



|

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO**

**Colegio de Ciencias e Ingeniería**

**Elaboración de un Potenciostato de Tres Electrodo e Implementación  
en Mediciones de Metales Pesados en Niveles de Microtrazas en Agua  
Usando la Técnica de Voltametría de Redisolución Anódica**

**Laura Emilia Basantes Álvarez**

**David Egas, Ph.D., Director de Tesis**

Tesis de grado presentada como requisito  
para la obtención del título de Licenciada en Química

Quito, mayo 2014

**Universidad San Francisco de Quito**  
**Colegio de Ciencias e Ingeniería**

**HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS**

**Elaboración de un Potenciostato de Tres Electrodo e Implementación  
en Mediciones de Metales Pesados en Niveles de Microtrazas en Agua  
Usando la Técnica de Voltametría de Redisolución Anódica**

**Laura Emilia Basantes Álvarez**

David Egas, Ph.D.

Director de Tesis y

Miembro del Comité de Tesis

-----

Cesar Zambrano, Ph.D.

Miembro del Comité de Tesis

-----

Carlos Fabara, M.Sc.

Miembro del Comité de Tesis

-----

César Zambrano, Ph.D.

Decano de la Escuela de Ciencias

-----

Quito, mayo 2014

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído la Política de Propiedad Intelectual de la Universidad San Francisco de Quito y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo de investigación quedan sujetos a lo dispuesto en la Política.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo de investigación en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma:

Nombre: Laura Emilia Basantes Álvarez

C. I.: 1718235474

Fecha: Quito, mayo 2014

## **Agradecimientos**

A mi mamá por ser siempre un gran ejemplo, por toda la fe que tiene en sus hijas y por ser una madre tan ejemplar.

A mi papá por todo el esfuerzo que hace siempre por sus hijas, por darnos todo lo necesario y mucho más.

A mi hermana por darme una mano siempre que lo necesito, por darme su ayuda incondicional.

A mi novio, Edu, por darme su apoyo incondicional y siempre creer en mí.

A mis tías Sonia y Cecilia por el apoyo brindado durante mi carrera.

A mis amigas, Eve y Dianita, que me han ayudado y acompañado todo el tiempo dándome ánimo y fuerza.

A Michelle, por haberme ayudado a conseguir los reactivos para esta tesis.

A César Zambrano por toda su ayuda y por siempre impulsarnos a siempre ser lo mejor posible.

A Nelson Herrera, por sus consejos, ideas y soluciones sin las cuales esta tesis no hubiese sido posible.

A David Egas, director de tesis, por su ayuda y consejos.

A Carlos Fabara por su dedicación al departamento de Química e Ingeniería Química y a todos los demás profesores del departamento.

A Nancy Tayango por su ayuda en todas las actividades en el laboratorio.

## Resumen

En las últimas décadas la contaminación de aguas con metales pesados ha ido en aumento debido al gran crecimiento industrial. A pesar de existir control de estos desechos las fuentes de agua igual presentan contaminación. Este proyecto tuvo como finalidad el análisis de aguas potables en Quito, para cuantificar el contenido de plomo. Para los análisis se armó e implementó un potencióstato de tres electrodos para realizar voltametría de barrido anódico con adición de estándares. Se elige este método por su bajo costo y por su alta efectividad. Los resultados del análisis muestran que en el agua potable del centro de Quito se tiene una concentración de  $0.2218 \pm 0.03761$  ppm de plomo (II) y en el agua potable de Cumbayá una concentración de  $0.4653 \pm 0.08867$  ppm de plomo (II).

## Abstract

In the last decades water contamination with heavy metals has grown because of the great industrial growth. Despite water sources control the contamination is still present. This project had as an objective the analysis of potable water in Quito, to determine lead concentration. For this purpose a three electrode potentiostat was built and used to perform anodic stripping voltammetry with the aid of the standard addition method. This method was chosen because of its low cost and high effectiveness. The results of the analysis show that downtown Quito water has a  $0.2218 \pm 0.03761$  ppm lead (II) concentration and in Cumbayá the water contains  $0.4653 \pm 0.08867$  ppm lead (II) concentration.

## Tabla de Contenidos

Agradecimientos .....	5
Resumen.....	6
Abstract .....	7
Tabla de Contenidos.....	8
Lista de Figuras.....	9
Lista de Tablas .....	10
1.1. Antecedentes .....	11
1.2. Justificación del Proyecto.....	13
1.3. Objetivos .....	16
2.1. Bases de Electroquímica.....	17
2.2. Bases de Electrónica.....	25
2.3. Lectura de Resultados .....	26
3.1. Circuito: Armado y Resolución Teórica .....	28
3.2. Análisis de Secciones del Circuito y sus Utilidades.....	32
3.3. Pruebas a Realizar en el Circuito Previas al Uso en Solución .....	34
3.4. Bombeo de Nitrógeno y Celda Electroquímica .....	35
3.5. Procedimiento Experimental para Análisis en Solución.....	36
4.1. Pruebas de Electrodo de Referencia y Electrodo Auxiliar.....	42
4.2. Deposición de Film de Mercurio .....	43
4.3. Datos y Cálculos para Cada Barrido de Potencial.....	45
4.4. Datos Obtenidos Muestra del Centro de Quito .....	49
4.5. Datos Obtenidos Muestra de Cumbayá .....	55
5.1. Resultados de Construcción del Potenciostato de Tres Electrodo.....	61
5.2. Electrodo de Referencia, Auxiliar y Trabajo Utilizados.....	61
5.3. Resultados de Análisis de Muestras de Agua Potable.....	62

