



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE Pb^(II) EN RECIPIENTES DE BARRO CULINARIO
POR CRONOPOTENCIOMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA:

LUIS ANGEL MORENO GARCÍA

ASESOR:

JOSE ALEJANDRO BAEZA REYES



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, AÑO 2021



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: JOSE ALEJANDRO BAEZA REYES
VOCAL: SILVIA CITLALLI GAMA GONZALES
SECRETARIO: ALLAN NOE DOMINGUE ROMERO
1er. SUPLENTE: ULRICH BRIONES GUERASH SILVA
2° SUPLENTE: EVERARDO TAPIA MENDOZA

LABORATORIO 3E ANX, EDIFICIO A, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA: JOSE ALEJANDRO BAEZA REYES

(nombre y firma)

SUSTENTANTE: LUIS ANGEL MORENO GARCÍA

(nombre y firma)

Índice

Abreviaturas.....	4
1. Introducción.....	5
2. Antecedentes.....	7
2.1. Utilización del plomo en artefactos de barro y alfarería. Efectos en la salud..	7
2.2. Métodos analíticos utilizados en la detección de metales	10
2.3. Química analítica a microescala total.....	12
2.4. Principios de electroquímica.....	14
2.5. Técnicas electroquímicas.....	16
2.5.1 Voltamperometría de barrido lineal.....	16
2.5.2 Voltamperometría cíclica.....	18
2.5.3 Voltamperometría de onda cuadrada.....	19
2.5.4 Cronoamperometría.....	20
2.5.5 Análisis por redisolución anódica.....	21
2.5.6 Cronopotenciometría de redisolución anódica.....	21
3. Objetivos.....	25
3.1. Objetivos particulares	
3.2. Objetivos generales	
4. Hipótesis.....	25
5. Metodología y procedimiento experimental.....	26
5.1. Equipo y material.....	26
5.2. Procedimiento experimental.....	27

5.2.1. Voltamperogramas de Pb ^(II) y Hg ^(II)	27
5.2.2. Análisis por redisolución anódica de Pb ^(II) con el equipo MIMPSA.....	27
5.2.3. Análisis por redisolución anódica de Pb ^(II) con el POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO.....	28
6. Resultados.....	31
6.1. Análisis con estándares.....	31
6.1.1. Voltamperogramas de Pb ^(II) y Hg ^(II)	31
6.1.2. Análisis por stripping de Pb ^(II)	36
6.2. Análisis con muestras.....	40
7. Conclusiones.....	46
8. Bibliografía.....	48

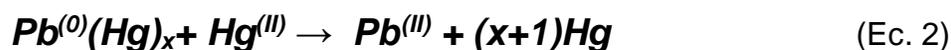
Abreviaturas

ER	Electrodo de referencia
EA	Electrodo auxiliar
ET	Electrodo de trabajo
MIMPSA	Minimal Instrumentation Stripping Anodic Micro Potenciostat (Micro Potenciostato de Redisolución Anódica de Mínima Instrumentación)
Pb ^(II)	Especies de Pb ²⁺ en disolución acuosa
Pb ⁽⁰⁾	Especie de Pb amalgamado
Hg ^(II)	Especies de Hg ²⁺ en disolución acuosa
C ₀	Concentración inicial de analito
O ₁	Especie oxidante 1
R ₁	Especie reductora 1
τ	Tiempo de transición
CV %	Coefficiente de variación porcentual
LD	Límite de detección
LQ	Límite de cuantificación
DE	Desviación estándar
Prom	Promedio
ppm	Partes por millón
s	Segundo
r	Coefficiente de correlación
r ²	Coefficiente de determinación

1. Introducción

El plomo es un metal que se encuentra presente en diversos artículos de alfarería de barro utilizados por muchas personas a lo largo de nuestro país, tiene una vasta tradición cultural, porque se usa en una gran variedad de actividades esenciales como para la cocción o almacenamiento de alimentos, pero al ser un metal tóxico para el cuerpo humano, es necesario detectarlo y cuantificarlo de manera reproducible, siendo además que los métodos más comunes para llevar a cabo, como la espectroscopia de absorción atómica y por ICP (Plasma inducido acoplado) estas mediciones hacen uso de equipo y mantenimiento que son de alto costo.

En este proyecto se planteó un método analítico que quiere resolver esta problemática al hacer uso de equipo de medición de menor costo relativo respecto a los habituales, es por ello que se propuso alternativamente el uso de la técnica electroquímica conocida como cronopotenciometría, una técnica que mide la variación de diferencia de potencial conforme pasa el tiempo, a corriente eléctrica nula, que ocurre debido a la polarización que ocurre sobre el electrodo de trabajo producto de una reacción redox en la interfase, que en este caso es la reacción entre $Hg^{(II)}$ y $Pb^{(0)}$ (Ec. 2) amalgamado formado a partir de la electroreducción y depósito $Pb^{(II)}$ presente en una disolución junto con un exceso de $Hg^{(II)}$, durante una cantidad de tiempo (5 minutos) (Ec. 1), siendo así la cantidad de $Pb^{(II)}$ reducido sobre $Hg^{(II)}$ proporcional a la concentración en solución y por lo tanto el tiempo en el cual este polarizado el electrodo por la liberación a la disolución del $Pb^{(0)}$ a $Pb^{(II)}$ también es directamente proporcional a la concentración.



El análisis de $Pb^{(II)}$ a concentraciones estándar se realizó en dos electrolitos soportes; un buffer de acetatos 5 M a pH=5 y un electrolito de NaCl/HCl 0.5/0.05 M, que fue llevado a condiciones de microescala, haciendo uso de instrumentación de bajo costo operativo (previamente construido y comprobando su buen funcionamiento) y buscando un comportamiento lineal de las mediciones de

acuerdo a la concentración; además se comprobó el efecto de la geometría de la celda de electroanálisis determinado por una celda de plástico y una de vidrio en las cuales se realizaban las mediciones.

Asimismo se determinó que la celda de plástico y electrolito soporte de NaCl/HCl de 0.5/0.05 M son los parámetros que se imponen para obtener un método más robusto y lineal para su aplicación en muestras de matriz simple como con los curados con vinagre y ácido acético para determinar la cantidad de plomo en jarros de barro negro, que es conocido por su alto contenido en derivados de plomo por el pigmento utilizado en su realización.

Finalmente, se demostró que al ser medido el Pb de los curados que fueron hechos bajos los lineamientos de la NOM-231-SSA1-2016, en un periodo de 4 días consecutivos, para comprobar o poder notar si hay una disminución de concentración y liberación de plomo, pero no fue así, debido a la degradación del vidriado en los jarros de barro, observándose aumentos en la concentración de Pb en los curados obtenidos con ambas matrices de curado y además sobrepasando los límites permitidos por la norma (de 0.5 ppm)

2. Antecedentes

2.1. Utilización de plomo en artefactos de barro y alfarería. Efectos en la salud

El plomo es un metal pesado que es ampliamente utilizado en la vida diaria. Tiene una gran diversidad de aplicaciones, que van desde su uso industrial, como en su utilización para la baterías, hasta su uso doméstico, como en aleaciones, soldaduras y en artefactos de alfarería, donde, éstos últimos son muy utilizados en la sociedad mexicana.

La alfarería del barro en México se desarrolla principalmente en Oaxaca, de manera artesanal, siendo así una costumbre su elaboración desde tiempos que remontan el periodo prehispánico y que en la actualidad se sigue conservando, además de que su uso está estrechamente relacionado con la preparación y almacenamiento de alimentos comunes en la tradición mexicana.



Figura 2.1. Alfarería de barro para la cocina^a

La gran problemática que gira en torno al uso de alfarería es que contiene plomo¹ que es un metal muy tóxico para el ser humano², dado que suele interferir en la acumulación de calcio en el cuerpo y también en la fabricación de células sanguíneas, además conlleva al padecimiento de enfermedades cerebrales y renales, siendo todas ellas irreversibles³. La detección de índices bajos de Pb es importante tanto en periodos de gestación como en la infancia, debido a que el

plomo actúa como neurotóxico, porque afecta el sistema nervioso central del embrión y de los niños en desarrollo, afectando así diversas funciones cerebrales que implican el aprendizaje y la atención⁴, además de su implicación en el aumento la violencia entre la población⁵.

El límite de la cantidad de Pb^(II) en la sangre tiene un rango que va desde los 10.6 µg/dL a los 52 µg/dL⁶, y la cantidad de plomo como bien se ha demostrado, aumenta de la misma manera en la cual se ha demostrado en su presencia en el aire⁷ así como cuando se utilizan artefactos de barro para almacenamiento y cocción de alimentos⁸.

México ha sido uno de los primeros países que estudian el efecto del plomo en el organismo, documentado aproximadamente desde 1878, en la Gaceta Médica de México⁹, donde la causa de que el plomo sea liberado hacia los alimentos se debe a que, en el momento de su fabricación, uno de los factores principales, la temperatura de horneado, al momento de fijar el vidriado al barro, lo hace de manera deficiente debido a que se hornean las piezas en hornos domésticos, siendo que no se alcanza la suficiente temperatura y también el poco control de esta para el fijamiento del vidriado, por lo tanto se promueve la liberación de Pb^(II) en medios ácidos¹⁰ como el vinagre o los cítricos, siendo compatible este argumento con el uso de cítricos o vinagre en los curados que se llevan a cab para el uso de artefactos de barro.



Figuras 2.2 y 2.3. Horno domestico para alfareria de barro y construcción del horno domestico^{b-c}.

Con lo anterior, se puede dar por sentado que es muy importante detectar la cantidad de plomo en los artefactos de barro, utilizandose varias técnicas de medición que son lo suficientemente confiables para detectar con certeza, precisión y sensibilidad a las concentraciones de éste y otros metales toxicos para el ser humano.

2.2. Métodos analíticos utilizados en la detección de metales

Como parte del problema que significan los altos niveles de metales en el medio ambiente y también en diversos materiales de uso diario y por ende su acumulación en el cuerpo, existen métodos de medición de metales, por ejemplo, por espectrofotometría de absorción atómica, espectrometría de emisión óptica por plasma inducido acoplado y por métodos electroquímicos, pero unos son de mayor costo relativo que otros.

-Espectroscopía de absorción atómica

La espectroscopia de absorción atómica es la técnica analítica más utilizada en la detección de diversos elementos metálicos en distinto tipo de muestra, además hace uso de un complejo sistema de instrumentación.

Se basa en la descomposición de los átomos de los elementos a analizar mediante una llama o plasma (aunque algunos usan hornos de grafito¹¹), donde la llama llega a alcanzar una temperatura de 2000 a 6000 K, la cantidad de los átomos en fase vapor se obtiene de la medición de la absorbancia a las longitudes de onda emitidas por los átomos. Esta técnica analítica es de gran utilidad debido a su selectividad y sensibilidad, pues llega a medir concentraciones de partes por trillón (pg/kg), es por ello que abarca un amplio campo de análisis, que va desde el análisis de agua hasta en la industria farmacéutica como cosméticos¹², pero los equipos son de alto costo aunque son muy avanzados, porque hay algunos que funcionan sin intervención humana¹³.

-ICP-OES (Inductively Plasma Coupled Optical Emission Spectrometry)

Los equipos que hacen uso del plasma acoplado por inducción¹⁴ alcanzan una temperatura mucho más alta (de 6000 a 10000 K) que los que utilizan llamas, además de hacer un análisis multielemental simultáneo¹⁵. Una ventaja del plasma respecto a las llamas es el uso de Ar, que provee de un entorno inerte, siendo más estable y evitar así la interferencia que proveen las llamas. Los análisis por espectroscopía de absorción atómica tienen una incertidumbre del 1 al 2 %.



Figura 2.4. Espectrofotómetro de absorción atómica de llama^d.

-Técnicas electroquímicas

Se usan mayormente de las técnicas electroanalíticas para la medición de metales la voltamperometría de barrido lineal y cíclica, ya que estos son métodos son muy robustos y tienen una gran versatilidad en términos de instrumentación, ya que son de menor costo respecto a los espectrofotómetros de absorción atómica, igualmente, se pueden construir con elementos de bajo costo, y por lo tanto se tiene una mayor accesibilidad,

Asimismo, hay otras técnicas electroquímicas utilizadas como la voltamperometría y cronopotenciometría de redisolución atómica y la cronoamperometría que igualmente hacen uso de instrumentación de bajo costo, pero se ahondara con más detalle más adelante a este respecto.

2.3. Química analítica a microescala total

La química a microescala se basa en el escalamiento de procesos químicos para tener un enfoque más accesible sobre la metodología de estos procesos, por ejemplo, el uso de menor cantidad de reactivos o de instrumentación de bajo costo, es por ello que es de gran utilidad dado que abarca diversas ramas de la química, como la química analítica, síntesis orgánica e inorgánica (que generan muchos residuos) o en bioquímica.

