



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

101  
2ij

COMITÉ PROFESIONAL  
FAC. DE QUIMICA

DETERMINACION DE Pb, Cd Y Zn POR  
REDISOLUCION ANODICA EN LODOS PROVENIENTES  
DE AGUAS RESIDUALES DE LA PLANTA  
DE CHAPULTEPEC.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO  
P R E S E N T A  
EDGAR DAVID RODRIGUEZ GARCIA



MEXICO, D. F.

1996

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

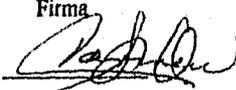
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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.**

<b>Presidente</b>	<b>Profesora. Ma del Carmen Sansón Ortega</b>
<b>Vocal</b>	<b>Profesora. Rosa Lorenia Mora Tovar y Chávez</b>
<b>Secretario</b>	<b>Profesor. José Alejandro Baeza Reyes</b>
<b>1er Suplente</b>	<b>Profesor. José de Jesús García Valdés</b>
<b>2do. Suplente</b>	<b>Profesora. Ma. Adelina Jimenez Arellanes</b>

**Sitio donde se desarrolló el tema: Anexo del laboratorio 3-A de la Facultad de Química.  
UNAM**

<b>Asesor del tema</b>	<b>Profesora. Ma del Carmen Sansón Ortega</b>	<b>Firma</b> 
<b>Sustentante</b>	<b>Edgar David Rodriguez Garcia</b>	

**A mi madre:** Por colocarme en el lugar donde me encuentro.

**A mi padre:** Por todo su apoyo, consejos y enseñanzas.

**Gracias a ambos por el esfuerzo y sacrificio, para que su hijo sea un Profesionista.**

**Gracias.**

**A Agueda.**

A mis hermanos Berenice y Daniel, por hacerme la vida imposible.

A mis Abuelos por todo su cariño.

A mis tíos por su apoyo y por creer siempre en mí.

**A la maestra Carmen Sansón, por ser un pilar importante en este trabajo, por su enseñanza, paciencia y apoyo.**

**Gracias.**

Gracias a la Universidad y Profesores que lograron mi educación.

A mis amigos.

En especial a aquellos que siempre se encuentran en los momentos buenos y malos.

**“La nube ignora por qué se desplaza en una determinada dirección y a una velocidad específica .**

**Siente un impulso.....ése es el rumbo del momento.  
Pero el cielo conoce las razones y configuraciones que hay detrás de todas las nubes  
para llevarlas más allá de los horizontes”.**

## INDICE

	<b>Página</b>
INTRODUCCION.	... 1
I. GENERALIDADES.	
1. INTRODUCCION A LA TOXICIDAD DE LOS METALES PESADOS.	
1.1 Emisión de metales	... 3
1.2 Consideraciones toxicocinéticas y toxicodinámicas sobre los elementos metálicos.	... 5
1.3 El Plomo	... 5
1.4 El Cadmio	... 7
1.5 El Cinc	... 8
2. AGUAS Y LODOS RESIDUALES	
2.1 Aguas Residuales	... 9
2.2 Lodos Residuales	... 11
2.3 Disposición final de los lodos estabilizados	... 13
3. PRINCIPIOS DE ELECTROQUIMICA ANALITICA	
3.1 Electroquímica	... 15
3.2 Métodos Voltamperométricos	... 22
3.3 Voltamperometría por redisolución Anódica.	... 26
3.4 Determinación oficial de Pb, Cd y Zn.	... 30
II. OBJETIVOS	... 32
III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
1. MATERIALES Y REACTIVOS	... 33
2. METODOLOGIA	
2.1 Adecuación del sistema analítico.	... 35
2.2 Técnica Analítica Operativa.	... 39
2.3 Determinación por Absorción Atómica	... 42
2.4 Comparación de ambos métodos	... 43

<b>IV. RESULTADOS</b>	<b>.... 44</b>
<b>V. DISCUSION DE RESULTADOS</b>	<b>.... 51</b>
<b>VI. CONCLUSIONES</b>	<b>.... 59</b>
<b>VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>	<b>.... 62</b>

## INTRODUCCION.

Hoy en día, uno de los grandes problemas ambientales, es la contaminación de los cuerpos receptores de agua ( ríos, lagunas, mares, etc. ) . La principal fuente de contaminación son las aguas residuales generadas por las grandes ciudades.

Actualmente en la República Mexicana, se genera un volumen aproximado de 100 metros cúbicos por segundo de aguas residuales y que a su vez generan 12,614,000 toneladas de carga orgánica o Lodos Residuales. ( 16 )

Los lodos producidos por las plantas de tratamiento, requieren un proceso especial, antes de darles una disposición final adecuada para una posible reutilización.

La Facultad de Ingeniería de la UNAM, propuso la construcción de cuatro digestores anaerobios, los cuales pretenden estabilizar los lodos residuales, provenientes del tratamiento primario de las aguas de la planta situada en Chapultepec. La determinación de algunos componentes tóxicos, es importante para dar un seguimiento al proceso de estos digestores.

El estudio realizado por la Facultad de Ingeniería, determina metales pesados por Absorción Atómica , pero la mayoría de sus determinaciones caen por debajo del límite de detección del método.

El proporcionar un método alternativo para la determinación de algunos metales pesados, es el principal interés de este trabajo. Como antecedente, se sabe que las técnicas operatorias electroanalíticas proveen un grado de sensibilidad importante y más aún, para la determinación de trazas metálicas, la Voltamperometría de Redisolución Anódica, es un método que proporciona ciertas ventajas respecto al método de Absorción Atómica, el cual es utilizado comúnmente hoy en día.

Además de contribuir con otras facultades de nuestra Universidad, se van a comparar resultados que presenta la Absorción Atómica y la Voltamperometría de Redisolución Anódica, para poder observar cuál método es el más adecuado para la determinación de trazas metálicas. Además, se proporcionará información toxicológica, la cual podrá orientar para una mejor disposición final de los lodos residuales, cooperando de esta manera a resolver un problema social, económico, científico y tecnológico.

El presente trabajo, toca ciertos puntos del desarrollo de un método analítico, como es la determinación de los metales, proponer una metodología analítica, una técnica operatoria y la quimiometría. Sin embargo, no se concluye con el desarrollo completo de un método analítico.

## I. GENERALIDADES

### 1. INTRODUCCION A LA TOXICIDAD DE LOS METALES.

#### 1.1 Emisión de metales.

Los aspectos toxicológicos que presentan los metales, deben ser considerados por la amplia presencia de éstos en nuestro medio ambiente. Los metales acompañan al hombre en su vida cotidiana, ya que tienen numerosos y diversos usos incluyendo a los procesos industriales.

La presencia de metales en el ambiente, puede deberse principalmente a las diversas actividades que realiza el hombre las cuales incrementan la cantidad de metales en el aire, agua, suelos y alimentos; y en menor proporción, la alteración de las formas de participación bioquímicas de los elementos en los procesos naturales.

Los metales en la naturaleza tienen caminos o rutas en la biósfera de nuestro planeta, si tomamos en cuenta como punto de partida la emisión de metales por actividades humanas y aquellas que se producen por fenómenos naturales, el siguiente esquema nos da información sobre su distribución (1).

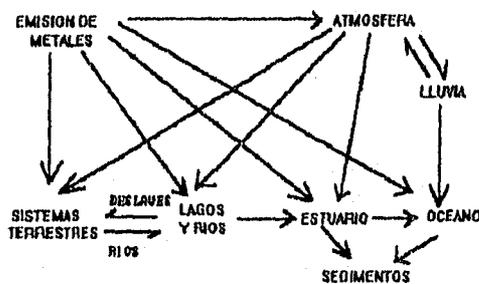


Figura 1.1  
Rutas que siguen los diversos elementos metálicos en la Naturaleza

Como se mencionó anteriormente la emisión de metales se lleva a cabo por dos fuentes principales:

1. Por actividades humanas.
2. Fenómenos naturales.

La tabla No. 1 nos muestra las cantidades generadas de metales pesados por estas dos fuentes principales. (2)

**TABLA 1**  
Estimación global anual de la emisión de ciertos metales en la atmósfera en 1980

METAL	ACT. HUMANA (1) ( ton. métricas)	FEN. NATUR. (2) (ton. métricas)
PLOMO	20000	6
CINC	840	36
COBRE	260	19
VANADIO	210	65
NIQUEL	98	28
NIQUEL	94	58
CADMIO	6	0.3

No obstante que los datos que se presentan, corresponden a hace quince años; en la actualidad no se encuentran variaciones apreciables o han aumentado en las mismas proporciones. (1)

### **1.2 Consideraciones toxicocinéticas y toxicodinámicas sobre los elementos metálicos. (3)**

Los metales pueden existir en su estado elemental o unidos a ligantes inorgánicos u orgánicos, la velocidad de absorción va a depender de su estado físico, por ejemplo, las formas elementales o unidas a ligandos inorgánicos, pueden ser absorbidos de una manera similar a la que ocurre con los nutrientes metálicos del organismo:

- a) La sustitución de los metales que actúan como cofactores enzimáticos, por otros metales tóxicos, provoca una disfunción de la actividad enzimática.
- b) Los metales debido a su reactividad pueden unirse a grupos sulfhídricos claves en centros enzimáticos activos.

### **1.3 EL PLOMO.**

#### **ABSORCION, DISTRIBUCION Y EXCRECION.**

Las vías principales de absorción son el tracto gastrointestinal y el sistema respiratorio, las contaminaciones pueden ser por alimentos o por inhalación de vapores. En Estados Unidos la ingesta de plomo promedio es de 0.1-2 mg. diarios (1). Además la absorción de plomo está determinada también por la edad. Un adulto absorbe alrededor del 10% del plomo ingerido, mientras que los niños absorben hasta un 40%. Esto se explica ya que se piensa que el  $Pb^{2+}$  y el  $Ca^{2+}$  compiten por el mismo mecanismo de transporte.

Una vez absorbido el plomo se distribuye por todos los tejidos blandos, como son el riñón y el hígado para pasar a depositarse en huesos, dientes y cabellos.

La eliminación se da por vía renal, aunque no resulta muy eficiente ya que se filtra muy poco por las nefronas, debido a que el plomo se encuentra mayoritariamente en los eritrocitos. También se excreta por sudor y leche materna. (5,6)

## INTOXICACION

La vida media del metal en la sangre es de 1 a 2 meses. Por otro lado en los huesos la vida media es de 20 a 30 años. Si la ingesta diaria de Plomo es de 0.6 mg. no se presentan síntomas de toxicidad durante toda la vida.

Los signos y síntomas de intoxicación crónica por plomo recibe el nombre de SATURNISMO. En el tracto gastrointestinal produce fuertes dolores intestinales que se conocen como cólicos saturninos. En el sistema neuromuscular, produce parálisis y síntomas menos severos como debilidad muscular y fatiga. En el sistema nervioso causa neuropatía periférica en adultos y en niños encefalopatías manifestadas por irritabilidad, ataques y coma.

Los bajos índices de plomo causan daños neurológicos, principalmente en niños. Se caracterizan por una disminución del coeficiente IQ y problemas de aprendizaje. En los adultos generalmente produce dolores de cabeza y mareos, pero a pesar de ser dosis pequeñas, un tiempo prolongado de exposición puede llegar a desarrollar neuropatías periféricas. (1, 5, 6, 8)

Cuando la concentración alcanza 50  $\mu\text{g}/\text{dl}$ , empiezan a aparecer síntomas característicos de un daño encefalopático (9)

Las medidas terapéuticas para una intoxicación por plomo, puede ser por compuestos quelantes como el edetato sódico de calcio ( $\text{CaNa}_2\text{EDTA}$ ), dimercaprol y d-penicilamina. Los dos primeros suelen usarse combinados para el tratamiento de encefalopatía saturnina.

(1,3 y 5)

## **1.4 EL CADMIO.**

### **ABSORCION, DISTRIBUCION Y EXCRECION.**

El cadmio se absorbe poco en el tracto gastrointestinal (5% aprox.) , en cambio en el tracto respiratorio es mayor (10-40%) y posteriormente es transportado a la sangre unido a eritrocitos y albúmina. Luego de la distribución en el hígado y en el riñón, se encuentra alrededor del 50% en la carga corporal total de cadmio. Esto se explica porque en estos órganos se encuentra la proteína metalotioneína, la cual es muy afin al cadmio y cinc. (10 y 11). La excreción biliar de este metal es casi nula ya que se encuentra unido a la metalotioneína. La eliminación fecal es aún más importante que la excreción urinaria.