## Lista de Figuras

Figura 2-1: Estructura interna JFET TL082 .....	26
Figura 2-2: Estructura interna JFET TL084 .....	26
Figura 3-1: Diagrama del circuito utilizado para la construcción del equipo (Pomeroy, Denton, & Armstrong, 1989).....	28
Figura 3-2: Circuito modificado .....	29
Figura 3-3: Circuito con constantes para la resolución teórica .....	29
Figura 4-1: Corriente durante la deposición del film de mercurio .....	44
Figura 4-2: Electrodo de carbón sin film de mercurio.....	44
Figura 4-3: Electrodo de carbón con film de mercurio depositado .....	45
Figura 4-4: Potencial contra tiempo a esperarse en un barrido de potencial.....	46
Figura 4-5: Ejemplo de Voltamograma de los barridos .....	48
Figura 4-6: Voltamograma blanco.....	50
Figura 4-7: Voltamograma muestra con cadmio .....	51
Figura 4-8: Voltamograma primera adición de plomo .....	52
Figura 4-9: Voltamograma corrientes promedio muestra 1.....	52
Figura 4-10: Concentraciones de las adiciones de plomo en ppm usando relación corrientes picos anódicos plomo y cadmio.....	54
Figura 4-11: Voltamograma blanco.....	56
Figura 4-12: Voltamograma primer spike de plomo .....	56
Figura 4-13: Voltamograma corrientes promedio .....	57
Figura 4-14: Concentraciones de las adiciones de plomo en ppm usando relación corrientes picos anódicos plomo y cadmio.....	59

## Lista de Tablas

Tabla 4-1: Datos de corrientes de picos anódicos .....	53
Tabla 4-2: Concentraciones a partir de relación de corriente de pico anódico entre plomo y cadmio .....	54
Tabla 4-3: Datos de corrientes de picos anódicos .....	59
Tabla 4-4: Concentraciones a partir de relación de corriente de pico anódico entre plomo y cadmio .....	60

# 1. Introducción

## 1.1. Antecedentes

Durante las últimas décadas la contaminación de aguas por metales pesados ha ido en aumento debido al gran crecimiento industrial y falta de procesos de manejo de desechos (Athapaththu, 2013). No siempre se ha controlado la concentración de metales permitida para el desecho de aguas de plantas industriales (Cousillas). Es decir que por mucho tiempo se ha desechado a fuentes de aguas naturales desechos que contienen metales pesados que pueden ser perjudiciales para la salud (Cousillas).

La principal fuente de contaminación de agua por metales pesados es el agua de descargas de plantas industriales y fabricas que utilizan productos o materia prima que contiene metales pesados (Cousillas). Algunos casos de este tipo de contaminación se explican a continuación.

El zinc se utiliza en fábricas de producción de hardware y otro tipo de material eléctrico, además se usa en la industria cosmética, baterías, pantallas, etc., (Advisory Commitee on Industrial Ecology and Environmentally Preferable Technology, 1994). El cobre se utiliza en plantas industriales y refinerías, incluso en fertilizantes. El cadmio se usa en revestimientos, baterías, pinturas, etc., (Advisory Commitee on Industrial Ecology and Environmentally Preferable Technology, 1994). El plomo se usa en plantas de reprocesamiento, cables, revestimientos, etc., (Advisory Commitee on Industrial Ecology and Environmentally Preferable Technology, 1994). El mercurio se encuentra en fábricas de fungicidas, pinturas, de producción de cloro, etc., (Cousillas). Otros metales pesados también llegan a las fuentes de agua naturales como ríos en forma de desechos industriales (Cousillas). Y hay que tomar en cuenta que muchos de los metales también se encuentran en fuentes naturales en forma de sales (Cousillas).

La ley regula la cantidad de desechos que cada fábrica puede desechar a los ríos y acequias además de las sanciones a cumplir en caso de un indebido proceso de desecho de los remanentes químicos. Lastimosamente de igual manera se sigue botando desechos de aguas con metales pesados durante mucho tiempo (Municipio del Distrito Metropolitano de Quito, 2007).

Los posibles efectos del consumo de metales pesados en la salud son múltiples dependiendo la concentración y el tipo de metal ingerido. Estos pueden ser dolores de cabeza, daños en pulmones, sistema nervioso o digestivo, cáncer, problemas en la piel, etc., (Cousillas).

En el caso de ingesta de zinc los efectos pueden llegar a ser benéficos pues en el mundo existe una deficiencia de niveles de zinc requeridos. El zinc es necesario para el crecimiento y sistema inmune de las personas. De acuerdo a la Academia Nacional de Ciencias USA se recomienda una ingesta de 15 mg de Zn por día para una persona adulta. (Prasad, 2008)

El cobre puede tener efectos tanto beneficiosos como peligrosos en la salud dependiendo de la cantidad ingerida. En caso de tener un exceso de cobre en la sangre pueden haber daños en el hígado, molestias en el sistema digestivo, etc. Pero se ha demostrado que la ingesta de cobre mediante el consumo de vitaminas o agua con residuos de cobre no afecta de manera significativa la concentración de cobre en la sangre. Se puede consumir entre 15 y 150 mg por kg de peso al día sin tener efectos adversos. (Araya, y otros, 2006)