Aplica varios principios que van de la mano con los establecidos con los de la química verde que son:

- Menor uso de disolventes
- Menores riesgos y costos de operación
- Menor riesgo al manejar sustancias tóxicas
- Menor generación de residuos
- Construcción y uso de equipo (instrumentos) de bajo costo poniendo en práctica la creatividad
- Enfoque docente para un trabajo dentro y fuera del aula (en lugares de poco acceso a equipo de alto costo)¹⁶.

Asimismo, para química analítica, se aplica en el diseño y construcción de instrumentos de medición con materiales de fácil acceso como pueden ser plataformas de plástico, jeringas, pegamento, cables, resistencias, teléfonos celulares como capturador de datos y multímetros para medir corriente, potencial o resistencia, etc, siendo así que, se utilicen bajo los parámetros establecidos por las buenas prácticas de laboratorio con el fin de que sean atribuibles a condiciones de operación que impliquen la obtención de métodos precisos, sensibles, selectivos y eficientes¹⁷.

Los análisis más comunes aplicados a microescala son las titulaciones, entre ellas las ácido-base, redox, complejométricas y bifásicas, aunque pueden aplicarse a otro

tipo de análisis químico, como la conductimetría¹⁸ y en la fotolorimetría, siendo así que abarca un gran campo de estudio, además de promover un enfoque docente para la enseñanza sobre el uso y manejo de instrumentación de medición como puede ser una bureta de vidrio, siendo sustituida por una jeringa o bien en el caso de equipos espectrofotométricos, utilizar un fotoresistor conectado a un multímetro y así medir las variaciones de resistencia, relacionando términos eléctricos con la absorbancia.

2.4. Principios de electroquímica

La electroquímica es una rama de la química que se basa en el estudio de las reacciones espontáneas o no espontáneas en la interfase entre dos interfases conductoras sólido-líquido, líquido-líquido, sólido-sólido, estas reacciones ocurren antes, a la par y después de la imposición de una perturbación eléctrica.

La perturbación eléctrica sobre el sistema electroquímico influye de manera en la cual se transforma la interfase y al finalizar esta perturbación, se alcanza un nuevo estado de equilibrio¹⁸.

Las reacciones electroquímicas cumplen con los siguientes criterios:

- Son reacciones interfaciales, porque dependen del intercambio de electrones o iones solvatados a través, por ejemplo, del conductor eléctrico a una fase líquida conductora que contenga a los analitos de interés.
- Son reacciones unidireccionales, esto debido a que una especie química que cede electrones en la interfase sólida anódica, oxida, mientras que otra especie en interacción con la interfase catódica recibe electrones, por lo que se reduce, procesos en los electrodos sólido-solución.
- Son reacciones que están fuera del equilibrio, aunado a que en la interfase de reacción la concentración de una especie redox siempre está cambiando, durante la perturbación eléctrica.
- Son reacciones compartimentalizadas, debido a que la interfase del conductor-disolución debe estar separada de la otra para evitar interferencias, que se soluciona al utilizar geles iónicos, membranas porosas o semipermeables¹⁹.

Al ser reacciones interfaciales, la naturaleza de la interfase es distinta tanto en el seno de la disolución como en conductor, por lo que a esta región se le conoce como doble capa eléctrica, que en si es un sistema estructural que contiene las partículas cargadas solvatadas de la disolución y la interfase cargada del conductor, por ello se forma una zona eléctrica en la disolución que contrarresta la carga generada en la interfase del electrodo²⁰.

Para la doble capa eléctrica se han planteado modelos que describan lo que acontece en la interfase, como el de Helmholtz (capa adsorbida o compacta), Guy-Chapman (capa difusa) y el modelo de Guy-Chapman-Stern²¹, que esta descrito por los modelos de Helmholtz y Guy-Chapman, que plantea un que las especies iónicas llegan a cierta distancia del conductor electródico y este está influenciada por el radio de solvatación de los iones, marcando ambas regiones, compacta y difusa.

El modelo de Brockirs-Devanathan²² y Muller también incluye la polaridad del disolvente y los iones adsorbidos en la capa compacta, donde hay iones que están separados de conductor electródico por capas de moléculas de disolvente, incluyendo la solvatación (Fig 2.5).

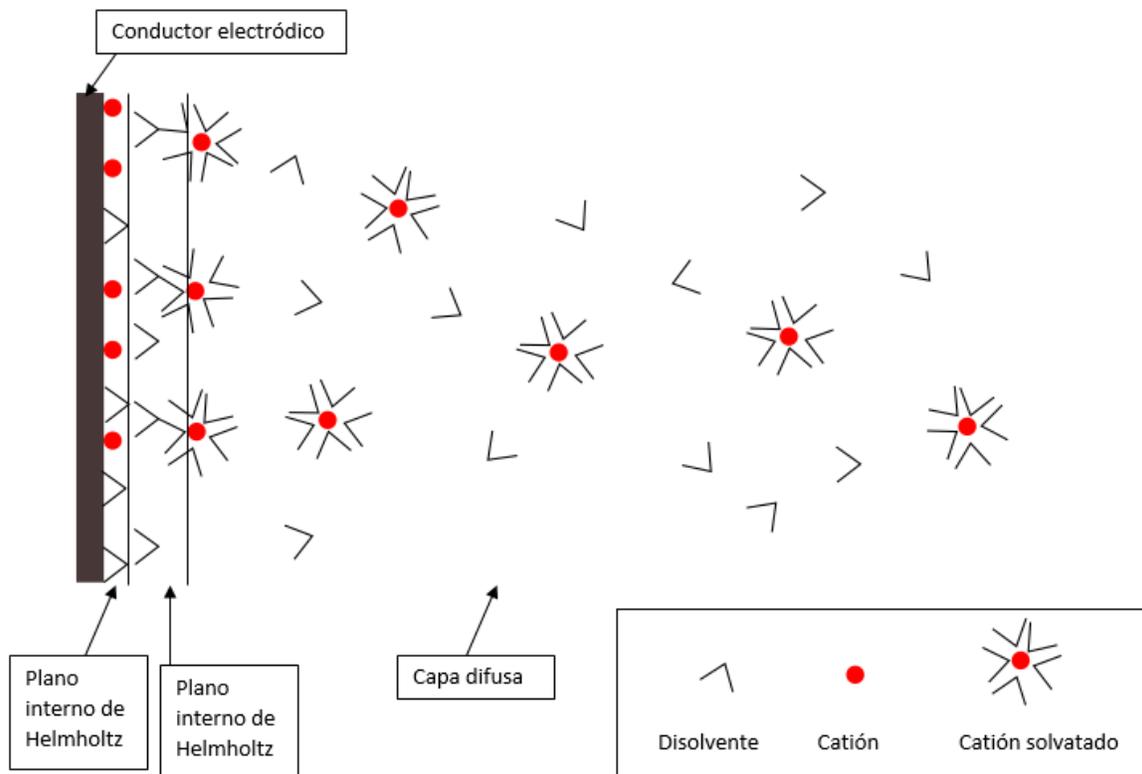


Figura 2.5. Creación propia. Doble capa eléctrica representada de acuerdo al modelo de Brockirs-Devanathan.

2.5. Técnicas electroquímicas

En las técnicas electroanalíticas, que son las que competen en este proyecto, se encuentran la voltamperometría cíclica, lineal, de onda cuadrada, la cronoamperometría y la cronopotenciometría, donde su principal diferencia es la imposición de corriente o potencial.

Estas técnicas tienen alto valor analítico, es por ello que son de importancia en la docencia y también en la industria, por ejemplo, una de estas técnicas se aplica al análisis de agua en el azúcar (con reactivo de Karl-Fischer)²³ o el uso de análisis por voltamperometría de onda cuadrada para análisis de compuestos oxidantes o en productos de origen biológico²⁴.

2.5.1 Voltamperometria de barrido lineal

Un voltamperograma de barrido lineal es un gráfico que muestra la respuesta de corriente a los barridos de potencial (aumento y disminución de potencial de forma constante) impuestos en una celda electroquímica, compuesta por tres electrodos, uno de trabajo (que tiene una superficie limitante), uno de referencia y un electrodo auxiliar.

Los voltamperogramas de barrido anódico tienen forma sigmoidea (Fig 2.11), y se les llama ondas voltamperométricas, en donde la zona cuando la corriente comienza a ser constante desde el cambio en la pendiente del voltamperograma se le conoce como corriente limitante, que sucede cuando la velocidad de transporte de masa en el electrodo limita la corriente, con base a esto, las corrientes limitantes son proporcionales a las concentraciones de analitos en solución. El

potencial de la mitad de la corriente limitante se conoce como potencial de semionda, que está relacionado con el potencial de semirreacción, y sirve para identificar los potenciales de distintos analitos en una mezcla.

Las corrientes medidas están constituidas por la corriente capacitiva y la corriente farádica:

$$i_m = i_{capacitiva} + i_{farádica} \quad (\text{Ec. 3})$$

$$i_{farádica} = i_{migración} + i_{convección} + i_{difusión} \quad (\text{Ec. 4})$$

donde la corriente capacitiva es aquella que es resultante de la formación de la doble capa eléctrica y la corriente farádica es aquella que es resultado de las corrientes que tienen aportes en la transferencia de masa de la disolución al electrodo (Ec. 3), que son la corriente por migración (las especies se transportan por efectos de un campo eléctrico impuesto), convección (movimiento de especies electroactivas por métodos físicos como la agitación) y por difusión pura (movimiento de especies electroactivas por gradiente de concentración).

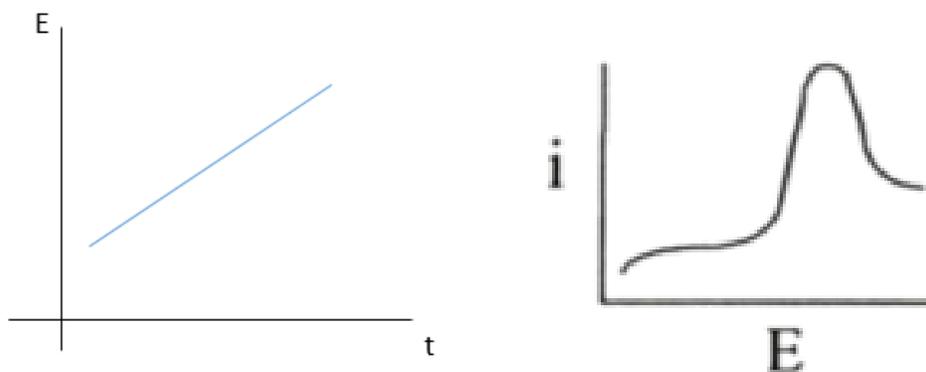
El aporte de corriente por transferencia de carga interfacial está determinada por la cinética en la transferencia de carga en los electrodos, de manera que esta se expresa como en la siguiente ecuación:

$$i_m = nFAk^0(v_{Red} - v_{Ox}) \quad (\text{Ec. 5})$$

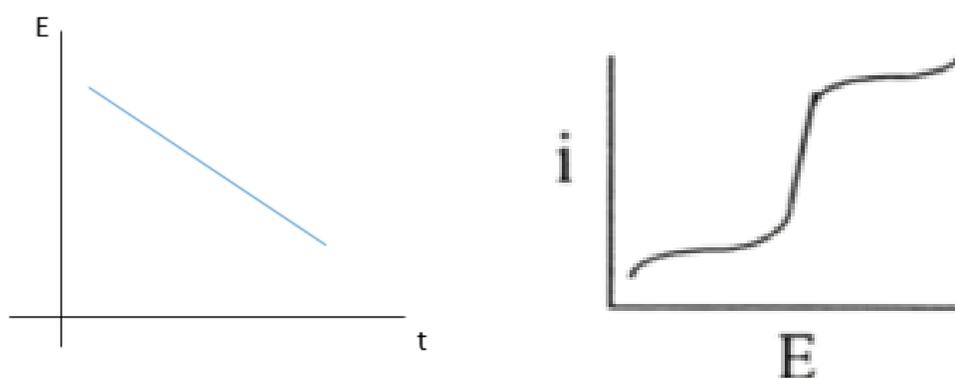
$$v_{Red} = k^0 e^{\left(-\frac{\alpha n F}{RT}(E-E^0)\right)} C_{Ox}^S \quad (\text{Ec. 6}) \quad v_{Ox} = k^0 e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^0)\right)} C_{Red}^S \quad (\text{Ec. 7})$$

donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción medida, F es la constante de Faraday, A es el área de la superficie del electrodo de trabajo, k^0 es la constante heterogénea de velocidad de transferencia de electrones, v_{Red} es la velocidad de reducción, v_{Ox} es la velocidad de oxidación, α es el coeficiente de transferencia de electrones, R es la constante de gases, T es la temperatura E^0 es el potencial de referencia asociado a la especie, E es el potencial aplicado y C_{Ox}^S es la concentración del oxidante en la superficie del electrodo mientras que C_{Red}^S es la concentración del reductor en la superficie del electrodo²⁰.