### **INTOXICACION.**

La intoxicación aguda se produce generalmente por inhalación (en general, óxido de cadmio) y por ingestión de sales del metal. Si se administró por vía oral se caracteriza por náuseas, vómitos, salivación, diarrea, y cólicos abdominales. Cuando se inhala resulta mucho más tóxico, produce irritación en el tracto respiratorio superior, dolores torácicos, náuseas, mareos y diarrea. Puede llegar a producir edemas pulmonares o enfisema residual con fibrosis.

La intoxicación crónica por una exposición prolongada, afecta al riñón debido a la exposición pulmonar o gastrointestinal. Por inhalación se observan efectos pronunciados en los pulmones.

### **TRATAMIENTO.**

El tratamiento se realiza igual que con el plomo, por medio de compuestos quelantes, el más usado terapéuticamente es el Dimercaprol y el EDTA. ( 1,3 y 7 )

## **1.5 EL CINC**

El cinc es un metal importante para la dieta humana, ya que es un elemento esencial en el organismo, se requiere una dosis de 10 a 20 mg. diarios. Forma parte de varias rutas biológicas, funciones enzimáticas y está presente en un gran número de metaloenzimas (anhidrasa carbónica, alcohol deshidrogenasa, etc.).

### **ABSORCION, DISTRIBUCION Y EXCRECION.**

Bajo condiciones normales no todo el cinc que se consume con la dieta es absorbido. En el duodeno se absorbe únicamente de un 20% a 30%. Se encuentran grandes concentraciones de cinc en el hígado, riñón y páncreas. El cinc se deposita en altas concentraciones en los órganos reproductores y en los ojos.

El cinc es eliminado principalmente por el tracto gastrointestinal, en menor proporción en el fluido pancreático, biliar, orina y leche materna. El cadmio tiene una acción antagonista con el cinc, lo cual ayuda a prevenir ciertos padecimientos como lesiones dérmicas, daño testicular, cambios teratogénicos, etc. El cadmio puede ser considerado como un antimetabolito del cinc.

### **TOXICIDAD.**

Las intoxicaciones que se llegan a presentar por cinc, son a causa de alimentos acidificados por contenedores galvanizados. Los síntomas de tal intoxicación consisten en fiebre, vómitos, dolor estomacal y diarreas. Otra forma de intoxicación, es la que se presenta por la exposición industrial, ya que es inhalado en forma de óxido de cinc, lo cual ocasiona aumento de temperatura corporal, cianosis, dermatosis y ulceraciones en la nariz.

### **TRATAMIENTO**

Como se ha mencionado, el tratamiento para una intoxicación con metales pesados consiste en la quelación o formación de complejos con el metal en cuestión.

En este caso el Edetato es el agente de elección y como alternativo dimercaprol.(1,3 y 5)

## **2. AGUAS Y LODOS RESIDUALES.**

### **2.1 AGUAS RESIDUALES.**

Se les conoce como aguas residuales a las aguas que abastecen una población después de haber sido impurificadas por diversos usos (12) . Las aguas residuales se originan por:

- Desechos humanos y animales.
- Desperdicios caseros
- Corrientes pluviales
- Infiltraciones de aguas subterráneas.
- Desechos industriales.

Si consideramos el agua que abastece a una población, el volumen va a variar de acuerdo al tamaño de ésta. Si tomáramos en cuenta las aguas residuales que genera una ciudad ; por ejemplo: México, ésto se convierte en un verdadero problema para la sociedad, puesto que el volumen de aguas residuales promedio en una ciudad es alrededor de 800 L. o más por persona y por día (13); por lo tanto, es necesario desarrollar procesos para el tratamiento de aguas, ya que éstas podrían ser un peligro latente para la salud en muy diversos aspectos.

Existen diversos métodos propuestos, los cuales incluyen en general cinco procesos:

#### **1.-Tratamiento preliminar.**

Separación de los sólidos mayores o flotantes y ayuda a eliminar excesos de grasas o aceites. Este tratamiento incluye diversos dispositivos como rejillas, desmenuzadores, desarenadores y tanques de preaeración. En algunos métodos la cloración se incluye en el tratamiento preliminar.

## 2.-Tratamiento primario.

Por medio de sedimentación se separa aproximadamente el 50% más o menos de los sólidos suspendidos. Esto se lleva a cabo por medio de tanques de diversos tipos, ya sean sépticos, de doble acción, etc. Algunos métodos proponen la adición de productos químicos, lo cual ayuda a eliminar casi totalmente los sólidos suspendidos.

## 3.-Tratamiento secundario

Este depende de los procesos biológicos que llevan a cabo los microorganismos aerobios y anaerobios, los cuales incluyen diversos equipos o dispositivos para un mejor desempeño. Algunos son filtros conectados a tanques de sedimentación, tanques de aereación y lagunas de estabilización.

## 4.-Desinfección.

El principal agente desinfectante es el cloro, que es de uso relativamente fácil y de bajo costo.

## 5.-Tratamiento Avanzado.

Este tratamiento se encarga de remover nutrientes como nitrógeno, fósforo, etc. Los métodos utilizados en este tratamiento son la filtración y la coagulación. Esta última consiste en incrementar el pH para lograr una extracción de los metales, el agente coagulante más usado es la cal. ( 14)

Este es un breve resumen de los procesos que le son realizados al agua para tratar de eliminar todo riesgo tóxico extremo y lograr además ésta pueda ser empleada para otros usos.

Sin embargo, todo tratamiento genera nuevos desechos y el tratamiento de las aguas genera lodos residuales.

## 2.2 LODOS RESIDUALES.

El lodo puede ser considerado como una sustancia que se encuentra generalmente disuelta en agua.

Como mencionamos anteriormente el tratamiento de aguas genera lodos residuales , los cuales pueden ser de 10 tipos:

- 1.Los sólidos que son retenidos en las rejillas del tratamiento preeliminar.
- 2.Los sólidos sedimentados en los desarenadores
3. Natas que se forman a partir del material flotante de todos los tanques y depósitos de tratamiento.
- 4.Lodos primarios, que poseen características más desagradables, ya que son extraídos de los sedimentadores primarios.
- 5.Lodos de precipitación química, que son obtenidos a partir de los agentes químicos que se utilizan para la extracción de los metales.
- 6.Lodos que se encuentran con cierta carga de material biológico, por lo cual se encuentran en determinado grado de putrefacción; generalmente estos lodos se conocen como activados.
7. Los lodos producidos por los filtros rociadores, a los cuales se les conoce como humus.
- 8.Lodos digeridos anaeróbicamente.
- 9.-Lodos digeridos aeróbicamente
10. Los lodos que se encuentran contenidos en los tanques sépticos, contienen  $H_2S$  y otros gases. (13 )

Para un mejor manejo y disposición de estos lodos se han desarrollado métodos para mantenerlos estables ya sea disminuyendo el volumen o descomponiendo la materia orgánica.

Uno de los métodos más utilizados de estabilización de lodos, es la DIGESTION ANAEROBIA (14,15) , ya que ésta presenta un mayor número de ventajas, tales como proporcionar lodos sin olor agresivo y reducir la cantidad de microorganismos patógenos, además de que por este tratamiento, los lodos pueden llegar a ser utilizados en el mejoramiento de suelos.

#### 2.2.1. DIGESTION ANAEROBIA.

La digestión aneróbica es un método de estabilización biológico; así como la digestión aerobia. A continuación se mencionan tres tipos de digestión anaeróbica.

##### a) Digestión Mesofílica.

Consta de dos procesos:

-Se somete a una temperatura de 30° -37° C en un tanque cerrado con mezcla de lodos completa.

-Posteriormente se mantiene a temperatura ambiente en tanques abiertos, durante 15 a 20 días.

##### b) Digestión Termofílica.

La temperatura de operación es de 40° a 45° C, es mucho más eficiente, reduce en mayor proporción la cantidad de organismos patógenos y sólidos volátiles, tiempos de retención más cortos. Aunque este proceso tiene como desventaja ser muy inestable.

##### c) Digestión sin calor.

Se lleva a cabo en lagunas de estabilización, no es muy usado ya que presenta más desventajas, tales como requerir grandes superficies y generación de olores desagradables.

La digestión doble y el composteo son otras técnicas de estabilización de menor uso.

Existe otro tipo de estabilización realizada por productos químicos.

1.- Adición de cal para producir un pH mayor a 12

2.- Adición de otros agentes químicos bactericidas como:

Agentes clorados, Peróxidos y Agentes oxidantes fuertes ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{O}_3$ , etc.)

### **2.3 DISPOSICION FINAL DE LOS LODOS ESTABILIZADOS. ( 16 )**

Existen diversas alternativas para disponer de las grandes cantidades de lodo que se generan por los tratamientos de aguas residuales. Los más factibles son:

a) Incineración.- Se realiza por pirólisis y combustión a temperaturas extremas de alrededor de  $800^\circ\text{C}$ . Este proceso ocasiona que Cd y Pb se liberen a la atmósfera aproximadamente en una proporción mayor del 50%.

b) Rellenos sanitarios

Esta es una de las opciones más utilizadas, pero aplicarla depende del control sanitario que se encargue de regular esta disposición de los lodos, ya que involucra factores ambientales, económicos, sociales, etc; por lo cual, no resulta siempre muy viable.

c) Fertilizante

El uso de lodos residuales en general presentan una buena acción fertilizante. Sin embargo, existen ciertos tipos de lodos que contienen ciertos elementos que a determinadas concentraciones pueden causar toxicidad a la vegetación y que provienen generalmente de Industrias

Por ejemplo el Zn, será tóxico para las plantas mucho antes de que en sus tejidos se alcancen niveles peligrosos para el ser humano.

Los metales pesados se consideran nocivos para el crecimiento de las plantas, aunque la absorción y la acumulación de éstos va a estar en función del tipo de suelo.

Influyen factores como el pH, la cantidad de fósforo, la materia orgánica presente, la capacidad de intercambio catiónico, humedad, temperatura y aereación.

Por lo anterior mencionado, la mejor disposición de los lodos, es su utilización como fertilizantes, pero considerando las concentraciones de los metales pesados que contengan, así como un estudio sobre el tipo de suelo, en el cual van a desarrollar esta función. La cantidad de lodo que puede ser aplicado para un sitio con una vida promedio, está basada como ya mencionamos, en las cargas acumulativas de metales, estas cantidades están señaladas en la tabla 2. (13)

**TABLA 2**  
Cargas acumulativas de metales pesados.

<b>Metal</b>	<b>Límite Total del Metal (kg/ha)</b>	<b>Concentración del Metal en el lodo (mg/kg)</b>	<b>Cantidad Total de lodo permitida (tm/ha)</b>
<b>CADMIO</b>	10	50	200
<b>CINC</b>	560	3000	187
<b>PLOMO</b>	1120	500	2240

### 3. PRINCIPIOS DE ELECTROQUIMICA ANALITICA

La química analítica instrumental se divide en cuatro partes (17) :

- a) Técnicas espectroscópicas
- b) Técnicas electroquímicas
- c) Técnicas cromatográficas
- d) Técnicas diversas

#### 3.1 ELECTROQUIMICA

El presente trabajo, utiliza una técnica electroquímica para conocer la concentración y composición de nuestras muestras problemas.

Los procesos electroquímicos; además de las mediciones electroquímicas, aplican en muchas áreas, tales como en las síntesis industriales, los estudios de corrosión, la experimentación fisiológica y la investigación de las baterías, etc. (21)

Para conocer los principios sobre los que se basa debe saberse que:

" La electroquímica analítica, es la parte de la química analítica que se encarga del estudio de todos aquellos procesos, que se generan por una perturbación eléctrica externa o espontánea en las interfases electrodo-solución."

Una reacción electroquímica, es una reacción de cambio de electrones (oxidación o reducción) de un par redox a otro, por medio de conductores eléctricos, la cual se manifiesta por medio de una corriente de electrólisis (Si se impone un potencial eléctrico) o un cambio de potencial en la interfase electrodo-disolución (si se impone una corriente eléctrica). De acuerdo a ésto, se requieren dos electrodos que actúen como conductores eléctricos en contacto con dos disoluciones iónicas. Las interfases electrodo-disolución deben estar suficientemente separadas por alguna barrera semipermeable. (18)

Un sistema electroquímico básico consta de:

#### 1. LA CELDA DE ELECTROLISIS.

Dentro de la celda solo se miden los procesos que ocurren en una sola de las interfases , que es en donde se encuentra el analito de interés. Para medir estos procesos se requiere de tres electrodos:

- a) Electrodo de Trabajo.- Es el electrodo en el cual ocurre la reacción de interés
- b) Electrodo Auxiliar.- Es el electrodo cuya función es transportar la corriente en el circuito eléctrico.
- c) Electrodo de Referencia.- Es un electrodo de composición conocida y constante, que sirve como referencia para medir el potencial del electrodo de trabajo respecto a éste.

En la figura 3.1 se muestra una celda típica con dichos electrodos.