El mercurio no ha demostrado tener efectos beneficiosos en la salud humana. Sin embargo la población en general tiene residuos de mercurio concentrados en las uñas, cabello y riñones. Esto se debe al consumo del metal en pescados contaminados,

amalgamas dentales, fármacos, cosméticos. El mercurio tiene efectos perjudiciales en el sistema nervioso, en el ADN, daño a los riñones, etc. (Tchounwou, Wellington, Ninashvili, & Sutton, 2003)

Además de las fuentes mencionadas de cadmio también es importante mencionar la exposición en el humo del tabaco y la comida (especialmente moluscos y crustáceos). El cadmio tiene efectos perjudiciales en los riñones y los huesos, además las altas concentraciones de cadmio en la sangre pueden generar mayores probabilidades de cáncer. (Jarupa & Akessonb, 2009)

El plomo tiene efectos perjudiciales en la salud que van desde anemia severa hasta daños cerebrales y neurológicos. La ingesta de plomo, y la bio-acumulación del mismo, puede dañar los riñones. (Goyer, 1990)

Por eso es importante encontrar las concentraciones de estos metales desde las trazas más pequeñas de modo que se puedan prevenir daños en la salud sea por exceso o deficiencia de los mismos.

## **1.2. Justificación del Proyecto**

Una de las diversas ramas de la química es la electroquímica. En ella se estudia la transformación bidireccional entre la energía química y eléctrica (Bard & Faulkner, 2001). Este principio es aplicado en algunos métodos analíticos útiles para detección de una especie electro activa presente en una solución. La potenciometría analítica permite determinar bajas concentraciones de analitos a menores costos que otros métodos analíticos que provean la misma información como la espectrometría de absorción atómica (Skoog, Holler, & Crouch, Principios de Análisis Instrumental, 2008).

Además los métodos de análisis usando electroquímica son capaces de proveer información adicional acerca de un sistema. Entre esta información se encuentra: el comportamiento termodinámico de un sistema, la cinética de reacción, electro-síntesis, electro-plateado, etc., (Bard & Faulkner, 2001).

Los métodos electroquímicos, poseen algunas ventajas en comparación a otros métodos de análisis convencionales. Algunas de éstas incluyen: determinación de metales en diferentes estados de oxidación cuando otros métodos no diferencian los estados de oxidación (Skoog, Holler, & Crouch, Principios de Análisis Instrumental, 2008); el costo de la instrumentación es mucho más bajo que otros análisis, además la variedad de técnicas disponibles en base a la electroquímica es muy amplia y da resultados de alta precisión (Bard & Faulkner, 2001), tiene rangos de detección bajos (Bard & Faulkner, 2001) y proporcionan información de la actividad de cada especie química que forma parte de las reacciones a ser estudiadas cuando otros análisis dan datos acerca de la concentración (Skoog, Holler, & Crouch, Principios de Análisis Instrumental, 2008).

Para la aplicación de métodos electroquímicos se debe considerar que al usar una celda electroquímica se debe manejar y medir de manera cuidadosa y adecuada el potencial eléctrico aplicado a la misma. Esto es clave en el proceso debido a que el potencial aplicado va a determinar aspectos como la cinética de reacción, la efectividad de la transferencia, la energía relativa entre fases, etc., (Bard & Faulkner, 2001).

Los metales pesados se pueden encontrar en el agua debido a que algunas de las sales de estos metales son solubles. Estas sustancias son tóxicas y pueden causar serios daños en la salud de las personas o animales en el caso de metales pesados en aguas de

ríos y acequias (Cousillas). Además hay que considerar que son bio-acumulables, es decir se depositan en los tejidos y se acumulan hasta que se vuelven tóxicos (Cousillas).

Algunos metales pesados como mercurio, cromo, plomo, cadmio, etc. son tolerables en niveles bajos, es decir el cuerpo humano puede hacer uso de estos metales pero lo que se debe evitar es la ingesta de éstos en dosis que pudieran provocar efectos en la salud.

Las agencias de regulación medioambiental han establecido límites de tolerancia de metales pesados en el agua de consumo y de riego que se definen en niveles de trazas, que deben entenderse como cantidades extremadamente pequeñas casi a nivel molecular de metales. Los niveles permitidos de metales Cd, Pb y Hg en los seres humanos están establecidos. El plomo y el cadmio tienen límites de concentración en la sangre. El mercurio límites de concentración en el cabello. Los límites de concentración son de un máximo de 0.066 mg Pb/dL de acuerdo a la Academia Nacional de Ciencias USA; 90 nmol Cd/L determinado por el Centro Toxicológico de Quebec; 5 µg Hg/g de acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (Sarmiento, Idrovo, Restrepo, Díaz, & González, 1999).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) tiene también establecidas concentraciones máximas permitidas de metales pesados en agua potable. De plomo se permite hasta 0.010 mg/L y de cadmio 0.003 mg/L (Segura-Muñoz, Beltramini, Takayanagui, Hering, & Cupo, 2003).

Entonces en el ámbito medioambiental y de la salud es importante el estudio de trazas y micro trazas de metales pesados en el agua de consumo y riego. Estas fuentes se deben controlar pues las personas no pueden percibir la presencia de metales en las mismas (Cousillas).

La razón para el uso de voltametría de redisolución anódica como método de análisis es que, a pesar de que existen otros métodos de análisis de metales pesados en aguas, es económico y de alta precisión, es decir que detectan bajas concentraciones de los analitos (Bard & Faulkner, 2001). Otros posibles métodos de análisis son absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés) y espectrometría de acoplamiento inductivo de plasma de emisión atómica (ICP-AES por sus siglas en inglés) (Bacher). Un equipo de AAS se encuentra en el mercado en alrededor de 25000 dólares americanos, el costo de un equipo de ICP-AES es incluso mayor.