En la voltamperometría de barrido lineal, se puede utilizar la agitación o no, pero es fundamental el uso de un electrolito soporte, para minimizar el efecto de la migración en la corriente generada por el analito, además, de que a difusión pura se pueden utilizar microelectrodos, para medir variaciones de corriente que van de nanoamperios a microamperios lo cual minimiza el valor del aporte capacitivo.



Figuras 2.6 y 2.7. Programa de perturbación de un voltamperograma de barrido lineal catódico y su patrón típico de respuesta^{e(1)}.



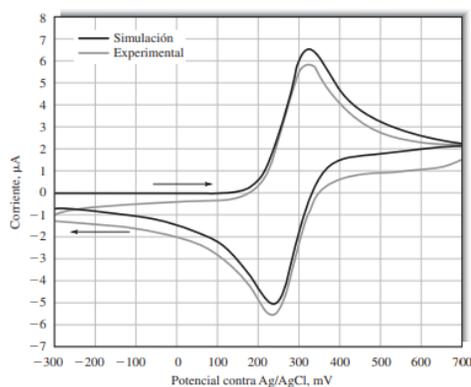
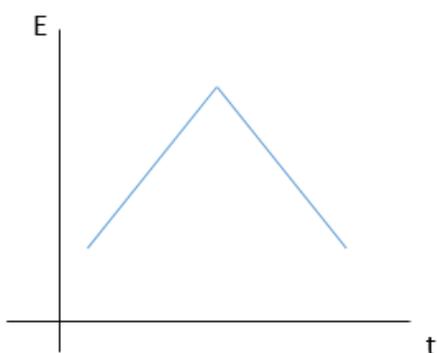
Figuras 2.8 y 2.9. Programa de perturbación de un voltamperograma de barrido lineal catódico y su patrón típico de respuesta^{e(2)}.

2.5.2 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es de las más utilizadas para estudiar sistemas redox, ya que se puede obtener información sobre el mecanismo de la reacción, reacciones acopladas y para determinar parámetros termodinámicos. El programa de perturbación correspondiente a esta técnica es la imposición del potencial en forma de tipo triangular (Fig 2.10), donde el cambio la velocidad del barrido de potencial es constante conforme pasa el tiempo, pero hay un cambio opuesto direccional del barrido de potencial, patrón que puede repetirse varias veces de manera cíclica.

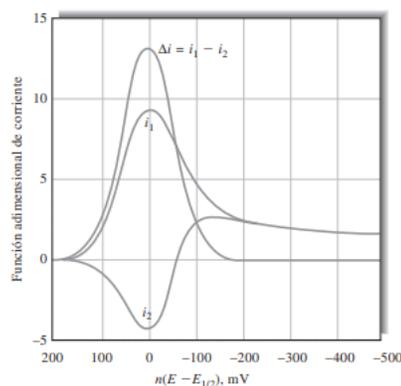
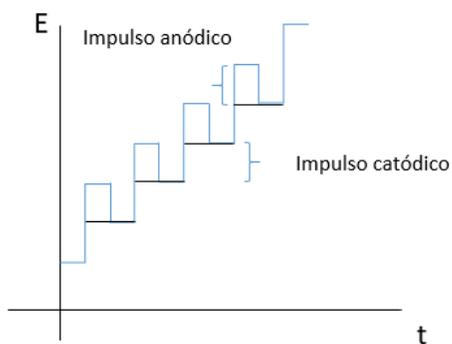
El intervalo del potencial para los barridos en ambas direcciones está determinado por el potencial de oxidación y reducción del analito de estudio. La respuesta de los

barridos es la corriente obtenida a cada valor de potencial impuesto. En un voltamperograma cíclico se puede observar el efecto de la velocidad para determinar los mecanismos de las reacciones de oxidación o reducción, al observar la formación de especies intermedias. Otro punto a considerar es que la reversibilidad de las reacciones se rige por la velocidad del barrido, siendo reversibles si no se ven afectadas por este factor e irreversibles si dependen de éste.



Figuras 2.10 y 2.11. Programa de perturbación de un voltamperograma cíclico y un voltamperograma cíclico^{f(1)} como patrón de respuesta típico.

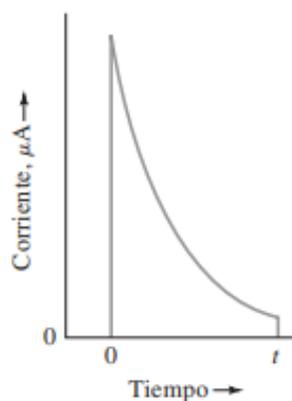
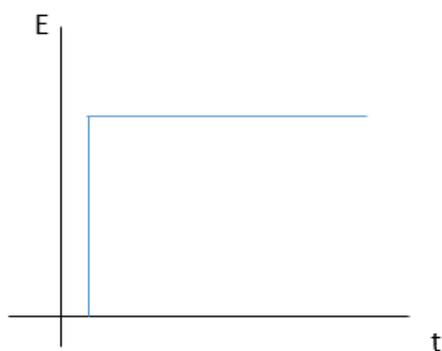
2.5.3 Voltamperometría de onda cuadrada



Figuras 2.12 y 2.13. Programa de perturbación de voltamperometría de onda cuadrada y un voltamperograma de onda cuadrada teórico^{f(2)} como patrón de respuesta típico.

La voltamperometría de onda cuadrada es un método que ofrece una elevada sensibilidad y se puede llevar a cabo a gran velocidad, donde utiliza la forma de onda que consiste en una onda cuadrada superpuesta a una de especie escalera, durante cada impulso catódico se reduce el analito en el electrodo, y el pulso anódico lo reoxida. La respuesta adquiere forma de pico. La señal aumenta porque el analito reducido de cada impulso catódico está situado en la superficie del electrodo que será oxidado en el siguiente impulso anódico, y cada de estos impulsos aporta una alta concentración del analito en el electrodo, que está a próximo a ser reducido en el consecuente impulso catódico^{25,26}.

2.5.4 Cronoamperometría



Figuras 2.14 y 2.15. Programa de perturbación de un cronoamperograma y un cronoamperograma⁽³⁾ como patrón de respuesta típico.

En la cronoamperometría, el programa de perturbación(Figura 2.14), indica la imposición de un potencial constante conforme transcurre un intervalo de tiempo, desde un potencial inicial de celda E_0 , se impone un potencial E_i que genere una corriente farádica, donde una especie electroactiva reacciona en la superficie del electrodo y la concentración de la especie tiende a cero en las inmediaciones de la interfase, y al no agitarse la disolución, la transferencia de masa hacia la interfase está limitada por la corriente por difusión. Se pueden realizar experimentos donde

se impongan diferentes valores de potencial de forma escalonada, donde pueden oxidarse o reducirse especies que no sean electroactivas a cierto potencial.

La corriente se describe por medio de la ecuación de Cottrell para un electrodo de disco²⁷:

$$i(t) = \frac{nFAC_{Ox}D_{Ox}^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \frac{k}{t^{1/2}} \quad (\text{Ec.8})$$

2.5.5 Análisis de redisolución anódica

En los análisis por redisolución, el analito en una disolución se electrodeposita sobre un material electródico, como puede ser un electrodo cubierto por una capa de mercurio, para posteriormente redisolverse del electrodepósito al medio en la disolución, como un metal en disolución, se deposita sobre el electrodo y posteriormente se oxida química o electroquímicamente hacia la disolución. La voltamperometría por redisolución anódica es el método voltamperométrico más sensible^{28,29}, ya que detecta concentraciones de ppb de distintos metales en disolución, como el Pb, Cd y As.

La voltamperometría es una técnica con un enorme campo de aplicación, ya que va desde la determinación de especiación de metales en aguas marinas³⁰, metales en nanoestructuras³¹ o en el carbón mineral³².

2.5.6 Cronopotenciometría de redisolución anódica

La cronopotenciometría es una técnica electroquímica que implica el monitoreo del potencial de una celda a corriente impuesta o nula respecto al tiempo, que funciona de acuerdo a la figura 2.16, donde a la celda están conectados los electrodos (ER, EA y ET) a un potenciostato.

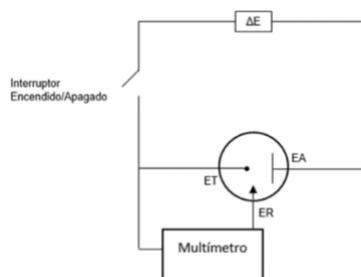


Figura 2.16. Creación propia. Esquema de un cronopotenciómetro a microescala con sus componentes principales en torno a una celda.

Un cronopotenciómetro a microescala es un equipo elaborado a partir de que impone una corriente constante que puede ser nula, en una celda electroquímica, con la consecuente variación del perfil de concentraciones al electrodo con el tiempo con el fin de observar los cambios de variación del potencial electrodo.

El comportamiento de un cronopotenciograma está descrito por la ecuación de Sand (Ec. 8), en la cual τ es el tiempo de transición (tiempo en el que se despolariza el potencial del electrodo de trabajo al potencial de la reacción en curso³⁴ hacia la siguiente reacción electroquímica, n el número de electrones intercambiados, F la constante de Faraday, A el área del electrodo de trabajo, D_{Ox} el coeficiente de difusión del oxidante, C_{Ox} la concentración del oxidante en las inmediaciones de la superficie del electrodo e i es la corriente que es impuesta, la ecuación indica la variación de la concentración del analito en las proximidades de la interfase del electrodo de trabajo y de la disolución de estudio, la velocidad del proceso de electrolisis es constante, por lo que el proceso ocurre fuera del equilibrio químico.

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D_{Ox}^{1/2}}{2i} C_{Ox} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2} - t^{1/2}} \right) \quad (\text{Ec. 9})$$

Para un sistema de electrooxidación, que es el de estudio en este trabajo, el potencial está descrito por la ecuación de Karaoglanoff, donde E es el potencial a condiciones de corriente constante (generalmente nula), $E_{\tau/4}$ es el potencial a $\tau/4$, α es el coeficiente de transferencia de electrones y t el tiempo.

Un ejemplo de como ocurre este proceso como el que compete al estudio en este trabajo es al aplicar un potencial constante donde un oxidante O_1 , se reducirá a un reductor R_1 , donde la concentración inicial de O_1 en la interfase con el electrodo de trabajo, disminuye de tal manera que predomine la concentración de R_1 y sea prácticamente igual a la C_0 de O_1 , por lo tanto, al momento de imponer una corriente nula, la especie R_1 comience a oxidarse químicamente a O_1 , provocando que se polarice el electrodo de manera que mantenga un potencial casi constante durante cierta cantidad de tiempo hasta alcanzar el tiempo de transición, donde el tiempo que transcurra sea proporcional a la concentración de la especie R_1 .

En el presente trabajo se llevará a cabo la determinación de $Pb^{(II)}$ por cronopotenciometría en una matriz que permita la especiación de $Pb^{(II)}$ en medio acuoso, que permitirá su reducción a $Pb^{(0)}$ sobre una lámina de mercurio, formando una amalgama de Pb, para su posterior redisolución al medio acuoso y cuantificar de ésta manera la concentración de Pb a nivel de trazas³³ y su aplicación a muestras de barro, que son las que se analizarán preparadas de acuerdo a la NOM-231-SSA1-2016.