#### 2. POTENCIOMETRO.

Se requiere para medir el potencial del electrodo de Trabajo con respecto al electrodo de referencia.

#### 3. AMPERIMETRO.

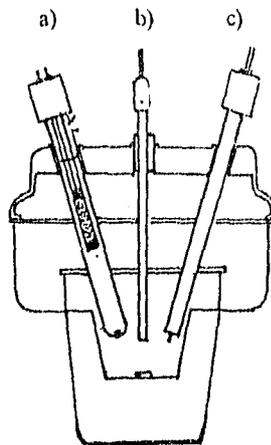
Se requiere un microamperímetro o registrador que mida la corriente generada en la celda electroquímica.

#### 4. POTENCIOSTATO.

Se requiere un potencióstato para imponer una diferencia de potencial constante y controlada entre el electrodo de Trabajo y el electrodo de referencia.

Figura 3.1

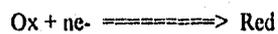
Celda típica para electroquímica. a) Electrodo de referencia, b) Electrodo de trabajo, c) Electrodo auxiliar. La posición de los electrodos minimiza la caída óhmica debida a la resistencia de la disolución.



#### A. PROCESO ELECTROQUIMICO DE REDUCCION EN EL ELECTRODO DE TRABAJO. (18)

Al imponer un potencial diferente al potencial de equilibrio, pueden ocurrir diversos eventos que acompañan a la reacción electroquímica de reducción.

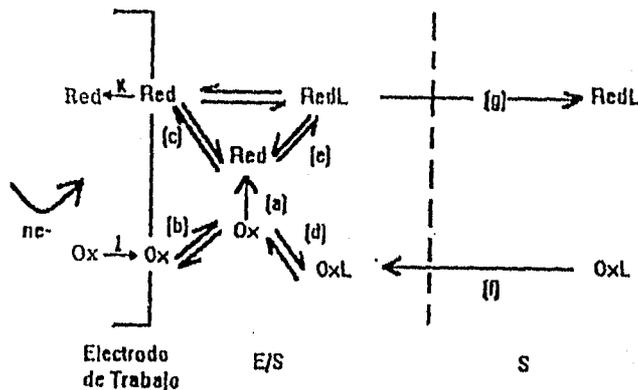
a) Reacción Electroquímica de reducción.



- b) Adsorción del oxidante libre o en forma de OxL, antes de reducirse. ( Donde L es un ligante)
- c) Adsorción del reductor libre o en forma de RedL, después de producirse por reducción de Ox.
- d) Disociación del complejo formado por el oxidante y el ligante L en solución, antes de que se reduzca.
- e) Formación del complejo RedL u otro, una vez producido el reductor al electrodo.
- f) Transporte del oxidante complejado del seno de la disolución a la interfase electrodo - disolución
- g) Transporte del reductor complejado de la interfase al seno de la disolución.
- h) Difusión al interior del electrodo.
- i) Difusión al exterior del electrodo.

Todos los eventos ocurren en una manera simultánea una vez alcanzada la energía de potencial necesaria para que se verifique el intercambio de electrones. No necesariamente ocurren todos los eventos.

Figura 3.2  
EVENTOS POSIBLES QUE ACOMPAÑAN A LA REACCION ELECTROQUIMICA



La serie de eventos que generan lecturas en el potenciómetro y en el microamperímetro, reciben diferentes aportes en su lectura, tanto de potencial como de corriente y pueden ser detectadas externamente:

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

$$I_{\text{medida}} = \underbrace{i_{\text{capacitiva}} + i_{\text{migración iónica}} + i_{\text{difusión}} + i_{\text{convectiva}}}_{i_{\text{faradaica o de electrólisis}}}$$

El potenciómetro registra la suma de:

- Potencial impuesto ( $E_i$ )
- Potencial de unión líquida, debido a la separación semipermeable de las dos fases líquidas iónicas ( $E_j$ )
- Potencial de resistencia eléctrica de la disolución al paso de la corriente  $E=IR_s$

En realidad,  $E_j$  al usar membranas de separación adecuadas, puede ser despreciable; en el caso de  $IR$  se puede prescindir de esta resistencia usando electrolitos soporte que disminuyan la resistencia eléctrica de la disolución.

El microamperímetro registra la suma de:

- Corriente capacitiva ( $i_{\text{capacitiva}}$ )
- Corriente faradaica o de electrólisis ( $i_m + i_d + i_{\text{conv}}$ )

La corriente capacitiva o residual que obedece al fenómeno eléctrico de la doble capa eléctrica puede ser despreciable al usar microelectrodos, los cuales disminuyen el área electroactiva del electrodo. En la corriente faradaica está influenciada la forma en que

la especie electroactiva llega a la interfase. Al usar electrolito soporte se disminuye el aporte del analito a la corriente de migración total volviéndolo despreciable. La corriente convectiva se mantiene constante, si se mantiene un régimen de agitación conocido y controlado ( laminar).

Por lo anterior las variables a controlar son:

$\Delta E = ( E_i - E_{ER} )$                       Perturbación: variable independiente

I medida = i difusión                      Respuesta: variable dependiente

Las técnicas electroquímicas basadas en las variables anteriores se conocen como VOLTAMPEROMETRICAS y comúnmente se realizan bajo agitación constante (Régimen de difusión convectiva) o sin agitar ( Régimen de difusión pura).

Una vez que la reacción electroquímica puede controlarse, se establece la relación de velocidad de transformación electroquímica de masa por las relaciones de Faraday:

$$i_d = (dQ/dt) \quad \text{Velectrólisis} = (dN/dt) = (dQ/nFdt) = i/nF$$

En donde:

$i_d$  = Corriente de difusión constante

$dt$  = Variación de tiempo

$dN$  = Variación de cantidad de mol electrolizada

$F$  = Valor del faradio (96500 C/eq)

$dQ$  = Cantidad de carga eléctrica

$n$  = No. de electrones intercambiados

$V$  = Velocidad de electrólisis

$i$  = Corriente eléctrica.

El siguiente paso es controlar la velocidad de electrólisis, lo cual se logra venciendo los tres mecanismos que la limitan:

1. La cinética de transferencia de carga heterogénea de electrones entre la especie electroactiva y el electrodo. La rapidez de la reacción electroquímica dependerá entre otros factores del electrodo (su naturaleza y estado) y del disolvente que se utilice.

2. La cinética de transferencia de masa del seno de la disolución a la interfase. La cual depende del coeficiente de difusión de la especie electroactiva y puede solucionarse con un tiempo de goteo de mercurio adecuado.

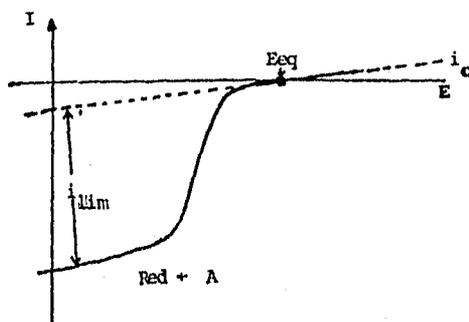
3. La cinética de transferencia de partículas en medio homogéneo de las reacciones químicas acopladas. Como la velocidad de disociación de ácidos, formación de complejos, etc.

Los procesos que se presentan como función del potencial aplicado pueden ser registrados por medio de Voltamperogramas.

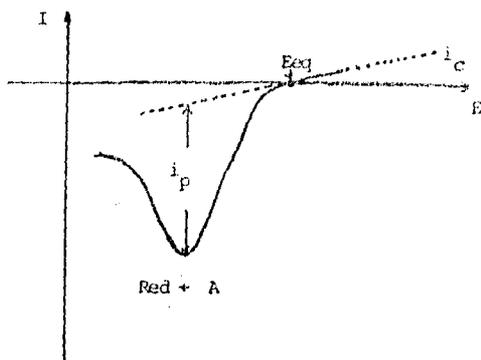
La figura 3.3 muestra dos tipos de Voltamperogramas.

Figura 3.3

Voltamperometría en régimen de difusión convectiva (RDC).



Voltamperometría en régimen de difusión pura (RDP).



La figura anterior muestra los voltamperogramas que se obtendrían de un proceso simple de reducción (sin reacciones químicas acopladas), en la técnica que se utiliza.

#### B. TÉCNICAS VOLTAMPEROMETRICAS. (23, 17)

La voltamperometría comprende un amplio grupo de técnicas electroquímicas. Estas técnicas se pueden utilizar para el estudio de la composición de una solución, mediante las relaciones corriente-potencial, obtenidas de una celda electroquímica y con la respuesta corriente-tiempo a potencial controlado con un microelectrodo. En esta tesis se emplea el primer tipo de técnicas mencionadas.

### 3.2 METODOS VOLTAMPEROMETRICOS

**Voltamperometría (Corriente Directa) de barrido lineal de potencial**

Polarografía clásica de Corriente Directa en el electrodo de gota de mercurio

Polarografía con medida de corriente por muestreo ("Tast")

### **Métodos de escalón de potencial**

Voltamperometría normal de pulsos

Voltamperometría diferencial de pulsos

Voltamperometría de onda cuadrada

Cronocoulombimetría

### **Voltamperometría de corriente alterna con detección de fase**

Voltamperometría de CA fundamental

### **Métodos hidrodinámicos**

Voltamperometría de disco y disco-anillo rotatorios

Electrodos de flujo continuo

### **Cronoamperometría de redisolución de barrido lineal de potencial (19)**

Voltamperometría de redisolución anódica

Voltamperometría de redisolución catódica

### **Potencial controlado en sistemas no estacionarios**

Titulaciones amperométricas

Detección amperométrica a potencial constante

Como un breve resumen mencionaremos el principio de alguno de estos métodos:

#### **3.2.1 Polarografía clásica CD ó Polarografía de corriente Directa.**

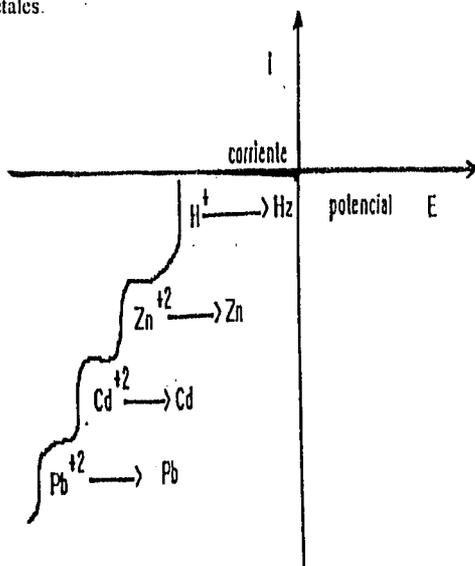
El método original fue introducido por Heyrovsky en 1922 y fue la base de la polarografía como un método electroquímico analítico.

Este método se fundamenta en la aplicación de un voltaje C.D. , que aumenta linealmente con el tiempo, la corriente que resulta del electrodo de trabajo se registra

obteniéndose una gráfica corriente/potencial o polarograma (figura 3.4 ), en donde se puede determinar el potencial de media onda  $E_{1/2}$  y la corriente de difusión, para efectuar análisis cualitativo y cuantitativo.

La figura 3.4 muestra un ejemplo de una gráfica intensidad de corriente/potencial de este tipo de polarografía.

Figura 3.4  
Gráfica Intensidad de Corriente/ Potencial obtenida por Polarografía CD de algunos metales.

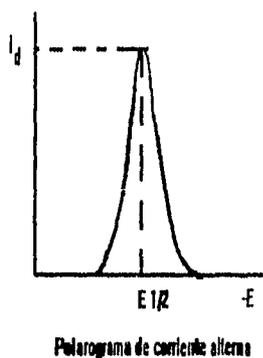


### 3.2.2 Polarografía de corriente alterna ( C.A.)

Si una pequeña señal de voltaje alterno (sinusoidal), de frecuencia relativamente baja, se superimpone a un barrido de potencial C.D. lineal, la señal de corriente alterna que resulta aumentará en la región de la onda polarográfica reversible y exhibirá su amplitud

máxima en el potencial de media onda. Esta situación se presenta por que la onda polarográfica reversible obtiene su inclinación máxima en el potencial de media onda, así que una señal de voltaje alterno dada, causa un cambio periódico en la concentración debido a la transferencia de electrones en la superficie del electrodo y por lo tanto está relacionado a la corriente de difusión. ( Figura 3.5)

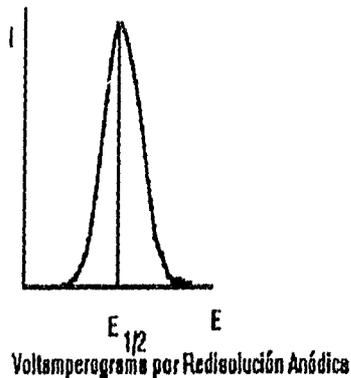
Figura 3.5



### 3.2.3 Polarografía de pulsos.

Está basada en el hecho de que al efectuarse un cambio brusco en el potencial aplicado, la corriente capacitiva cae mucho más rápidamente que la corriente faradéica. Entonces si un voltaje de corriente alterna (C.A.) se aplica en forma de onda cuadrada y la amplitud de la corriente alterna se mide después de un cierto periodo de tiempo, se detecta esencialmente sólo la corriente faradéica. Se aplica para cada método polarográfico de pulsos, un pulso de voltaje de onda cuadrada para cada gota de mercurio.