### **1.3. Objetivos**

El objetivo general de este proyecto es la construcción de un potencióstato de tres electrodos. Este equipo se podrá usar para diferentes tipos de análisis. El proyecto tiene la finalidad de que el equipo construido pueda ser utilizado para análisis de metales pesados en muestras de agua utilizando la técnica de Voltametría de Redisolución Anódica (ASV por sus siglas en inglés) que es una técnica electroanalítica de barrido lineal de potencial.

Los objetivos específicos de este proyecto son:

- Correcto uso de conocimientos electrónicos y electroquímicos para la construcción del equipo.
- Uso de técnicas de barrido de potencial para determinación de concentración de metales pesados en muestras de agua.
- Uso de método de adición de estándares en Voltametría de Redisolución Anódica para la determinación de plomo en aguas recolectadas en el Centro Quito y Cumbayá.

## **2. Marco Teórico**

### **2.1. Bases de Electroquímica**

En la electroquímica el enfoque de estudio es analizar los procesos y factores que afectan la transferencia o cambio de carga entre fases químicas atravesando una interfase (Bard & Faulkner, 2001). En lo que se refiere específicamente a la química electro-analítica las celdas se basan en la interacción entre el electrolito y los electrodos (Bard & Faulkner, 2001).

Los procesos electroquímicos se basan en las reacciones de oxidación y reducción, es decir que un elemento en solución se oxida (pierde electrones) y otro sufre una reducción (gana electrones). La energía que se libera durante las reacciones genera corriente, justamente por el movimiento de electrones. Otros procesos electroquímicos, utilizan energía eléctrica para llevarse a cabo (Chang, 2010).

Para entender el funcionamiento del equipo que se va a utilizar es necesaria una explicación más profunda acerca de las celdas electroquímicas. Para empezar se debe decir que una celda electroquímica consta de conductores electrónicos y conductores iónicos. Los conductores electrónicos se conocen como electrodos que son simplemente materiales que conducen la electricidad. Y los conductores iónicos se refieren al uso de una solución que permite el paso de corriente eléctrica (Bard & Faulkner, 2001). Para que una celda funcione se requiere que cada electrodo esté conectado a una fuente eléctrica de modo que sea posible el paso de iones en la solución y se lleve a cabo el proceso de transferencia de electrones (Skoog, Holler, & Crouch, Principios de Análisis Instrumental, 2008).

Generalmente para las mediciones uno se enfoca en una sola reacción, sea la de reducción o de oxidación. El electrodo en donde se produce esta reacción de interés se conoce como Electrodo de Trabajo (WE por sus siglas en inglés). Para poder enfocarse en sólo una reacción se utiliza un Electrodo de Referencia (RE por sus siglas en inglés). El RE generalmente está hecho de un sólo elemento de modo que tenga una composición uniforme. Esto es importante debido a que se requiere que el electrodo de referencia mantenga un estándar en la reacción, tiene un potencial de reducción conocido y que se conozcan sus propiedades. Al tener un potencial conocido cualquier cambio que se lleve a cabo dentro de la celda va a ser debido al WE (Bard & Faulkner, 2001).

Existen electrodos polarizables y no polarizables. Los polarizables son aquellos que no cruzan cargas cuando se aplica una corriente, actúan como si fueran un capacitor (Bard & Faulkner, 2001). Los electrodos no polarizables son los que pasan carga cuando se aplica una corriente y en estos nunca existe un sobrepotencial o polarización (Bard & Faulkner, 2001). La polarización afecta las mediciones y el control de potencial pues entra corriente al electrodo y cambia el potencial de referencia (Bard & Faulkner, 2001). Por eso es importante evitar que entre corriente al electrodo de referencia, y que el potencial se pueda controlar y se conozca sus características (Bard & Faulkner, 2001).

Existen dos tipos de celdas electroquímicas de acuerdo al desarrollo del potencial en la celda. Si una celda produce electricidad se conoce como celda galvánica. En caso de que, al contrario del caso anterior, la celda consuma energía eléctrica se conoce como celda electrolítica (Skoog, Holler, & Crouch, Principios de Análisis Instrumental, 2008). Otro detalle importante a considerar de las celdas es la definición de cátodo y ánodo. El cátodo es el electrodo en el cual se lleva a cabo el proceso de

reducción. El ánodo es el electrodo en el que se lleva a cabo el proceso de oxidación (Skoog, Holler, & Crouch, Principios de Análisis Instrumental, 2008).

Dentro de una celda electroquímica existen varios procesos que forman parte de la conducción de carga. La primera forma de conducción de carga puede ser el transporte de carga por parte de los electrones desde un electrodo a otro. Otra forma de conducción de carga es que mediante el flujo de electricidad los aniones y cationes se ven forzados a migrar de un electrodo a otro, llevándose a cabo un proceso de migración de carga. Y por último se lleva a cabo un proceso de reducción y oxidación en cada electrodo (Skoog, Holler, & Crouch, Principios de Análisis Instrumental, 2008).

