

coeficientes de correlación lineal son mayores a 0.99, lo que muestra que la función entre el factor $\Delta\psi_p$ y la amplitud es logarítmica de base diez (aproximadamente). Con esto se puede esperar que al aumentar el valor de la amplitud la respuesta en corriente sea mayor, aunque dicho aumento sea cada vez menor, debido a la tendencia logarítmica que observa, hecho que pudo ser apreciado en los resultados experimentales (figura 39).

Tabla 20. Resultados. Curvas de calibración: Variación de la amplitud (E_p). (Análisis hecho graficando el área bajo la curva contra la concentración de analito) (VRAOC)				
Pb				
	E_p	Ecuación	R^2	Información adicional
	0.025 V	$A = 7.115[Pb^{2+}] - 0.184$	0.9964	Intervalo de concentración
	0.050 V	$A = 12.64[Pb^{2+}] - 0.363$	0.9996	LMP
0.100 V	$A = 18.82[Pb^{2+}] - 0.384$	0.9999	Cumple	
Cd				
	E_p	Ecuación	R^2	Información adicional
	0.025 V	$A = 6.180[Cd^{2+}] - 0.553$	0.9683	Intervalo de concentración
	0.050 V	$A = 10.64[Cd^{2+}] - 0.947$	0.9697	LMP
0.100 V	$A = 16.00[Cd^{2+}] - 1.370$	0.9768	Cumple	

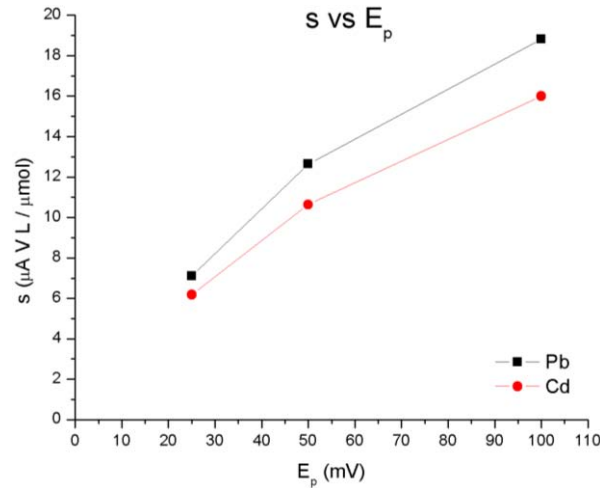


Figura 39. Variación de la sensibilidad respecto a la amplitud.

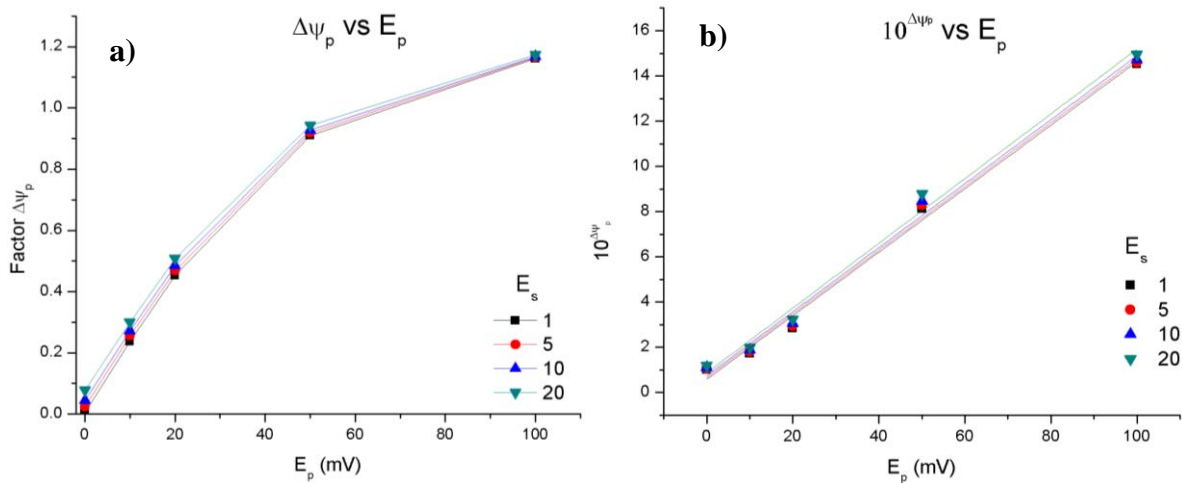


Figura 40. a) Gráfica del factor $\Delta\psi_p$ en función de la amplitud. b) Gráfica del exponencial base 10 del factor $\Delta\psi_p$ en función de la amplitud. (Todo a distintos valores de incremento de potencial).

El emplear el área bajo la curva no sólo permitió observar de mejor manera la influencia de la amplitud en la sensibilidad; además se tuvo una mejora en la linealidad de todas las curvas. Para el cadmio los coeficientes de correlación lineal pasaron de valores alrededor de 0.94 a 0.97 y para el plomo se obtuvieron coeficientes tan altos como 0.9999. Este ejemplo, así como el presentado para el potencial de depósito (sección 3.4.3) muestra que al emplear el área como respuesta, en donde se considera la corriente total generada a partir de la oxidación

del analito, se tiene una mejor linealidad en comparación con aquellas hechas a partir de los valores de corrientes máximas, en donde sólo se considera la corriente cuando la reacción ocurre a su mayor rapidez. Eso también permite que las “deformaciones” que en ocasiones se observan en las señales de oxidación tengan menor impacto sobre la linealidad de la curva, hecho que no sucede al considerar sólo la corriente máxima.

3.6.3 Frecuencia (f).

En VRAOC, la frecuencia es el parámetro que experimentalmente se puede manipular, y está relacionado con la respuesta en corriente por medio del factor t_p , que es el equivalente al ancho de pulso visto en VRAPD (figura 19). Para el presente estudio se trabajó con tres valores de frecuencia: 20 Hz, 40 Hz y 80 Hz. En la tabla 21 se presentan los resultados para la variación de la frecuencia. La figura A16 (anexo A) son los voltamperogramas correspondientes.

Al incrementar el valor de la frecuencia se observa un aumento en la sensibilidad tanto para plomo como para cadmio. Al duplicar el valor de la frecuencia, prácticamente se duplica el valor de la pendiente. Dado que en VRAOC el programa de perturbación es una onda, el periodo de la onda es el doble del ancho de pulso.

$$T = 2t_p \quad 3.4$$

Se conoce que el periodo es el inverso de la frecuencia, de manera que se cumple lo siguiente:

$$f = \frac{1}{T}$$

Sustituyendo la ecuación 3.4 obtiene lo siguiente:

$$f = \frac{1}{2t_p} \rightarrow t_p = \frac{1}{2f} \quad 3.5$$

Tabla 21. Resultados. Curvas de calibración: Variación de la frecuencia (f). (VRAOC)				
Pb				
	f	Ecuación	R^2	Información adicional
	20 Hz	$i = 47.100[\text{Pb}^{2+}] - 2.603$	0.9917	Intervalo de concentración
	40 Hz	$i = 95.965[\text{Pb}^{2+}] - 5.791$	0.9919	LMP
80 Hz	$i = 192.77[\text{Pb}^{2+}] - 11.79$	0.9853	Cumple	
Cd				
	f	Ecuación	R^2	Información adicional
	20 Hz	$i = 31.411[\text{Cd}^{2+}] - 3.003$	0.9493	Intervalo de concentración
	40 Hz	$i = 60.741[\text{Cd}^{2+}] - 5.396$	0.9798	LMP
80 Hz	$i = 126.51[\text{Cd}^{2+}] - 11.21$	0.9763	Cumple	

La ecuación 3.5 representa la relación entre la frecuencia y el ancho de pulso. Ahora bien, la ecuación 1.31 expresa que la corriente depende inversamente de la raíz cuadrada del ancho de pulso. Si se sustituye la ecuación 3.5 en 1.31, se obtiene la ecuación para la corriente en VRAOC como función de la frecuencia.

$$\Delta i_p = \frac{nFAC_o \sqrt{D_o} \sqrt{f}}{\sqrt{2\pi}} \Delta \psi_p \quad ; \quad \Delta \psi_p = f(n, E_p, E_s) \quad 3.6$$

De manera que la corriente depende directamente de la raíz cuadrada de la frecuencia. Por tanto, al aumentar el valor de la frecuencia, la sensibilidad debería aumentar de acuerdo a la relación planteada. Experimentalmente se observó que, en efecto, al aumentar la frecuencia mejoró la sensibilidad, que se presenta gráficamente como función de la raíz cuadrada de la frecuencia en la figura 41a. Los coeficientes de correlación lineal son 0.9853 y 0.9734 para plomo y cadmio respectivamente. Son valores altos, y se podría pensar que efectivamente lo planteado teóricamente se comprueba de manera experimental. Sin embargo, se encuentra una tendencia mucho más cercana a la linealidad para la relación de sensibilidad en función de la frecuencia, que se presenta en la figura 41b, en donde los coeficientes son de 0.99999 y 0.9985 para plomo y cadmio respectivamente. Es, pues, claro que la sensibilidad varía de manera lineal con la frecuencia, dados los resultados experimentales.

En cuanto a la linealidad de las curvas, se observa que la de cadmio mejora a valores mayores de frecuencia. Para plomo se ve mermada un poco en una frecuencia de 80 Hz, aunque sigue siendo aceptable ($R^2 \geq 0.98$).

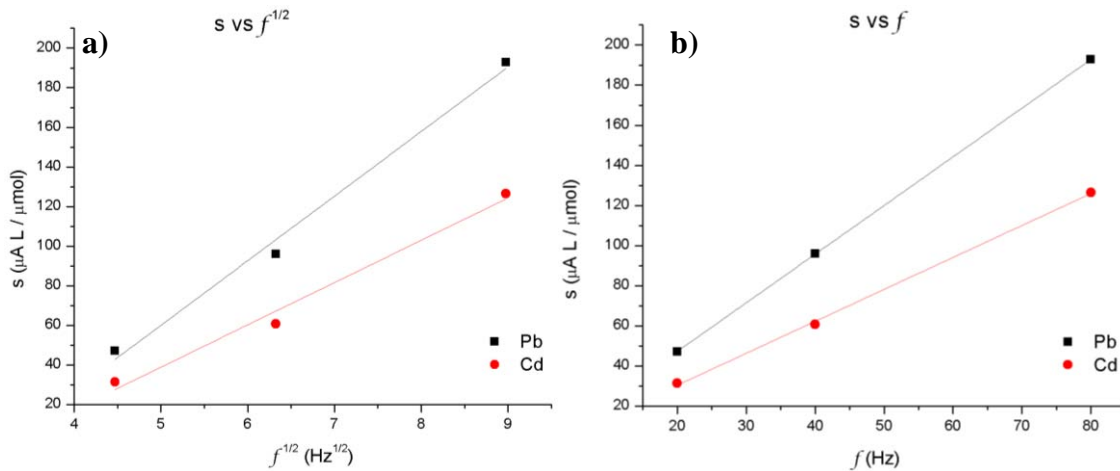


Figura 41. a) Gráfica de la sensibilidad en función de la raíz cuadrada de la frecuencia. b) Gráfica de la sensibilidad en función de la frecuencia.

3.7 Conclusiones sobre la optimización de parámetros de la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada.

De manera similar a lo que se realizó en VRAPD, al estudiar los parámetros involucrados en la técnica de VRAOC, se pudieron establecer valores de parámetros para poder cuantificar los analitos de interés en las concentraciones planteadas en el objetivo del trabajo. En la tabla 22 se recopilan los valores de los diferentes parámetros empleados para la obtención de las curvas de calibración empleando la VRAOC.

Tabla 22. Valores de los parámetros para la obtención de curvas de calibración de plomo y cadmio alrededor de los LMP (VRAOC).				
	Etapa de deposición		Etapa de redisolución	
Parámetros	Tiempo de depósito	200 s	Amplitud	50 mV
	Velocidad de agitación	1100 rpm	Incremento de potencial	16 mV
	Potencial de depósito	-1.35 V	Frecuencia	80 Hz

Las curvas de calibración que se lograron construir se presentan en las figuras 42 y 43. En la figura 44 se muestran los voltamperogramas correspondientes a este estudio.

Con base en los estudios descritos en capítulos anteriores, se puede plantear que la ausencia de señales correspondientes a zinc se deba a la interferencia del cobre presente en el sistema de trabajo. Para plomo y cadmio se lograron obtener curvas, y sólo la de cadmio se puede emplear como curva de calibración, dado su coeficiente de correlación. Para plomo, la respuesta no es lineal ($R^2 < 0.98$). En la tabla 23 se presenta un comparativo entre las ecuaciones y coeficientes de correlación obtenidos para las curvas de calibración empleando las técnicas VRAPD y VRAOC.

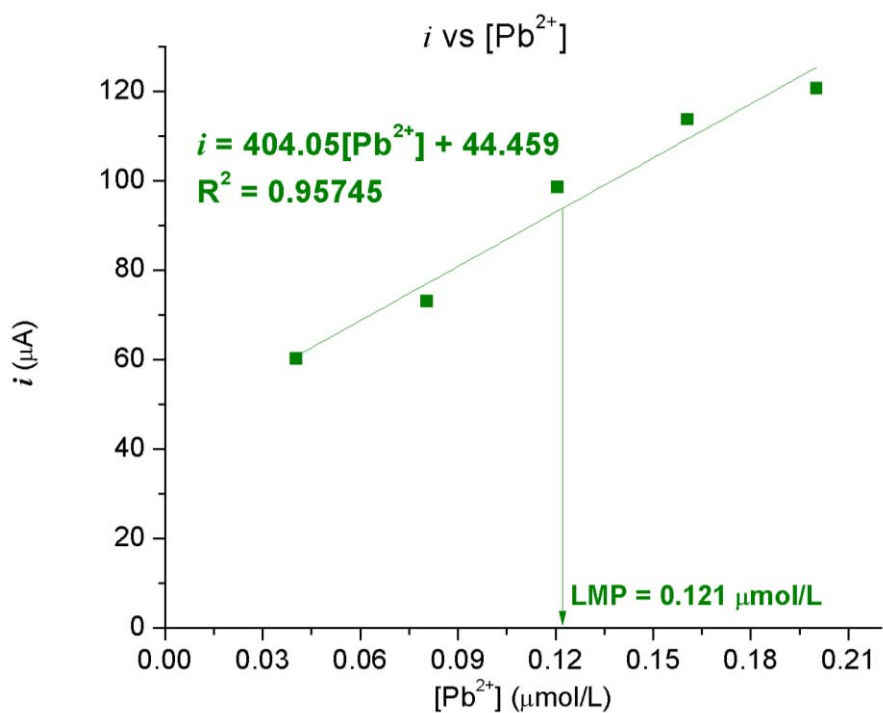


Figura 42. Curva de calibración para plomo alrededor del LMP (VRAOC)

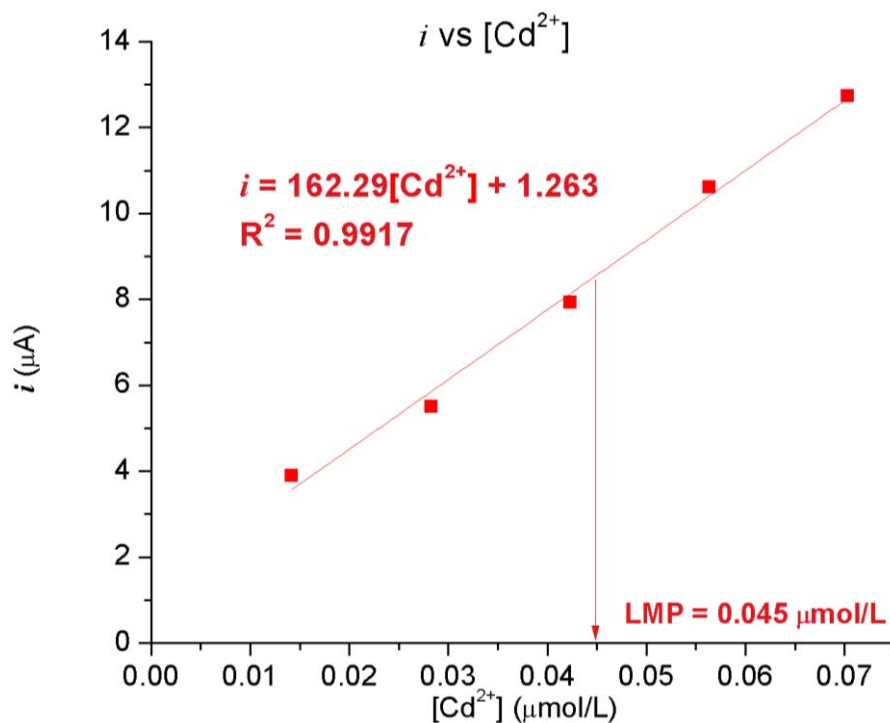


Figura 43. Curva de calibración para cadmio alrededor del LMP (VRAOC)

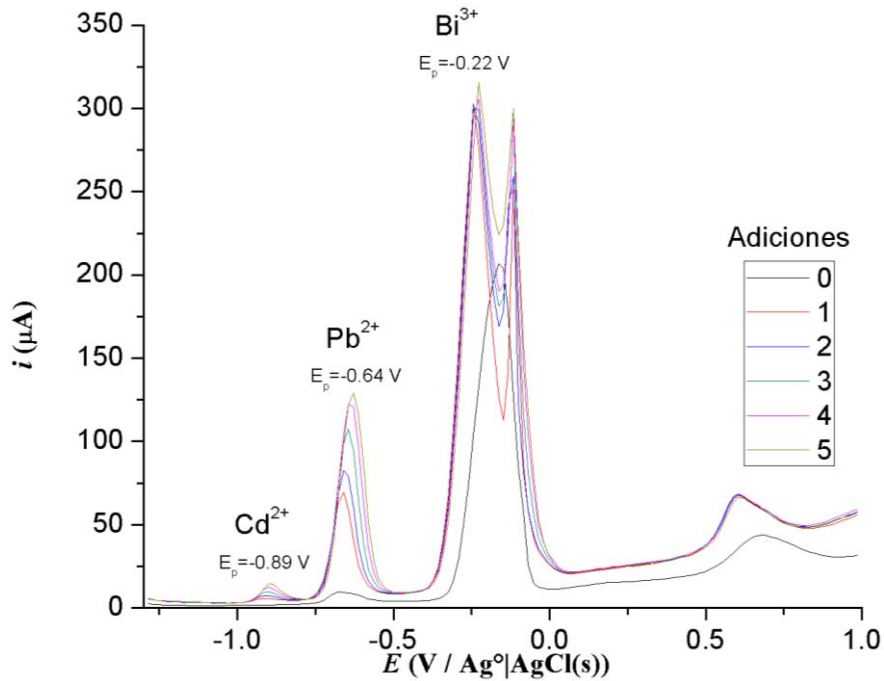


Figura 44. Voltamperogramas correspondientes a las curvas de calibración alrededor de los LMP (técnica VRAOC).