Figura 3.6  
Polarograma obtenido por polarografía de pulsos para un solo metal



### 3.3 VOLTAMPEROMETRIA POR REDISOLUCION ANODICA. (24)

La voltamperometría de redisolución (*stripping*) también llamada cronoamperometría de redisolución (19), tiene el límite de detección más bajo de las técnicas electroanalíticas. La voltamperometría por redisolución anódica (ASV, de *anodic stripping voltammetry*), se usa principalmente para determinar la concentración de metales traza que pueden preconcentrarse en un electrodo por reducción.

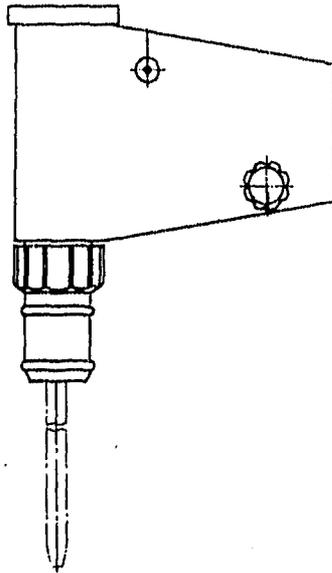
#### a) INSTRUMENTACION.

Para la redisolución anódica, se requiere contar con un electrodo de gota estática de Mercurio, aunque pueden ser utilizados otros electrodos, de carbón, etc.

El electrodo de Gota estática de Mercurio(25) usa una gota de mercurio colgante. La gota se hace pasar a través de un capilar. Un experimento completo se realiza sobre

una gota de mercurio suspendida en la punta del capilar. Después, la gota se desaloja y se forma una nueva gota para el experimento siguiente. Una vez que la gota se ha expandido en un área dada, el área del electrodo permanece constante durante las mediciones siguientes.

Figura 3.7  
Electrodo de Gota Estática de Mercurio.



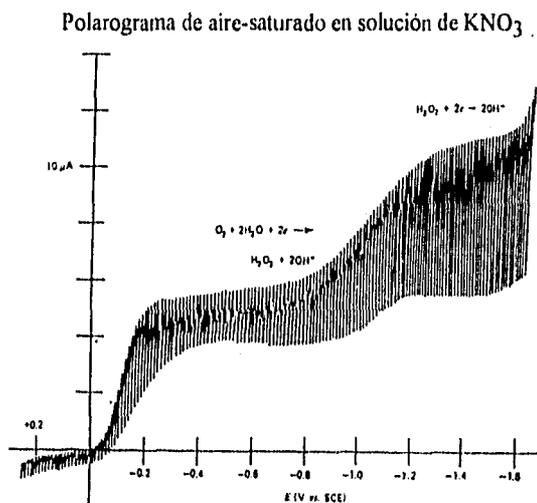
Además del electrodo de Gota de Mercurio, se requiere de todo el sistema que acompaña una determinación polarográfica antes mencionado.

## b) DESAERACION DE LAS SOLUCIONES.

Cuando se aplican potenciales negativos, el oxígeno disuelto debe ser removido ya que éste podría ser reducido a estos potenciales negativos. El oxígeno se remueve burbujeando nitrógeno puro o Argón, ya que al purgar la solución con estos gases en un periodo de 5 a 10 minutos elimina la interferencia del oxígeno.

La figura 3.8 (41) muestra la reducción del oxígeno en una solución de  $\text{KNO}_3$  0.1 M con Triton X-100 como supresor por polarografía clásica.

Figura 3.8



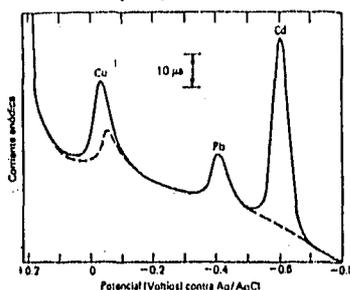
## c) METODOLOGIA.

El método consiste en efectuar sobre una gota pendiente de mercurio durante un tiempo bien definido, una preelectrólisis a corriente controlada por difusión constante y a un potencial suficientemente negativo para que puedan ser reducidos los diversos cationes.

Después de un periodo de reposo suficiente para eliminar toda la convección, se procede al barrido hacia los potenciales positivos, lo que nos manifestará una serie de máximos en una curva  $i = f(E)$ .

Figura 3.9

Ejemplo de Voltamperograma por redisolución anódica. (21)



### C.1. PRINCIPIO.

La determinación por redisolución consiste en depositar electroquímicamente sobre la gota de mercurio el analito de interés a un potencial determinado, el cual posteriormente es retirado del mercurio. El estudio se realiza en tres etapas principales.

#### - Preelectrólisis

En el periodo de electrólisis se aplica un potencial de depósito, que debe ser más negativo que el potencial de media onda del metal o de los metales que se van a determinar; dichos metales son depositados sobre el electrodo, por la formación de una amalgama con el mercurio. Por lo general, se agita la solución durante el depósito para que el contacto analito-solución sea el máximo posible.

Si se requiere una mayor sensibilidad, simplemente se aumenta el tiempo de depósito. Esto aumenta el grado de preconcentración, lo que permite tener una mayor disponibilidad del analito depositado en el electrodo durante la etapa de redisolución. La

etapa de depósito rara vez se realiza por completo. Por lo general, sólo se requiere depositar una fracción de los iones metálicos, es decir, la cantidad suficiente para producir una corriente medible durante la etapa de redisolución. Para cada nuevo experimento la fracción de iones metálicos debe ser removida. Por lo tanto, la temperatura, la agitación de las soluciones y el tiempo de depósito debe mantenerse constantes para que sea el mismo en muestras y sustancias de referencias.

- Período de Reposo

Después de la etapa de depósito, se tiene un período de reposo de 30 a 60 segundos. El potencial se sigue aplicando al electrodo de trabajo, pero se detiene la agitación. Esto permite que las corrientes de convección debidas a la agitación disminuyan a un nivel despreciable, y también da tiempo de que la amalgama se estabilice.

- Redisolución Anódica.

El procedimiento siguiente es la reoxidación de los metales, lo cual se logra mediante un barrido en dirección positiva empezando por el punto donde ocurrió el depósito. A potenciales característicos de iones metálicos depositados, se redisuelven del electrodo hacia la solución, por oxidación a la forma iónica. Los potenciales de los picos de redisolución identifican a los metales respectivos; puesto que, idealmente, los distintos metales se redisuelven en la solución en una secuencia inversa a la de sus potenciales de reducción. La altura de los picos de corriente resultante, es proporcional a las concentraciones de las respectivas especies de los analitos.

### **3.4 DETERMINACION OFICIAL DE Pb, Cd Y Zn. (27)**

La metodología oficial para determinar el Pb, Cd y Zn, se realiza por ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA, método que se ha venido utilizando oficialmente para la determinación de estos tres metales.(27)

### **3.4.1 Conceptos básicos de Absorción Atómica.**

El principio en el cual se basa esta determinación es el siguiente:

1. Producción de átomos libres de la muestra.
2. La absorción de la radiación de una fuente externa por estos átomos, la cual involucra una transición de los mismos átomos desde el altamente poblado estado basal hasta un estado electrónico excitado.

### **INSTRUMENTACION.**

En general, una determinación por absorción atómica consta de los siguientes pasos:

1. Tratamiento previo de la muestra.- El analito debe encontrarse en solución para la nebulización.
2. Atomización (Liberación de la muestra) .- Esta consiste en utilizar:
  - a) Un nebulizador , que dispersa el líquido en gotas pequeñas.
  - b) Un Modificador de Aerosol, que elimina las gotas más grandes de la corriente para permitir que sólo pasen las de tamaño menor.
  - c) Una flama o atomizador, que convierte el analito en átomos libres.
3. Detección .- Se utiliza un Espectrómetro para aislar la longitud de onda de interés en una determinación específica, para la detección de la señal los detectores más comunes son los tubos fotomultiplicadores.

Este método es actualmente el método oficial en México y en otras partes del mundo para la determinación de Pb, Cd y Zn, ya que se cuenta con una metodología bien estandarizada para la cuantificación de estos tres metales.(27)

## **II OBJETIVOS.**

1. Proponer la Voltamperometría de Redisolución Anódica como un método alternativo para la determinación de Plomo, Cadmio y Cinc.
2. Comparar los resultados obtenidos por Voltamperometría de Redisolución Anódica y los proporcionados por Absorción Atómica ( método oficial ).
3. Establecer condiciones preliminares y conocer los problemas que pueda presentar este nuevo método, para que en un trabajo posterior, pueda ser desarrollado el método analítico.
4. Establecer las condiciones de trabajo más adecuadas en el polarógrafo para la determinación de estos tres metales y realizar las cuantificaciones de las muestras por Voltamperometría de Redisolución Anódica y posteriormente por Absorción Atómica.
5. Determinar el límite de detección, límite de cuantificación y sensibilidad analítica de ambos métodos bajo las condiciones de trabajo.
6. Proponer la disposición final más adecuada de los lodos residuales, de acuerdo al grado de toxicidad que éstos presenten, en base a la concentración de cada uno de los metales analizados.

### III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

#### I. MATERIAL Y REACTIVOS.

##### EQUIPO.

- Polarógrafo Metrom LTD Ch-9100 Herisau

- VA STAND 663

a) Electrodo de Referencia: Ag/ AgCl/ c(KCl)= 3 mol/L. //

b) Electrodo Auxiliar: Carbón vitreo (GC)

c) Electrodo de Mercurio: Electrodo de gota colgante (HMDE)

d) Polarecord 626

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica.

Marca: Perkin - Elmer

Modelo: 2380

-Balanza Analítica Mettler Type H5.

-Parrilla de Calentamiento

##### MATERIAL DE LABORATORIO .

- pipetas volumétricas de 5 mL.

- pipeta volumétrica de 25 mL

- pipetas graduadas de 5 mL

- pipetas graduadas de 10 mL

- Micropipeta eppendorf de 10 -100  $\mu$ L c/puntas

- Propipeta de succión

- matraces volumétricos de 25 mL
- matraces volumétricos de 100 mL
- matraz volumétrico de 1.0 L.
- embudos de vidrio c/ tallo corto
- vasos de pp. de 100 mL
- vasos de pp. de 250 mL
- Malla para tamizar de No.18 ( 1 mm )

#### REACTIVOS.

- $\text{KNO}_3$  0.1 M R.A. ( Mallincrodt AR )
- Nitrógeno gaseoso ( Infra )
- Mercurio Líquido ( R.A. )
- HCl suprapuro 0.1 M (30%) ( EM Science )
- Agua Oxigenada 11 vol. ( Uso Comercial )
- $\text{HNO}_3$  concentrado R.A. ( Mallinckrodt AR )
- Solución Estándar de Pb 100 ppm.

Solución *Stock*.

Solución Estándar de Pb 0.1 M estandarizada con EDTA a partir de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Merck).

- Solución Estándar de Cadmio 100 ppm.

Solución *Stock*.

Solución Estándar de Cd 0.1 M estandarizada con EDTA a partir de  $3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  (Merck).

- Solución Estándar de Cinc 100 ppm.

Solución *Stock*.

Preparada a partir de Zn metálico ( Merck ) estandarizado con EDTA.

## **2. METODOLOGIA.**

### **2.1 ADECUACION DEL SISTEMA ANALITICO.**

#### **a) Determinación de las condiciones de trabajo.**

Una vez establecido como electrodo de trabajo el HMDE, se establecieron las siguientes condiciones:

**-Tamaño de Gota:** 1 ( 0.25 mm<sup>2</sup> )

Debido a que proporciona una superficie esférica adecuada para el electrodo HMDE.

**- t drop/s:** 0.5 Es el tiempo de goteo.

**-Danip:** 2 Es el modulador de señales

**-dU dt-1 mVs-1:** + 5 mV/ s. Velocidad de barrido de potencial.

**- Técnica:** DP 50 Impulsional 50 mV

**- Escala del papel:** 100 mV/cm

#### **- Elección del Electrolito Soporte:**

Debido a las impurezas que se encuentran en las sales usadas, debe encontrarse un electrolito soporte que no contenga impurezas que afecten el análisis o que éstas no se encuentren en el potencial de los analitos de interés.