Es importante mencionar que para poder utilizar métodos electroquímicos se debe tratar con sistemas heterogéneos. Es decir que al aplicar un potencial al electrodo va a generarse un exceso de carga en el mismo y por lo tanto la solución inmediatamente adyacente va a tener una carga opuesta a la del electrodo en ese momento. Esta disposición de carga del electrodo y la superficie adyacente se conoce como doble capa eléctrica (Skoog, Holler, & Crouch, Principios de Análisis Instrumental, 2008). El uso de sistemas heterogéneos es lo que hace posible el proceso de transferencia de carga y por lo tanto los procesos electroquímicos y los resultados y datos obtenidos de este proceso.

Existen dos tipos de procesos posibles al usar una celda electrolítica. Los procesos se clasifican en faradaicos y no faradaicos. Los procesos que implican transferencia directa de electrones mediante reacciones RedOx se conocen como procesos faradaicos. Estos procesos están gobernados por la Ley de Faraday que indica que la extensión de una reacción química es proporcional a la intensidad de corriente aplicada (Skoog, Holler, & Crouch, Principios de Análisis Instrumental, 2008). Los

procesos que bajo ciertas condiciones de cambio de corriente o potencial no dan paso a procesos de transferencia de carga debido a ser cinética o termodinámicamente desfavorables se conocen como no faradaicos. Estos procesos en cambio se basan en cambios de la estructura de la interfase solución-electrodo o cambios en la composición de la solución, y dan paso a procesos de adsorción y desorción (Bard & Faulkner, 2001).

El electrodo, como ya se mencionó, sólo puede reaccionar con una capa de espesor limitado a su alrededor. Durante el proceso de reacción debe existir una continua transferencia de masa entre especies reactivas que se encuentran entre el seno de la solución y la superficie del electrodo. Existen tres mecanismos de transferencia de masa asociada al paso de corriente: migración, convección, difusión (Skoog, Holler, & Crouch, Principios de Análisis Instrumental, 2008).

La convección es el proceso de transferencia de masa debido a movimiento mecánico de la solución. Este movimiento puede ser a causa de agitación en la solución o flujo de la misma. Este mecanismo de transferencia de masa puede ser eliminado al hacer que todo movimiento mecánico sea suprimido (Skoog, Holler, & Crouch, Principios de Análisis Instrumental, 2008). A veces se requiere suprimir mecanismos de transferencia de masa de manera que la ecuación de flujo del sistema sea más sencilla y el estudio y análisis del sistema sea más fácil (Bard & Faulkner, 2001).

La migración es la transferencia producida por el movimiento de iones debido a la atracción electrostática entre los iones cargados y el electrodo. Y la difusión se refiere al movimiento de especies debido a la concentración de la solución (gradiente de concentración) (Skoog, Holler, & Crouch, Principios de Análisis Instrumental, 2008). La mayoría de sistemas electroquímicos se concentran en la transferencia de masa por

difusión, dejando a un lado la convección y la migración (Bard & Faulkner, 2001). Para dejar de un lado la migración se trabaja en el seno de la solución o también se puede usar un electrolito de soporte (Bard & Faulkner, 2001). Fuera del seno de la solución, debido a que el gradiente de concentración es muy bajo, la transferencia de masa depende sólo de la migración. En cambio en el seno de la solución, donde el gradiente de concentración es alto, la transferencia depende únicamente de la difusión (Bard & Faulkner, 2001).

En este proyecto nos interesa en específico el uso de técnicas de barrido lineal de potencial. Estas técnicas se basan en variar el potencial en función del tiempo potencial de manera lineal. En estos casos el potencial se puede mantener constante como también se puede variar (Bard & Faulkner, 2001). Para mantener un potencial tanto variable como constante es importante tener un sistema que permita encender el barrido de potencial y detener el barrido de potencial. Es mejor sólo tratar con sistemas en los cuales la transferencia de masa está limitada por difusión, esto se puede lograr al trabajar con electrodos de baja área superficial y volumen de solución sea suficientemente grande (Bard & Faulkner, 2001). Esto se conoce como condiciones A/V pequeñas (Bard & Faulkner, 2001). Además se puede usar un electrolito de soporte para dejar de un lado la migración. Un electrolito de soporte es un electrolito (solución) inerte cuya concentración es mucho mayor en comparación a la de la sustancia electroactiva. Esto permite que se pueda despreciar el transporte de la sustancia electroactiva por migración (Bard & Faulkner, 2001).

Los métodos de barrido de potencial son métodos en los cuales se conecta los electrodos a una fuente de poder. Al conectar a la fuente se transmite un potencial al electrodo de manera que se lleve a cabo la reacción deseada. Después de esto se hace una medición de la variación de potencial en función del cambio del tiempo.

Conociendo la resistencia aplicada para pasar de potencial a corriente se puede calcular la corriente en función del potencial. Es importante tomar en cuenta que la corriente es proporcional al gradiente de concentración, cantidad de especie oxidada o reducida, en la superficie del electrodo de trabajo (Bard & Faulkner, 2001).

Dependiendo de la amplitud de cambio de paso de potencial se pueden ver relaciones entre voltaje y corriente diferentes. Al aplicar una amplitud grande existe una relación de independencia entre corriente y voltaje. Cuando se aplica una amplitud pequeña la corriente depende directamente del sobrepotencial (Bard & Faulkner, 2001).

Existen sistemas que son totalmente reversibles, nernstianos, y en estos casos se sigue la relación de Nernst mostrada en la  $E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$  Ecuación 2-1. Donde: E es el potencial del electrodo [V],  $E_0$  es el potencial inicial [V], R es la constante de los gases [L.atm/K.mol], T es la temperatura absoluta [K], n es el número de moles [mol], F es la constante de Faraday [C/mol], y Q es el cociente de reacción.