Tabla 23. Comparativo de ecuaciones y coeficientes de correlación de curvas de calibración obtenidas en un sistema sin extracción de cobre con técnicas de VRAPD y VRAOC.				
	ECUACIÓN		R ²	
	VRAPD	VRAOC	VRAPD	VRAOC
Plomo	144.55[Pb ²⁺] + 3.544	404.05[Pb ²⁺] + 44.459	0.9958	0.95745
Cadmio	54.71[Cd ²⁺] + 0.793	162.29[Cd ²⁺] + 1.263	0.99751	0.9917
Zinc	1.12[Zn ²⁺] + 0.471	---	0.93205	---

En las condiciones en que se obtuvieron las curvas, es claro que con la técnica de VRAOC se obtiene una mayor sensibilidad (valores de pendientes mayores), aunque sólo se pudo obtener respuesta para dos analitos y una de ellas fue lineal con la concentración ($R^2 \geq 0.98$). Con los resultados obtenidos hasta ahora, se puede concluir que en un sistema en donde se tiene presencia de cobre, es posible cuantificar plomo y cadmio en concentraciones de alrededor de sus respectivos LMP, al menos empleando la técnica de VRAPD, en donde se

obtuvieron curvas lineales. Sin embargo, ni en VRAPD ni en VRAOC se logró obtener una curva de calibración para zinc, dentro del intervalo de concentraciones propuesto, con un coeficiente de correlación alto ($R^2 \geq 0.98$).

Hasta aquí se han presentado los resultados y un breve análisis que ha permitido saber cómo varía la respuesta en corriente respecto a los valores de los diferentes parámetros en las técnicas VRAPD y VRAOC, lo que permitió alcanzar parte de los objetivos planteados. Ha sido interesante encontrar que el modificar parámetros, que teóricamente no están relacionados con la respuesta en corriente, hace que la sensibilidad aumente. Además de lo anterior, todos los estudios aquí presentados sirvieron de mucho para poner en evidencia que la técnica puede estar proclive a presentar interferencias. Con apoyo de la literatura y los resultados experimentales se ha propuesto la presencia de cobre en el sistema, elemento que interfiere en las determinaciones cuantitativas formando las llamadas especies intermetálicas. Así, en el siguiente capítulo es donde se enfocan los reflectores en esta interferencia, a tratar e indagar más acerca de ella y buscar formas de eliminarla o mitigarla.

3.8 Bibliografía citada en el capítulo.

1. Dai, X., et al., *Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic(III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrodes*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(19): p. 5924-5929.
2. Tavares, E. F. L., et. al., *An Alternative Method for the Simultaneous Determination of Copper and Lead for Quality Control of Sugar Cane Spirit using a Nanotube-Based Sensor*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2012. **23**(9): p. 9.
3. Fan, L., et al., *Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ on glassy carbon electrode modified by electrochemical reduction of aromatic diazonium salts*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(9): p. 1823-1825.

4. Fischer, E. and C.M.G. van den Berg, *Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate*. *Analytica Chimica Acta*, 1999. **385**(1–3): p. 273-280.
5. Langeloth, M., et. al., *Anodic stripping voltammetry of zinc at boron-doped diamond electrodes in ammonia buffer solution*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(8): p. 2824-2828.
6. Legeai, S. and O. Vittori, *A Cu/Nafion/Bi electrode for on-site monitoring of trace heavy metals in natural waters using anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes*. *Analytica Chimica Acta*, 2006. **560**(1–2): p. 184-190.
7. Roston, D.A., E.E. Brooks, and W.R. Heineman, *Elimination of intermetallic compound interferences in twin-electrode thin-layer anodic stripping voltammetry*. *Analytical Chemistry*, 1979. **51**(11): p. 1728-1732.
8. Shams, E. and R. Torabi, *Determination of nanomolar concentrations of cadmium by anodic-stripping voltammetry at a carbon paste electrode modified with zirconium phosphated amorphous silica*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006. **117**(1): p. 86-92.
9. Wang, J., et al., *Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry*. *Analytical Chemistry*, 2000. **72**(14): p. 3218-3222.
10. Wang, J., et al., *Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes*. *Analytica Chimica Acta*, 2001. **434**(1): p. 29-34.
11. Švancara, I., et al., *Recent Advances in Anodic Stripping Voltammetry with Bismuth-Modified Carbon Paste Electrodes*. *Electroanalysis*, 2006. **18**(2): p. 177-185.
12. Miller, J.M., Jane, *Estadística y quimiometría para química analítica*. 4° ed2002, Madrid: Prentice Hall.
13. Arduini, F., et al., *Bismuth-modified electrodes for lead detection*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010. **29**(11): p. 1295-1304.
14. Alves, G.M.S., J.M.C.S. Magalhães, and H.M.V.M. Soares, *Simultaneous Determination of Copper(II), Lead(II) and Zinc(II) at Bismuth Film Electrode by Multivariate Calibration*. *Electroanalysis*, 2011. **23**(6): p. 1410-1417.

15. Anastasiadou, Z.D., et al., *Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry (SWASV) for the Determination of Ecotoxic Metals, Using a Bismuth-Film Electrode*. Analytical Letters, 2011. **44**(5): p. 761-777.
16. Yang, D., et al., *Investigation of Copper(II) Interference on the Anodic Stripping Voltammetry of Lead(II) and Cadmium(II) at Bismuth Film Electrode*. Electroanalysis, 2013. **25**(12): p. 2637-2644.
17. Pacheco, W.F., et al., *Use of hydrogen peroxide to achieve interference-free stripping voltammetric determination of copper at the bismuth-film electrode*. Analytica Chimica Acta, 2008. **625**(1): p. 22-27.
18. Shuman, M.S. and Woodward, G.P., *Intermetallic compound formation between copper and zinc in mercury and its effects on anodic stripping voltammetry*. Analytical Chemistry, 1976. **48**(13): p. 1979-1983.
19. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* 2001.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS SOBRE LA INTERFERENCIA DE COBRE.

4.1 Problemas durante la optimización de parámetros.

A lo largo del capítulo 3 se presentaron resultados que muestran diversos inconvenientes para la cuantificación de los analitos de interés. A continuación se resumen los problemas más frecuentes que se observaron durante la optimización de parámetros tanto en VRAPD como en VRAOC.

- a) **Respuestas con bajos coeficientes de correlación.** En varias ocasiones se obtuvieron gráficas de corriente en función de la concentración con tendencia no lineal.
- b) **Ausencia de respuesta en corriente.** En algunos casos, a pesar que se agregaban alícuotas de una mezcla de cationes, para uno o dos analitos (especialmente zinc y cadmio) no se observó respuesta en corriente.
- c) **Deformación de señales de oxidación.** En algunos voltamperogramas se aprecian señales de redisolución distorsionadas, no simétricas y en ocasiones se llegó a observar dos picos en lugar de uno.
- d) **Aumento en una señal de oxidación adyacente a la de bismuto.** Frecuentemente se observó que una señal adyacente a la del bismuto (alrededor de $-0.25 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$) aumentaba con cada adición de las alícuotas de la mezcla de cationes.
- e) **Ordenadas al origen negativas.** En muchos casos, a pesar de que se obtenían gráficas con linealidad aceptable, las ordenadas al origen de las mismas presentaron valores negativos.

En el presente capítulo se abordan estas problemáticas, argumentando algunas respuestas que expliquen este tipo de resultados y proponiendo estrategias que permitan, si no eliminar por completo, sí minimizar este tipo de efectos.

4.2 Presencia de cobre en el sistema y evidencia de su interferencia.

Se investigó en la literatura qué cationes metálicos pudieran tener potenciales de oxidación cercanos al valor del potencial de la señal observada adyacente a la de bismuto (aproximadamente $-0.25 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$). En una primera referencia [1] se muestra al cobre como “*un elemento problemático cuando es cuantificado directamente por medio de una técnica de VRA usando un electrodo modificado con una película de bismuto debido a que su potencial de redisolución es muy cercano al del bismuto, lo que causa un gran traslape de las señales de redisolución de éstos dos elementos*”. Se encontraron también reportes [2, 3] sobre una interferencia causada por la presencia de cobre, especialmente con zinc, aunque también se mencionan para cadmio [4] y plomo [5].

Teniendo esta información se procedió a realizar estudios que pudieran probar la presencia de cobre en el sistema de trabajo. Uno de ellos consistió en un análisis por espectroscopía de absorción atómica, cuyos resultados se muestran en el anexo C, donde se muestra que el cobre estaba presente en la disolución amortiguadora en una concentración promedio de $241.02 \mu\text{g/L}$ que es $3.79 \mu\text{mol/L}$.

Por otra parte, se realizó un estudio electroquímico. Se colocó en una celda una disolución amortiguadora que contuviera todos los analitos (plomo, cadmio y zinc) y desde luego el bismuto. Se obtuvo un voltamperograma (VRAPD) que se muestra en la figura 45a. Como se aprecia, en dicho sistema se observan señales de todos los analitos, la de bismuto, y aquella adyacente a éste, que se atribuye al cobre. Después se añadió una alícuota de una disolución de cobre (de concentración aproximada a la de bismuto) y se obtuvo un nuevo voltamperograma (figura 45b). La señal adyacente a la de bismuto ($-0.25 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$) se incrementó de manera muy notoria, confirmando primeramente la presencia de cobre en el sistema.

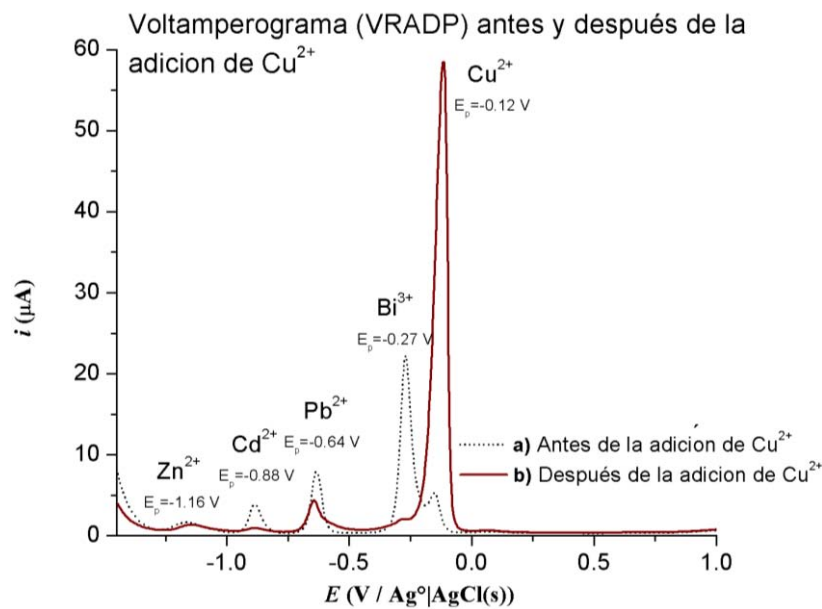


Figura 45. Voltamperogramas (VRADP) superpuestos que muestran el efecto de los iones Cu^{2+} dentro del sistema bajo estudio. Disolución amortiguadora (ácido acético/acetato de sodio, $\text{pH} = 4.6$, concentración total 0.2 mol/L; $[\text{Pb}^{2+}]_f = 0.59$ $\mu\text{mol/L}$, $[\text{Cd}^{2+}]_f = 0.64$ $\mu\text{mol/L}$, $[\text{Zn}^{2+}]_f = 2.97$ $\mu\text{mol/L}$, $[\text{Bi}^{3+}]_f = 1.89$ $\mu\text{mol/L}$).

En el voltamperograma 45b se observa que al aumentar la concentración de cobre, las señales de zinc, cadmio, plomo y hasta bismuto tienen un decremento importante. Es decir, la presencia del cobre en el sistema hace que las señales de redisolución de los analitos disminuyan, incluso al grado de no observarse (nótese que la presencia de cobre provocó que la señal de cadmio prácticamente no se viera).

Este resultado cualitativo puede explicar dos de los problemas que se han mencionado: a) Ausencia de respuesta en corriente. El cobre puede interferir de manera muy importante al grado de impedir observar una señal de oxidación para algún analito. b) Valores de ordenadas al origen negativas. El cobre hace que la corriente medida para los analitos sea menor, lo que significa restar una cantidad de corriente en todos los puntos de la curva de calibración y esto conlleva a obtener ordenadas al origen negativas. Existe otra respuesta parcial: Se confirma que la señal adyacente a la de bismuto (-0.25 V/ $\text{Ag}^0|\text{AgCl(s)}$) corresponde al cobre presente

en el sistema. La parte que aún no es clara es por qué esta señal aumenta cuando se agregan alícuotas de los demás analitos. Además, ¿La presencia de cobre puede explicar también las respuestas no lineales y la deformación en las señales de redisolución de los analitos?

4.3 Descripción de la interferencia de cobre.

En la literatura se plantean algunas propuestas que describen la forma en que ocurre la interferencia en las determinaciones. Cuando se tiene bismuto y cobre en el sistema, se presenta una competencia en la reducción sobre el carbono vítreo. El cobre se reduce más fácilmente, dado que tiene un potencial de reducción mayor que el de bismuto, y se deposita preferentemente; por esa razón cuando aumenta su concentración, a la vez que su señal correspondiente aumenta, se observa una disminución en la señal para bismuto, evidencia de que una menor cantidad fue depositada. Esto implica además que, al haber menor cantidad de bismuto depositado el área electroactiva disminuye, y una menor cantidad de analitos se reducen (especialmente zinc). El resultado es una disminución en la sensibilidad, e incluso una ausencia total de señales de redisolución.

Otro fenómeno que puede presentarse es la formación de compuestos intermetálicos entre el cobre y los analitos. Varios trabajos lo mencionan [6-9], pero de manera superficial y se hace un mayor énfasis en propuestas para eliminar dicha interferencia y poder realizar estudios en donde la presencia de cobre tenga repercusiones graves. En otros informes se menciona que *“de los estudios iniciales, es claro que la interferencia en una película de bismuto no es aún clara y se requiere un estudio sistemático”*[5]. En esta misma referencia se reporta un resultado en donde en un sistema que contenía solamente plomo, al agregar cobre, se observa cómo en el intervalo de potenciales de redisolución de plomo se registran dos picos, que indica que el metal se redisuelve en distintas especies, una de ellas puede tratarse del compuesto intermetálico. Se menciona que este fenómeno (una doble señal de redisolución) no se observa cuando se forma la película de bismuto. Sin

embargo, en el presente trabajo se obtuvieron registros con señales distorsionadas e incluso dobles. Así que este tipo de respuestas pueden deberse a formación de especies intermetálicas entre el cobre y los analitos.

Si hay una competencia entre el bismuto y el cobre por reducirse en la superficie del electrodo, se esperaría que al aumentar la concentración del bismuto se tuviera una mayor señal para este metal. Sin embargo, este efecto no se observa. La explicación es que, antes de que se logre depositar la película de bismuto, el electrodo de carbono vítreo sufre un “envenenamiento” por el ion cobre, que se deposita en forma de cobre metálico. Así, pues, se ha visto que la presencia del cobre en el sistema de estudio tiene una interferencia bastante notable e importante, que desemboca en diversos problemas que impiden obtener una curva de calibración útil para cuantificar las especies de interés.

4.4 Estrategias para la eliminación de la interferencia de cobre: Adición de peróxido de hidrógeno.

Una vez identificada la presencia de cobre en el sistema de trabajo, se buscó alguna forma de poder eliminar o mitigar la interferencia que causa dicho elemento. En la literatura se cita varias veces el uso de peróxido de hidrógeno para poder realizar determinaciones de plomo, cadmio, zinc y hasta cobre de manera simultánea. Las ventajas que se mencionan al adicionar peróxido de hidrógeno son, entre otras [1, 7]:

- La eliminación de la interferencia del cobre con los analitos; es decir, las señales de redisolución de los analitos no se ven tan afectadas por el cobre en comparación a un sistema en ausencia de peróxido de hidrógeno.
- Eliminación de la competencia entre el cobre y bismuto por la superficie del electrodo. Se observa que la señal de bismuto permanece prácticamente constante ante la adición de mayores concentraciones de cobre.

- Desplazamiento de la señal de redisolución del cobre a valores de potencial más positivos, lo que separa esta señal y la correspondiente a bismuto (se elimina el traslape de las señales).

Se realizó, entonces, un estudio para saber cómo afectaba la presencia de peróxido de hidrógeno en el sistema de trabajo. En una celda se adicionaron bismuto y cobre ($0.25 \mu\text{mol/L}$). Después se fueron agregando alícuotas de peróxido de hidrógeno de forma tal que en la celda se inició con una concentración de 1.41 mmol/L y al final fue de 48.19 mmol/L . La figura 46 muestra los voltamperogramas obtenidos después de cada una de las adiciones de peróxido de hidrógeno. Se empleó la técnica VRAOC por ser la que se reporta en la literatura para este estudio. En contraste a lo que se menciona en la referencia, no se observó una separación de señales de bismuto y cobre. La diferencia de potencial de redisolución de estas especies prácticamente permanece constante. Otro fenómeno que se observa es que, al aumentar la concentración del peróxido de hidrógeno, la barrera catódica se desplaza a valores mayores de potencial, lo que no es conveniente dado que la barrera impediría observar las señales de redisolución de los cationes metálicos, en especial la de zinc porque que está muy cercana a la barrera en ausencia de peróxido de hidrógeno. Por lo anterior se decidió no continuar con esta propuesta para eliminar la interferencia de cobre.

4.5 Estudio con etilendiamina.

En otra referencia se menciona el uso de etilendiamina como agente complejante para mejorar la respuesta voltamperométrica de iones cobre, plomo y cadmio en presencia de ácidos húmicos (que se encuentran en muestras de aguas naturales) [10]. Se reporta que, además de desplazar los complejos formados con los ácidos húmicos, la etilendiamina elimina la interferencia debida a la oxidación del cobre.

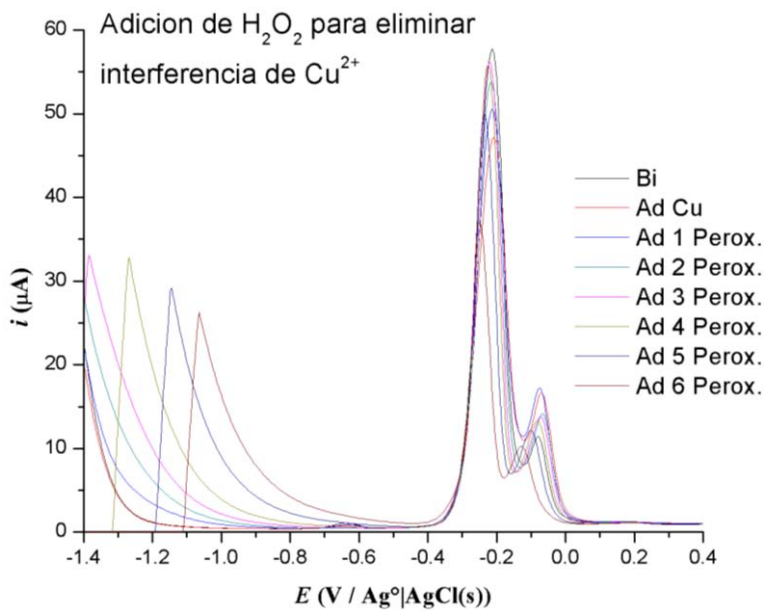


Figura 46. Voltamperogramas (VRAOC) superpuestos que muestran el efecto del incremento de la concentración de peróxido de hidrógeno en el sistema.