1. Se propusieron dos electrolitos soporte HCl y KNO<sub>3</sub> a una concentración 0.1 M, los cuales deberían de cumplir con las características siguientes:

- No producir señales debido a la reducción de sus propios iones dentro del potencial de interés.

- Permitir la existencia de las especies en disolución.

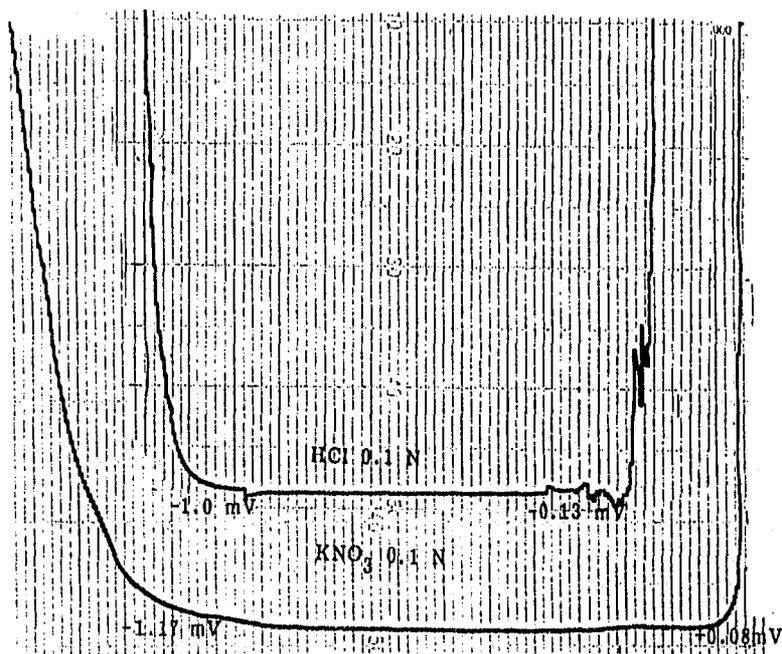
De los dos electrolitos soporte, el HCl 0.1 M, presentaba la reducción de su ión  $H^+$  al inicio de nuestro barrido de potencial, debido a ello no aparecía claramente la señal del cinc. El  $KNO_3$  cumplía con las dos características anteriores, por lo cual fue elegido como electrolito soporte, además de presentar un rango más amplio de electroactividad.

Esto puede observarse en la siguiente figura.

Figura III.1

Dominios de electroactividad del HCl y  $KNO_3$  0.1 N.

Se puede observar una mayor amplitud en el dominio del  $KNO_3$  respecto al HCl.



**- Sensibilidad de Trabajo.**

La sensibilidad de trabajo adecuada se estableció en 10 nA y 20 nA de la escala total del polarógrafo dependiendo cada una de la concentración de cada metal en la muestra.

Nota: El procedimiento experimental para establecer la sensibilidad de trabajo, es igual al mencionado posteriormente en la técnica por Redisolución Anódica.

**- Método de Cuantificación.**

Se realizó la cuantificación de muestras sintéticas por los dos métodos de determinación existentes: (22)

**- Método de Extrapolación ( Curva de Calibración ).**

Se obtuvieron buenos resultados, pero al trabajar concentraciones más bajas, no se presentó una buena respuesta, pues fue, difícil medir el pico obtenido.

**- Método de Adición de Estándar**

En este método después de registrar el polarograma de la muestra problema, se añade a la solución una cantidad exacta de estándar y se registra un segundo polarograma, bajo las mismas condiciones y así sucesivamente. El aumento resultante en la altura de los picos, permite determinar la cantidad del compuesto presente originalmente. Además aplicando este método, se evita el error de matriz.

Se observó que el Método de adición de estándar permite cuantificar a los metales presentes en la muestra con mejores resultados para las condiciones de trabajo que se manejan en el polarógrafo.

**b) Determinación de Linearidad, Límite de detección, de cuantificación y sensibilidad analítica. (39)**

**DEFINICIONES.**

El límite de detección es la concentración más baja de un analito que puede ser detectada mediante un método analítico.

El límite de cuantificación es la mínima concentración de un analito que puede ser determinada con precisión y exactitud bajo las condiciones de trabajo establecidas.

La sensibilidad de una técnica se define como la pendiente de una línea de calibración y, siempre que sea lineal, puede ser medida en cualquier punto.

El procedimiento para la determinación de estos parámetros es el siguiente:

Se corrieron 6 curvas de calibración, para lo cual se colocaron 25 mL de  $\text{KNO}_3$  0.1 M en la celda polarográfica, se eliminó el oxígeno por cinco minutos mediante burbujeo de Nitrógeno y se corrió el Voltamperograma de acuerdo a las siguientes condiciones:

- Tiempo de electrólisis: 1 minuto.
- Vel. de barrido: 5 mV/seg.
- Tiempo de reposo: 30 segundos.
- Vel. papel: 50 mV/cm
- Barrido hacia la oxidación.
- Intervalo de barrido: -1.25 V - 0.25 V
- Sensibilidad: 10 y 20 nA.
- Tiempo de goteo: 0.5 segundos

Después de correr el blanco se hicieron 5 adiciones sucesivas de 0.1 mL del estándar de 100 ppm de cada uno de los metales sobre la celda que contenía el blanco, de tal manera que se obtienen concentraciones de 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 y 2.0 ppm, siguiendo en cada caso las condiciones mencionadas anteriormente.

Con los polarogramas obtenidos, se midieron las alturas de los picos y se procedió a determinar la ecuación de la recta, para obtener resultados. Con los resultados obtenidos y la ecuación de la recta de cada una de las curvas se determinó el error aleatorio de la determinación mediante la expresión:

$$S_{x/y} = \sqrt{\frac{\sum (y - y')^2}{n-2}}$$

Ecuación b.1 (38)

Donde  $S_{x/y}$  = Error aleatorio

$(y - y')$  = Son los valores de  $y$  ajustados, que provienen de la regresión lineal

$n$  = No. de datos de la curva de calibración.

$S_{x/y}$  corresponde al dato conocido como  $S_B$  ( Que es la desviación estándar del blanco ). Este dato se utilizó para calcular el límite de detección y de cuantificación, ya que el límite de detección se consideró como  $3S_B$  y el límite de cuantificación como  $10S_B$ . Para determinar la sensibilidad analítica se obtuvo la pendiente de la regresión lineal. (39)

## 2.2 TECNICA ANALITICA OPERATORIA.

### 1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras provienen de la planta de tratamiento de aguas residuales de Chapultepec que se localiza en el bosque del mismo nombre en el D.F.

Las aguas residuales que recibe esta planta provienen de algunas colonias como Lomas de Chapultepec, Bosques de las Lomas y Polanco, entre otras. Otras contribuciones las genera el Hospital de Perinatología y una gasolinera.

Las muestras fueron proporcionadas por la Facultad de Ingeniería de la UNAM, fueron tomadas semanalmente de los efluentes de los reactores de la planta. Las muestras de lodos que se recibieron, se llevaron a sequedad, posteriormente se molieron y se tamizaron por malla No. 18 ( 1 mm ). Se procedió a eliminar la humedad, calentandolas a aproximadamente 100°C durante 1 hora. Las muestras pesadas con precisión se dividieron en 2 ó 3 porciones, de acuerdo a la cantidad de cada una de ellas, y se llevaron a sequedad total.

La digestión de las muestras realizada en el laboratorio, consistió en someterlas al siguiente tratamiento:

- 1.- Agregar 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado a la muestra y calentar hasta sequedad.
  - 2.- Adicionar 5 mL de Agua oxigenada 11 vol., manteniendo el calentamiento hasta sequedad.
- Repetir 5 veces este ciclo hasta la total eliminación de materia orgánica.
3. Procesar una disolución (sin analito) usada como blanco.

El tratamiento de las muestras se realizó de manera análoga al efectuado en el laboratorio de la Facultad de Ingeniería.

## 2. CONDICIONES DE TRABAJO.

Encender el polarógrafo y establecer las siguientes condiciones de trabajo.

- |                    |                                |
|--------------------|--------------------------------|
| -Tamaño de Gota: 1 | - t drop/s: 0.5                |
| -Damp: 2           | -dU dt-1 mVs-1: + 5 mV/ s.     |
| - Técnica: DP 50   | - Escala del papel: 100 mV/cm  |
| - Electrodo: HMDE  | - Sensibilidad: 10 nA ó 20 nA. |

### 3. DETERMINACION POR REDISOLUCION ANODICA.

3.1 Las muestras ya digeridas se sometieron al sig. proceso:

- Adicionar 3 mL de HCL 0.1 M enjuagando tanto el vidrio de reloj como las paredes del crisol que contienen a la muestra. Calentar por 3 minutos aproximadamente para ayudar a la disolución y filtrar para eliminar silicatos presentes. La solución filtrada se concentra en un matraz volumétrico de 25 mL, llevar al aforo con Agua Destilada y mezclar.

- La disolución se transfiere a un envase de plástico para su conservación.

3.3 Trazo del polarograma del blanco y de la muestra.

1. - Transferir 30 mL de electrolito soporte (  $\text{KNO}_3$  ) a la celda de electrólisis.
  - 2.- Pasar una corriente de nitrógeno por 5 minutos para obtener una atmósfera inerte.
  - 3.- Fijar un potencial de  $-1.25 \text{ V}$  y efectuar la electrólisis durante 60 seg.
  - 4.- Mantener el potencial impuesto pero en régimen de difusión pura por 30 seg.
  - 5.- Realizar un barrido hacia la oxidación con un intervalo de potencial de  $-1.25$  a  $-0.25 \text{ mV}$  .
- La señal que se genera corresponde únicamente al electrolito soporte.
- 6.- Deshechar el contenido de la celda de electrólisis.
  - 7.- Lavar y secar la celda.
  - 8.- Transferir 25 mL de electrolito soporte y 5 mL del blanco
  - 9.- Repetir los pasos del 1 al 5.
  10. Transferir 25 mL de electrolito soporte y 5 mL de la muestra problema.
  - 11.- Repetir los pasos del 1 al 5.

Una vez obtenido el polarograma se realizaron adiciones sucesivas del estándar equivalentes a 1 ppm (0.03 mL a partir de un estándar de 100 ppm) de cada uno de los metales (Pb, Cd y Zn) hasta 4 ppm.

9.- Una vez obtenido el polarograma, se determinaron las alturas de los cinco picos que corresponden a cada uno de los metales. Por extrapolación aplicando la metodología común de la adición de estándar, se determinó la concentración de cada una de las muestras a partir de los valores obtenidos y tratados estadísticamente.

### **2.3 DETERMINACION POR ABSORCION ATOMICA.**

Con el fin de comparar los resultados obtenidos por Voltamperometría de Redisolución Anódica con el método oficial, se realizó la determinación de Pb, Cd y Zn en las muestras en el Area de Posgrado de la Facultad de Química en un Espectrofotometro de Absorción Atómica, ( Perkin - Elmer ) aplicando el siguiente procedimiento:

1. De las muestras ya preparadas para Voltamperometría de Redisolución Anódica ( conservadas en recipientes de plástico y refrigeración ) se tomaron 5 mL y se diluyeron a 25 mL con agua destilada.
2. Se procedió a la determinación de la absorbancia de las muestras y por medio de una curva de calibración que contenía concentraciones de 0.3, 0.6 y 0.9 ppm para Cd y Zn y de 1,3 y 5 para Pb. Por extrapolación se determinó la concentración. Las condiciones bajo las cuales se trabajó fueron las siguientes:

Para Zn: $\lambda = 213.9 \text{ nm}$	Slit= 0.7 nm y Esfera de Impacto
Para Cd: $\lambda = 228.8 \text{ nm}$	Slit= 0.7 nm y Esfera de Impacto
Para Pb: $\lambda = 283.3 \text{ nm}$	Slit= 0.7 nm y Esfera de Impacto

Extrapolando los valores obtenidos en la curva de calibración se obtuvieron las concentraciones de cada metal presente en las muestras.

**a) Determinación de Linearidad, Límite de detección, de Cuantificación y sensibilidad analítica.**

1. Para determinar el límite de detección y límite de cuantificación para plomo, se prepararon 6 curvas de calibración con 1,2,3,4 y 5 ppm de Pb, con su respectivo blanco.