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{Ecuación 2-1}$$

También hay sistemas que son totalmente irreversibles en los que sólo un término (sea catódico o anódico) es significativo y el otro no. Y por último existen procesos que son quasi-reversibles, es decir se puede llevar a cabo la reacción inversa hasta cierto nivel, pero no completamente (Bard & Faulkner, 2001).

Para cualquier tipo de medición se deben considerar las limitaciones instrumentales y experimentales que se puedan presentar. En el caso del uso de un potencióstato de tres electrodos como el que se usará se deben considerar los aspectos que se detallan a continuación. Limitaciones del potencióstato; limitaciones del equipo de recolección de datos, en este caso una tarjeta de adquisición de datos; resistencia no

compensada, capacitancia de la doble capa y limitaciones debido a convección (Bard & Faulkner, 2001).

Acerca de las limitaciones del potencióstato se debe considerar las características de entrada de potencial que soporte el equipo, además del límite de control de potencial entre el electrodo de referencia y el de trabajo que se pueda llegar a obtener, es decir hasta que diferencia de potencial entre ambos se puede llegar. En general se desea tratar con un sistema que trabaje con altas corrientes en periodos de tiempo cortos. Esta capacidad depende de las características del potencióstato (Bard & Faulkner, 2001).

Las limitaciones del equipo de recolección de datos se refieren a la falta de estabilidad en la lectura de datos al iniciar el uso del equipo. Esto es porque al encender el equipo se pueden obtener lecturas incorrectas. En este caso es mejor esperar a que el equipo se estabilice y provea de lecturas más precisas (Bard & Faulkner, 2001). Esto se debe a que las especies en solución no se estabilizan hasta pasar un periodo de tiempo.

En lo que se refiere a las limitaciones debido a la resistencia no compensada ( $R_u$ ) y la capacitancia de la doble capa eléctrica ( $C_d$ ) se debe considerar que la corriente decae en base a la constante de tiempo de la celda, que es justamente el producto de estos dos factores. A mayor sea el producto más rápido decae la corriente. Para esto se debe considerar que el tiempo de paso de potencial debe ser mucho mayor que el producto  $R_u C_d$  (Bard & Faulkner, 2001).

Al usar tiempos muy amplios va a crecer la densidad de los gradientes de concentración y van a aumentar las vibraciones de modo que va a existir una influencia por parte de la convección y esto provocaría una subida de corriente. Para controlar este

efecto se requiere el uso de periodos de tiempo bajos, sobretodo en caso de usar solventes que tengan baja viscosidad (Bard & Faulkner, 2001).

El sistema para realizar ASV se basa en un potencióstato que es un instrumento que logra controlar el voltaje entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. El potencióstato también se puede tomar como un instrumento que hace posible que se haga pasar cualquier corriente a través del electrodo de trabajo para alcanzar el potencial deseado (Bard & Faulkner, 2001).

La técnica consiste en hacer pasar un potencial a través del electrodo de trabajo de manera que sea posible la transferencia de electrones. El electrodo de referencia debe tener un potencial conocido, esto permite conocer el potencial del electrodo de trabajo. El electrodo auxiliar es el electrodo que se encarga de suministrar la corriente necesaria para que los procesos se lleven a cabo en el electrodo de trabajo (Bard & Faulkner, 2001).

Durante este barrido de potencial se debe medir el cambio de corriente en el tiempo y se analizan los gráficos obtenidos, conocidos como voltamogramas. Estos voltamogramas proveen alguna información acerca del sistema, que en este caso es concentración de la especie a estudiar. Durante el proceso de barrido de potencial, a diferencia de otros métodos analíticos, no se consume el analito de manera considerable y se obtiene resultados de alta precisión (Skoog, Holler, & Crouch, Principios de Análisis Instrumental, 2008). Esto se debe a que los iones forman una aleación con el metal depositado en el electrodo de trabajo y al llegar a su potencial de oxidación se redisuelven y no se pierde el analito.

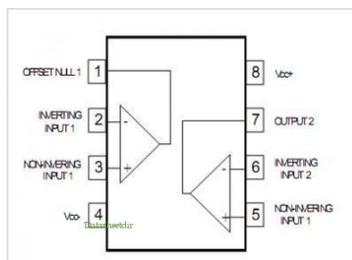
## 2.2. Bases de Electrónica

El presente proyecto consiste en el armado de un circuito que sea capaz de hacer un barrido de potencial o voltaje en sentido tanto positivo como negativo. Este circuito además debe cumplir con otras condiciones de funcionamiento de modo que se pueda correr análisis en soluciones y posteriormente recolectar los datos.

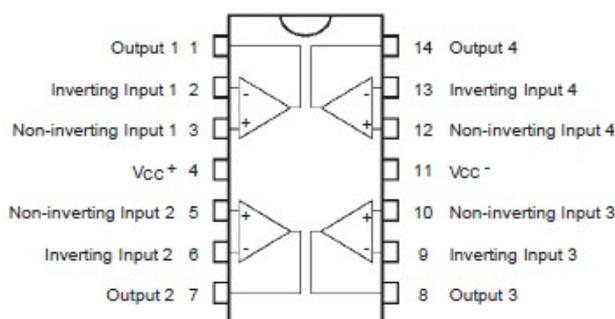
En lo que se refiere al armado del circuito y uso de los diferentes componentes, se debe mencionar que para tener un mejor funcionamiento de todo el circuito armado en proto-board se debe usar alambres cortos que faciliten la visualización del circuito, mantengan un funcionamiento adecuado y no se pueda desconectar de manera accidental (Bechimol, 2011).