Se realizaron cálculos en donde se consideró solamente la formación del complejo con el mayor número de ligantes posibles (constante global de formación), la formación de complejos hidróxido de los cationes y los equilibrios ácido/base de la etilendiamina. En la figura 47 se muestra el gráfico del logaritmo de la constante global de formación en función del pH¹. Se observa que en el pH de trabajo (alrededor de 4.6) se favorece la formación del complejo con cobre, ($\beta' = 10 \times 10^9$), en comparación con cadmio y zinc ($\beta' < 1$). Al tener esta información se estudió el efecto de la etilendiamina en el sistema de trabajo. Se prepararon cuatro celdas electroquímicas; cada una contenía bismuto en concentración 2.87 $\mu\text{mol/L}$, plomo 0.50 $\mu\text{mol/L}$, cadmio 0.55 $\mu\text{mol/L}$ y zinc 2.50 $\mu\text{mol/L}$, todo contenido en 5.0 mL de disolución amortiguadora. En la primera celda no se adicionó etilendiamina. En la segunda, la concentración final de etilendiamina fue de 0.1 mmol/L; en la tercera 0.5 mmol/L y en la cuarta 1.0 mmol/L. Para todas las celdas se obtuvo un voltamperograma inicial. Posteriormente se hicieron adiciones de alícuotas de cobre, de modo tal que la concentración final de cobre en la celda fue desde 0.5

¹ No se presenta el gráfico para plomo debido a que no se encontró información sobre la constante de formación de éste catión con etilendiamina

$\mu\text{mol/L}$ hasta $2.5 \mu\text{mol/L}$ teniendo un total de cinco adiciones. En las figuras 48 a la 51 se muestran los voltamperogramas obtenidos para cada celda.

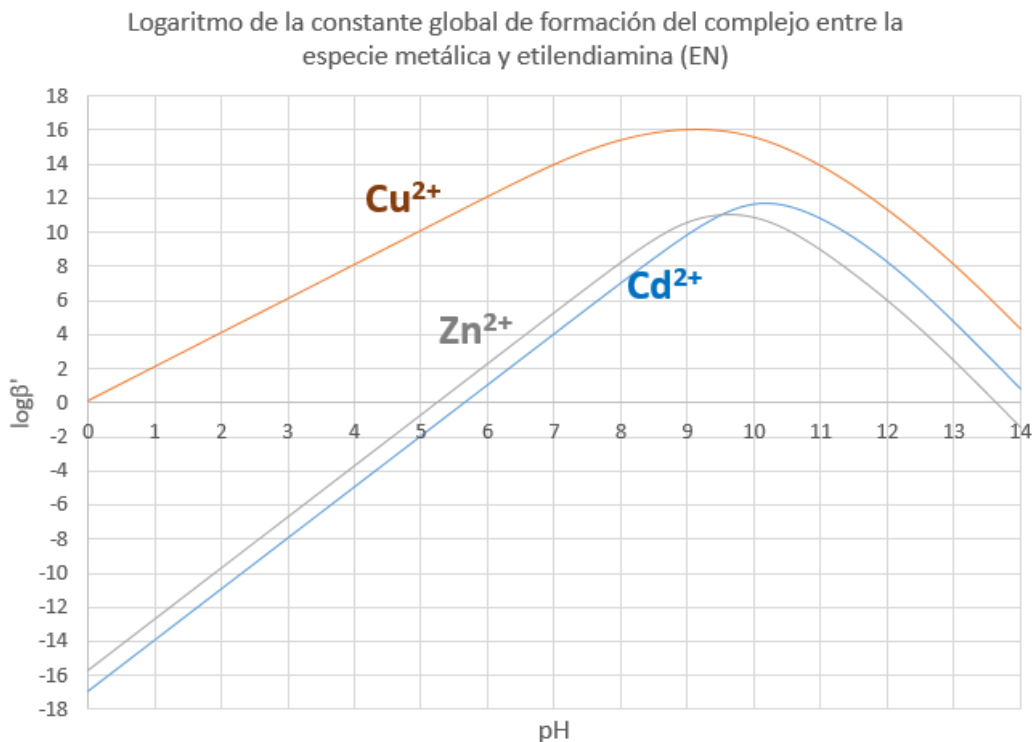


Figura 47. Logaritmo de la constante global de formación del complejo entre la especie metálica y etilendiamina (en).

Se observa un efecto positivo ante la presencia de etilendiamina en el sistema. Si se compara los voltamperogramas de la figura 48 con aquellos de las figuras 49 a la 51, se aprecia que en presencia de etilendiamina las señales de redisolución de los analitos (y en especial la de zinc) son mayores. Sin embargo, apenas se aumenta la concentración de cobre, el efecto del decremento de las señales de los analitos se observa en todos los casos, de manera muy similar, independientemente de la concentración de etilendiamina que se emplee. Además hay un importante decremento en la señal de redisolución del bismuto, que puede ser evidencia de que el cobre sigue compitiendo fuertemente en la reducción sobre la superficie del electrodo de carbono vítreo.

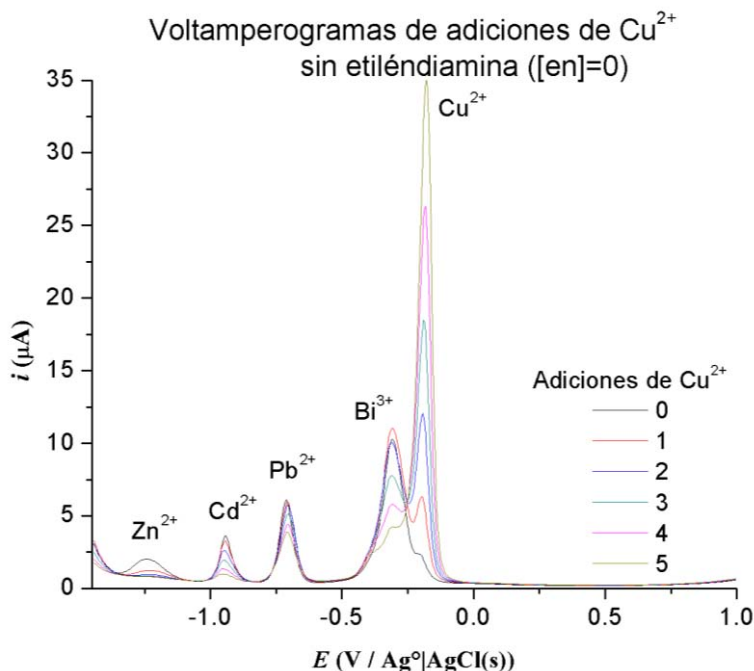


Figura 48. Voltamperogramas para adiciones de cobre en ausencia de etiléndiamina, $[\text{en}] = 0 \text{ mmol/L}$.

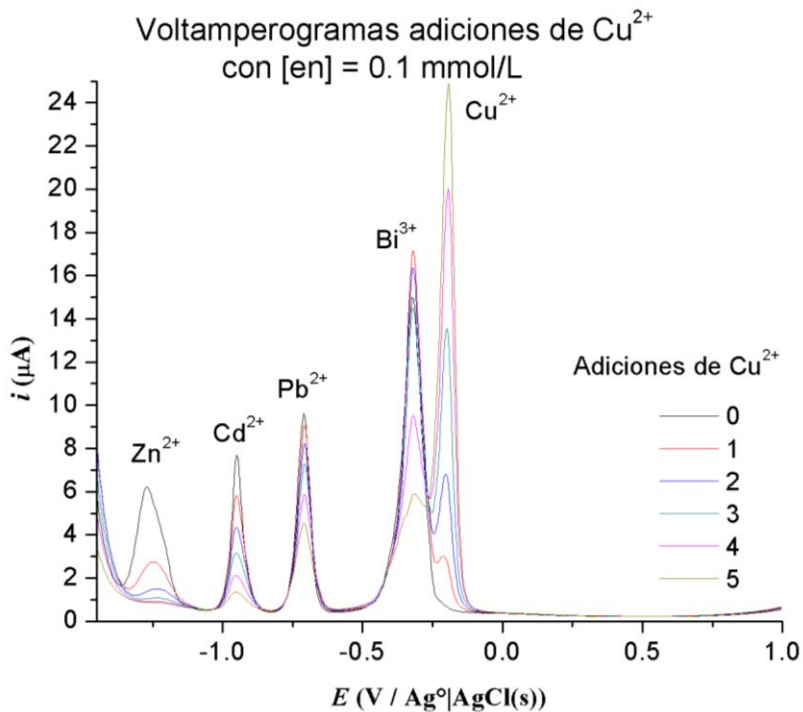


Figura 49. Voltamperogramas para adiciones de cobre en presencia de $[\text{en}]=0.1 \text{ mmol/L}$

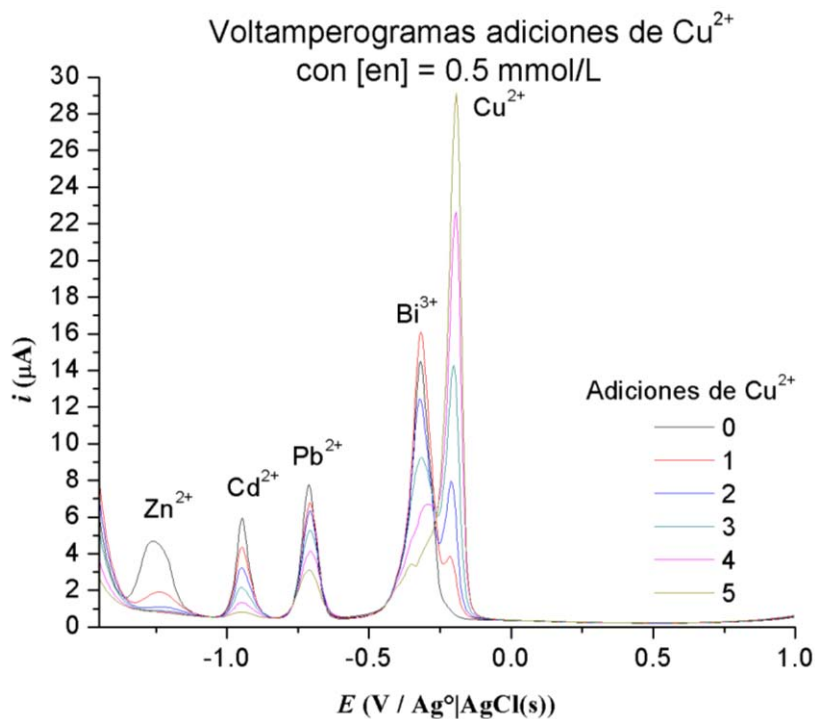


Figura 50. Voltamperogramas para adiciones de cobre en presencia de $[\text{en}] = 0.5 \text{ mmol/L}$

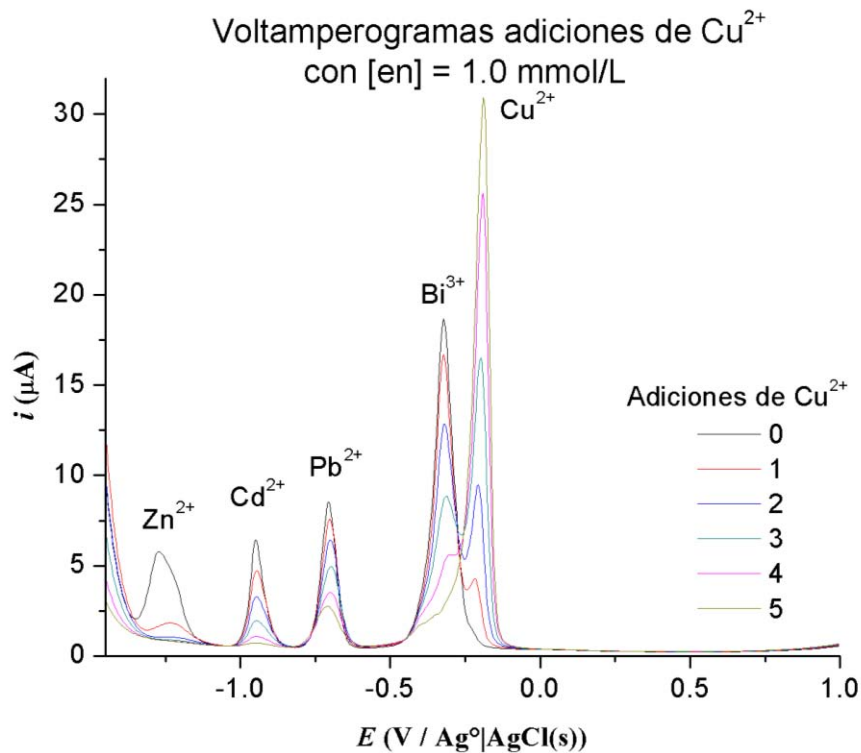


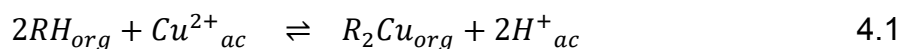
Figura 51. Voltamperogramas para adiciones de cobre en presencia de $[\text{en}] = 1.0 \text{ mmol/L}$

A pesar de que la etilendiamina compleja al cobre preferentemente respecto a los demás cationes, el potencial de depósito es lo suficientemente negativo para reducir al cobre a su forma metálica y aún complejado, sigue compitiendo por el área electroactiva en la superficie del electrodo. Cuando el cobre está en forma metálica en la superficie del electrodo, se reducen los demás analitos y es ahí donde tiene lugar las interacciones que favorecen la formación de asociaciones intermetálicas, lo que modifica el comportamiento de los metales durante el proceso de redisolución. La etilendiamina no está evitando o mitigando el efecto del cobre sobre la determinación, puesto que el proceso de cuantificación involucra varias fases, y sólo en la fase acuosa es donde la etilendiamina puede tener algún efecto, pero no así en la superficie del electrodo.

4.6 Estudio con LIX-984-N.

La presencia de cobre en el sistema, aún a concentraciones bajas, impacta significativamente el proceso de cuantificación de los analitos. Eliminarlo del sistema sería una alternativa que permitiría realizar un procedimiento de cuantificación de forma conveniente. La pregunta es ¿Cómo hacerlo?

Se obtuvo información sobre una serie de compuestos conocidos comercialmente como LIX. Éstos se emplean para la extracción selectiva de cobre en diversas matrices [11-13]. En la ficha técnica se presenta que el compuesto LIX-984-N extrae preferentemente al cobre respecto al hierro con un factor de selectividad igual o mayor a 2000 [14]. Este producto es una mezcla en cantidades iguales de 2-(hidroxiamino)metil-4-nonilfenol y 2-(1-hidroxiamino)etil-4-nonilfenol), cuyas estructuras se muestran en la figura 52. Bien se puede esperar, y así es, que los componentes del LIX-984-N son muy insolubles en agua, pero son muy solubles en disolventes no polares. Así, se puede aprovechar la selectividad que tiene esta mezcla para extraer selectivamente iones cobre de disoluciones acuosas, disolviendo el LIX en un disolvente no polar. La reacción de extracción se presenta en la ecuación 4.1:



Se debe tener cuidado con el nivel de acidez de la fase acuosa, pues un medio muy ácido puede desplazar el equilibrio hacia reactivos, hecho que no se desea. Así, pues, se procedió a hacer pruebas de extracción selectiva de cobre en el sistema de trabajo. Para este estudio diagnóstico se empleó la voltamperometría cíclica. Se preparó una celda electroquímica con 5.0 mL de disolución amortiguadora. A ésta se le agregaron 100 μ L de disoluciones de bismuto, plomo y cadmio 1000 ppm y 250 μ L de una disolución de zinc 1000 ppm. Se obtuvo el voltamperograma cíclico correspondiente. Posteriormente se agregaron 100 μ L de una disolución de bismuto 1000 ppm y 10 μ L de una disolución de cobre 1000 ppm, y se obtuvo el registro voltamperométrico. Los voltamperogramas cíclicos de este primer estudio se muestran en la figura 53. Después de la adición de cobre su señal de oxidación aumenta y se observa una disminución de las señales de oxidación de los analitos, evidencia de la interferencia del cobre.

Después de esto, la disolución presente en la celda se extrajo con 5 mL de una disolución de LIX-984-N al 5 %V/V en hexano. Después de la extracción se colocó la fase acuosa remanente en la celda e inmediatamente se obtuvo un voltamperograma. El comparativo entre este último voltamperograma y el obtenido en presencia de cobre, se presenta en la figura 54. Antes de la extracción las señales de oxidación de bismuto y cobre se traslapaban dando lugar a una señal distorsionada. Sin embargo, después de la extracción dicha distorsión ya no se observa, y se tiene una señal, correspondiente a bismuto, pues el cobre fue extraído. Después de la extracción también se observan las señales de oxidación de todos los analitos, aunque con una intensidad de corriente menor. Con esto parece ser que el LIX extrae también a los demás analitos. Por otra parte, si la intensidad de las señales disminuye y la concentración de los analitos es constante, el área electroactiva pudo disminuir, y por tanto la respuesta es menor.

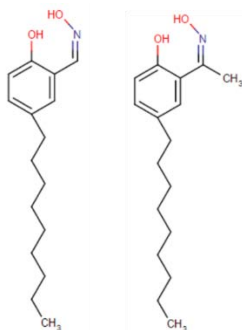


Figura 52. Estructuras de los compuestos que conforman el LIX-984-N.

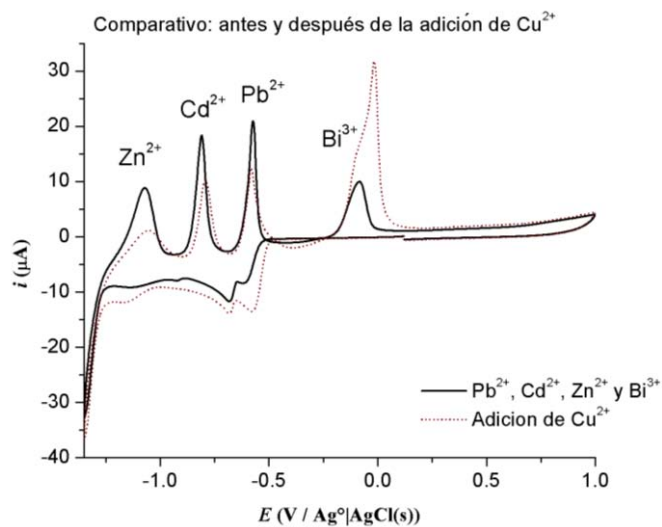


Figura 53. Comparación de voltamperogramas antes y después de la adición de una alícuota de cobre (10 μL 1000 ppm).

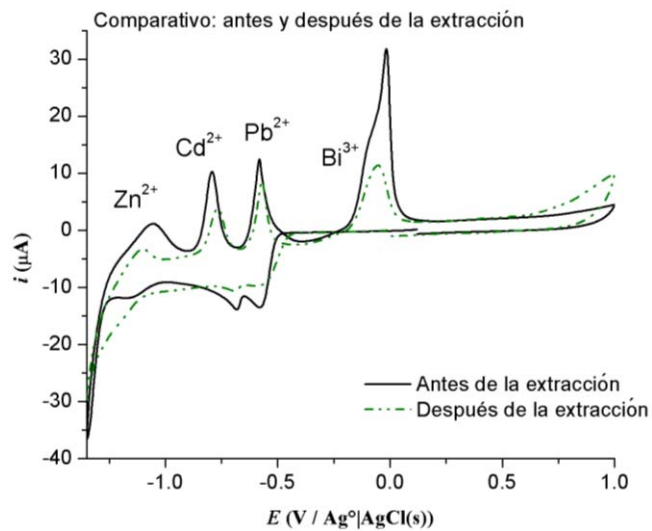


Figura 54. Comparativo de voltamperogramas cíclicos: antes y después de la extracción.