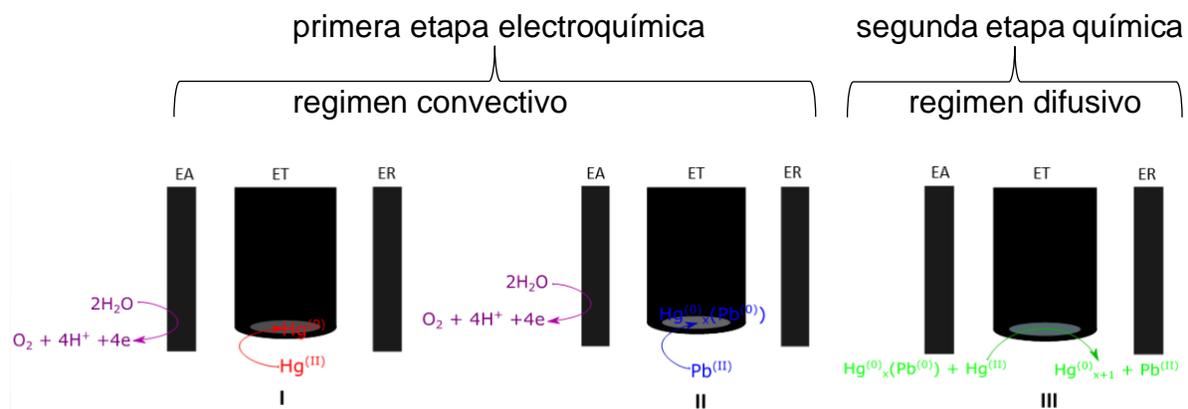


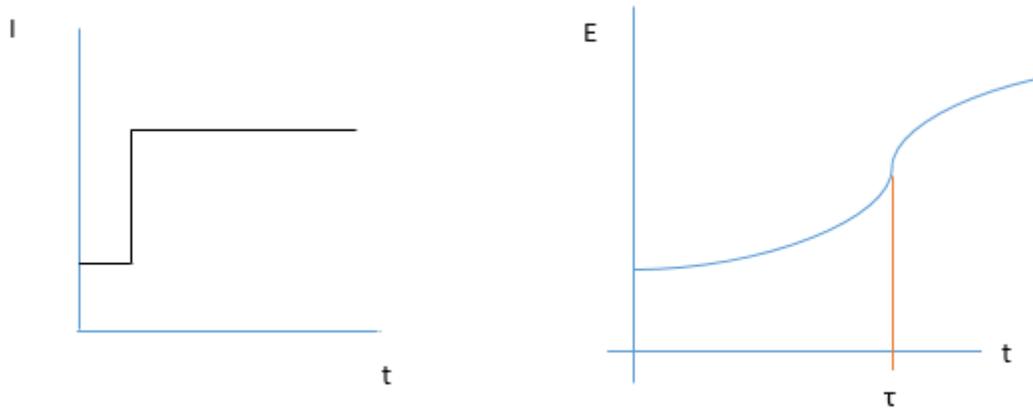
Figura 2.17. Creación propia. Fases en las que se desarrolla el análisis de $Pb^{(II)}$ en una disolución con un electrolito soporte. I: Formación de la película de $Hg^{(0)}$ en el ET; II: Electrodeposición de $Pb^{(II)}$ en $Hg^{(0)}$ (formación de la amalgama de plomo); III: Redisolución del $Pb^{(0)}$ en la amalgama a $Pb^{(II)}$

Etapa I (electrodeposición) :



Figura 2.18. Creación propia. Programa de perturbación, $E=cte$, en este caso negativo, con su respectivo patrón de respuesta (cronoamperograma).

Etapa II (oxidación química de redisolución):



Figuras 2.19 y 2.20. Programa de perturbación, $I = 0$, de un cronopotenciograma y su respectivo patrón de respuesta (cronopotenciograma).

3. Objetivos

3.1. General

Determinar por análisis de cronopotenciometría de redisolución oxidativa la cantidad de $Pb^{(II)}$ a nivel de trazas en una matriz sencilla.

3.2. Particulares

a) Construcción de un sistema de mínima instrumentación (MIMPISA) a partir de materiales de fácil acceso que sea capaz de detectar $Pb^{(II)}$ y las variaciones de concentración de $Pb^{(II)}$.

b) Diseñar un método que sea adecuado a la técnica de cronopotenciometría para poder determinar el $Pb^{(II)}$ en muestras de matriz simple con disoluciones estándar.

c) Determinar $Pb^{(II)}$ de manera cuantitativa en curados de alfarería de barro y que los niveles de $Pb^{(II)}$ se ajusten a los permitidos por la NOM-231-SSA1-2016.

4. Hipótesis

1. El tiempo de transición es proporcional a la concentración de $Pb^{(II)}$ en la disolución

2. El tiempo de transición está condicionado por la geometría de la celda, el programa de perturbación del electrodeposición y por el medio de reacción para la reacción química de redisolución oxidativa.

3. La cantidad de plomo en trazas es detectada y cuantificada por el método de cronopotenciometría de redisolución anódica.

5. Metodología y procedimiento experimental

5.1. Equipo y material

Equipo

Potenciostato/Galvanostato PGP201 RadiometerCopenhagen	
Equipo MIMPSA	

Materiales

Material	Reactivos
Electrodo de acero inoxidable (ER)	Disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de 30 ppm
Electrodos de grafito (ER y EA)	Disolución buffer de acetatos 5 M a pH=5
Electrodo de carbón vítreo (Trabajo)	Disolución de $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ de 770 ppm
Electrodo de $\text{Ag}^\circ \text{AgCl}_{(s)} \text{NaCl}$ al 0.9% (ER)	Disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de 100 ppm
Celda de vidrio de 8 mL	Vinagre comercial Barrilito
Celda de plástico de 3 mL	Ácido acético al 4%
Barra de agitación	Ácido nítrico concentrado
Jeringas de plástico	
Jarros de barro negro	

5.2. Procedimiento experimental

Sondeo del potencial de electrodepósito

5.2.1. Voltamperogramas de Pb^(II) y Hg^(II)

1. En la celda de vidrio, se agregan 2 mL de buffer de acetatos ($C_{BS} = 5M$; $pH = 5$), se conectan los electrodos (ER: grafito, EA: grafito, ET: carbón vítreo) y se hace un voltamperograma de barrido catódico (blanco).
2. En la misma celda se agrega la misma cantidad de buffer y se adicionan 0.3 mL de disolución de $Pb(NO_3)_2$ a 100 ppm y se repite el mismo procedimiento que el paso anterior.
3. Se repiten los pasos anteriores al agregar los volúmenes de 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 y 1.0 mL de la disolución de $Pb(NO_3)_2$ en la celda con buffer.
4. Después, con los voltamperogramas se determina el potencial en el que se reduce el $Pb^{(II)}$ a $Pb^{(0)}$ (cuando la corriente límite es constante).
5. Asimismo, también se hace el análisis con el Hg de la misma manera, haciendo el respectivo blanco y las adiciones de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mL de una disolución de $Hg(OAc)_2$ a 2.5 mmol/L.

5.2.2. Análisis por redisolución anódica de Pb^(II) con el equipo MIMPSA

1. Se recubre de Hg el electrodo de trabajo al potencial de la celda al encender el MIMPSA durante 120 segundos sobre una disolución de $Hg(OAc)_2$ de 506 ppm (en C_{BS})
2. Se enjuaga el electrodo recubierto con agua y posteriormente, en la microcelda se agregan 100 μ L de $Hg(OAc)_2$ de 506 ppm, 1500 μ L de buffer de acetatos o electrolito de cloruros con alícuotas crecientes (de 50 a 250 μ L) de $Pb(NO_3)_2$ a 13 ppm, se colocan los electrodos y se agita durante 2 minutos.
3. Se conecta el equipo y se impone un potencial de -1.5 V durante 5 minutos (en régimen convectivo constante).

4. Posteriormente, se apaga la fuente de poder y se registran los datos del tiempo transcurrido (durante 1 minuto) en régimen difusivo. Finalmente, se pule el electrodo de trabajo con ácido nítrico diluido y alúmina para su reúso en cada análisis.
5. Con la gráfica anterior, se obtiene el tiempo de transición τ registrado.
6. Se repiten los pasos anteriores desde el recubrimiento con mercurio hasta la obtención del tiempo de transición, pero en el paso 2, se sustituye el volumen de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de 26 ppm agregando 200, 250 y 300 μL .

Experimentos control

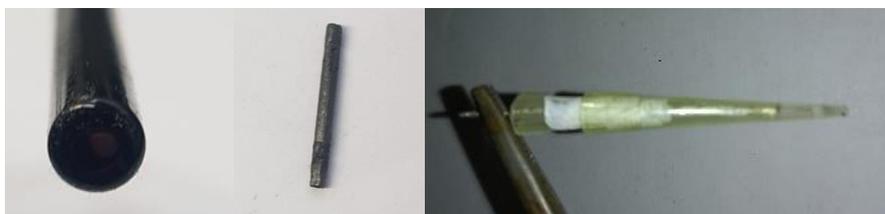
5.2.3. Análisis por redisolución anódica de $\text{Pb}^{(II)}$ con el POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO

***Buffer de acetatos 5 M a pH=5**

1. Se recubre de Hg el electrodo de carbón vítreo a un potencial de -500 mV durante 30 segundos sobre una disolución de $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ de 770 ppm.
2. Se enjuaga el electrodo recubierto con agua tipo 1 y posteriormente, en la celda de vidrio se agregan 0.1 mL de $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 770 ppm, 2.0 mL de buffer de acetatos con alícuotas crecientes (de 50 a 300 μL) de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 30 ppm, se colocan los electrodos de trabajo y auxiliar, en el potenciostato se impone un potencial de -1000 mV durante 5 minutos.
3. Posteriormente, se programa para la medición cronoamperométrica a corriente nula y se registra el potencial durante tiempo transcurrido (captura de 1 minuto).
4. Se realiza la gráfica y se obtiene el tiempo de transición τ en función de la concentración de $\text{Pb}^{(II)}$. Finalmente, se pule el electrodo de trabajo con ácido nítrico diluido y alúmina.
5. Se repiten los pasos anteriores al menos 2 veces más.
6. Se repiten de igual manera todos los pasos ahora utilizando la celda de plástico hasta completar 3 repeticiones.

***Electrolito NaCl/HCl a 0.5/0.05 M**

1. Se recubre de Hg el electrodo de carbón vítreo a un potencial de -500 mV durante 30 segundos sobre una disolución de $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ de 770 ppm.
2. Se enjuaga el electrodo recubierto con agua tipo 1 y posteriormente, en la celda de vidrio se agregan 0.1 mL de $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 770 ppm, 2.0 mL de electrolito de NaCl/HCl a 0.5/0.05 M con alícuotas crecientes (de 50 a 250 μL) de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 60 ppm, se colocan los electrodos de trabajo y auxiliar, en el potenciostato se impone un potencial de -1000 mV durante 5 minutos.
3. Posteriormente, se programa para la medición cronoamperométrica a corriente nula y se registra el potencial durante tiempo transcurrido (captura de 1 minuto).
4. Se realiza la gráfica y se obtiene el tiempo de transición τ en función de la concentración de $\text{Pb}^{(\text{II})}$. Finalmente, se pule el electrodo de trabajo con ácido nítrico diluido y alúmina.
5. Se repite todo de los pasos anteriores al menos 2 veces más.
6. Se repiten de igual manera todos los pasos ahora utilizando la celda de plástico hasta completar 3 repeticiones.



Figuras 5.1 y 5.2. Creación propia. Electrodo respectivo de carbón vítreo, electrodo de grafito y electrodo combinado de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}\downarrow$ a microescala utilizados.

***Tratamiento de muestra (curado)**

1. A un jarro (taza) de barro se le sumerge en vinagre comercial hasta que lo cubra completamente en un recipiente de plástico (Ref).
2. Se le deja sumergido el jarro 24 horas con el recipiente cubierto con papel film.
3. Al terminar las 24 horas (aprox) se colecta una muestra del líquido de curado.

4. Se enjuaga el jarro con agua y se seca, de misma manera que el recipiente de plástico.
5. Se vuelve a repetir la metodología anterior con el mismo jarro otras 3 veces.
6. El proceso anterior se repite con ácido acético al 4% en lugar de utilizar vinagre comercial.



Figuras 5.3 y 5.4. Creación propia. Recipiente de plástico utilizado para hacer los curados con la taza de barro sumergida.

***Medición de las muestras**

1. Se recubre de $\text{Hg}^{(0)}$ el electrodo de carbón vítreo a un potencial de -500 mV durante 120 segundos sobre una disolución de $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ de 770 ppm.
2. Se enjuaga el electrodo recubierto con agua tipo 1 y posteriormente, en la celda de plástico se agregan 0.1 mL de $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 770 ppm, 1.0 mL de electrolito de NaCl/HCl a 0.5/0.05 M con alícuotas crecientes (de 50 a 250 μL) de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 60 ppm, se colocan los electrodos de trabajo y auxiliar, en el potenciostato se impone un potencial de -1000 mV durante 5 minutos.
3. Posteriormente, se programa para la medición cronoamperométrica a corriente nula y se registra el potencial durante tiempo transcurrido (captura de 1 o 2 minutos).

Se pule el electrodo de trabajo con ácido nítrico diluido y alúmina.

4. Se repite hasta 5 veces el procedimiento de los pasos anteriores.

5. Finalmente se miden todos los curados hechos tanto con el vinagre como el ácido acético al 4%, siguiendo las indicaciones presentadas de los pasos 1 al 4.