Respecto a la resolución y prueba del circuito se necesita tener conocimientos básicos de: ley de Ohm, leyes de Kirchoff y diferentes operaciones posibles de acuerdo a la configuración de los amplificadores operacionales.

Como información para el armado del circuito se debe saber la estructura interna de los amplificadores operacionales que se van a usar, de modo que las conexiones se hagan de la manera adecuada. En este circuito se usan amplificadores operacionales JFET TL082 y JFET TL084. En la **Error! Reference source not found.** se puede observar la imagen de la estructura y conexiones internas del amplificador operacional JFET TL082. En la **Error! Reference source not found.** se puede la estructura y conexiones internas del amplificador operacional JFET TL084.



**Figura 2-1: Estructura interna JFET TL082**



**Figura 2-2: Estructura interna JFET TL084**

Como se puede observar en las figuras el modelo JFET TL082 contiene 2 amplificadores operacionales adentro, mientras que el modelo JFET TL084 contiene cuatro amplificadores operacionales en uno. La conexión se debe hacer como indica la imagen y se debe tomar en consideración la comparación con los amplificadores operacionales (OpAmps por sus siglas en inglés) tradicionales como el 741 y 351.

### **2.3. Lectura de Resultados**

El circuito es un potencióstato. Esto significa que se puede mantener un potencial constante sin importar la corriente utilizada (Skoog, Holler, & Crouch, Principios de Análisis Instrumental, 2008). Esto permite que el potencial entre el electrodo de referencia y el contra electrodo (también conocido como electrodo auxiliar) permanezca sin variación y la diferencia de potencial obtenida sea sólo del electrodo de trabajo versus el de referencia.

Para la lectura e interpretación de resultados se debe entender la información que proporcionan los voltamogramas. En este caso el análisis consiste en lograr un barrido de potencial dentro de un rango de potencial definido. Se usará un estándar interno que no cambiara su concentración durante el análisis de modo que al aplicar voltaje a distintas concentraciones del metal a determinar se va a obtener curvas de corriente versus voltaje, estas son conocidas como voltamogramas.

Los voltamogramas indican la relación corriente versus potencial (Skoog, vest, & Holler, Fundamentos de química analítica, 1997). Para poder obtener esta información se utiliza una tarjeta de adquisición de datos (DAQ) que nos proporciona datos de voltaje y tiempo. A partir del valor de la resistencia que se utiliza en el potencióstato o resistor variable del amplificador operacional que da la salida al computador se puede calcular la corriente en cada punto de voltaje. Y con esos datos se puede obtener el voltamograma correspondiente. Del voltamograma obtenido se debe restar la influencia del estándar interno para poder obtener el voltamograma sólo del metal de interés.

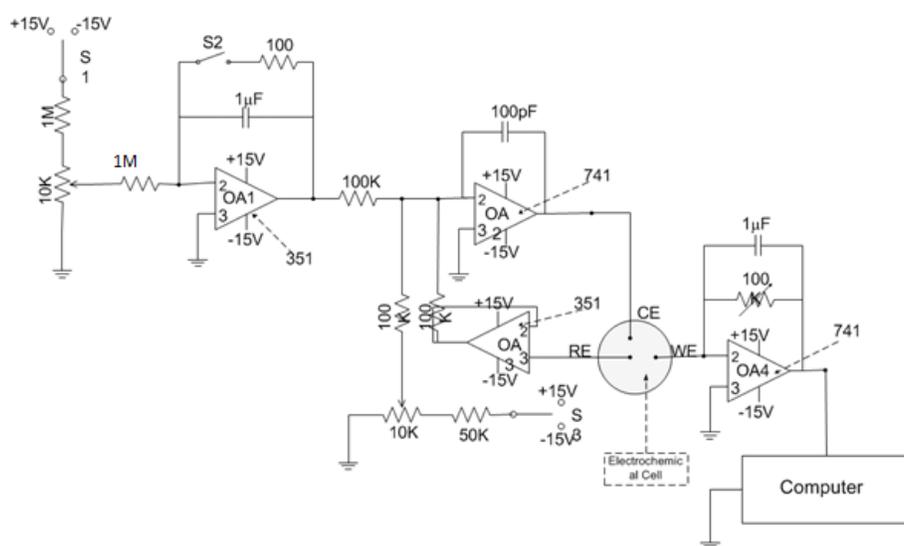
Una vez obtenido este dato se debe usar la altura de los picos anódicos para obtener la concentración de la especie de interés en la solución problema. Con la relación de los picos anódicos del metal de interés contra el metal del estándar interno se hace una regresión lineal. El punto de cruce con las ordenadas indicará la concentración de la muestra. Es importante tomar en cuenta que este resultado será en base al volumen del blanco y la muestra, se debe calcular la concentración solo para la muestra. Los cálculos a realizarse se verán más detallados en la sección de resultados (ver más adelante en la Sección 4).