Surge una nueva pregunta: ¿Qué es lo que está causando que el área electroactiva disminuya entre mediciones? Se debe tomar en cuenta que la disolución acuosa que se analizó provino de un proceso de extracción. La fase orgánica es básicamente hexano donde está disuelto el LIX. Si bien es conocido que el agua y el hexano son inmiscibles, ante una agitación tan vigorosa como a la que se somete la fase acuosa durante la extracción, una muy pequeña parte de la fase orgánica puede ser disuelta en la disolución acuosa, además de las pequeñas porciones que pudieran haberse pasado junto con la fase acuosa en el momento de separación. Así, dentro de la fase acuosa se tiene un remanente de materia orgánica que puede depositarse de alguna forma en la superficie del electrodo (adsorción, por ejemplo), que es de carbono vítreo, y ante cada obtención de un voltamperograma dicha materia se acumula, disminuyendo cada vez más el área electroactiva en la superficie del electrodo. Si esto ocurre así, bastaría retirar la materia orgánica de la superficie del electrodo y obtener un voltamperograma nuevamente para observar la respuesta en el sistema. Y así se hizo. Se pulió el electrodo de trabajo y se obtuvo un voltamperograma (figura 55) comparándolo con el primer voltamperograma obtenido después de la extracción.

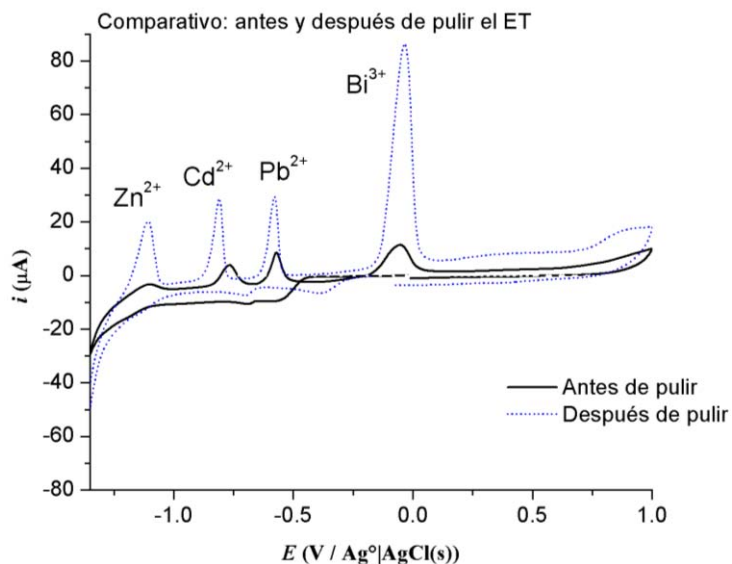


Figura 55. Comparación de voltamperogramas: después de la extracción y después de pulir el electrodo de trabajo.

Se observa una diferencia muy evidente entre las respuestas. Después de pulir el electrodo de trabajo la respuesta en intensidad de corriente de oxidación incrementa notablemente para todas las especies en comparación con la respuesta registrada después de la extracción. Así, se puede ver que efectivamente después de la extracción el remanente de la fase orgánica contamina el electrodo de trabajo disminuyendo el área electroactiva y por ello es importante pulir constantemente el ET cuando se trabaja con LIX para evitar que se ensucie y se obtengan respuestas anómalas. Cabe destacar que este estudio se realizó en concentraciones altas de cationes (alrededor de 10^{-4} mol/L); resta conocer si es conveniente realizar la extracción de cobre en un sistema con concentraciones mucho menores de analitos (alrededor de 10^{-7} – 10^{-8} mol/L).

Para esto se preparó una celda electroquímica con 5.0 mL de disolución amortiguadora de acetatos, 10 μ L de una disolución de bismuto 0.957 mmol/L y 50 μ L de una disolución que contenía a los tres cationes en las siguientes concentraciones: plomo 20.3 μ mol/L; cadmio 7.18 μ mol/L y zinc 458 μ mol/L. Se sabía ya (por resultados obtenidos de un análisis de absorción atómica) que la disolución amortiguadora que se empleó contenía una cantidad inicial de cobre (aproximadamente 240 ppb). De este sistema se obtuvo un voltamperograma (técnica VRAPD). Posteriormente la disolución presente en la celda se extrajo con 1 mL de LIX-984-N al 5 % V/V en hexano. Se recuperó la fase acuosa y se colocó en la celda electroquímica para obtener un nuevo voltamperograma (VRAPD). Ambos voltamperogramas obtenidos (antes y después de la extracción) se presentan en la figura 56.

Antes de la extracción se observa una señal distorsionada a un potencial aproximado de -0.4 V/Ag⁰|AgCl(s) atribuida al traslape de señales de redisolución del bismuto y cobre. Se observa en -0.8 V/Ag⁰|AgCl(s) la señal de redisolución de plomo y en -1.0 V/Ag⁰|AgCl(s) apenas se aprecia una pequeña señal correspondiente a cadmio. No se observa señal alguna para zinc. Después de la extracción con LIX, se observa que la señal de plomo aumenta un poco, la de

cadmio incrementa también, obteniéndose una señal más definida, y ya hay una señal de redisolución correspondiente al zinc, en un potencial de $-1.25 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$. Además se tienen dos señales más de oxidación en potenciales mayores a $0.00 \text{ V/Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}$. Es notable la definición de las señales de redisolución para los analitos después de la extracción con LIX. Además de lo anterior la señal de bismuto disminuye considerablemente, lo que puede ser indicio que el LIX extrae a este analito. A pesar de la extracción, se sigue observando una señal que atribuida a cobre, que indica que aún hay remanentes de este ion después de la extracción.

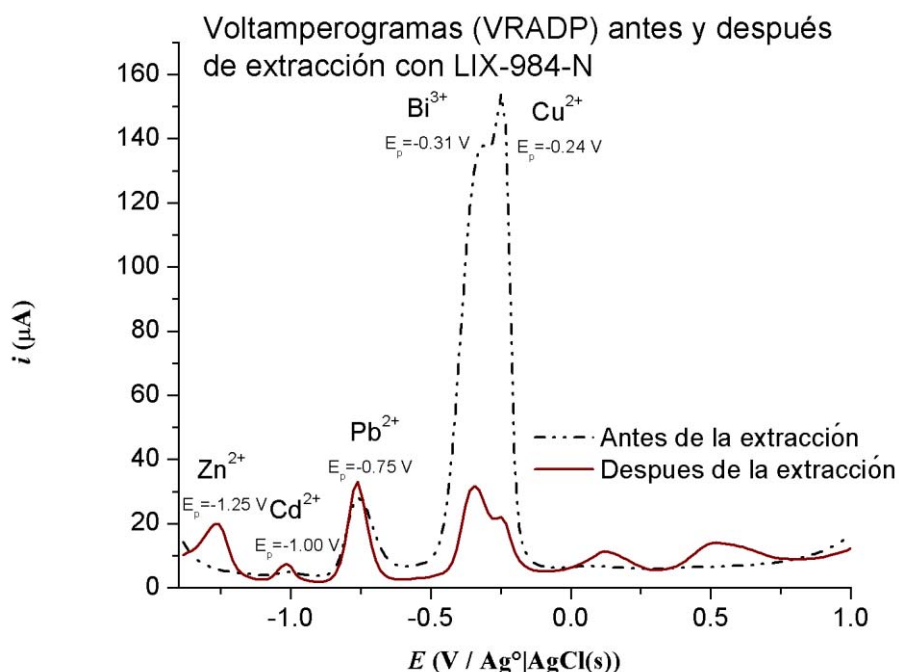


Figura 56. Comparación de voltamperogramas (VRADP) antes y después de la extracción.

Lo anterior es una evidencia clara que el retirar el cobre del sistema de estudio hace que la respuesta electroquímica de los analitos en la técnica de redisolución anódica mejore mucho, desde no observar señal alguna hasta tener una señal bien definida para la redisolución del metal. Así, pues, el LIX-984-N es un agente extractante efectivo para quitar parte del cobre del sistema de estudio de manera selectiva. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el ET debe pulirse

constantemente cuando se trabaje con este tipo de extracciones, para evitar su contaminación y así poder obtener buenos resultados.

4.7 Curvas de calibración en sistemas con extracción de cobre.

Se obtuvieron curvas de calibración empleando disoluciones amortiguadoras a las que previamente se les extrajo el cobre presente, usando una disolución de LIX-984-N al 2 %V/V en hexano. Para VRAPD se emplearon los mismos parámetros escritos en la tabla 5.1. Las curvas de calibración obtenidas se muestran de las figuras 57 a la 59. Los voltamperogramas correspondientes se presentan en la figura 60.

Para plomo y cadmio se obtienen curvas de calibración con altos coeficientes de correlación ($R^2 \geq 0.98$), por lo que pueden ser para cuantificar estos analitos. Además de ello se logra observar una sensibilidad mayor a la obtenida en un sistema donde no se extrajo el cobre. En el caso del zinc, en el intervalo de concentraciones de 1 a 5.5 $\mu\text{mol/L}$, se obtuvo una respuesta no aceptable para ser empleada como curva de calibración ($R^2 < 0.98$), aunque fue mayor que aquel obtenido en el sistema sin extracción. Sin embargo, aprovechando el mismo sistema, se realizaron más adiciones, de forma tal que se obtuvo una curva de calibración en un intervalo de concentraciones mayores, que se muestra en la figura 61. Así, en las condiciones establecidas para VRAPD, se puede cuantificar zinc en un sistema en donde se extrajo cobre, pero en un intervalo de concentraciones de 6.5 a 12 $\mu\text{mol/L}$, que está aún por debajo del LMP para este catión (76.5 $\mu\text{mol/L}$).

La extracción de cobre, aunque no total, pues se sigue observando la señal característica para este catión en los voltamperogramas (figura 60), fue benéfica, dado que permitió obtener una curva de calibración para zinc, y no sólo eso, además se observó un notable mejora en las sensibilidades para cadmio y plomo. Esto se resume en la tabla 24, donde se comparan las curvas de calibración obtenidas en VRAPD en sistemas sin y con extracción de cobre.

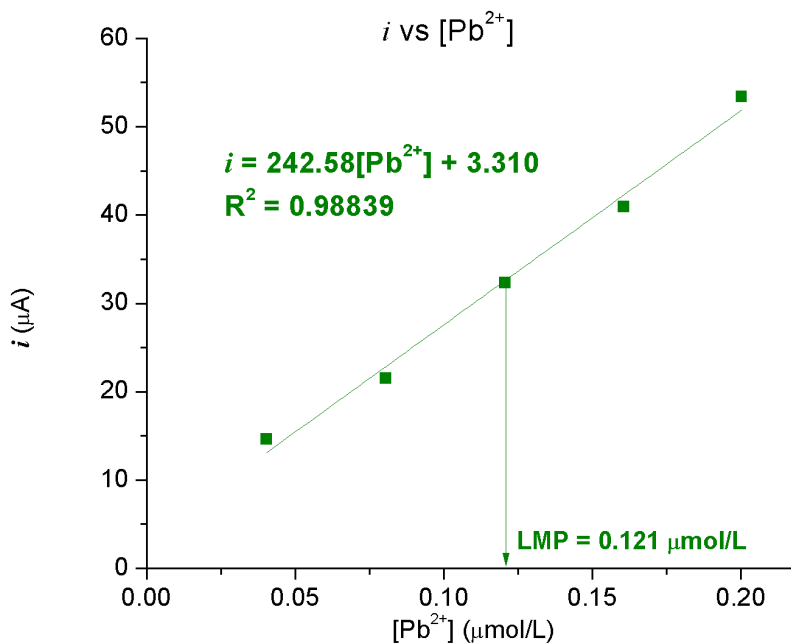


Figura 57. Curva de calibración para plomo alrededor del LMP en disolución amortiguadora extraída con LIX-984-N (VRAPD).

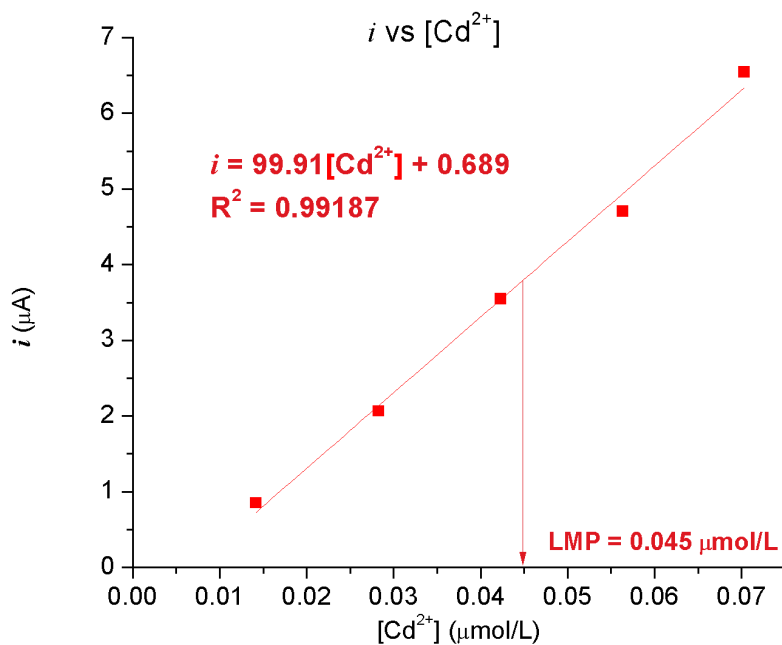


Figura 58. Curva de calibración para cadmio alrededor del LMP en disolución amortiguadora extraída con LIX-984-N (VRAPD).

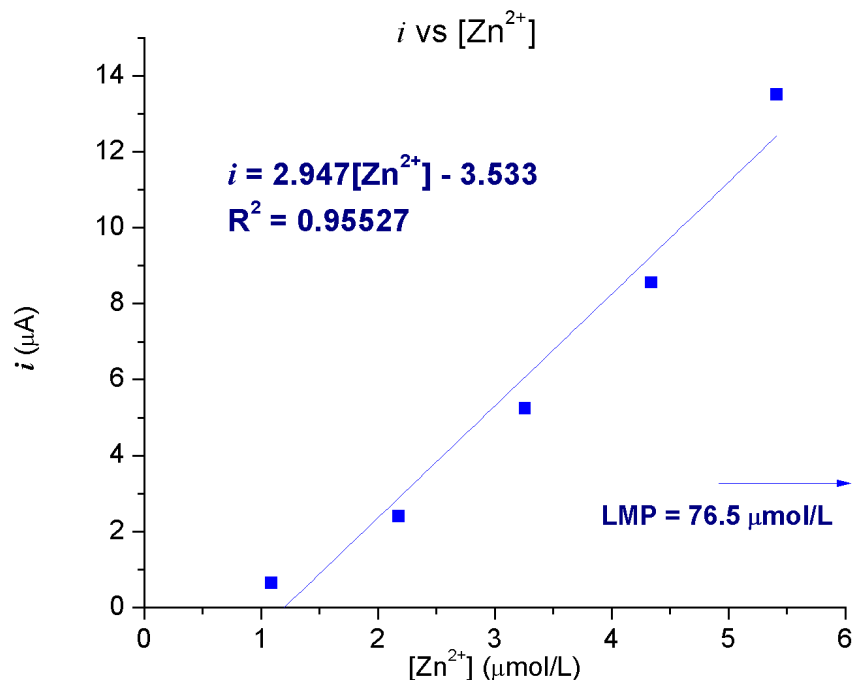


Figura 59. Curva de calibración para zinc debajo del LMP en disolución amortiguadora extraída con LIX-984-N (VRAPD).

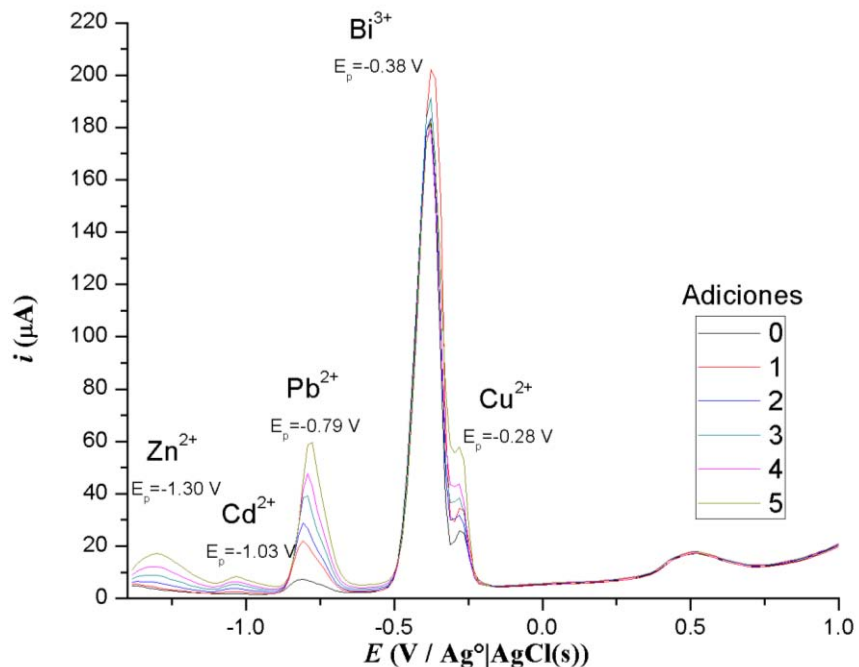


Figura 60. Voltamperogramas correspondientes a las curvas de calibración alrededor de los LMP en disolución extraída con LIX-984-N (técnica VRAPD).

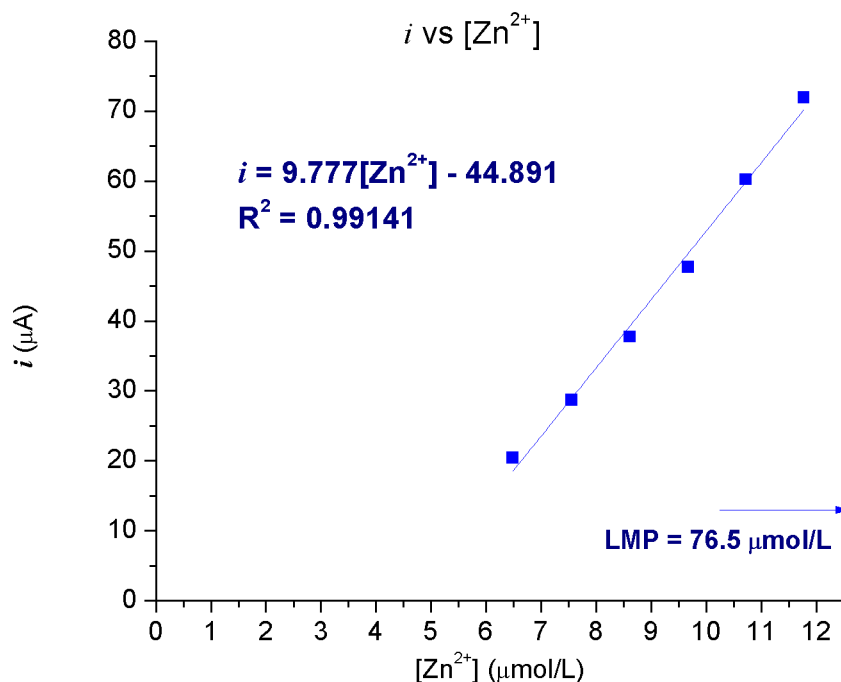


Figura 61. Curva de calibración para zinc debajo del LMP (concentraciones mayores) en disolución amortiguadora extraída con LIX-984-N (VRAPD).