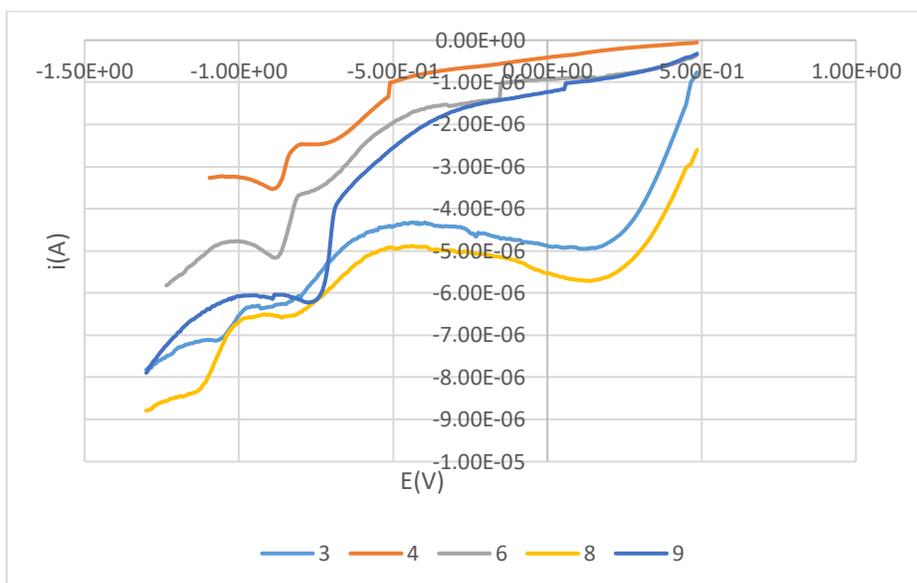
6. Resultados

6.1 Análisis con estándares

6.1.1 Voltamperogramas de Pb^(II) y Hg^(II) con el Potenciostato/Galvanostato

Tabla 1. Tabla de disoluciones de estándares de Pb y Hg para el análisis por voltamperometría.

Estándar (Hg ^(II))	C _{Hg(II)} (ppm)	Estándar (Pb ^(II))	C _{Pb(II)} (ppm)
1	36.7	3	13.0
2	70.0	4	16.7
3	100.4	6	23.1
4	128.3	8	28.6
5	154.0	9	31.0



Gráfica 1. Voltamperogramas de barrido catódico para determinar el potencial de reducción de Pb^(II).

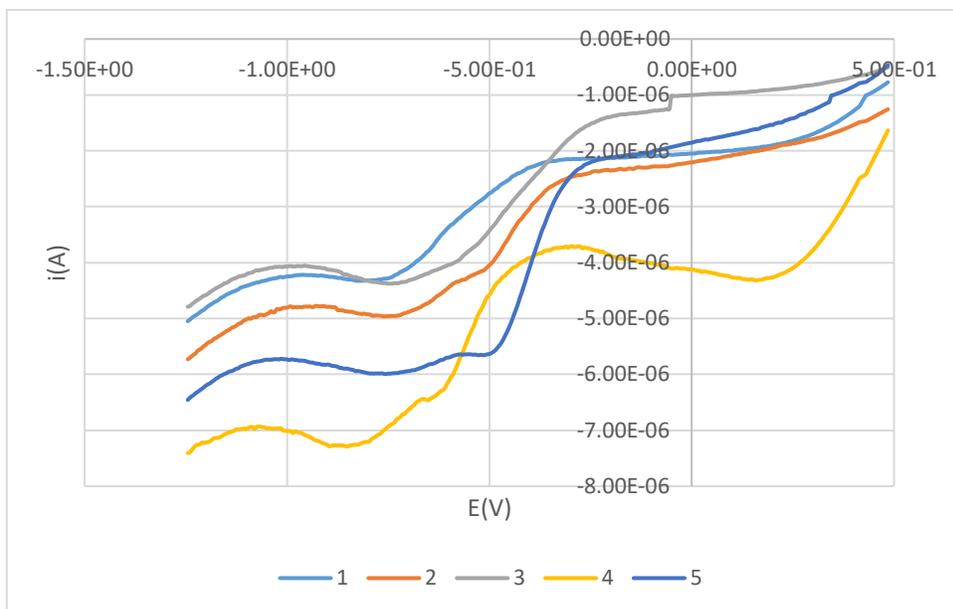


Gráfico 2. Voltamperogramas de barrido catódico para determinar el potencial de reducción de $\text{Hg}^{(II)}$.

Comenzando, con la gráfica 2, los voltamperogramas de $\text{Hg}^{(II)}$, puede obtenerse el potencial de reducción del Hg sobre el electrodo de carbón vítreo (ET) utilizando como referencia y auxiliar electrodos de grafito, esto a distintas concentraciones, siendo las ondas de reducción correspondientes al Hg a partir de -0.3 V , así que se elige un potencial para el depósito de $\text{Hg}^{(0)}$ sobre la superficie del carbón vítreo de -0.5 V y de la misma manera, de acuerdo a los resultados obtenidos en el gráfico 1, se puede obtener el potencial de reducción de $\text{Pb}^{(II)}$ a $\text{Pb}^{(0)}$, a distintas concentraciones, esto se hizo para poder obtener datos más certeros acerca de éste potencial, que es más negativo que -1.0 V , así que se eligió este potencial para poder hacer el electrodeposición de $\text{Pb}^{(II)}$ a $\text{Pb}^{(0)}$ sobre $\text{Hg}^{(0)}$.

Inicialmente, se eligió un potencial de -0.75 V y después de -0.8 V , pero al hacer los experimentos de cronopotenciometría el tiempo de transición obtenido de las adiciones más diluidas no fueron percibidas, debido a que el electrodo de referencia utilizado era de $\text{Ag}^{\circ}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{C}_{\text{NaCl}}=0.1 \text{ M}$ para poder adaptar las mediciones con este electrodo al uso de estándares de $\text{Pb}^{(II)}$.

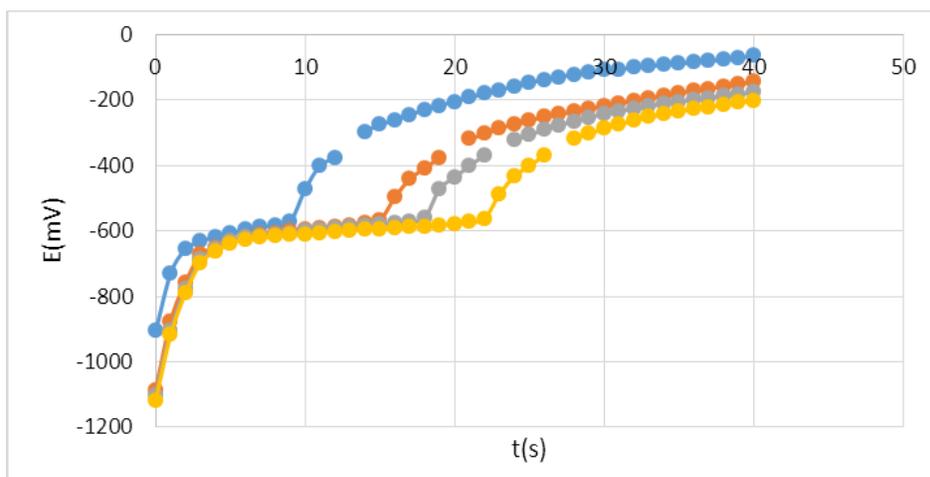
6.1.2. Análisis por stripping del Pb(II)

MIMPSA

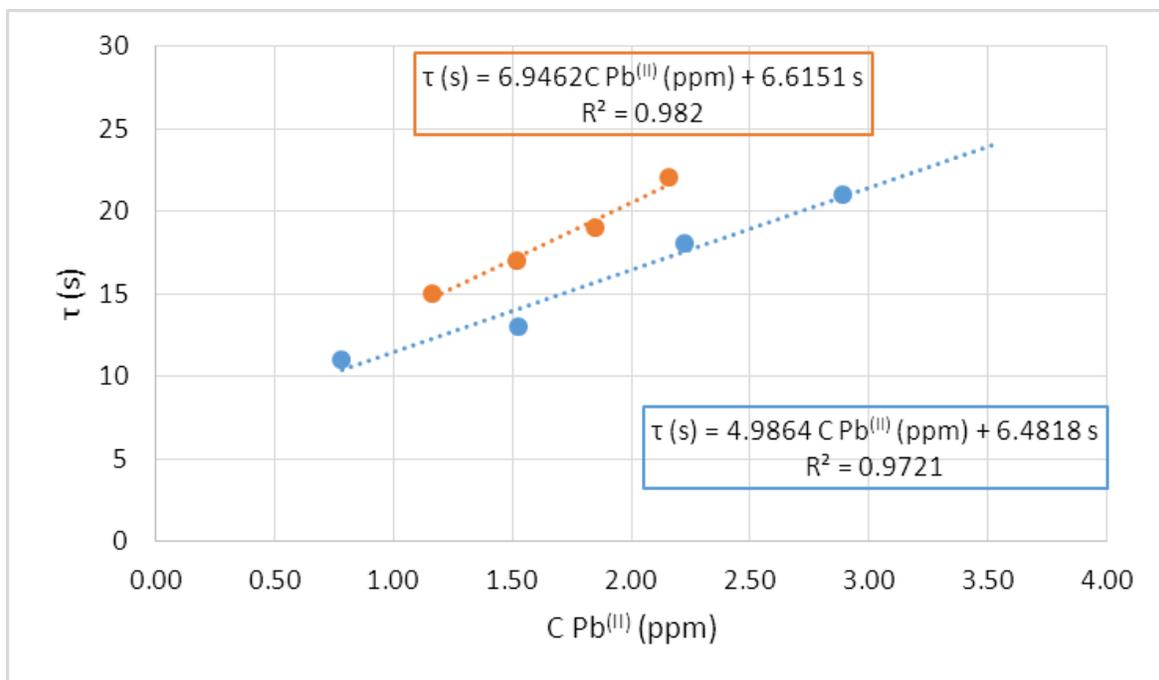
Se muestran a continuación los resultados obtenidos con el equipo MIMPSA (Minimal Instrumentation Micropotenciostat of Stripping Anodic)

Tabla 2. Datos de tiempo de transición para cada disolución con el equipo MIMPSA.

Disol	C _{Pb(II)} (ppm)	Buffer acetatos	C _{Pb(II)} (ppm) NaCl/HCl	T _{Acetatos} (s)	T _{Cloruros} (s)
Ad 1		0.79	1.17	11	15
Ad 2		1.53	1.52	13	17
Ad 3		2.23	1.85	18	19
Ad 4		2.89	2.16	21	22



Grafica 3. Cronopotenciogramas obtenidos con cada disolución de la tabla 1 en el electrolito soporte de NaCl/HCl.



Gráfica 4. Curvas de calibración del tiempo de transición en función de la concentración de Pb(II) en buffer de acetatos y electrolito de cloruros en el equipo MIMPSA.

Para el equipo MIMPSA, se obtienen los cronopotenciogramas para determinar el plomo como en el Gráfico 3, tomándose el valor de tiempo de transición τ en la inflexión de las dos pendientes intersectantes, de la más vertical con la horizontal, siendo consistente el valor de tiempo cuanta mayor es la concentración de Pb en las disoluciones de estudio.

Respecto a la curva de calibración, se observa un coeficiente de determinación (R^2) para el sistema en la disolución de NaCl/HCl fue de 0.98 mientras que para el medio de buffer de acetatos se obtiene un valor de 0.97 (Gráfico 4), indicando que son buenos métodos de análisis en ambos medios, pero no tienen tendencia a la linealidad, y esto puede deberse a ciertos factores, como el instrumento, debido a que no impone un potencial constante, dado que la fuerza electromotriz es una pila y esta tiende a descargarse con el continuo uso y también a errores de operación, atribuido a la forma en la cual está conectado el instrumento MIMPSA a la celda, además de la dificultad de su manejo al momento de capturar los datos.

GALVANOSTATO/POTENCIOSTATO

Se muestran a continuación los resultados obtenidos con el Potenciostato/Galvanostato

*Buffer de acetatos 5 M a pH=5

Tabla 3. Preparación de las disoluciones de estándares de Pb^(II) para el análisis por stripping en buffer de acetatos 5 M a pH=5.