( Ya que el equipo presenta una buena linealidad de 1 a 5 ppm)

2. Para la determinación de Cd y Zn , se prepararon 6 curvas de calibración de cada uno, con 0.08, 0.24, 0.84, 0.88 y 1.08 ppm con sus respectivos blancos.( Ya que el equipo presenta una buena linealidad hasta 1 ppm)

3. Se obtuvo la ecuación de la recta para determinar la linealidad, se calculo el error aleatorio, de acuerdo a la misma ecuación utilizada para la determinación de este parámetro en la Voltamperometría de Redisolución Anódica, para obtener el valor de SB y determinar el límite de detección y cuantificación.

4. La sensibilidad analítica se determinó con la pendiente de la curva de calibración.

**2.4 COMPARACION DE AMBOS METODOS.**

Para comparar los dos métodos, se planea utilizar pruebas estadísticas de significación, como la comparación de las medias ( Prueba de t ) y la comparación de las desviaciones estándar ( Prueba de F ).

#### IV. RESULTADOS

El proponer una técnica Analítica como una mejor opción o alternativa de cuantificación, respecto a la técnica oficial, requiere contar con una base con fundamentos sólidos y que además proporcione ventajas respecto al método existente. La Voltamperometría de Redisolución Anódica frente a la Absorción Atómica, cuenta con ese fundamento sólido, lo cual fue presentado en las generalidades al inicio de este trabajo.

Los resultados obtenidos por Voltamperometría de Redisolución Anódica se muestran en la siguiente tabla:

TABLA IV.1  
Resultados por Voltamperometría de Redisolución Anódica.

MUESTRA	Zn	Pb	Cd
1-A	284.14 ppm	73.38 ppm	No Detectable
1-B	426.66 ppm	74.71 ppm	No Detectable
1-C	579.32 ppm	192.43 ppm	No Detectable
2-A	689.57 ppm	383.16 ppm	No Detectable
2-B	813.52 ppm	281.28 ppm	No Detectable
3-A	67.70 ppm	240.15 ppm	No Detectable
3-B	48.92 ppm	-	No Detectable
3-C	51.79 ppm	114.32 ppm	No Detectable
4-A	86.32 ppm	70.30 ppm	No Detectable
4-C	111.18 ppm	67.31 ppm	No Detectable
5-A	137.73 ppm	28.81 ppm	10.30 ppm
5-B	276.62 ppm	51.68 ppm	No Detectable
5-C	166.27 ppm	56.81 ppm	No Detectable
6-A	163.49 ppm	94.01 ppm	267.18 ppm
6-B	478.66 ppm	71.34 ppm	104.86 ppm
7-A	130.48 ppm	35.66 ppm	277.72 ppm

MUESTRA	Zn	Pb	Cd
7-C	234.5 ppm	40.15 ppm	224.82 ppm
8-A	246.53 ppm	25.82 ppm	74.54 ppm
9-A	134.00 ppm	27.60 ppm	90.91 ppm
9-B	468.70 ppm	86.74 ppm	4.9 ppm
9-C	303.11 ppm	71.47 ppm	No Detectable
10-A	420.68 ppm	95.49 ppm	No Detectable
11-A	322.627 ppm	188.18 ppm	No Detectable
11-B	355.81 ppm	141.98 ppm	No Detectable
12-A	462.30 ppm	488.83 ppm	No Detectable
13-A	126.72 ppm	94.99 ppm	No Detectable
13-B	318.98 ppm	191.38 ppm	No Detectable
14-B	129.08 ppm	120.04 ppm	No Detectable
14-C	222.08 ppm	78.15 ppm	No Detectable
15-A	281.87 ppm	140.41 ppm	No Detectable
15-B	1035.2 ppm	289.09 ppm	No Detectable
15-C	149.70 ppm	-	No Detectable
16-A	195.5 ppm	118.21 ppm	No Detectable
16-B	219.86 ppm	142.73 ppm	No Detectable
16-C	136.80 ppm	117.13 ppm	No Detectable
17-A	867.73 ppm	870.38 ppm	No Detectable
17-B	1525.5 ppm	464.71 ppm	No Detectable
18-A	662.91 ppm	195.27 ppm	195.27 ppm
18-B	385.52 ppm	197.78 ppm	50.52 ppm
18-C	458.95 ppm	261.0 ppm	-
19-A	239.40 ppm	133.62 ppm	294.40 ppm
19-B	1339.3 ppm	175.64 ppm	178.16 ppm
19-C	284.27 ppm	115.64 ppm	83.09 ppm
20-A	332.77 ppm	66.03 pp	90.87 ppm
20-B	483.76 ppm	61.01 ppm	49.18 ppm
21-A	305.81 ppm	64.99 ppm	57.08 ppm
21-C	126.42 ppm	41.113 ppm	22.99 ppm

Como puede observarse, los resultados que se presentan, tratándose aún de la misma muestra no presentan una repetibilidad adecuada, en algunos casos incluso, los valores son totalmente diferentes entre cada uno de ellos. Estas mismas muestras se

analizaron por Absorción Atómica, bajo las condiciones que se mencionan en el procedimiento, y los resultados fueron los siguientes:

TABLA IV.2.

Resultados por Absorción Atómica			
MUESTRA	Zn	Pb	Cd
1-A	402.1 ppm	249.5 ppm	No Detectable
1-B	537.5 ppm	100.8 ppm	No Detectable
1-C	265.6 ppm	83.9 ppm	No Detectable
2-A	414.8 ppm	497.6 ppm	No Detectable
2-B	533.7 ppm	82.6 ppm	No Detectable
3-B	485.5 ppm	-	No Detectable
3-C	434.4 ppm	531.1 ppm	No Detectable
4-A	439.3 ppm	108.4 ppm	57 ppm
4-C	443.2 ppm	52.5 ppm	34.4 ppm
5-A	461.5 ppm	23.9 ppm	46.6 ppm
5-B	428.1 ppm	35.1 ppm	68.5 ppm
5-C	442.1 ppm	9.86 ppm	39.4 ppm
6-A	564.9 ppm	57.1 ppm	34.4 ppm
6-B	511.8 ppm	82.4 ppm	58.8 ppm
7-A	351.1 ppm	97.3 ppm	152.6 ppm
7-C	466.5 ppm	203.6 ppm	39.9 ppm
8-A	490.7 ppm	54.5 ppm	15.4 ppm
8-C	512.6 ppm	35.1 ppm	9.9 ppm
9-A	729.9 ppm	94.8 ppm	5.92 ppm
9-B	370.6 ppm	78.4 ppm	4.9 ppm
10-A	217.5 ppm	44.8 ppm	2.8 ppm
11-A	462.7 ppm	43.9 ppm	2.1 ppm
11-B	519.0 ppm	63.1 ppm	3.0 ppm
12-A	1521 ppm	494.2 ppm	No Detectable
13-A	303.0 ppm	No Detectable	No Detectable
13-B	510.0 ppm	No Detectable	No Detectable
14-B	311.3 ppm	280.0 ppm	No Detectable
14-C	796.0 ppm	277.0 ppm	No Detectable
15-A	664.0 ppm	815.0 ppm	No Detectable
15-B	687.0 ppm	954.0 ppm	No Detectable

MUESTRA	Zn	Pb	Cd
15-C	498.0 ppm	-	No Detectable
16-A	657.0 ppm	425.0 ppm	No Detectable
16-B	450.0 ppm	718.0 ppm	No Detectable
16-C	483.0 ppm	349.0 ppm	No Detectable
17-A	1589.0 ppm	2302.0 ppm	No Detectable
17-B	1349.0 ppm	1555.0 ppm	No Detectable
18-A	1614.0 ppm	883.0 ppm	No Detectable
18-B	1854.0 ppm	817.0 ppm	No Detectable
18-C	1400.0 ppm	1130.0 ppm	No Detectable
19-A	640.0 ppm	516.0 ppm	No Detectable
19-B	918.0 ppm	831.0 ppm	No Detectable
19-C	675.0 ppm	506.0 ppm	No Detectable
20-A	1086.0 ppm	751.4 ppm	No Detectable
20-B	930.0 ppm	721.0 ppm	No Detectable
21-A	488.0 ppm	766.0 ppm	No Detectable
21-C	510.0 ppm	402.0 ppm	No Detectable

Los datos presentados, corresponden a los análisis de las mismas muestras por ambos métodos. Como se puede observar, los resultados que se obtienen en una muestra que fue dividida ( Ejemplo: 1-A, 1-B, 1-C ) tienen una variación considerable en los dos métodos, lo cual ocasiona valores de desviación estándar no válidos para una técnica analítica. Sin embargo, no podría decirse que esta desviación, es causada por un mal manejo del sistema del método propuesto (aunque no se descarta esa posibilidad), dado que tanto en el método de Voltamperometría de Redisolución como el de Absorción Atómica se presentan las desviaciones.

En la siguiente tabla, se muestran los resultados promedio de cada muestra, por ambos métodos para observar claramente los resultados obtenidos. Cabe mencionar, que esta tabla no señala los datos estadísticos necesarios para observar la diferencia entre cada dato, como lo es la Desviación Estándar, el Coeficiente de Variación y el Intervalo de Confianza, ya que no procede dada la magnitud de las variaciones.

TABLA IV.3

Comparación de resultados por ambos métodos.

MUESTRA	Resultados por Redisolución Anódica en ppm			Resultados por Absorción Atómica en ppm		
	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb	Cd
1	430	113.51	-	401	144.73	-
2	751.54	332.22	-	474.25	290.1	-
3	56.13	177.23	-	459.95	531.1	-
4	197.5	68.8	-	441.25	80.45	45.71
5	193.54	45.76	10.3	568.13	69.22	51.5
6	321.07	82.67	186.02	538.35	69.75	46.6
7	182.49	37.9	251.27	408.8	150.45	96.25
8	246.53	25.82	74.54	510.65	44.84	12.65
9	301.9	61.94	90.91	550.25	86.6	5.41
10	420.68	95.49	-	217.5	44.8	2.8
11	339.21	165.08	-	490.85	53.5	2.55
12	462.3	488.83	-	1521	494.2	-
13	222.85	143.18	-	406.5	340.68	-
14	175.58	99.09	-	553.65	278.5	-
15	488.92	214.75	-	616.33	884.51	-
16	184.05	126.02	-	530.12	497.33	-
17	1196.61	1335.09	-	1469.14	1928.5	-
18	502.46	218.01	122.89	1622.6	943.33	-
19	620.99	141.63	185.21	744.33	617.66	-
20	408.26	63.52	140.05	1008.2	736.14	-
21	216.11	53.05	40.03	499.3	584.21	-

Como se propuso en los objetivos, se pretendía comparar ambos métodos de cuantificación, lo cual no pudo ser llevado a cabo; ya que como ya se mencionó, los datos para realizar cualquier prueba estadística ( Prueba de t, de F, etc. ), requieren

corresponder a medias parecidas, o desviación estándar congruente, y nuestros datos no cumplen dichas condiciones.

Para verificar el funcionamiento de los instrumentos, se analizaron muestras sintéticas para determinar y corroborar:

- Concentración de los estándares utilizados.
- El error correspondiente en cada método.

En la tabla IV.4, se presentan los resultados.

**TABLA IV.4**  
Lecturas de las muestras sintéticas por ambos métodos.

	Redisolución Anódica (ppm) (Concentración exper.)	Absorción Atómica ( ppm ) ( Concentración teórica)	% Error
Pb	2.9	4.0	27.5 Por defecto
Cd	0.68	0.8	15% Por defecto
Zn	0.68	0.8	0.5% por exceso

Además de la cuantificación de los metales se determinaron los límites de cuantificación y de detección, la linealidad y la sensibilidad analítica de ambos métodos obteniéndose los siguientes resultados. (Tabla IV.5)

TABLA IV.5

Límite de detección y cuantificación de los 3 metales por ambos métodos.

REDISOLUCION ANODICA							
Sensibilidad del equipo: 10 nA							
METAL	Sensibilidad Analítica	Linealidad	Desv. St.	Límite de detección ppm	Desv. St.	Límite de Cuantificación ppm	Desv. St.
Zn	11.2750	0.9781	0.0200	0.7330	0.3020	2.4400	1.0000
Cd	9.2570	0.9851	0.0140	1.2080	0.7970	4.0200	2.8670
Pb	8.6510	0.9944	0.0050	0.2140	0.1370	0.6500	0.3450
Sensibilidad del equipo: 20 nA							
METAL		Linealidad	Desv. St.	Límite de detección ppm	Desv. St.	Límite de Cuantificación ppm	Desv. St.
Zn	6.1130	0.9920	0.0070	0.5000	0.2450	1.6000	0.8190
Cd	8.1210	0.9537	0.0380	0.9550	0.4420	3.1960	1.4850
Pb	5.1350	0.9811	0.0130	0.7000	0.1520	2.3550	0.5090
ABSORCION ATOMICA							
METAL		Linealidad	Desv. St.	Límite de detección ppm	Desv. St.	Límite de Cuantificación ppm	Desv. St.
Zn	0.1920	0.9991	0.0020	0.0630	0.0440	0.2100	0.1600
Cd	0.2910	0.9991	0.0040	0.1150	0.0950	0.4000	0.3400
Pb	0.0150	0.9950	0.0040	0.5600	0.2300	1.8600	0.7700

## V. DISCUSION DE RESULTADOS

La discusión será dividida en varios puntos para su mejor comprensión.