Tabla 24. Comparativo de ecuaciones y coeficientes de correlación de curvas de calibración obtenidas en VRAPD para sistemas con y sin extracción de cobre.				
	ECUACIÓN		R ²	
	Sin extracción	Con extracción	Sin extracción	Con extracción
Plomo	144.55[Pb ²⁺] + 3.544	242.58[Pb ²⁺] + 3.310	0.9958	0.98839
Cadmio	54.71[Cd ²⁺] + 0.793	99.91[Cd ²⁺] + 0.689	0.99751	0.99187
Zinc	1.12[Zn ²⁺] + 0.471	9.777[Zn ²⁺] - 44.891	0.93205	0.99141

A pesar de que los coeficientes de correlación para plomo y cadmio disminuyeron, aún son aceptables para que la respuesta sea empleada como curva de calibración, puesto que se sigue cumpliendo el criterio $R^2 \geq 0.98$.

Se hizo también un estudio empleando la técnica de VRAOC. En este caso se decidió cambiar algunos parámetros tratando de obtener resultados mejores a los que se obtuvieron cuando se empleó la disolución amortiguadora sin extracción de cobre. Los nuevos parámetros se registran en la tabla 25.

Tabla 25. Valores de los parámetros para la obtención de curvas de calibración de plomo, cadmio y zinc alrededor de los LMP en disolución amortiguadora extraída con LIX-984-N (VRAOC).				
Parámetros	Etapa de deposición		Etapa de redisolución	
		Tiempo de depósito	230 s	Amplitud
	Velocidad de agitación	1100 rpm	Incremento de potencial	16 mV
	Potencial de depósito	-1.40 V	Frecuencia	80 Hz

Las curvas de calibración obtenidas se muestran de la figura 62 a la 64. Los voltamperogramas correspondientes se presentan en la figura 65. Para este estudio se pudieron construir curvas de calibración para los tres analitos de interés. En todos los casos se cumple que $R^2 \geq 0.98$. La extracción de cobre del sistema, aunado con el ajuste en los parámetros (tiempo de depósito y potencial de depósito) hizo posible detectar a los analitos y construir curvas de calibración con coeficientes de correlación aceptables y se lograron conseguir las sensibilidades más altas para cadmio y plomo, comparando con todos los experimentos hechos a lo largo del presente trabajo. En la tabla 26 se comparan los resultados obtenidos en VRAOC sin y con extracción de cobre.

Tabla 26. Comparativo de ecuaciones y coeficientes de correlación de curvas de calibración obtenidas en VRAOC para sistemas con y sin extracción de cobre.				
	ECUACIÓN		R ²	
	Sin extracción	Con extracción	Sin extracción	Con extracción
Plomo	404.05[Pb ²⁺] + 44.46	1334.44[Pb ²⁺] + 2.58	0.95745	0.99546
Cadmio	162.29[Cd ²⁺] + 1.26	560.76[Cd ²⁺] – 5.28	0.99170	0.99888
Zinc	-- No se pudo obtener --	12.73[Zn ²⁺] – 58.00	---	0.98294

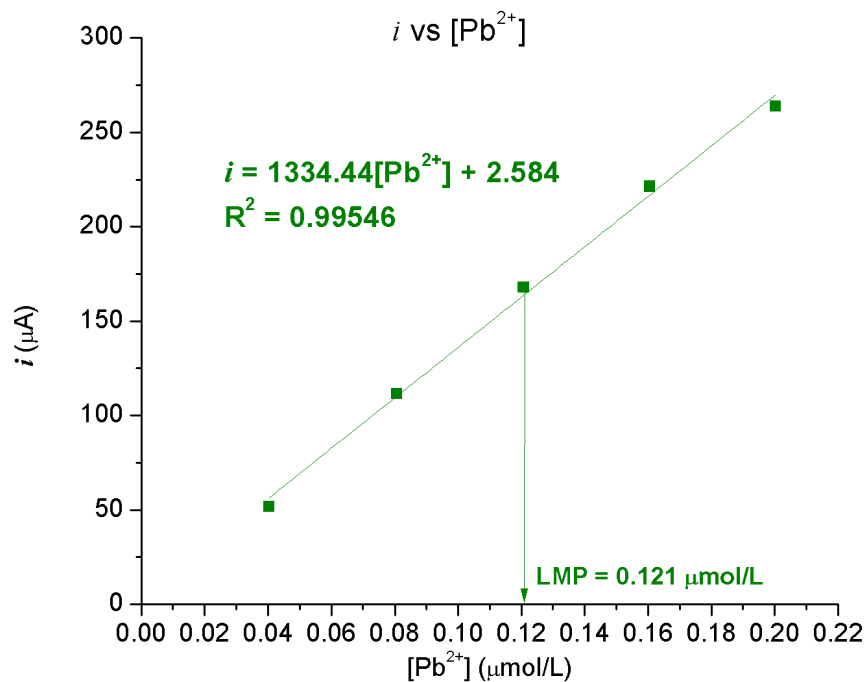


Figura 62. Curva de calibración para plomo alrededor del LMP en disolución amortiguadora extraída con LIX-984-N (VRAOC).

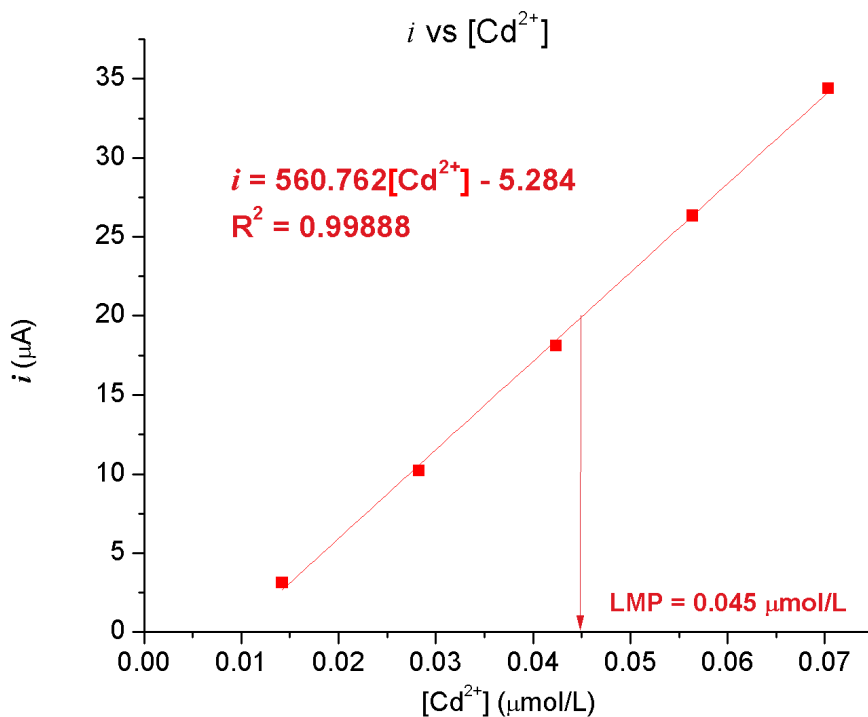


Figura 63. Curva de calibración para cadmio alrededor del LMP en disolución amortiguadora extraída con LIX-984-N (VRAOC).

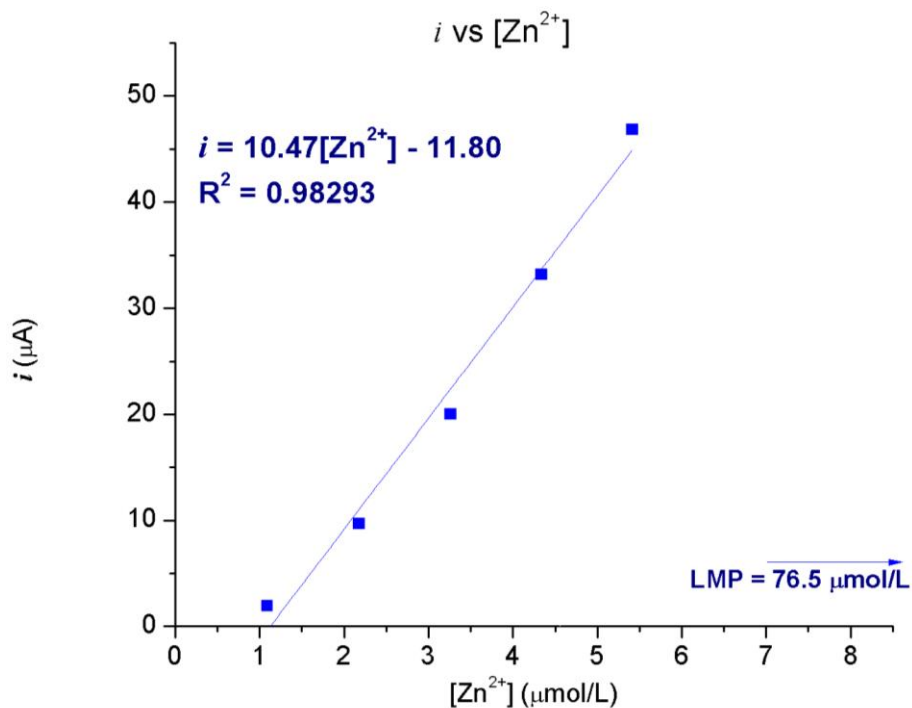


Figura 64. Curva de calibración para zinc alrededor del LMP en disolución amortiguadora extraída con LIX-984-N (VRAOC).

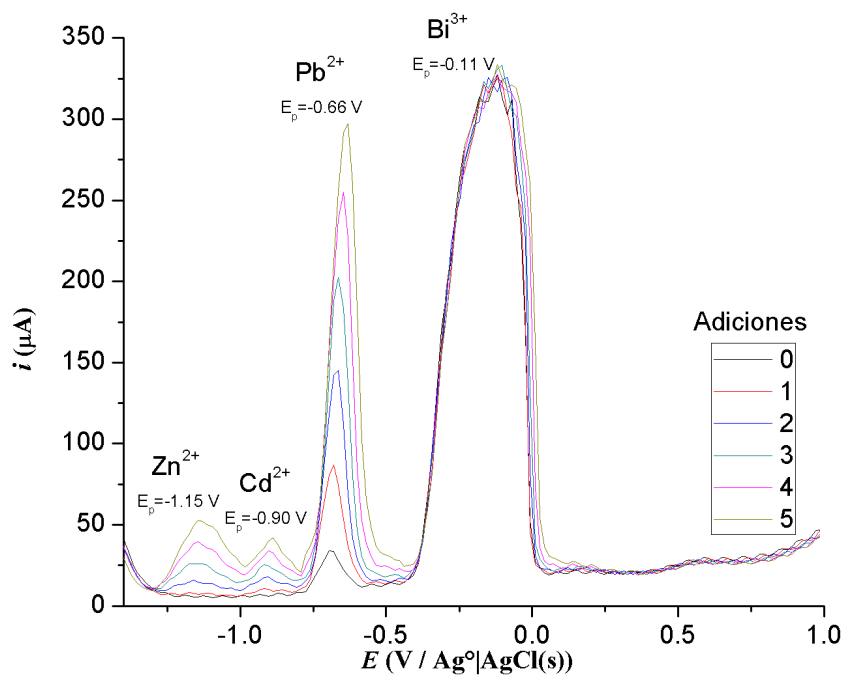


Figura 65. Voltamperogramas correspondientes a las curvas de calibración alrededor de los LMP en disolución extraída con LIX-984-N (técnica VRAOC).

4.8 Bibliografía citada en el capítulo.

1. Pacheco, W.F., et al., *Use of hydrogen peroxide to achieve interference-free stripping voltammetric determination of copper at the bismuth-film electrode*. *Analytica Chimica Acta*, 2008. **625**(1): p. 22-27.
2. Copeland, T.R., R.A. Osteryoung, and R.K. Skogerboe, *Elimination of copper-zinc intermetallic interferences in anodic stripping voltammetry*. *Analytical Chemistry*, 1974. **46**(14): p. 2093-2097.
3. Shuman, M.S. and G.P. Woodward, *Intermetallic compound formation between copper and zinc in mercury and its effects on anodic stripping voltammetry*. *Analytical Chemistry*, 1976. **48**(13): p. 1979-1983.
4. Roston, D.A., E.E. Brooks, and W.R. Heineman, *Elimination of intermetallic compound interferences in twin-electrode thin-layer anodic stripping voltammetry*. *Analytical Chemistry*, 1979. **51**(11): p. 1728-1732.
5. Yang, D., et al., *Investigation of Copper(II) Interference on the Anodic Stripping Voltammetry of Lead(II) and Cadmium(II) at Bismuth Film Electrode*. *Electroanalysis*, 2013. **25**(12): p. 2637-2644.
6. Alves, G.M.S., J.M.C.S. Magalhães, and H.M.V.M. Soares, *Simultaneous Determination of Copper(II), Lead(II) and Zinc(II) at Bismuth Film Electrode by Multivariate Calibration*. *Electroanalysis*, 2011. **23**(6): p. 1410-1417.
7. Anastasiadou, Z.D., et al., *Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry (SWASV) for the Determination of Ecotoxic Metals, Using a Bismuth-Film Electrode*. *Analytical Letters*, 2011. **44**(5): p. 761-777.
8. Arduini, F., et al., *Bismuth-modified electrodes for lead detection*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010. **29**(11): p. 1295-1304.
9. Wang, J., et al., *Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes*. *Analytica Chimica Acta*, 2001. **434**(1): p. 29-34.
10. Labuda, J., D. Saur, and R. Neeb, *Effect of ethylenediamine on the anodic stripping voltammetric determination of heavy metals in the presence of humic acid*. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994. **349**(4): p. 294-297.

Capítulo 4: Resultados y análisis de resultados sobre la interferencia de cobre.

11. Kul, M. and Ü. Çetinkaya, *Recovery of copper by LIX 984N-C from electroplating rinse bath solution*. Hydrometallurgy, 2009. **98**(1–2): p. 86-91.
12. Sengupta, B., R. Sengupta, and N. Subrahmanyam, *Copper extraction into emulsion liquid membranes using LIX 984N-C®*. Hydrometallurgy, 2006. **81**(1): p. 67-73.
13. Sridhar, V. and J.K. Verma, *Recovery of Copper, Nickel and Zinc from Sulfate Solutions by Solvent Extraction Using LIX 984N*. E-Journal of Chemistry, 2011. **8**(S1): p. S434-S438.
14. Solutions, G.M., *Technical information. LIX-984N solvent extraction reagent.*, BASF, Editor 2013: Tucson, Arizona, USA.

ANEXO A: VOLTAMPEROGRAMAS OBTENIDOS PARA LA OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS.

A.1 Voltamperometría cíclica.

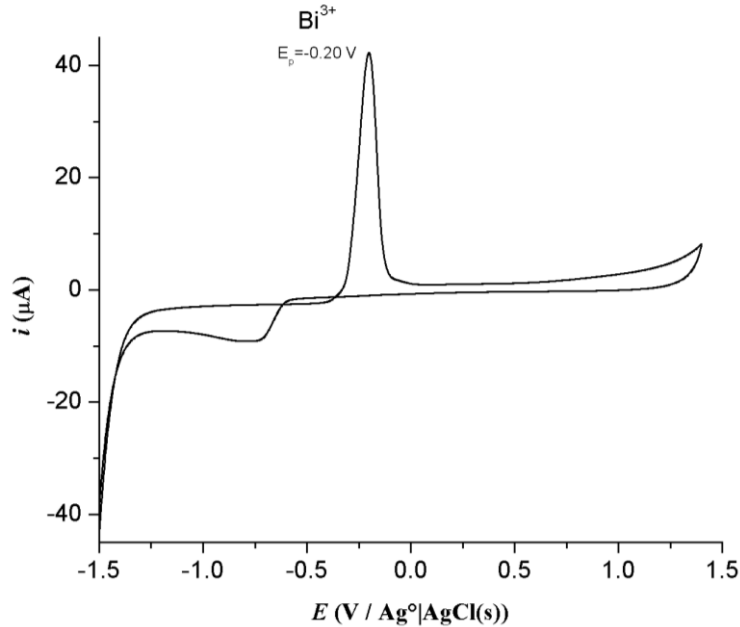


Figura A1. Voltamperograma cíclico. Disolución amortiguadora (acetato de sodio/ácido acético; pH = 4.6; Concentración total = 0.2 mol/L) libre de oxígeno, $[\text{Bi}^{3+}]_f = 93.8 \mu\text{mol/L}$.

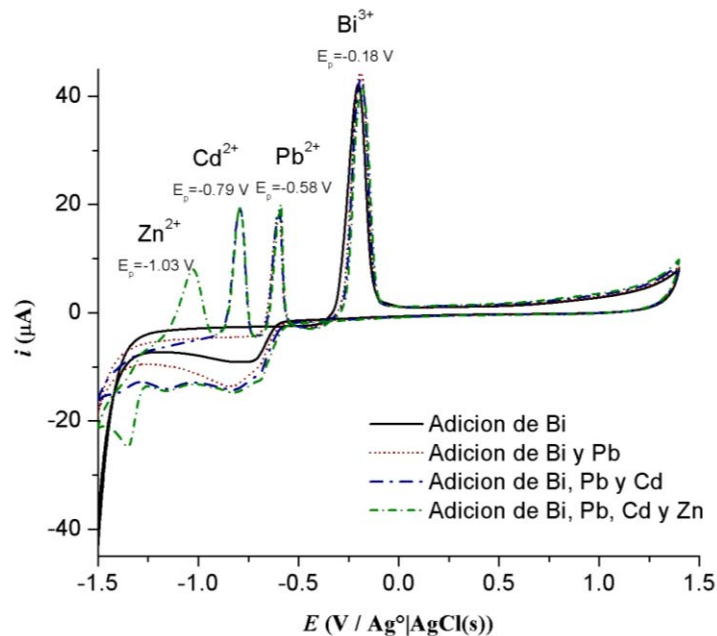


Figura A2. Voltamperogramas cíclicos de la disolución amortiguadora (acetato de sodio/ácido acético; pH = 4.6; Concentración total = 0.2 mol/L) sin oxígeno, antes y después de la adición de cationes metálicos ($[\text{Pb}^{2+}]_f = 89.4 \mu\text{mol/L}$; $[\text{Cd}^{2+}]_f = 164.7 \mu\text{mol/L}$; $[\text{Zn}^{2+}]_f = 283.3 \mu\text{mol/L}$; $[\text{Bi}^{3+}]_f = 197.8 \mu\text{mol/L}$).

A.2 Voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial.