Estándar	V _{std agr} (mL)	V _{final} (mL)	C _{Pb(II)} (ppm)
1	0.00	2.10	0.00
2	0.05	2.15	0.70
3	0.10	2.20	1.36
4	0.15	2.25	2.00
5	0.20	2.30	2.61
6	0.25	2.35	3.19
7	0.30	2.40	3.75

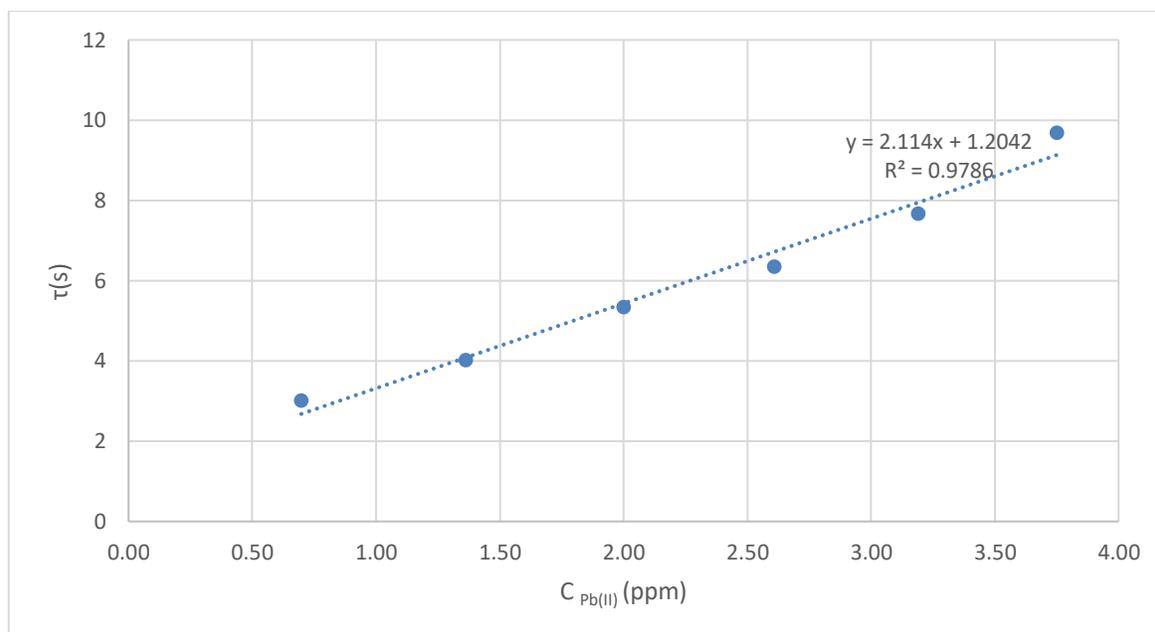


Gráfico 5. Curva de calibración promedio del análisis por cronopotenciometría de redisolución anódica hecho con disoluciones estándares de Pb^(II) en buffer de acetatos en una celda de vidrio.

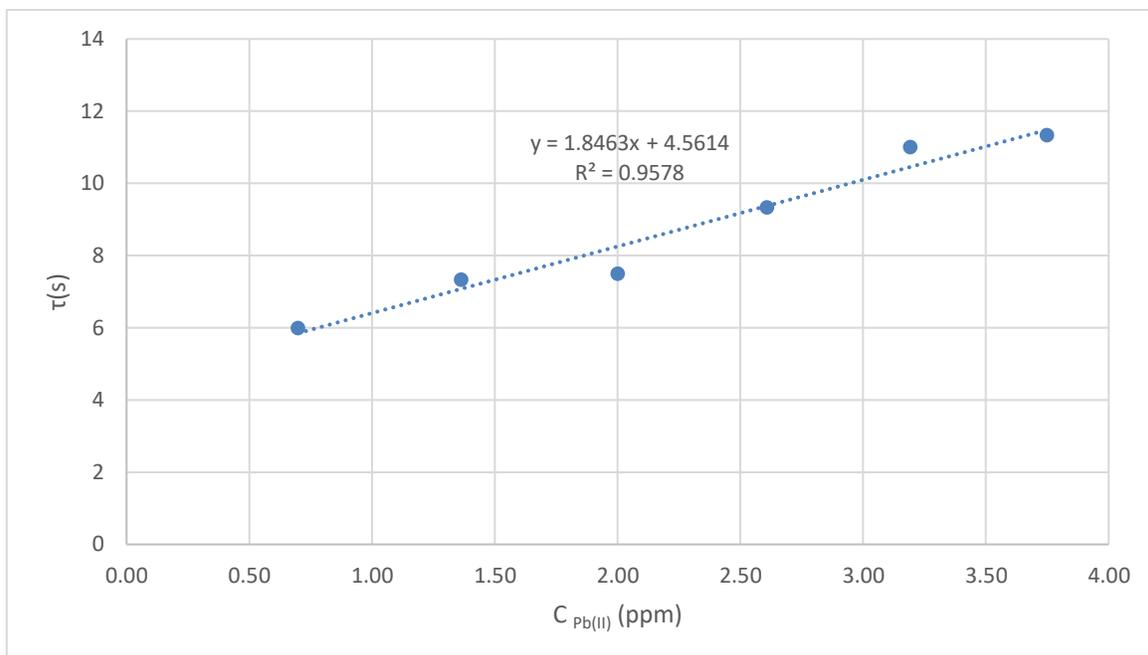


Grafico 6. Curva de calibración promedio del análisis por cronopotenciometría de redisolución anódica hecho con disoluciones estándares de Pb(II) en buffer de acetatos en una celda de plástico.

Tabla 4. Tabla de límite de detección y cuantificación del Pb(II) en buffer de acetatos 5 M a pH=5.

	Celda de vidrio		Celda de plástico	
	$C_{Pb(II)}$ (ppm)	τ (s)	$C_{Pb(II)}$ (ppm)	τ (s)
LD	1.42	3.59	1.04	5.74
LQ	2.74	5.0	2.92	7.47
CV(%)	6.6		5.6	

***Electrolito de NaCl/HCl a 0.5/0.05 M**

Tabla 5. Preparación de las disoluciones de estándares de Pb^(II) para el análisis por stripping en electrolito de NaCl/HCl a 0.5/0.05 M.

Estándar	V _{agr} (mL)	V _{final} (mL)	C _{Pb(II)} (ppm)
1	0.00	2.10	0.00
2	0.05	2.15	1.40
3	0.10	2.20	2.73
4	0.15	2.25	4.00
5	0.20	2.30	5.22
6	0.25	2.35	6.38

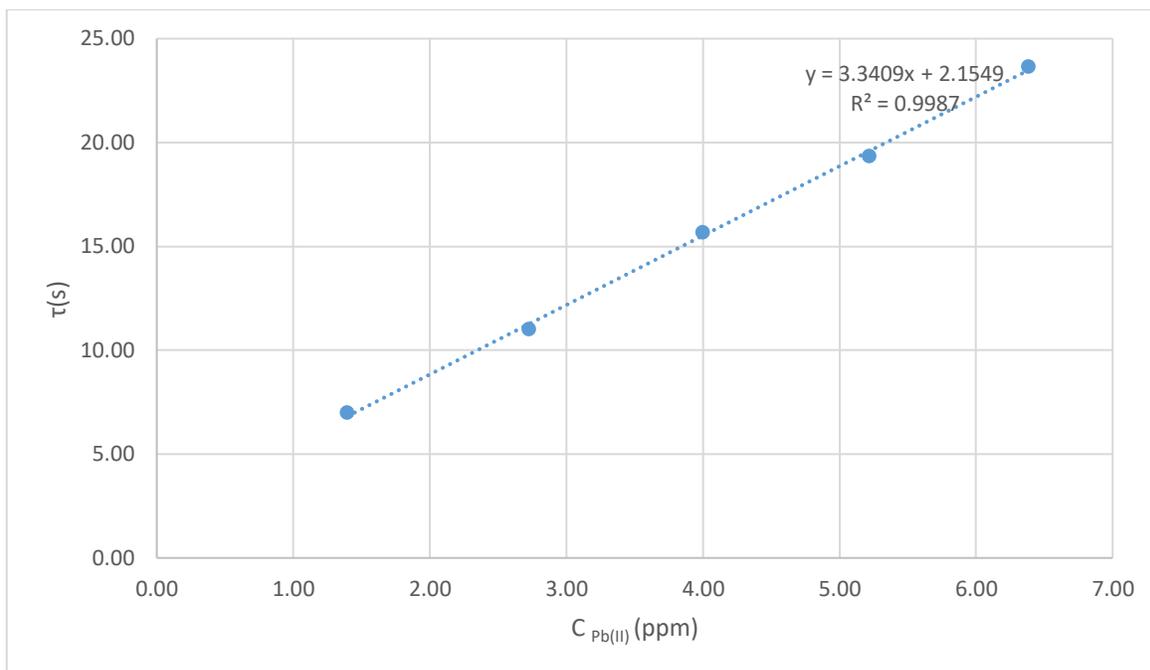


Gráfico 7. Curvas de calibración promedio del análisis por cronopotenciometría de redisolución anódica hecho con disoluciones estándares de Pb^(II) en electrolito de cloruros en una celda de vidrio.

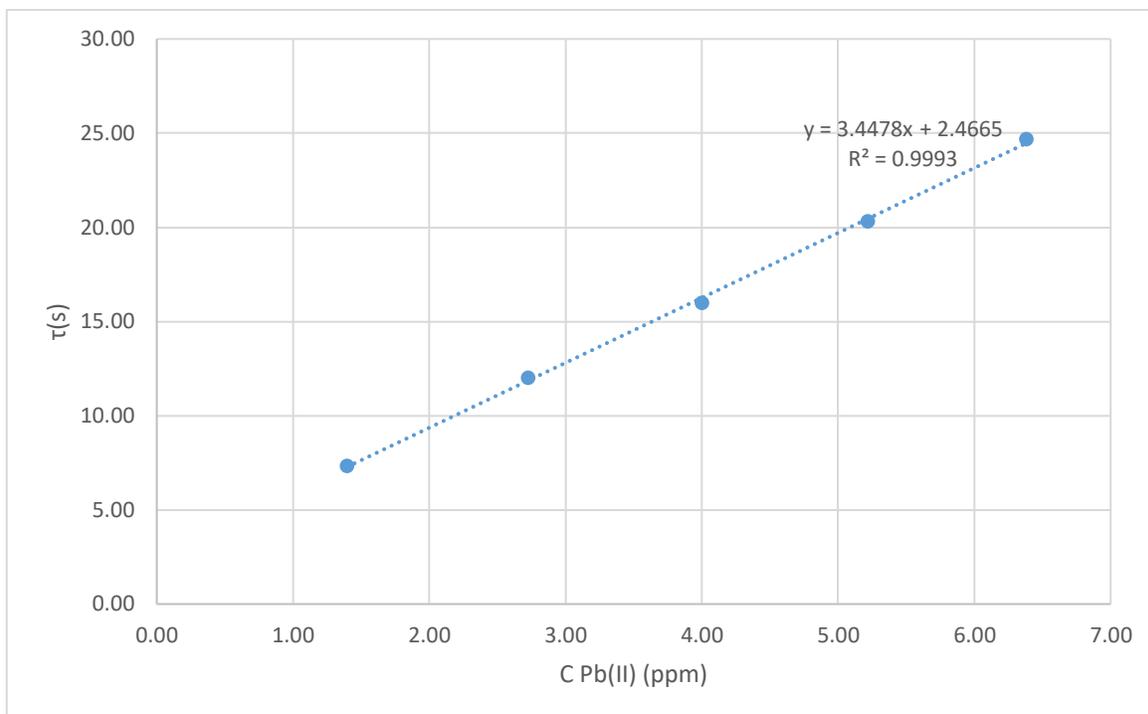


Gráfico 8. Curvas de calibración promedio del análisis por cronopotenciometría de redisolución anódica hecho con disoluciones estándares de Pb(II) en electrolito de cloruros en una celda de plástico.

Tabla 6. Tabla de límite de detección y cuantificación del Pb(II) en electrolito de NaCl/HCl a 0.5/0.05 M.

	Celda de vidrio		Celda de plástico	
	C Pb(II) (ppm)	τ(s)	C Pb(II) (ppm)	τ(s)
LD	0.21	1.46	0.11	2.08
LQ	0.81	4.88	1.29	6.92
CV (%)	1.3		1.8	

Continuando, en los gráficos de las curvas de calibración de tiempo de transición τ (s) vs concentración en ppm de Pb(II), se puede observar que para el medio de disolución de electrolito de cloruros se obtienen tiempos de transición mayores a los que se obtienen del medio de buffer de acetatos, además de lo que se aprecia tanto en las tablas 5 y 6 se percata que en este medio hay coeficientes de variación

menores y en los Gráficos 7 y 8 se pueden ver coeficientes de determinación mayores a 0.99 para ambas celdas, siendo por lo tanto que en este medio más sensible y más lineal respecto al medio de buffer de acetatos, esto debido a que el medio presenta mayor resistencia respecto al medio de electrolito de cloruros.

Por último, en la celda de vidrio se observó que hay menor coeficiente de variación al hacerse el análisis en ambos medios, pero hablando en términos de correlación lineal, con el medio de cloruros y en la celda de plástico, se observa un mayor coeficiente de determinación, y por lo tanto, teniendo una mayor tendencia lineal respecto a los otros análisis con celdas y electrolito soporte diferente, por lo cual el análisis de muestra se llevara a cabo utilizando el modelo que refiere a esta serie de experimentos (Gráfico 8).