### 1. RESPECTO A LA TECNICA ANALITICA.

a) El establecer las condiciones de trabajo, es uno de los pasos importantes para la Redisolución Anódica, ya que estas son específicas para la determinación de cada metal. Estas se establecieron, de acuerdo a las observaciones hechas al analizar muestras sintéticas, las cuales nos dieron bases para ajustar condiciones para la determinación de los metales en las muestras de lodos. Sin embargo, al establecer la sensibilidad a la cual se trabajaría, se encontró que el Cadmio y el Cinc, presentaban una mejor respuesta a 20 nA y el Plomo a 10 nA. En un principio se dejó pasar el barrido de potencial a 20 nA hasta que aparecieran el Cinc y el Cadmio y cambiar la sensibilidad a 10 nA para determinar el Plomo.

Esta acción, resultaba efectiva, aunque presentaba el problema de que en el cambio de sensibilidad algunas veces la cola del pico de Cadmio interfería con el inicio del pico del Plomo. Posteriormente, al trabajar con las muestras se observaba, que las concentraciones de cada metal, eran semejantes; es decir, el Cinc se encontraba en una concentración por arriba del límite de cuantificación, que fue determinado a la sensibilidad de 10 nA, y la señal de Cadmio se encontraba generalmente por debajo del límite de detección en las dos sensibilidades, por lo que generalmente en estas condiciones era no detectable. Por lo tanto, en la mayoría de los casos, las muestras se dejaban correr en una sola sensibilidad para detectar los tres metales a una misma sensibilidad ( 10 ó 20 nA).

La detección de cada metal se realizó con base al potencial de pico que cada uno de ellos presenta en base al electrolito soporte utilizado, el cual se encuentra reportado en la bibliografía; (22) además, al realizar la adición del estándar correspondiente, la altura del pico aumentaba con respecto al pico que la muestra presentaba originalmente.

Una vez que se establecieron las condiciones de trabajo, se observó que al analizar muestras sintéticas de diferentes concentraciones, algunos picos resultaban pequeños, lo cual podría ocasionarnos errores al medir las alturas. Por esta razón se decidió optar por el método de adición de estándar, que además de eliminar los errores de matriz, nos provee de mayor sensibilidad.

El trabajar con el método de adición de estándar, requería adicionar la cantidad precisa del estándar. Este problema fue solucionado mediante el uso de pipetas Eppendorf que tienen una precisión de 0.3%.

Un detalle importante que debe ser aclarado, es el tiempo de electrólisis aplicado en la técnica propuesta. En general los equipos como el que fue utilizado para el estudio, cuentan con un sistema electrónico, que provee del tiempo de electrólisis necesario al sistema; además, de el número de determinaciones que requieran hacerse.

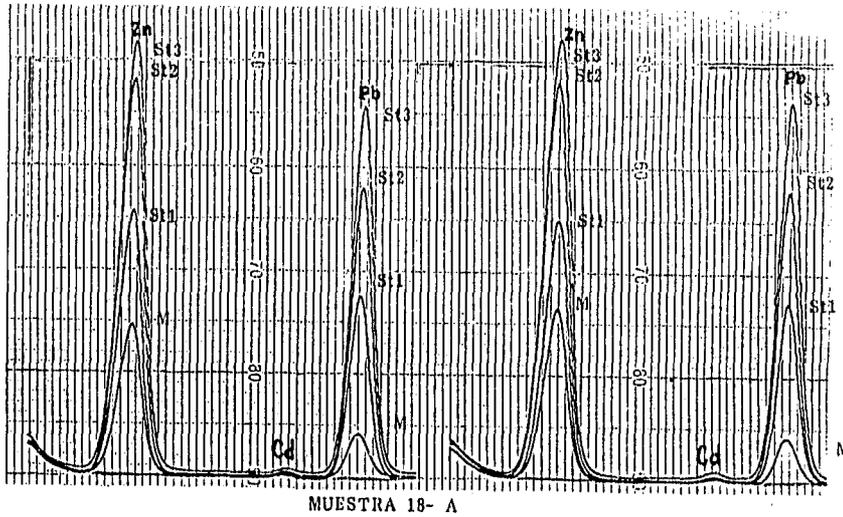
En nuestro caso, este componente del equipo no pudo ser utilizado nunca por encontrarse en mal estado, lo cual resta muchos atributos a la técnica propuesta, ya que el tiempo de electrólisis influye en lo siguiente:

La altura de los picos es directamente proporcional al tiempo de preconcentración de los metales en la gota. Por lo tanto, al imponer un tiempo de 60 segundos de preelectrólisis, algunos segundos de más o de menos, alteran significativamente las alturas de estándares y muestras. Esto proporciona un error aleatorio en nuestra técnica, lo que puede ocasionar gran variación en los resultados.

Fig. IV.1

Voltamperograma obtenido durante el trabajo. Se muestran pequeñas variaciones en las alturas de los picos, debido al tiempo de preelectrólisis aplicado.

Nota: Las condiciones de trabajo, son las mencionadas en la técnica, a una sensibilidad de 10 nA.



## 2. RESPECTO A LAS MUESTRAS DE LODOS

Basándose en que los resultados obtenidos al aplicar los dos métodos existe una enorme variación de la concentración de los metales en una misma muestra, es posible plantear que el problema no es debido, exclusivamente a la técnica de Voltamperometría de Redisolución Anódica, aunque no puede ser descartado totalmente.

Es más probable que las variaciones de los resultados se deban a que las fracciones de las muestras analizadas, no sean representativas de la muestra original y por lo tanto, las concentraciones de los metales sean diferentes en cada fracción de la muestra. Esto se plantea por que no hubo un muestreo bien diseñado y por que no se realizó un tratamiento previo de las muestras que permitiera asumir que se encontraban homogéneas, antes de fraccionarlas.

Estos problemas, que pudieran ser solucionados en un futuro, mediante una homogenización de la muestra de acuerdo a un proceso de mezclado adecuado ó bien, solubilizando totalmente la muestra sin fraccionarla. Sería necesario considerar que se están analizando trazas de metales, que están depositadas en los lodos y que para que estas pequeñas trazas lleguen a ser uniformes, se requiere de dar un tratamiento previo a las muestras antes de iniciar el análisis.

Cabe subrayar que aunque el problema mencionado nos impide tener una visión objetiva, se puede observar que a parte de la variación existente entre las muestras, se observa en algunos resultados mucha variación entre un método y otro, lo cual podría corroborar que se analizaron muestras con diferentes concentraciones de los metales analizados.

### 3. RESPECTO A LOS METALES ANALIZADOS.

En algunas muestras, la concentración obtenida de algunos metales es prácticamente la misma ( Por ejemplo, la muestra 1 en los 3 metales), pero en la mayoría se observa una diferencia apreciable entre cada método.

Las causas ( además de las mencionadas en el inciso 2), pueden ser varias, plantearemos algunas, con la reserva de que todas estas posibilidades, deberían ser corroboradas, con un trabajo experimental posterior.

a) CINC.

El mercurio que utilizamos, al no ser destilado o de una alta pureza, podría arrastrar trazas de algunos metales, ( Ejemplo: El cinc se retiene en el mercurio con facilidad ) ésto ocasionaría un aumento en la concentración.

Está propiedad del cinc, al ser soluble en el mercurio, ocasionaba que en algunas pruebas la señal obtenida, al incrementar la concentración de estándar, en vez de aumentar proporcionalmente descendía. Es posible que ésto se debe a la solubilidad del cinc en el mercurio y que el potencial aplicado en la Redisolución, no sea el suficiente para extraer el mercurio de la gota de Mercurio, por lo que es probable que al incrementar hacia un potencial más negativo el Cinc, sería más fácil de extraer. Sin embargo, ésto estará sujeto a experimentos posteriores.

b) CADMIO.

Las muestras leídas por Absorción Atómica para la determinación de Cadmio, en ocasiones se encuentran por debajo del límite de detección, en cambio en Voltamperometría de Redisolución Anódica aún son cuantificables. Por lo tanto, es posible que resultados de concentraciones bajas obtenidas por el método de Absorción Atómica podrían ser debidos a la señal de fondo del equipo y no por la concentración de Cadmio.

En cambio, el método de Voltamperometría de Redisolución Anódica, trabajado bajo otras condiciones de sensibilidad, podría ser un método adecuado para la determinación de Cadmio.

### c) PLOMO.

El plomo, es el metal que presentó una respuesta más aceptable y podría proceder la validación del método para la cuantificación de Plomo por Voltamperometría de Redisolución Anódica.

Por ejemplo en la determinación de Plomo de la muestra No. 13 las lecturas directas que proporciona el equipo de Absorción Atómica se encuentran en la tercera cifra después del punto decimal, lo cual no se puede considerar una medida confiable para cuantificar ya que pueden ser señales que proporcione el mismo equipo; sin embargo la Voltamperometría de Redisolución Anódica proporciona valores más aceptables con mayor aproximación.

## 5. PERSPECTIVAS

No se desecha la hipótesis de que la Voltamperometría de Redisolución Anódica, puede ser un método adecuado para la determinación de trazas de metales, basándose en los siguientes puntos:

En la tablas de resultados, se presentan los límites de detección y de cuantificación de ambos métodos. El método de Absorción atómica presenta límites de cuantificación y detección más adecuados que el método de Voltamperometría de Redisolución Anódica en las cuantificaciones de Cadmio y Cinc; sin embargo, en lo que respecta al Plomo, la técnica propuesta presenta un límite de cuantificación 3 veces menor que la Absorción Atómica, por lo que se continuaría proponiendo que la Voltamperometría de Redisolución Anódica es un método más sensible que el método de Absorción Atómica.

En este trabajo, se hicieron las determinaciones manejando dos sensibilidades, pero, no debe olvidarse que el método puede llegar a ser mucho más sensible si se

considerar los siguientes cambios:

- Trabajar a otra sensibilidad.
- Aumentar el tiempo de preelectrólisis ( Hasta un máximo de 15 minutos)

Estas dos modificaciones podrían ser objeto de un nuevo trabajo, que permitiría seguir defendiendo la técnica frente a la Absorción Atómica. El estudio debería enfocarse a las cuantificaciones en el Cinc, (ya que es el metal que más variaciones presentó) y al Cadmio ( ya que en la mayoría de las determinaciones, aparece como no detectable).

En el caso del Cadmio, las ventajas de la Voltamperometría de Redisolución Anódica, son que puede seguirse probando con varias sensibilidades y tiempos de concentración, hasta lograr hacer detectable las pequeñas concentraciones de Cadmio presentes en las muestras. Esto no estaría al alcance de la Absorción Atómica. Además de esta ventaja la Voltamperometría de Redisolución Anódica, presenta la característica de ser un método mucho más específico, ya que la presencia de algún metal, aunque se encuentre en muy pequeña concentración, es apreciable con la aparición de algún pico en el Voltamperograma lo cual no sucede en Absorción Atómica.

Una de las desventajas de la técnica propuesta, es el tiempo que se invierte en una determinación, la cual requiere de una hora ya teniendo la muestra lista para analizar, en cambio, en Absorción Atómica se requiere de solo algunos minutos.

Este trabajo aporta las condiciones propicias para la determinación del plomo, ya que ofrece un límite de detección y de cuantificación aceptables para la determinación de trazas, y proporciona datos con menos variación que en el caso de los otros dos metales.

La información obtenida, se proporcionó a la facultad de Ingeniería, los resultados no coinciden con los que ellos obtuvieron anteriormente, ya que muchas de sus muestras no pudieron ser cuantificadas por caer por debajo del límite de detección que presentaba el equipo de Absorción Atómica, que ellos utilizaron. Aunque nuestras muestras presentan un grado de variación importante, los resultados permitieron tener una idea sobre, la concentración de cada metal en las muestras de lodos estudiadas.

Respecto a la utilización de lodos en sitios con un tiempo promedio largo, se toma como base los datos que se presentan en la tabla V.2 (16).

Tabla V.2  
Concentraciones permitidas en Pb, Cd y Zn para ser utilizadas en sitios con un tiempo promedio largo.

Metal	Conc. del metal en lodo ( mg/ Kg )
Pb	500
Cd	50
Zn	3000

Por lo tanto, las cantidades que presentan nuestras muestra respecto al Cd y Zn, podrían ser aceptables, en cambio en el caso del plomo, éstas se encuentran en promedio por arriba del límite permitido, por lo que estos lodos sin otro tratamiento extra, no podrían ser utilizados, en lugares comunes como los mencionados en la generalidades.