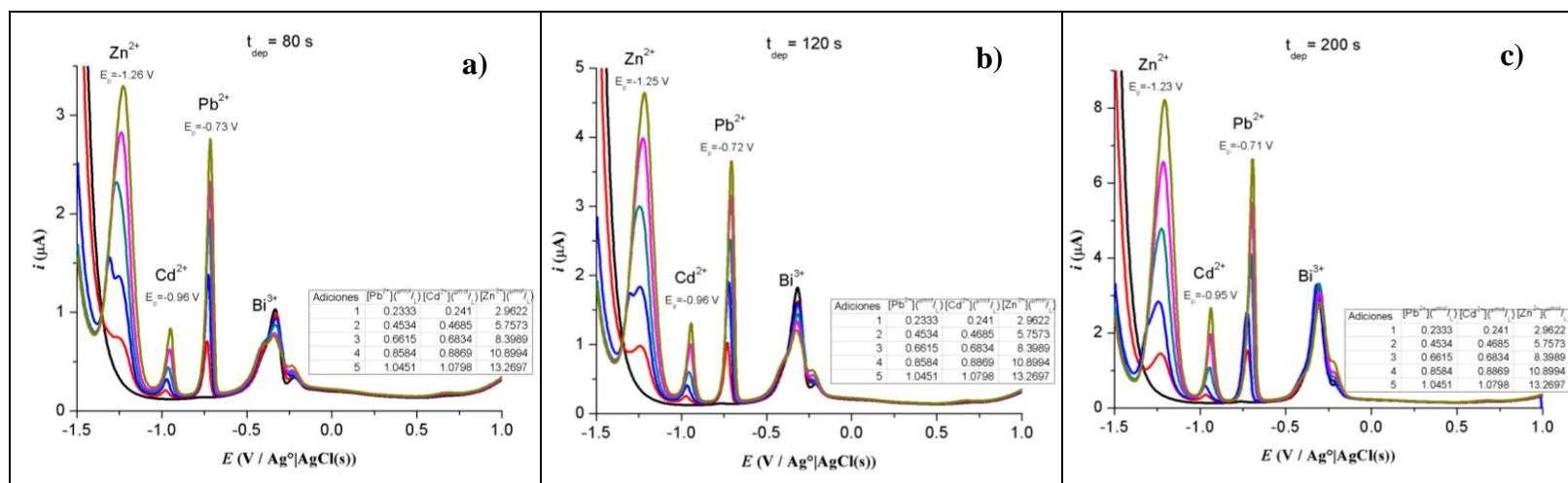


Figura A3. Voltamperogramas (VRADP) a) $t_{dep} = 80$ s; b) $t_{dep} = 120$ s; c) $t_{dep} = 200$ s. Disolución amortiguadora: ácido acético/acetato de sodio, pH = 4.6, concentración total = 0.2 mol/L, $v_{agit} = 380$ rpm, $E_{dep} = -1.5$ V/Ag^o/AgCl(s), $\Delta E = 50$ mV, $A_p = 200$ ms, $t_{mc} = 16.7$ ms, $Incr E = 4$ mV, $T = 500$ ms, $[Bi^{3+}]_f = 1.9$ μ mol/L.

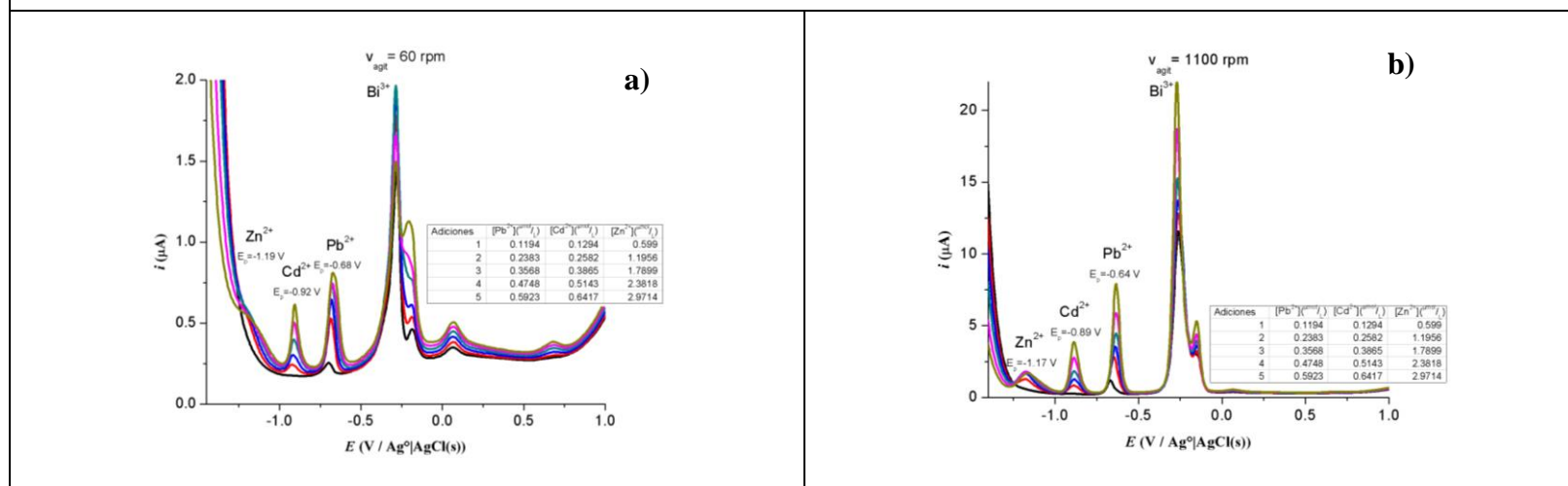


Figura A4. Voltamperogramas (VRAPD) a) $v_{agit} = 60$ rpm; b) $v_{agit} = 1100$ rpm. Disolución amortiguadora: ácido acético/acetato de sodio, pH = 4.6, concentración total = 0.2 mol/L, $t_{dep} = 200$ s, $E_{dep} = -1.5$ V/Ag^o/AgCl(s), $\Delta E = 50$ mV, $A_p = 200$ ms, $t_{mc} = 16.7$ ms, $Incr E = 4$ mV, $T = 500$ ms, $[Bi^{3+}]_f = 1.9$ μ mol/L.

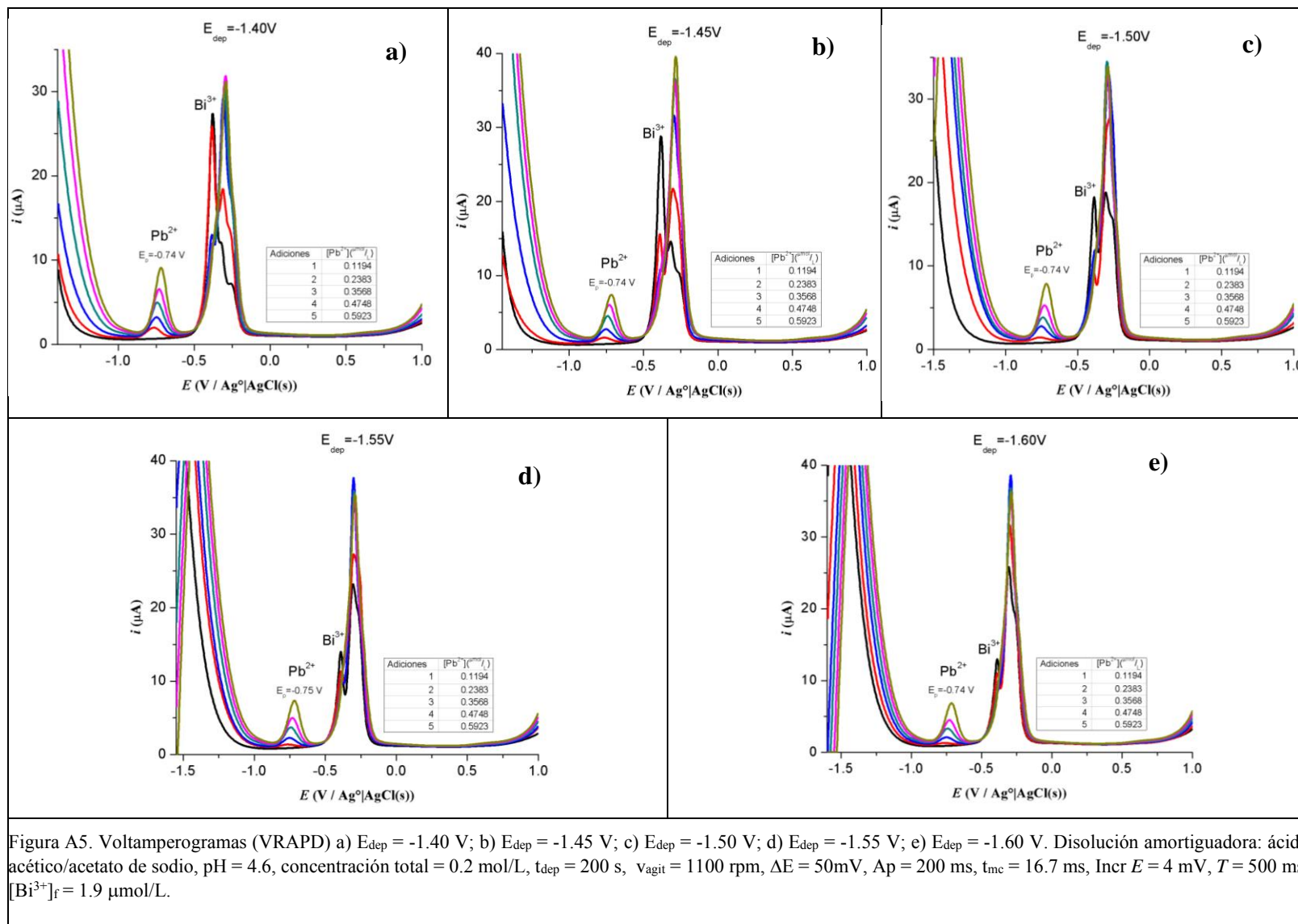
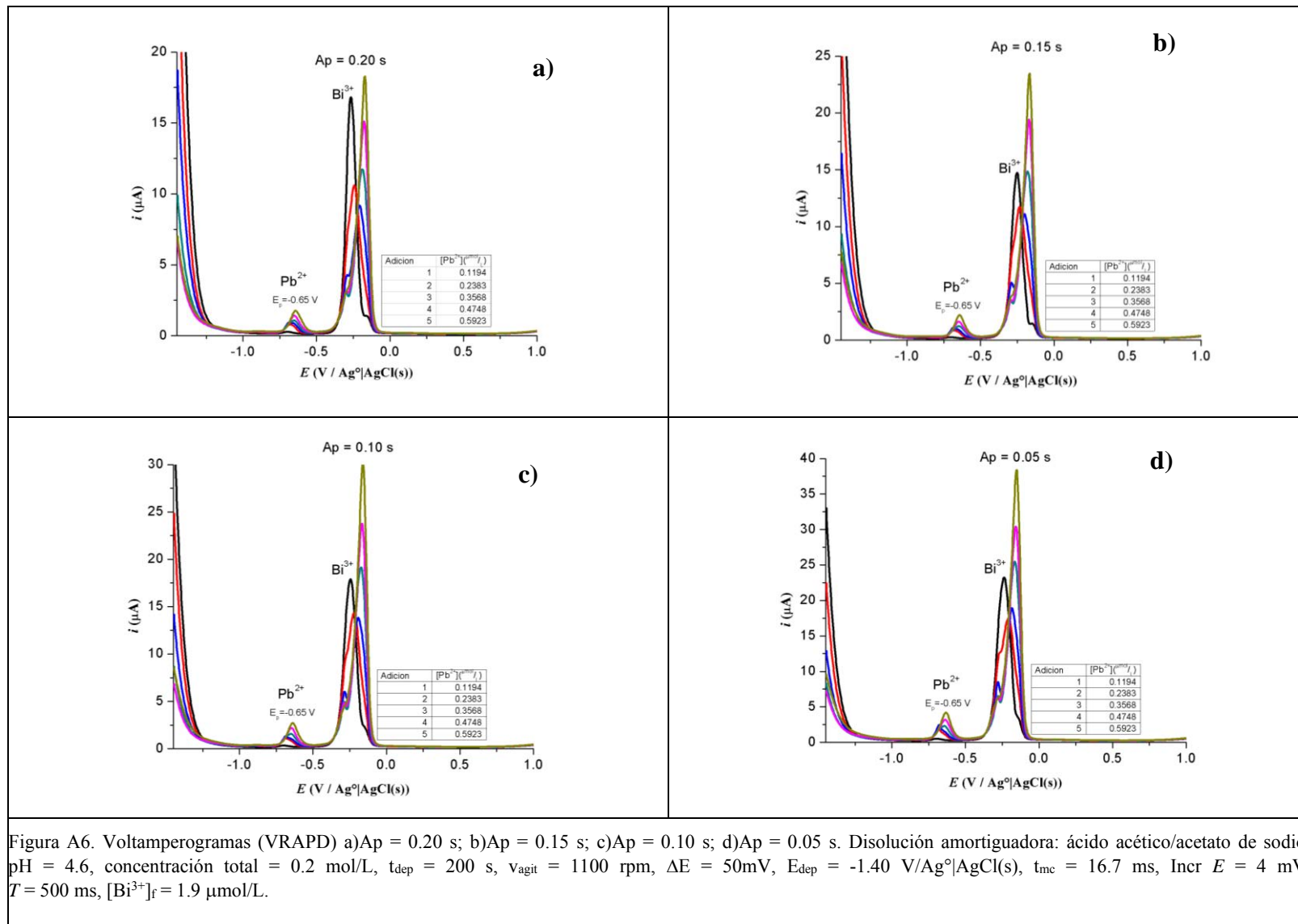


Figura A5. Voltamperogramas (VRAPD) a) $E_{\text{dep}} = -1.40\text{ V}$; b) $E_{\text{dep}} = -1.45\text{ V}$; c) $E_{\text{dep}} = -1.50\text{ V}$; d) $E_{\text{dep}} = -1.55\text{ V}$; e) $E_{\text{dep}} = -1.60\text{ V}$. Disolución amortiguadora: ácido acético/acetato de sodio, $\text{pH} = 4.6$, concentración total = 0.2 mol/L , $t_{\text{dep}} = 200\text{ s}$, $v_{\text{agit}} = 1100\text{ rpm}$, $\Delta E = 50\text{mV}$, $A_p = 200\text{ ms}$, $t_{\text{mc}} = 16.7\text{ ms}$, $\text{Incr } E = 4\text{ mV}$, $T = 500\text{ ms}$, $[\text{Bi}^{3+}]_i = 1.9\text{ }\mu\text{mol/L}$.



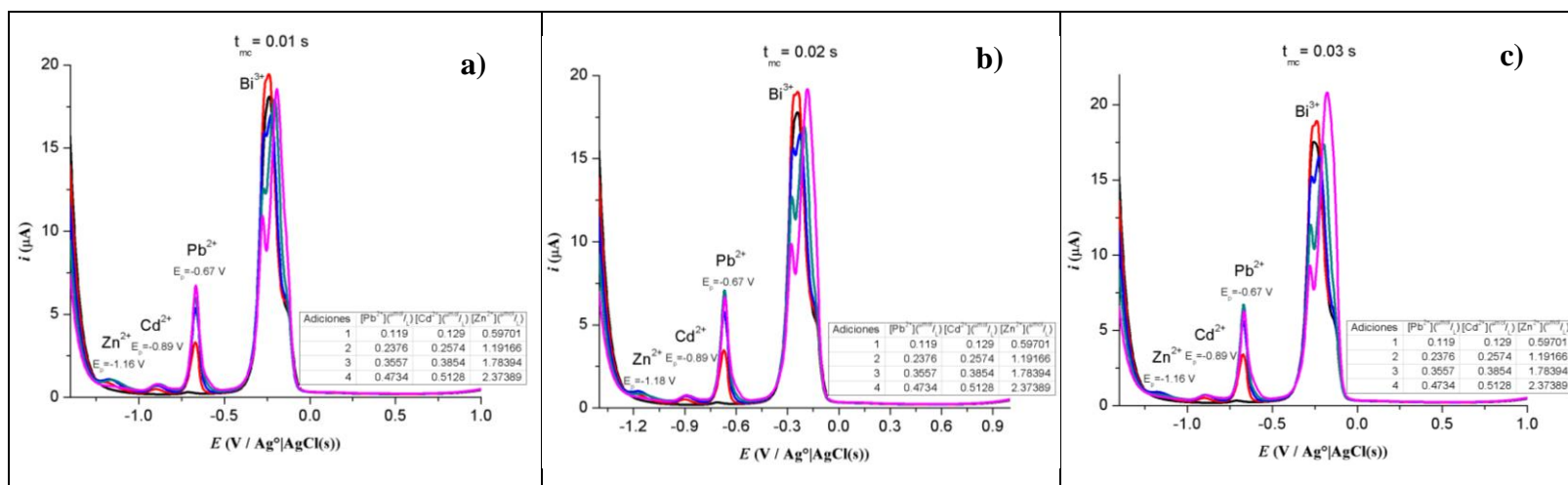


Figura A7. Voltamperogramas (VRAPD) a) $t_{mc} = 0.01$ s; b) $t_{mc} = 0.02$ s; c) $t_{mc} = 0.03$ s. Disolución amortiguadora: ácido acético/acetato de sodio, pH = 4.6, concentración total = 0.2 mol/L, $t_{dep} = 200$ s, $v_{agit} = 1100$ rpm, $\Delta E = 50$ mV, $E_{dep} = -1.40$ V/Ag⁰/AgCl(s), $A_p = 50$ ms, $Incr E = 4$ mV, $T = 500$ ms, $[Bi^{3+}]_f = 1.9$ μ mol/L.