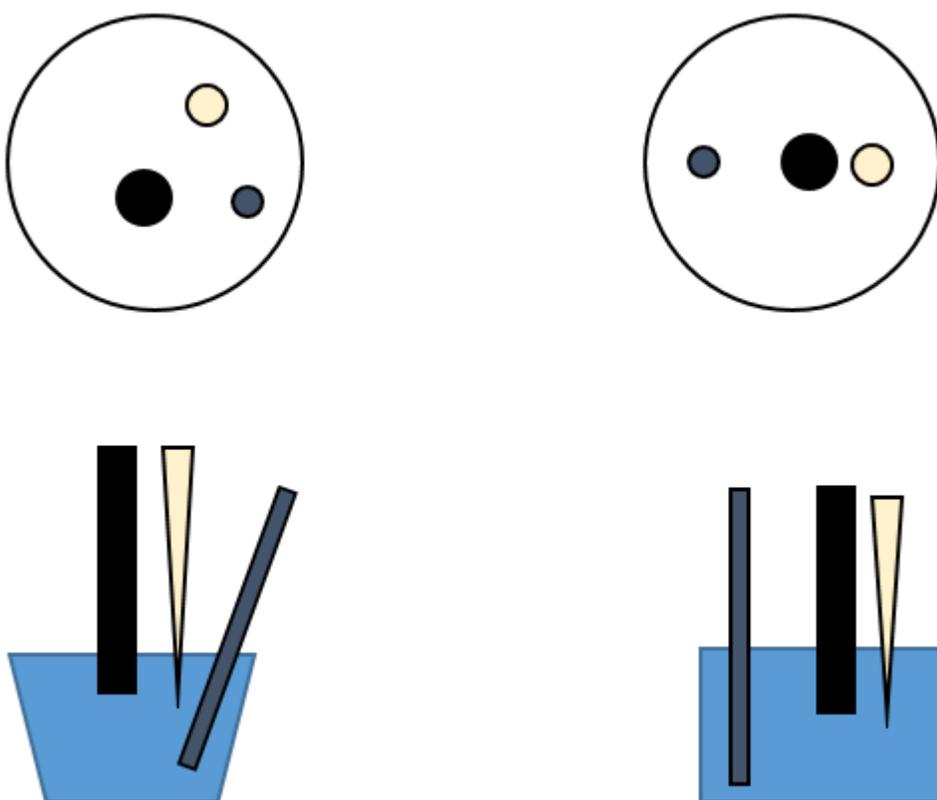


Fig. Disposición de los electrodos de acuerdo a las celdas utilizadas, en la derecha es la celda de plástico, mientras que en la izquierda es en la celda de vidrio.

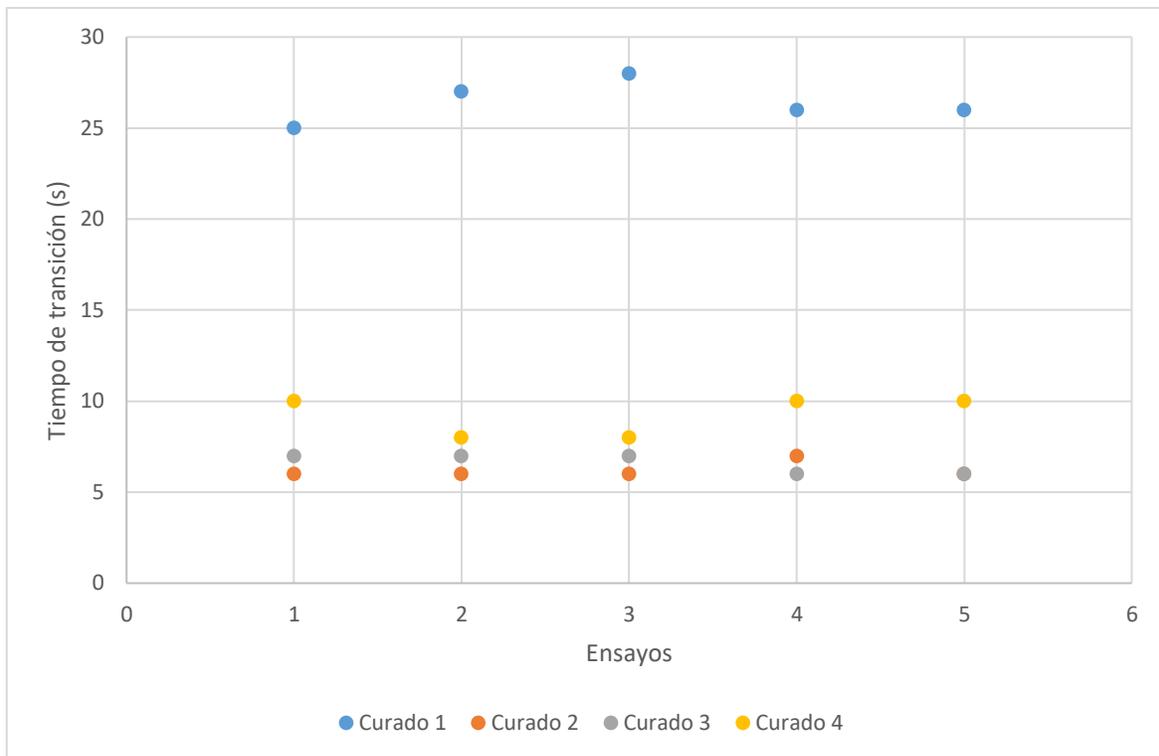
6.2 Análisis con muestras

Las muestras son curados de tazas de barro, los curados están basados en la forma en la cual está determinada la cantidad de Pb^(II) en estos artefactos por la NOM-231-SSA1-2016.

6.2.1. Curados con vinagre

Tabla 7. Tabla de datos de coeficiente de variación para las muestras de curados con vinagre.

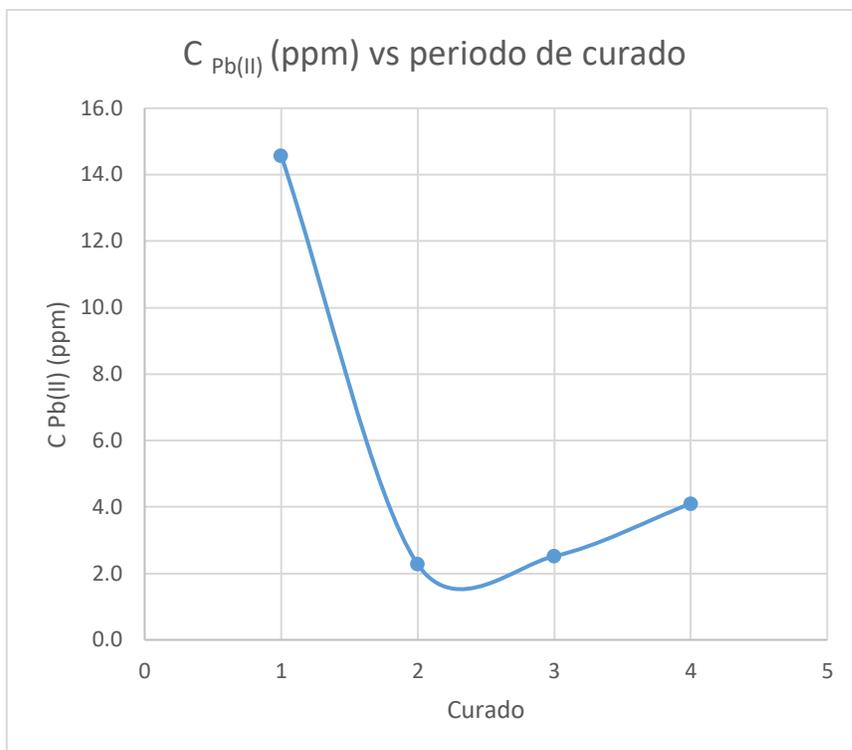
	Curado 1	Curado 2	Curado 3	Curado 4
Ensayo	τ (s)	τ (s)	τ (s)	τ (s)
1	25	6	7	10
2	27	6	7	8
3	28	6	7	8
4	26	7	6	10
5	26	6	6	10
Prom (s)	26.4	6.2	6.6	9.2
DE(s)	1.14	0.45	0.55	1.10
CV (%)	4.32	7.21	8.30	11.91



Grafica 9. Grafico que indica la dispersión de datos en los curados por ensayos realizados.

Tabla 8. Tabla que indica la cantidad de plomo extraído de curados con vinagre de un jarro negro de barro.

	Curado 1	Curado 2	Curado 3	Curado 4
% Extr curado	100	23.48	25	34.85
C_{Pb(II)} (ppm)	6.9	1.1	1.2	2.0
C_{Mstr} (ppm)	14.6	2.3	2.5	4.1

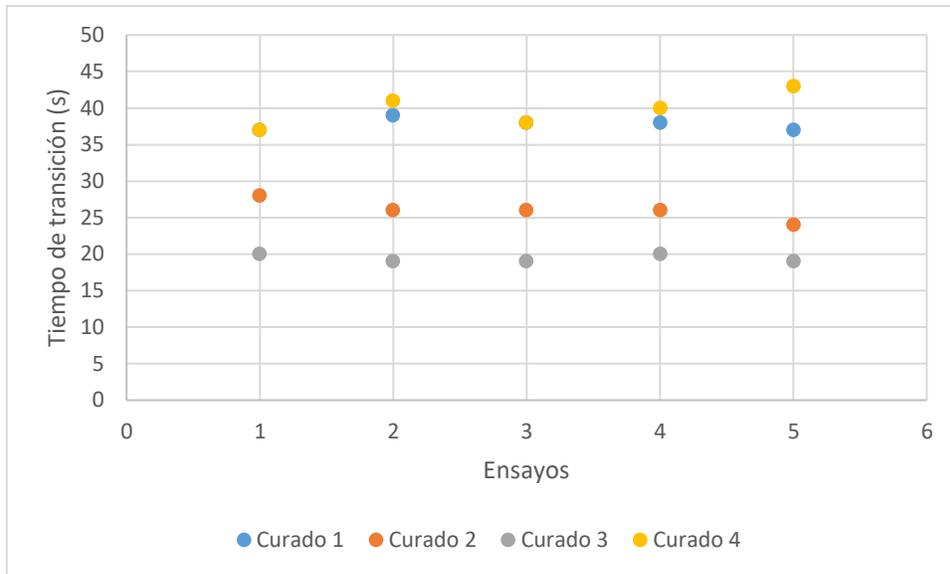


Grafica 10. Concentración vs número de curado, se observa como la cantidad de plomo en los curados con vinagre subsecuentes del primero disminuye de manera no lineal.

6.1.2. Curados con ácido acético al 4%

Tabla 9. Tabla de datos de coeficiente de variación para las muestras de curados con ácido acético.

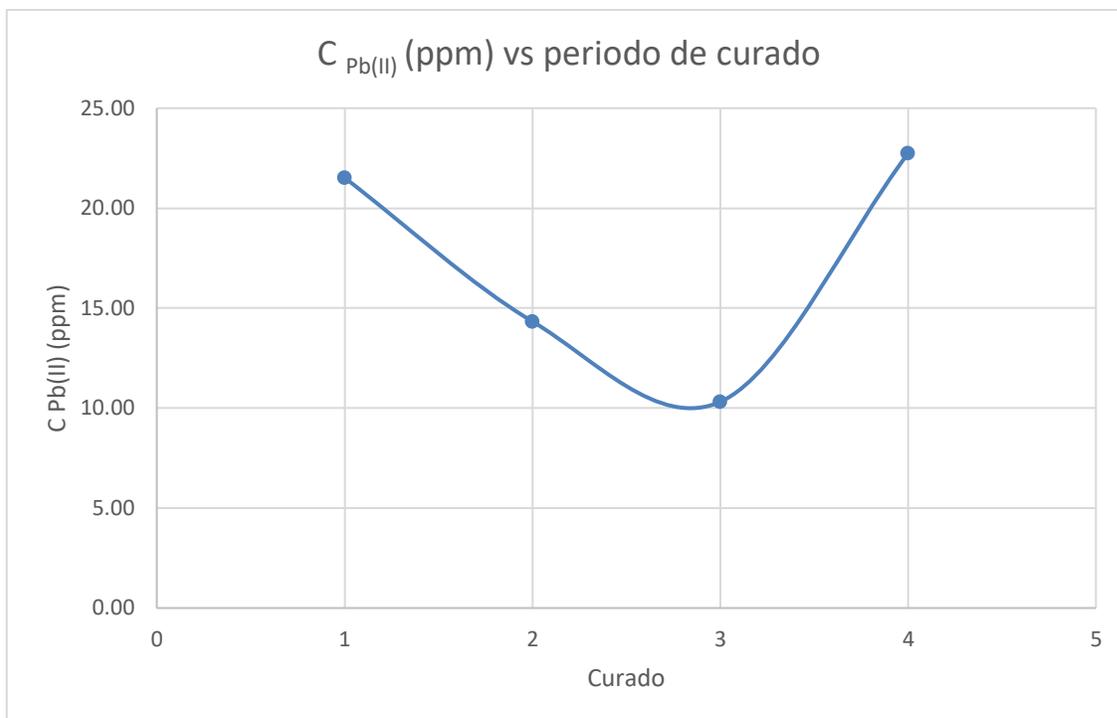
Ensayo	Curado 1	Curado 2	Curado 3	Curado 4
1	37	28	20	37
2	39	26	19	41
3	38	26	19	38
4	38	26	20	40
5	37	24	19	43
Prom (s)	37.8	26	19.4	39.8
DE(s)	0.84	1.4	0.55	2.39
CV (%)	2%	5%	3%	6%



Grafica 11. Grafico que indica la dispersión de datos en los curados por ensayos realizados.