La cantidad elevada de plomo que presentan las muestras, puede ser debida, a la gasolinera que contribuye con sus aguas residuales a esta planta de tratamiento y por la toxicidad que presenta el plomo, como se mencionó anteriormente, no sería adecuado que se dispusiera el uso de estos lodos, para cualquier fin, en el que estuviese involucrado el ser humano.

La información obtenida, se proporcionó a la facultad de Ingeniería, los resultados no coinciden con los que ellos obtuvieron anteriormente, ya que muchas de sus muestras no pudieron ser cuantificadas por caer por debajo del límite de detección que presentaba el equipo de Absorción Atómica, que ellos utilizaron. Aunque nuestras muestras presentan un grado de variación importante, los resultados permitieron tener una idea sobre, la concentración de cada metal en las muestras de lodos estudiadas.

Respecto a la utilización de lodos en sitios con un tiempo promedio largo, se toma como base los datos que se presentan en la tabla V.2 (16).

Tabla V.2  
Concentraciones permitidas en Pb, Cd y Zn para ser utilizadas en sitios con un tiempo promedio largo.

Metal	Conc. del metal en lodo ( mg/ Kg )
Pb	500
Cd	50
Zn	3000

Por lo tanto, las cantidades que presentan nuestras muestra respecto al Cd y Zn, podrían ser aceptables, en cambio en el caso del plomo, éstas se encuentran en promedio por arriba del límite permitido, por lo que estos lodos sin otro tratamiento extra, no podrían ser utilizados, en lugares comunes como los mencionados en la generalidades.

La cantidad elevada de plomo que presentan las muestras, puede ser debida, a la gasolinería que contribuye con sus aguas residuales a esta planta de tratamiento y por la toxicidad que presenta el plomo, como se mencionó anteriormente, no sería adecuado que se dispusiera el uso de estos lodos, para cualquier fin, en el que estuviese involucrado el ser humano.

## VI CONCLUSIONES.

1. El no contar con un tiempo de preelectrólisis controlado por el equipo, ocasiona una pequeña variación en las alturas obtenidas en los picos, por lo que se requiere de otra manera para controlar el tiempo, o bien contar con la parte electrónica del equipo que proporciona una medida exacta del tiempo.
2. La determinación de Cinc por Redisolución Anódica, en ocasiones no aumenta proporcionalmente la altura de los picos respecto a la concentración del estándar, debido a que pueda ser retenido en la gota de mercurio y el potencial utilizado no logre extraerlo.
3. Los resultados obtenidos en nuestro trabajo no son confiables en un alto porcentaje debido a que por ambos métodos ( Redisolución Anódica y Absorción Atómica ) presentan una variación muy grande. No se descarta un mal manejo de la técnica operatoria. Sin embargo, la información puede ser considerada, ya que cada muestra se determinó, nueve veces por cada método.
4. Es probable que las variaciones que se presentaron en las determinaciones, se debieron a la NATURALEZA de las muestras analizadas, pues las trazas de metales en una muestra

compuesta por una gran cantidad de materia sólida puede no ser uniforme y al realizar el muestreo, éste no es representativo de la población total. Por lo tanto, para realizar la determinación de metales en lodos residuales, debe establecerse un diseño del muestreo, además de establecer las condiciones más adecuadas para el tratamiento previo de la muestra.

5. La determinación de Cinc por Absorción Atómica presenta mejores resultados que por Voltamperometría de Redisolución Anódica en las condiciones de trabajo que se manejaron. Sin embargo, para confirmar este planteamiento, se necesita establecer un nuevo diseño experimental contando con un mercurio de una pureza aceptable.

6. En el caso del Cadmio, el método de Voltamperometría de Redisolución Anódica presenta una mejor respuesta que el método de Absorción Atómica, ya que las determinaciones en este último, caen generalmente en el límite de detección y cuantificación. Por Voltamperometría de Redisolución Anódica, algunas muestras pudieron cuantificarse; sin embargo, cambiando a una sensibilidad mayor es posible que el Cadmio presente muy buena respuesta.

7. El plomo, es el metal con mayores perspectivas para aplicar el método propuesto, pues las concentraciones obtenidas por ambos métodos, presentaron mayores semejanzas, además, un punto de suma importancia, es que el límite de detección y cuantificación de este metal por Voltamperometría de Redisolución Anódica es tres veces menor que en el caso de la Absorción Atómica. En cambio, en los otros dos metales los límites son mejores por Absorción Atómica.

8. La comparación de los dos métodos analíticos, no procedió a realizarse en este trabajo, ya que las desviaciones obtenidas no permiten una comparación aceptable por medio de pruebas estadísticas, sin el riesgo de caer en errores y presentar una información falsa.

9. La posible utilización directa de los lodos a partir de los digestores anaerobios de tratamiento, no es recomendable puesto que las concentraciones se encuentran cercanas a los límites de concentraciones permitidas para su uso, en situaciones en que se encuentre involucrado el ser humano. Quizá como rellenos sanitarios en algunas situaciones, podrían tener un uso aceptable, sin embargo se requeriría un estudio adecuado antes de proceder.

10. El presente trabajo, no puede considerarse concluido, se propone como una base firme, para el desarrollo de la técnica de Redisolución Anódica en la determinación de metales pesados. Se proporcionan todas las posibles causas de error que afectaron los resultados finales, además de las posibles soluciones de cada uno.

11. El interés de continuar desarrollando la técnica de Voltamperometría de Redisolución Anódica, se basa en que cuenta con ventajas respecto a la Absorción Atómica.

Como son:

- La sensibilidad para determinar concentraciones hasta de una parte por billón, lo cual actualmente es de suma importancia para varias áreas de investigación.
- El costo de mantenimiento, reparación y establecimiento del equipo en un laboratorio es relativamente bajo.

#### IV. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

1. Curtis D. Klassen, et. al. Casarett & Doull's Toxicology. Third Edit.  
Edit. Mac Millan Publishing Co. New York 1986. p. 411-462
2. Huff J. Haseman J., Rall D. Scientific Concepts, Value and Significance  
of Chemical Carcinogenesis Studies. Annu Rev. Pharmacol.  
Toxicol. 1991;31:621-665.
3. Goodman & Gilman. Las Bases Farmacológicas de la Terapéutica.  
Octava Edición. Edit. Medica Panamericana. México D.F. 1986.  
p. 1537-1556
4. U.S. Public Health Service: Community Water Supply Study: Analysis of  
National Survey Findings. U.S. Department of Health, Education &  
Welfare. Washington, D.C. 1970.

5. Matthew J. Ellenhom, Donald . G. Barceloux. Medical Toxicology.  
Elsevier. USA 1988.
  
6. Gerald M. Cohen. Target Organ Toxicity. Volume II . CRC Press, Inc.  
Boca Raton, Florida 1990. p. 9-12
  
7. Helkins Hervey B. The Chemistry of Industrial Toxicology John Wiley &  
Sons. Inc. 2a. Edic. 1960. p. 47-58
  
8. Meyers F.H. Farmacología Clínica. Editorial El Manual Moderno S.A.  
México D.F. 1982. p. 670-674
  
9. Patnaik Pradyot. A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties  
Of Chemical Substances. Van Nostrand Reinhold New York 1992.  
p. 499-504
  
10. Förster, U., Wittman, G.T.W. Metal Pollution in the acuatic Enviroment.  
2a Edic. Edit. Springer Verlar Berlín, Heidelber, New York , Tokio 1983.

11. Lauwerys, R.R. Health effects of Cadmium. In trace Metals: Exposure & Health Effects. Di Ferrante, E., E.D. Pergamon. Press, Oxford. 1979  
p. 155-157
  
12. Hilleboe, H.E. Manual de Tratamiento de aguas negras  
Departamento de Sanidad del Estado de Nueva York. Edit. Limusa  
México 1983.
  
13. Mendoza Castillo J. Determinación de algunos metales pesados en  
efluentes de digestores anaerobios. Tesis de Licenciatura . Facultad  
de Química UNAM, 1994.
  
14. Martínez L.R. Digestión Anaerobia de Lodos residuales: Operación,  
Control y Cinética. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química UNAM,  
1982.
  
15. Fernández, X.A., Cantwell, A.D., Mosey, F.E. Anaerobic Biological  
Treatment of Sewage. Water Pollut. Control # 84, Vol.1 1985 p. 99-110.

16. Colín, C.A. Lodos residuales ¿Qué son y qué hacer con ellos? Revista de la Sociedad Mexicana de Ing. Sanitaria y Ambiental A.C. Año 4 No. 12 México 1991.
  
17. Willard Hobart et.al. "Métodos Instrumentales de Análisis". Grupo Editorial Iberoamérica México 1991. Cap. 9 y 23.
  
18. Baeza Alejandro. Manual de Trabajos prácticos. "Métodos Electroquímicos de Análisis" Facultad de Química UNAM 1989. p. 1-8
  
19. Perchard Jean Pierre et.al. *La Chronoamperometrie Lineaire par redissolution application aux halogenures* Centre D' études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses France Jun. 1966 p. 2-21
  
20. Plambeck J. "Electroanalytical Chemistry. Basic principles & Applications" Vohn Wiley & Sons. U.S.A. 1982. p. 308-346
  
21. Vassos B. et.al. "Electroquímica Analítica" Editorial Limusa 1987. p. 215-222

22. Nuño Manuel. "Polarografía" Int. Científico S.A. de C.V. México D.F. 1977. Cap. I, II y III.
23. Fogg Arnold. Adsorptive Stripping Voltammetry or Cathodic Stripping Voltammetry? Methods of Accumulation and Determination in Stripping Voltammetry. Analytical Proceedings Including Analytical Communications, October 1994 Vol. 31. p. 313-319
24. Neeb R. "Stripping Voltammetry" Johannes Gutenberg University, Mainz 1990.
25. Charlot G. "Química Analítica General" Tomo II Editorial T. Masson. Barcelona. 1957 y 1977.
26. Beaty R. D. "Conceptos, Instrumentación y técnicas de Espectrofotometría por Absorción Atómica" Edit. por Perkin Elmer. p. 8-23
27. Official Methods of Analysis 40 a. Edición. Association of official Analytical Chemists USA. 1984

28. Bacon G. " Variation of Heavy Metals Concentrations in municipal Wastewater treatment plant sludges" Interim Report Massachusetts Division of Water Pollution Control U.S.A. 1988
  
29. Königstein J. et.al. " Polarographic Behaviour and Determination of Some rare Saccharides" Analytical Proceedings Including Analytical Communications, January 1994, Vol. 34.
  
30. Patnaik Prayodt " A comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances " Van Nostran Reinhold. New York 1992.  
p. 215-247
  
31. Clesceri L. et al. Standar Methods for examination of Water & Wastewater. 17 th. Edition . American public Healt Association 1015 fifteenth Street NW. Washington DC 20005 1989.
  
32. Martínez H. Estela. Análisis de distintos metales pesados en Sistemas Acuáticos naturales. Tesis de Licenciatura . Facultad de Química UNAM 1982.

33. Nieves Acosta J. Los metales pesados en el mejoramiento de Terrenos  
Tesis de Licenciatura Facultad de Química UNAM 1978.
  
34. Allen R. The Disposal of Waste Materials in the electroplating Industry  
Society of Chemical Industry Great Britain 1957. p. 81-88
  
35. Prudent Practices for Disposal of Chemicals from Laboratories.  
Committee on Hazardous Substances in the Laboratory. National  
Academy Press. U.S.A. 1983. p.88-100
  
36. Mannino Saverio. "Determination of Lead in fruit Juices and Soft  
Drinks by Potentiometric Stripping Analysis. The Analyst, 1982,  
Vol.107, pp. 1466-1470.
  
37. Charlot G. Tremillón B. et. al. "Las reacciones electroquímicas"  
Edit, T. Masson 1969.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

38. Miller & Miller " Estadística para Química Analítica " 2a. Edición.  
Edit. Addison-Wesley Iberoamericana. EUA 1993. p. 100-110
39. Long G.L. et.al. The limit of detection is the lowest concentration level  
that can be determined to be statically different from an analytical blank.  
Significant problems have been encountered in expressing these values  
because of the various approaches to the term. " Statistically different".  
Analytical Chemistry Vol. 55, No. 7, June 1983. pp. 713-719
40. Warren C. et. al. Principles of Environmental Analysis. Analytical  
Chemistry Vol 55, No. 7 June 1983 pp. 2210-2218.
41. Bard Allen. et.al. " Electrochemical Methods Fundamentals & Applications"  
John Wiley & Sons. New York 1980. p. 175-177