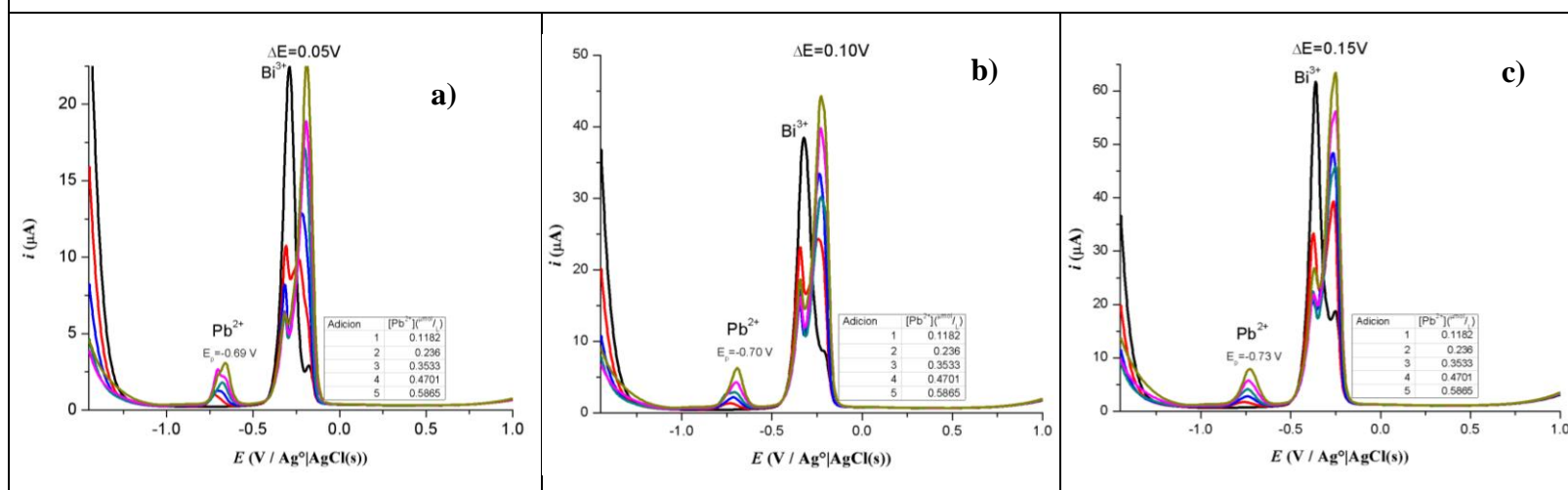


Figura A8. Voltamperogramas (VRAPD) a) $\Delta E = 0.05$ V; b) $\Delta E = 0.10$ V; c) $\Delta E = 0.15$ V. Disolución amortiguadora: ácido acético/acetato de sodio, pH = 4.6, concentración total = 0.2 mol/L, $t_{dep} = 200$ s, $v_{agit} = 1100$ rpm, $t_{mc} = 10.0$ ms, $E_{dep} = -1.40$ V/Ag⁰/AgCl(s), $A_p = 50$ ms, $Incr E = 4$ mV, $T = 500$ ms, $[Bi^{3+}]_f = 1.9$ μ mol/L.

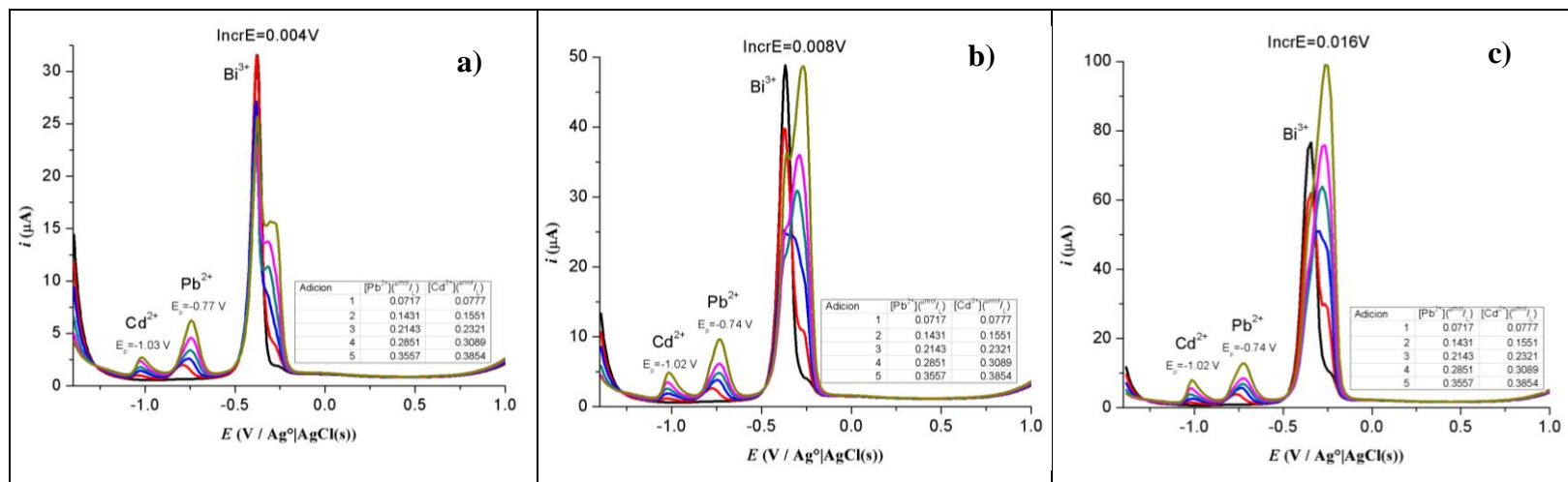


Figura A9. Voltamperogramas (VRAPD) a) $\text{Incr} E = 0.004 \text{ V}$; b) $\text{Incr} E = 0.008 \text{ V}$; c) $\text{Incr} E = 0.016 \text{ V}$. Disolución amortiguadora: ácido acético/acetato de sodio, $\text{pH} = 4.6$, concentración total = 0.2 mol/L , $t_{\text{dep}} = 200 \text{ s}$, $v_{\text{agit}} = 1100 \text{ rpm}$, $t_{\text{mc}} = 10.0 \text{ ms}$, $E_{\text{dep}} = -1.40 \text{ V/Ag}^0|\text{AgCl(s)}$, $A_p = 50 \text{ ms}$, $\Delta E = 150 \text{ mV}$, $T = 500 \text{ ms}$, $[\text{Bi}^{3+}]_i = 1.9 \mu\text{mol/L}$.

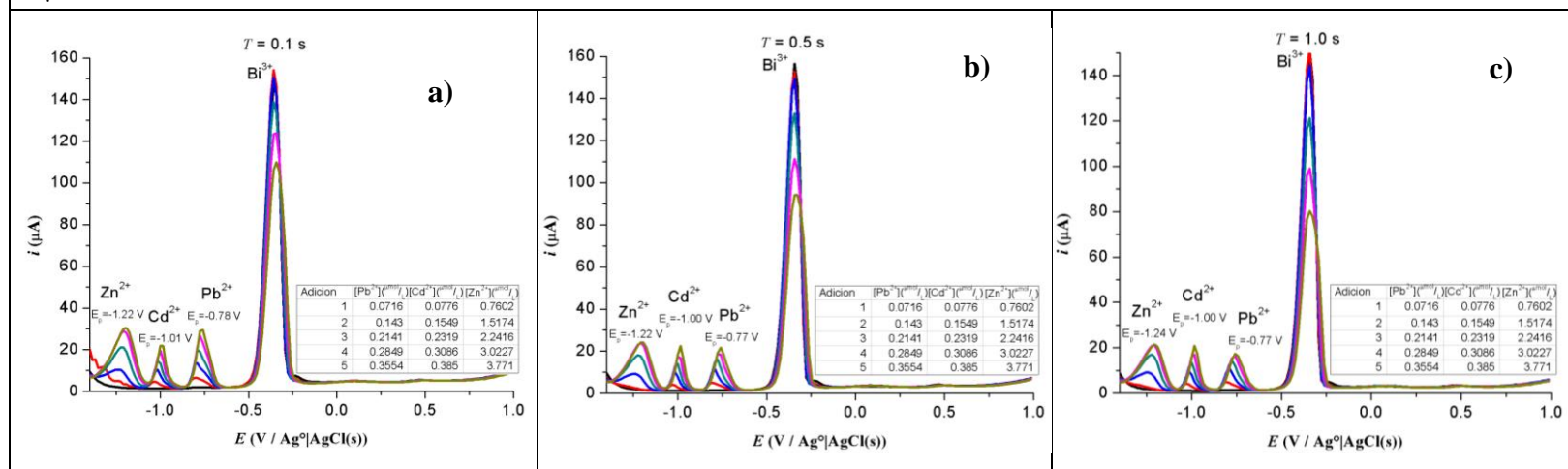


Figura A10. Voltamperograma (VRAPD) a) $T = 0.1 \text{ s}$; b) $T = 0.5 \text{ s}$; c) $T = 1.0 \text{ s}$. Disolución amortiguadora: ácido acético/acetato de sodio, $\text{pH} = 4.6$, concentración total = 0.2 mol/L , $t_{\text{dep}} = 200 \text{ s}$, $v_{\text{agit}} = 1100 \text{ rpm}$, $t_{\text{mc}} = 10.0 \text{ ms}$, $E_{\text{dep}} = -1.40 \text{ V/Ag}^0|\text{AgCl(s)}$, $A_p = 50 \text{ ms}$, $\Delta E = 150 \text{ mV}$, $\text{Incr} E = 16 \text{ mV}$, $[\text{Bi}^{3+}]_i = 1.9 \mu\text{mol/L}$.

A.3 Voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada.

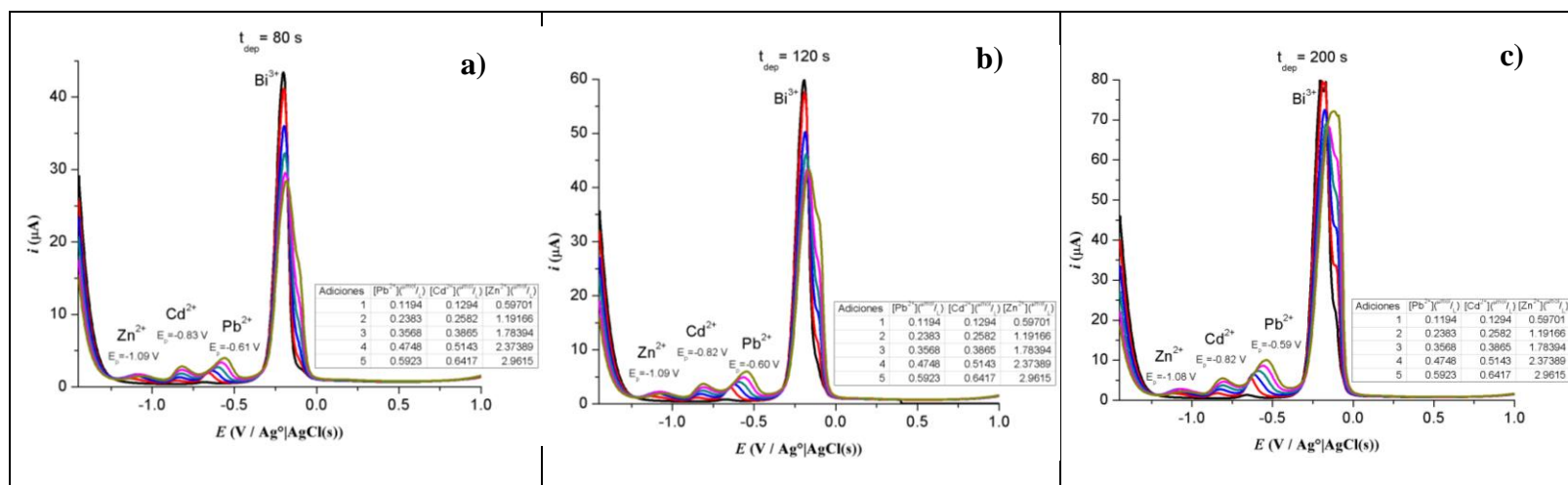


Figura A11. Voltamperograma (VRAOC) a) $t_{dep} = 80$ s; b) $t_{dep} = 120$ s; c) $t_{dep} = 200$ s. Disolución amortiguadora: ácido acético/acetato de sodio, pH = 4.6 concentración total = 0.2 mol/L, $v_{agit} = 1100$ rpm, $E_{dep} = -1.45$ V/Ag⁰/AgCl(s), $E_s = 4$ mV, $E_p = 25$ mV, $f = 16$ mV, $[Bi^{3+}]_r = 1.9$ μ mol/L.

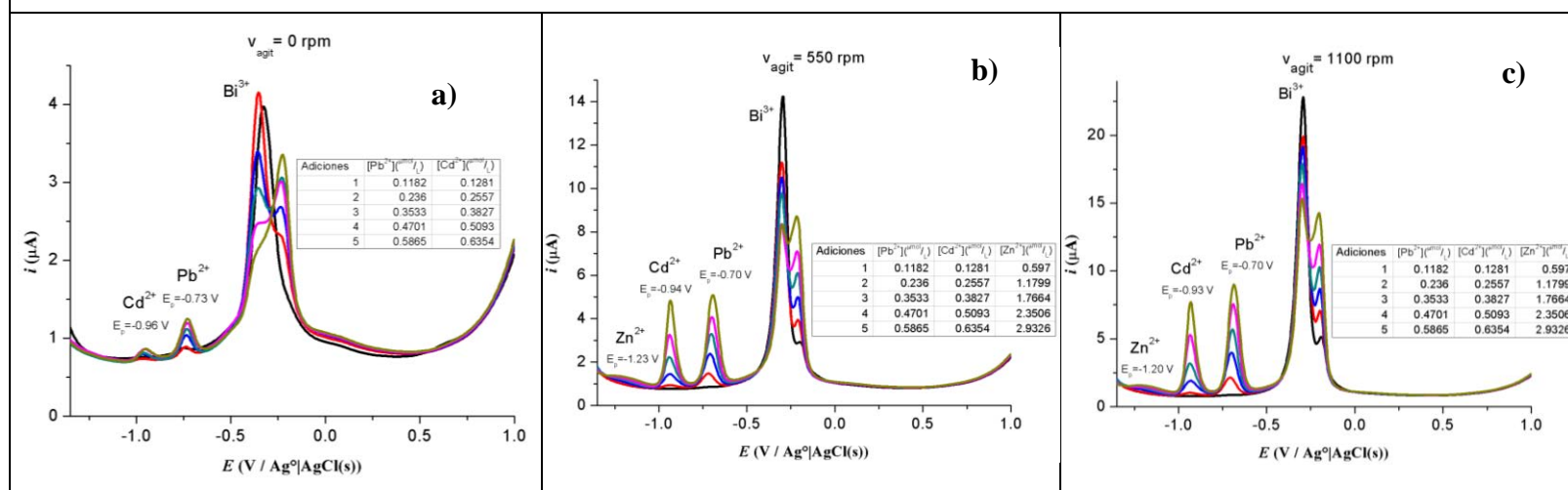


Figura A12. Voltamperograma (VRAOC) a) $v_{agit} = 0$ rpm; b) $v_{agit} = 550$ rpm; c) $v_{agit} = 1100$ rpm. Disolución amortiguadora: ácido acético/acetato de sodio, pH = 4.6, concentración total = 0.2 mol/L, $t_{dep} = 120$ s, $E_{dep} = -1.45$ V/Ag⁰/AgCl(s), $E_s = 4$ mV, $E_p = 25$ mV, $f = 16$ mV, $[Bi^{3+}]_r = 1.9$ μ mol/L.

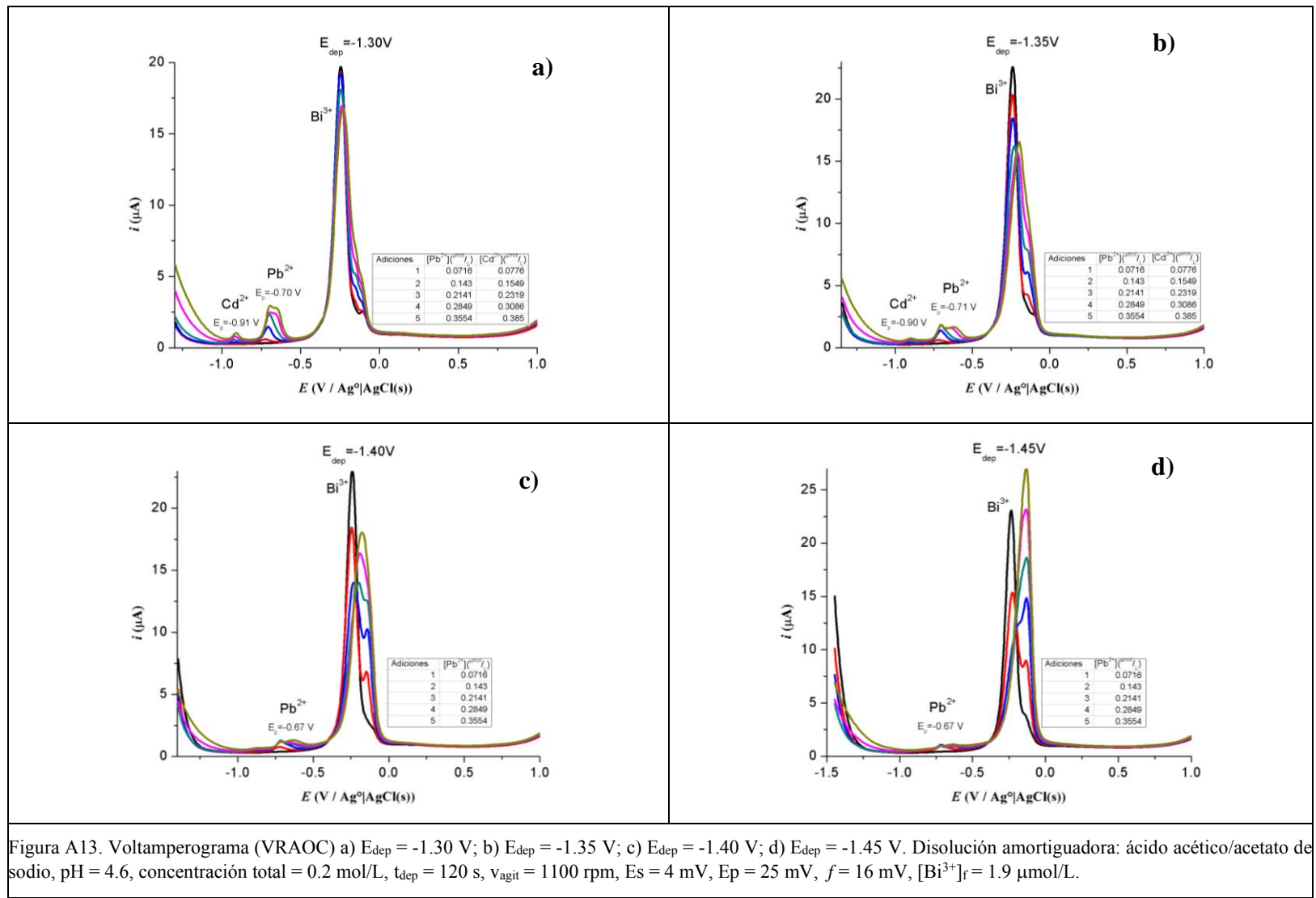


Figura A13. Voltamperograma (VRAOC) a) $E_{dep} = -1.30V$; b) $E_{dep} = -1.35V$; c) $E_{dep} = -1.40V$; d) $E_{dep} = -1.45V$. Disolución amortiguadora: ácido acético/acetato de sodio, pH = 4.6, concentración total = 0.2 mol/L, $t_{dep} = 120s$, $v_{agit} = 1100rpm$, $E_s = 4mV$, $E_p = 25mV$, $f = 16mV$, $[Bi^{3+}]_i = 1.9µmol/L$.