Tabla 10. Tabla que indica la cantidad de plomo extraído de curados con ácido acético al 4% de un jarro negro de barro.

	Curado 1	Curado 2	Curado 3	Curado 4
% Extr curado	100%	69%	51%	105%
C_{Pb(II)} (ppm)	10.25	6.83	4.91	10.83
C_{Mstr} (ppm)	21.52	14.33	10.31	22.74



Grafica 12. Concentración vs número de curado, se observa como la cantidad de plomo en los curados con ácido acético al % subsecuentes del primero disminuye de manera no lineal.

Las muestras son curados de tazas de barro, los curados están basados en la forma en la cual está determinada la cantidad de $Pb^{(II)}$ en estos artefactos por la NOM-231-SSA1-2016.

Como se planteó, se analiza la desorción de $Pb^{(II)}$ en dos matrices diferentes, el vinagre y ácido acético al 4%, para comparar ambos medios y también hacer una comparación al hacer una simulación con un curado casero y poder comparar si la extracción con vinagre es adecuada o no, si maltrata el vidriado o no extrae plomo.

La concentración del plomo en las muestras con vinagre se calculó de acuerdo al modelo del Grafico 8 (ecuación de la recta), donde la concentración de $Pb(II)$ en los curados 1 y 4 medida se encontraba dentro del rango de LD y LQ, siendo que los curados 2 y 3 se encontraban fuera del rango para el LQ, mientras que la concentración del plomo en las muestras con ácido acético igualmente se calculó de acuerdo al modelo anterior, donde la concentración de $Pb(II)$ en los curados 1 y 4 medida se encontraban fuera del modelo descrito por el Gráfico 8, extrapolando sus valores.

Al analizarse las gráficas 10 y 12 se puede observar que hay un descenso no lineal conforme se hacen los ciclos de curado, además, en cada curado se supera el límite máximo permitido en la cantidad de plomo presente en la disolución que indica la norma. Otro punto a recalcar, es que en ambos tipos de curado (mas pronunciadamente en el de ácido acético) en el cuarto curado, hay un aumento de cantidad de plomo (grafica 12), debido a que hay un desgastamiento en el vidriado de las tazas que es ilustrado en la figuras 6.2 y 6.3, por lo cual es evidente y muestra las deficiencias anteriormente mencionadas acerca de su calidad por la temperatura de horneado⁸, y por lo tanto la cantidad de Pb^(II) detectada se ve afectada y no puede hacerse una estimación ni puede compararse la efectividad de los curados en ambos medios al tratar de eliminar la mayor cantidad de Pb^(II) sin afectar al vidriado.



Figura y . Creación propia. Taza de barro con vidriado después del cuarto día, indicando un desgaste notorio que contribuye a la mayor liberación de Pb^(II) hacia la matriz del curado de ácido acético.

7. Conclusiones

1. Se obtiene el límite de detección de $Pb^{(II)}$ a nivel de trazas de las concentraciones de 1.42 y 1.02 ppm en buffer de acetatos 5M a pH=5 y de 0.21 y 0.11 ppm en electrolito de NaCl/HCl a 0.5/0.05 M con las celdas de vidrio y plástico respectivamente.
2. Se obtiene el límite de cuantificación de $Pb^{(II)}$ a nivel de trazas de las concentraciones de 2.74 y 2.92 ppm en buffer de acetatos 5M a pH=5 y de 0.81 y 1.29 ppm en electrolito de NaCl/HCl a 0.5/0.05 M con las celdas de vidrio y plástico respectivamente.
3. La geometría de la celda y la disposición de los electrodos en la misma afecta la linealidad en la cual se desarrolla el método, siendo más lineal en disposición donde los electrodos están representados en la figura 6.1.
4. La sensibilidad de las curvas de calibración estándar al realizarse con el electrolito de cloruros es mayor a las realizadas con los buffer de acetatos, al obtenerse valores más pequeños de límite de detección y límite de cuantificación.
5. Al analizar los estándares en el equipo MIMPISA se obtiene una respuesta lineal para ambos electrolitos soportes pero no con un coeficiente de determinación mayor a 0.99.
6. El tiempo de electrodeposición del Pb sobre la película de Hg en el electrodo de carbón vítreo debe ser de 5 minutos para poder obtener tiempos de transición reproducibles al momento de la liberación de Pb en la disolución.
7. En las muestras de curado con ácido acético al 4% se obtienen concentraciones altas de plomo, indicando que se extrae más Pb, que disminuyen del primero al tercero, pero en el cuarto aumenta abruptamente indicando una liberación mayor de Pb, al haberse desgastado el vidriado.
8. En las muestras de curado con vinagre, las concentraciones de Pb del primer al segundo curado disminuyen abruptamente, atribuible a que se libera la mayor

cantidad presente del Pb en el vidriado del jarro en el primer curado, del segundo al cuarto aumentan poco, indicando que se libera una ligeramente mayor cantidad de Pb, que puede deberse al desgaste progresivo del vidriado del jarro de barro, a mediciones del método o a la estadística del método.

9. La cantidad determinada de Pb(II) por los curados extraídos tanto en vinagre y ácido acético exceden el límite permitido por la NOM-231-SSA1-2016 que es de 0.5 ppm para artefactos de barro de uso continuo concluyendo así que no son aptos para su uso de acuerdo a los resultados obtenidos.

8. Referencias

1. Salinas E., Mitos y realidades sobre el plomo en la alfarería mexicana, Centro Interamericano de Artes Populares, 1996, Vol 5, N°49.
2. Rodríguez, A., Efectos nocivos del plomo para la salud del hombre. Revista Cubana Investigaciones Biomédicas, 2016, Vol 35, N°3.
3. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for lead (draft for public comment). US Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2019
4. Lanphear BP, Hornung R, Khoury J, Yolton K, Baghurst P, Bellinger DC, et al. Low-level environmental lead exposure and children's intellectual function: An international pooled analysis, Environ Health Perspect, Vol 113, N°7, 2005.
5. Nevin R. How lead exposure relates to temporal changes in IQ, violent crime, and unwed pregnancy, 2019, Environ Res, 2000, Vol. 83, N°1.
6. Salas-Marcial C; Fuentes de contaminación por plomo en alimentos, efectos en la salud y estrategias de prevención, 2020, Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha, Vol 21, N°1, 2019.
7. Cortez-Lugo M, Tendencia de los niveles de plomo en la atmósfera de la zona metropolitana de la Ciudad de México 1988-1998, 2020, Salud Pública de México. 2003; Vol 45,N°2, 2003.
8. Tellez-Rojo M.M, Reporte nacional de niveles de plomo en sangre y uso de barro vidriado en población infantil vulnerable. 2020 , Instituto Nacional de Salud Pública, Vol. 61, N° 6, 2019.
9. Ruíz-Sandoval G. Envenenamiento lento por plomo en los habitantes de Oaxaca. 2020. Gaceta Médica de México, Vol 13, N°21, 1878, Págs. 393-403.
10. Díaz-Ruiz A,. Glazed clay pottery and lead exposure in Mexico: Current experimental evidence. 2020, Nutr Neurosci. 2017, Vol 20, N°9.

11. Butcher D.J., A Practical Guide to graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, EE.UU, Wiley, 1998.
12. Gallegos W., ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON LLAMA Y SU APLICACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE PLOMO Y CONTROL DE PRODUCTOS COSMÉTICOS LA GRANJA. Revista de Ciencias de la Vida, 2012, Vol. 15, N°1.
13. Harris D., Análisis Químico Cuantitativo, Tercera Edición, Editorial Reverté, España, 2003, pág. 495.
14. Greenfield S., Invention of the Annular Inductively Coupled Plasma as a Spectroscopic Source, J. Chem. Ed., 2000, Vol 59, N°584.
15. Thomsen V.B., Why do Spectral Lines Have a Linewidth?, J. Chem. Ed., 1995, Vol 72, N°616.
16. Nieto E., Chamizo J.A., La Enseñanza Experimental de la Química. Las experiencias de la UNAM, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013, México.
17. Baeza, A., Química Analítica a Microescala Total, La Ciencia más allá del Aula, 2006, SV, SN.
18. López-Cerdeña, K., QUÍMICA A MICROESCALA TOTAL: MICROCONDUCTIMETRÍA, Revista Cubana de Química, 2005, Vol XVII, N°1.
19. Baker R., Reverse osmosis in: Membrane Technology and Applications, Wiley, Tercera edición, 2012.
20. García A., Baeza A., Principios de electroquímica analítica, colección de documentos de apoyo, UNAM, 2011.
21. Skoog D. A., Principios de análisis instrumental, Sexta Edición, Cengage Learning, México, 2008, pág 632.
22. Devanathan, M. A. V., The components of charge in the electrical double layer., Electrochimica Acta, 1963, Vol. 8, págs. 77-85

23. Bruttel P., Water determination by Karl Fischer Titration, Metrohm AG, PDF, 2006, Sitio web: <https://www.metrohm.com/en/products>.
24. Skiba T., Anodic stripping voltammetry for direct determination of heavy metals in bovine seminal plasma using thick film modified graphite electrodes, *Microchemical Journal*, 2019, Vol 818, N°823.
25. Osteryoung J.G., Square Wave Voltammetry, *Anal. Chem.*, 1985, Vol 57, N°101A.
26. Osteryoung J.G., «Voltammetry for the Future», *Acc. Chem. Res.*, 1993, Vol 26, N°77.
27. J. Allen, Bard, Larry. *Electrochemical methods Fundamentals and applications*. Segunda edición, E.U., Wiley, 2000.
28. J. Wang, *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications*, Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1984
29. KH. Z. BRAININA, N. A. MALAKHOVA y N. YU. STOJKO, *Stripping Voltammetry in Environmental and Food Analysis*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, Vol 368, N°307.
30. Achterberg E. P., *Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters*, *Analytica Chimica Acta*, 1999, Vol 400, págs. 381–397.
31. Li N, Zhang D., *Combining localized surface plasmon resonance with anodic stripping voltammetry for heavy metal ion detection*, *Sensors and Actuators B*, 2016, Vol 231, págs. 349–356.
32. Kolpakova N. A., *Determination of platinum metals in carbonaceous mineral raw materials by stripping voltammetry*, *Procedia Chemistry*, 2015, Vol 15, págs. 335 – 341
33. Baeza A., *Análisis de metales traza por redisolución anódica con monitoreo*. *Revista Cubana de Química*, 2018, págs. 256-264.

34. Reinmuth, W. H., Chronopotenciometric Transition Times and their Interpretation, *Analytical Chemistry*, 1961, págs 322-325

35. NOM-231-SSA1-2016. Artículos de alfarería vidriada, cerámica vidriada, porcelana y artículos de vidrio-Límites máximos permisibles de plomo y cadmio solubles-Método de Ensayo. Secretaría de Salud.

Imágenes

a. Foto por Portales A. García, J.. (S/F). El Barro, una tradición de México para todo el mundo. 29/06/2020, de El Souvenir Sitio web: <https://elsouvenir.com/barro-tradicion-mexico-mundo/>

b. Woodfring. (2018). Alfarería y hornos de leña en México. 23/06/2020, de Infocerámica Sitio web: <http://www.infoceramica.com/2018/07/alfareria-y-hornos-de-lena-enmexico/>

c. Delgado B. G. (2017). Los hornos sin humo en México. Experiencia en Metepec, Estado de México. 23/06/2020, de Estilo Mexicano Sitio web: <https://www.estilomexicano.com.mx/blogs/noticias/los-hornos-sin-humo-en-mexico>

d. S/A (S/F). Espectrofotómetro de absorción atómica AA-6880 SHIMADZU, 25/07/2020, de Cromtek. Ciencia, Analítica, Tecnología. Sitio web: cromtek.cl/producto/espectrofotometro-de-absorcion-atmica-aa-6880-shimadzu/

e. García A., Baeza A. (2011). Principios de electroquímica analítica, colección de documentos de apoyo, UNAM. Sitio web: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/DOC_APOY_FUNDAMENTOS_ELECTROANALITICA_2011_16333.pdf, (1)(2)(3) pág 53.

f. Skoog D. A., Principios de análisis instrumental, Sexta Edición, Cengage Learning, México, 2008, (1)pág. 742 ,(2)pág. 744 ,(3)pág. 724.