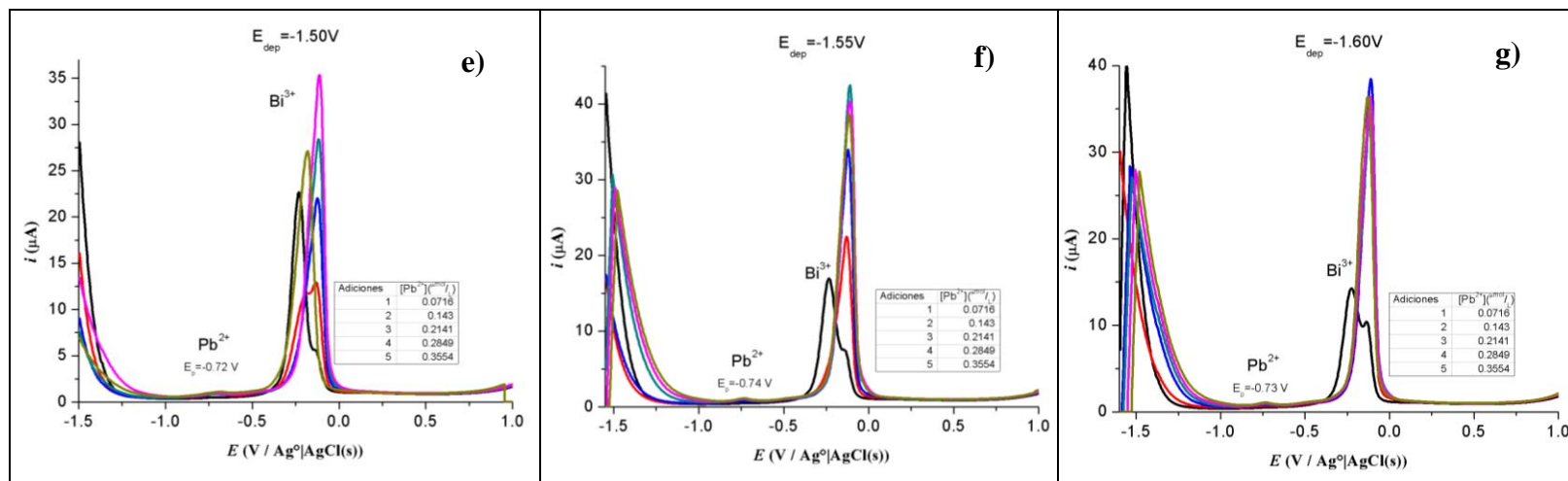


Figura A13 (cont). Voltamperograma (VRAOC) e) $E_{\text{dep}} = -1.50$ V; f) $E_{\text{dep}} = -1.55$ V; g) $E_{\text{dep}} = -1.60$ V. Disolución amortiguadora: ácido acético/acetato de sodio, $\text{pH} = 4.6$, concentración total = 0.2 mol/L, $t_{\text{dep}} = 120$ s, $v_{\text{agit}} = 1100$ rpm, $E_s = 4$ mV, $E_p = 25$ mV, $f = 16$ mV, $[\text{Bi}^{3+}]_f = 1.9$ $\mu\text{mol/L}$.

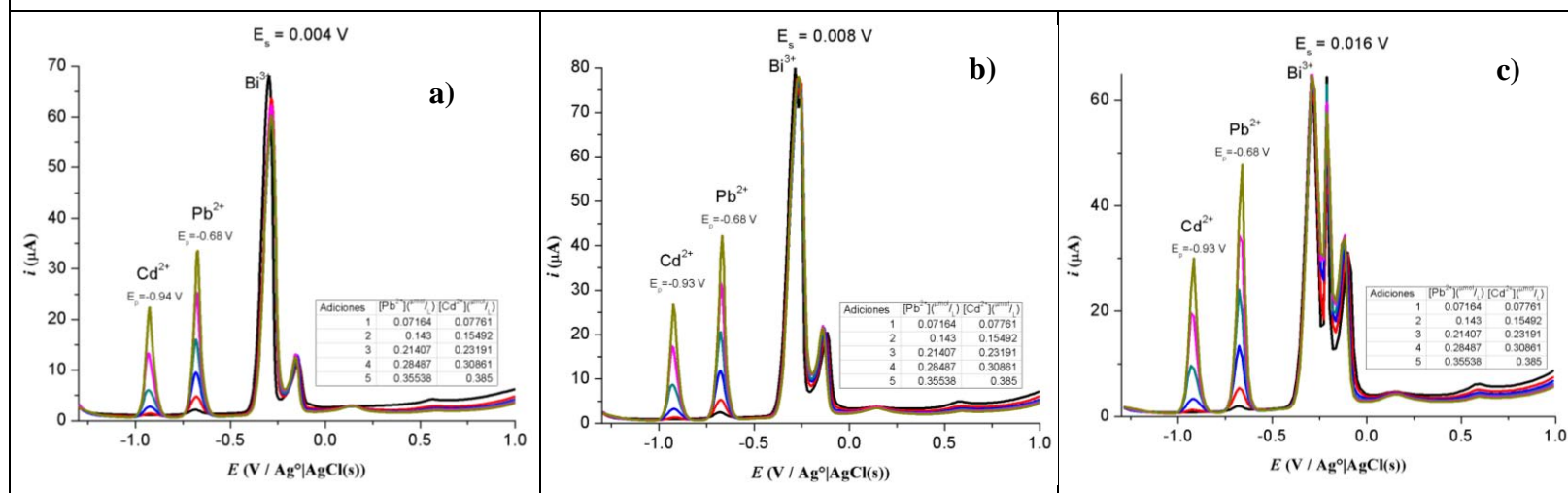


Figura A14. Voltamperograma (VRAOC) a) $E_s = 0.004$ V; b) $E_s = 0.008$ V; c) $E_s = 0.016$ V. Disolución amortiguadora: ácido acético/acetato de sodio, $\text{pH} = 4.6$, concentración total = 0.2 mol/L, $t_{\text{dep}} = 120$ s, $v_{\text{agit}} = 1100$ rpm, $E_{\text{dep}} = -1.30$ V/ $\text{Ag}^0|\text{AgCl(s)}$, $E_p = 25$ mV, $f = 16$ mV, $[\text{Bi}^{3+}]_f = 1.9$ $\mu\text{mol/L}$.

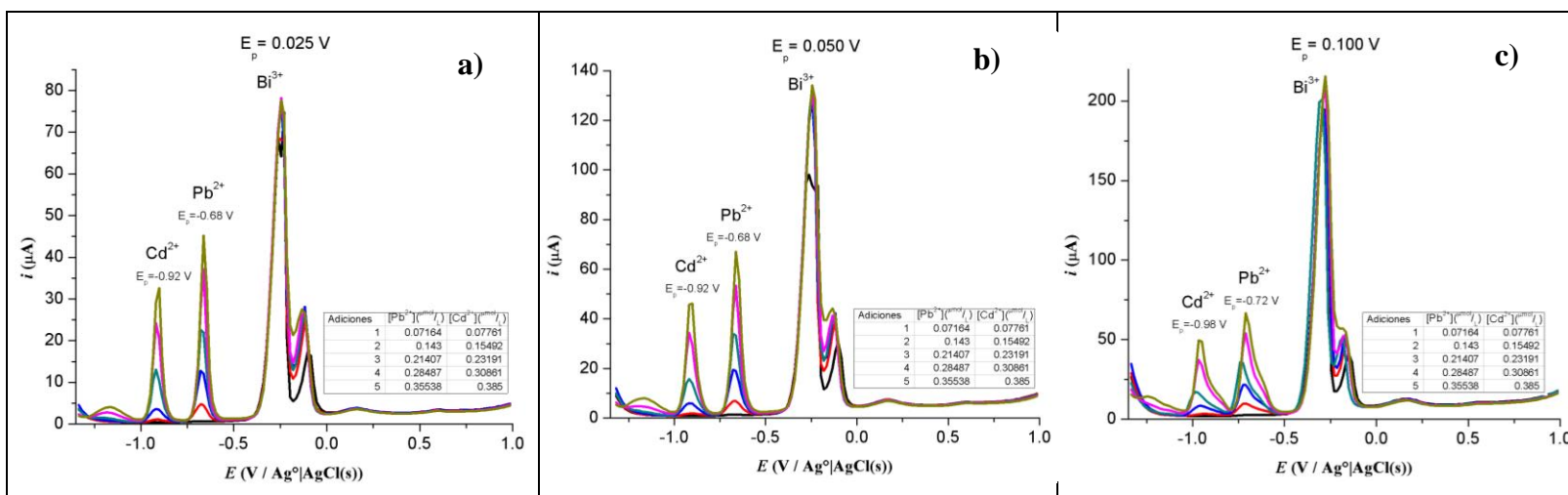


Figura A15. Voltamperograma (VRAOC) a) $E_p = 0.025$ V; b) $E_p = 0.050$ V; c) $E_p = 0.100$ V. Disolución amortiguadora: ácido acético/acetato de sodio, pH = 4.6, concentración total = 0.2 mol/L, $t_{dep} = 120$ s, $v_{agit} = 1100$ rpm, $E_{dep} = -1.35$ V/Ag°|AgCl(s), $E_s = 16$ mV, $f = 16$ mV, $[Bi^{3+}]_r = 1.9$ µmol/L.

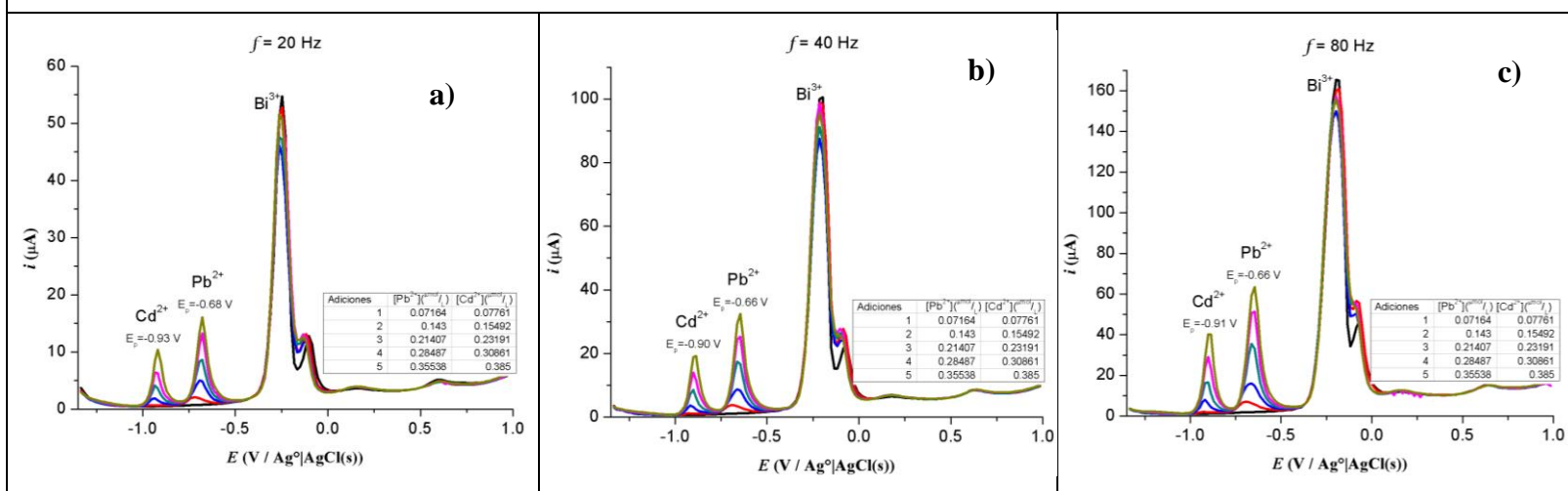


Figura A16. Voltamperograma (VRAOC) a) $f = 20$ Hz; b) $f = 40$ Hz; c) $f = 80$ Hz. Disolución amortiguadora: ácido acético/acetato de sodio, pH = 4.6, concentración total = 0.2 mol/L, $t_{dep} = 120$ s, $v_{agit} = 1100$ rpm, $E_{dep} = -1.35$ V/Ag°|AgCl(s), $E_s = 16$ mV, $E_p = 50$ mV, $[Bi^{3+}]_r = 1.9$ µmol/L.

ANEXO B: PRUEBA DE HIPÓTESIS.

B.1 Prueba de hipótesis para las pendientes de las curvas de calibración obtenidas en el estudio de la variación del potencial de depósito (VRAPD).

En la siguiente tabla se presentan los valores de las pendientes de las curvas de calibración obtenidas a distintos potenciales de depósito, con su respectivo error estándar¹.

Tabla B1. Valores de pendientes y errores estándar a distintos potenciales de depósito.		
$E_{\text{dep}} \text{ (V)}$	Pendiente ($\text{L } \mu\text{A/ } \mu\text{mol}$)	Error estándar ($\text{L } \mu\text{A/ } \mu\text{mol}$)
-1.40	14.78017	1.09703
-1.45	12.53686	0.44741
-1.50	12.98606	1.40247
-1.55	12.32023	1.23709
-1.60	11.36009	1.3875

Ahora bien, se quiere saber si los valores de las pendientes son significativamente diferentes o no. Para ello se tiene que plantear un par de hipótesis. La primera (hipótesis nula) es aquella en la cual se afirma que las pendientes son iguales. Lo anterior se expresa en términos de las medias poblacionales, como se muestra a continuación:

$$H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0 \quad \text{B.1}$$

En la segunda (hipótesis alternativa), se afirma que las pendientes son diferentes, lo cual se expresa de la siguiente manera:

¹ Todos los cálculos se realizaron en el programa Origin 8.

$$H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0 \quad \text{B.2}$$

Se sabe que, suponiendo una distribución normal, el parámetro Z_{calc} se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Z_{calc} = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}} \quad \text{B.3}$$

En donde $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ es la diferencia de las medias muestrales (valores de las pendientes).

$\mu_1 - \mu_2$ es la diferencia de medias poblacionales, aquella expresada en la hipótesis nula.

σ_i es el error estándar en el cálculo de las pendientes.

n_i es el número de puntos con los cuales se calculó la pendiente de la curva. Para todos los casos las curvas de calibración se construyeron con cinco puntos.

Para poder aceptar la hipótesis nula (las pendientes son iguales), el valor de Z_{calc} debe estar entre -1.96 y 1.96, teniendo una confianza del 95%. Si el valor de este parámetro se encuentra fuera del intervalo antes delimitado, se acepta la hipótesis alternativa (las pendientes son diferentes).

Empleando la ecuación B.3 se hicieron los cálculos para todos los pares posibles de pendientes. Los resultados se muestran en la tabla B2.

Comparando la pendiente de la curva obtenida a -1.40 V con cada una de las demás pendientes, se obtienen valores de Z_{calc} fuera del intervalo de -1.96 a 1.96, por lo que se puede concluir que hay suficiente evidencia para rechazar que la pendiente obtenida a -1.40 V es igual a cualquier otra de las pendientes.

Tabla B2. Valores de Z_{calc} .					
E_{dep}	-1.40 V	-1.45 V	-1.50 V	-1.55 V	-1.60 V
-1.40 V					
-1.45 V	4.23				
-1.50 V	2.25	-0.68			
-1.55 V	3.32	0.368	0.796		
-1.60 V	4.32	1.80	1.84	1.15	

Por otra parte, los valores de Z_{calc} obtenidos entre todas las demás pendientes se encuentran dentro de intervalo antes mencionado, por tanto no hay suficiente evidencia para rechazar que todas éstas pendientes son iguales entre sí.

ANEXO C: RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

C.1 Envío de muestra.

Para poder saber si el sistema que se estaba estudiando tenía presencia de cobre, se enviaron muestras de la disolución amortiguadora para ser analizadas por espectroscopía de absorción atómica en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), Facultad de Química, UNAM.

Las muestras se enviaron en envases de polipropileno que previamente se lavaron y secaron. Se transfirió la disolución amortiguadora directamente a los envases (aproximadamente 10 mL), se cerraron y se etiquetaron de manera adecuada. Así fue enviada a análisis, por duplicado, la disolución amortiguadora.

Los resultados reportados por la USAI se presentan a continuación.

C.2 Resultados para la primera muestra.



FACULTAD DE QUÍMICA - UNAM
UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN
LAB. DE ABSORCIÓN ATÓMICA
FR-USAI-FQ-AA-009



U.S.A.I.

Informe de resultados, análisis: 4742876546

Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldivar
(Zurisadai Padilla Gómez)
Depto. Química Inorgánica y Nuclear
Facultad de Química, UNAM
P R E S E N T E

1. Identificación de la muestra
Fecha de recepción: 29 de mayo 2014
Fecha de análisis: 27 de junio 2014

La muestra se encuentra contenida en un frasco de plástico color blanco.

Etiquetada como sigue:

Muestra	Etiqueta	Observaciones
1	BUFF01	Solución translúcida,

2. Objetivo del análisis
Cuantificar Cromo, Plomo, Cobre, Zinc y Cadmio en una muestra líquida.

Resultados:

La concentración de Cromo, Plomo, Cobre, Zinc y Cadmio obtenida en la muestra es:

Muestra	ppb Cr	ppb Cu	ppb Zn	ppb Cd	ppb Pb
BUFF01	42.88	299.03	40.22	ND	18.83

ppb= partes por billon = $\mu\text{g/L}$



FACULTAD DE QUÍMICA - UNAM
UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN
LAB. DE ABSORCIÓN ATÓMICA
FR-USAI-FQ-AA-009



U.S.A.I.

ATENTAMENTE

"Por mi raza hablará el espíritu"

Cd. Universitaria, México, D. F., 22 de agosto 2014

Q. Araceli Tovar Tovar

Responsable del Área DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Anexos:

Método analítico utilizado

Espectrometría ICP-MS

Análisis realizado siguiendo el procedimiento técnico: PT-USAI-FQ-AA-001.

La muestra se digiere en horno de microondas marca CEM, modelo MDS 2000.

Para la calibración se emplea un estándar:

High-Purity Standards

Cat# ICP-200.7-5

Lote # 1229733

Cad: 07 Oct 2014

C.3 Resultados para la segunda muestra.



FACULTAD DE QUÍMICA - UNAM
UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN
LAB. DE ABSORCIÓN ATÓMICA
FR-USAI-FQ-AA-009



U.S.A.I.

Informe de resultados, análisis: 6353877462

Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldivar
(Zurisadai Padilla Gómez)
Depto. Química Inorgánica y Nuclear
Facultad de Química, UNAM
P R E S E N T E

1. Identificación de la muestra
Fecha de recepción: 29 de mayo 2014
Fecha de análisis: 27 de junio 2014

La muestra se encuentra contenida en un frasco de plástico color blanco.

Etiquetada como sigue:

Muestra	Etiqueta	Observaciones
1	BUFF02	Solución translúcida,

2. Objetivo del análisis
Cuantificar Cromo, Plomo, Cobre, Zinc y Cadmio en una muestra líquida.

Resultados:

La concentración de Cromo, Plomo, Cobre, Zinc y Cadmio obtenida en la muestra es:

Muestra	ppb Cr	ppb Cu	ppb Zn	ppb Cd	ppb Pb
BUFF01	37.30	183.01	29.53	ND	12.65

ppb= partes por billón = $\mu\text{g/L}$



FACULTAD DE QUÍMICA - UNAM
UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN
LAB. DE ABSORCIÓN ATÓMICA
FR-USAI-FQ-AA-009



U.S.A.I.

ATENTAMENTE

"Por mi raza hablará el espíritu"

Cd. Universitaria, México, D. F., 25 de agosto 2014

Q. Araceli Tovar Tovar

Responsable del Área DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Anexos:

Método analítico utilizado

Espectrometría ICP-MS

Análisis realizado siguiendo el procedimiento técnico: PT-USAI-FQ-AA-001.

La muestra se digiere en horno de microondas marca CEM, modelo MDS 2000.

Para la calibración se emplea un estándar:

High-Purity Standards

Cat# ICP-200.7-5

Lote # 1229733

Cad: 07 Oct 2014