### 3. Métodos Experimentales

#### 3.1. Circuito: Armado y Resolución Teórica

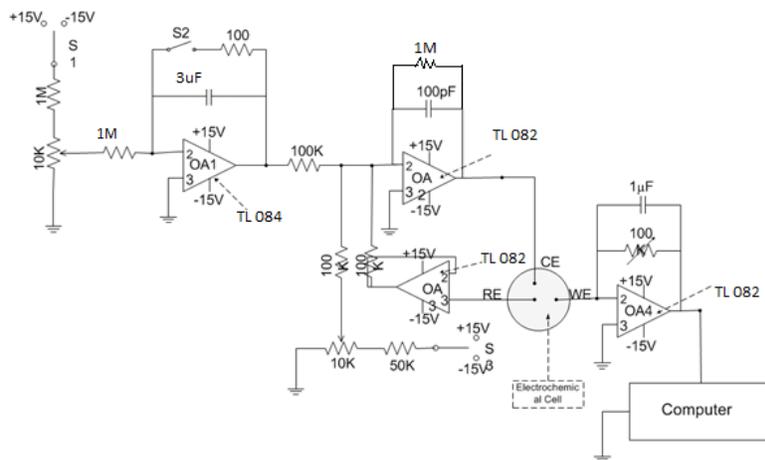
En esta sección se explicará en detalle la construcción del circuito que se usó para los análisis. Además se explicará cómo probar el correcto funcionamiento del mismo. Y por último el procedimiento que se debe llevar a cabo para los análisis y depósito de mercurio en el electrodo de trabajo.

En la Figura 3-1 se puede observar el circuito en el que se basó la construcción. En este proyecto se usaron elementos electrónicos diferentes debido a que algunos de ellos estaban descontinuados o no permitían el funcionamiento adecuado del potenciostato al usarse en solución.



**Figura 3-1: Diagrama del circuito utilizado para la construcción del equipo (Pomeroy, Denton, & Armstrong, 1989)**

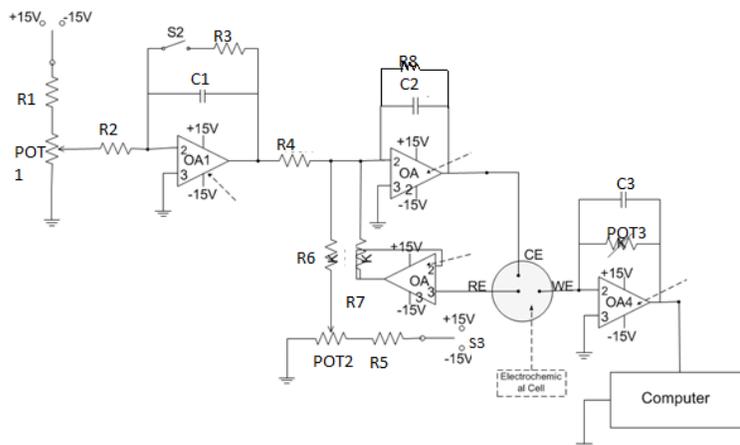
El circuito que se usó en el proyecto, con los cambios realizados se puede ver en la figura 3-2.



**Figura 3-2: Circuito modificado**

Para poder lograr un correcto funcionamiento del equipo es importante tener la resolución teórica del circuito de manera que se puedan establecer puntos de prueba para el mismo. Adicionalmente se debe realizar un procedimiento de pruebas básicas. Y se explicará la utilidad de cada amplificador operacional para el funcionamiento total del equipo.

A continuación se puede ver la resolución del circuito por partes de modo que se pueda comprobar en puntos de prueba. En la Figura 3-3 se puede ver el circuito con componentes electrónicos expresados como constantes que se usan para la resolución.



**Figura 3-3: Circuito con constantes para la resolución teórica**

Para la sección inicial del circuito se puede ver un divisor de tensión. En este caso el potencial que se tendrá antes de la resistencia 2, después del resistor variable 1

se podrá calcular con la  $V_1 = \frac{R_{POT1} * (\pm 15V)}{R_1 + POT1}$  Ecuación 3-1.

$$V_1 = \frac{R_{POT1} * (\pm 15V)}{R_1 + POT1} \quad \text{Ecuación 3-1}$$

Para la sección que sigue del resistor variable 1 hacia el amplificador operacional 1 se usa la ley de Ohm. Entonces se tendrá una corriente constante determinada por el valor de resistencia del resistor variable 1. Para esta parte de la resolución es importante tomar en cuenta que el potencial en las entradas, inversora y no inversora, del amplificador operacional deben ser 0 V. La  $i_1 = \frac{V_1 - 0V}{R_2}$

Ecuación 3-2 muestra lo que sucede en esta sección.

$$i_1 = \frac{V_1 - 0V}{R_2} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

Después del amplificador operacional 1, en la salida tendremos un nuevo potencial. Este potencial dependerá de la corriente que pasa por el amplificador y del valor de la resistencia dentro del mismo.

$$V_2 = i_2 * R_3 \quad \text{Ecuación 3-3}$$

Además este potencial también dependerá de la carga del capacitor. Entonces también podemos expresar ese potencial con la  $V_2 = \frac{q}{c_1} = \frac{1}{c_1} \int_0^t i_3 dt$

Ecuación 3-4

$$V_2 = \frac{q}{c_1} = \frac{1}{c_1} \int_0^t i_3 dt \quad \text{Ecuación 3-4.}$$

Y también podemos deducir a partir de las leyes de Kirchhoff lo siguiente:

$$i_1 = i_2 + i_3 \quad \text{Ecuación 3-5}$$

Al despejar las corrientes y reemplazar en la  $i_1 = i_2 + i_3$

Ecuación 3-5 tendremos:

$$\frac{V_1 - 0V}{R_2} = \frac{V_2}{R_3} + C_1 \frac{dV_2}{dt} \quad \text{Ecuación 3-6}$$

Pasado el amplificador operacional 1 se tiene una resistencia por la que pasará una corriente determinada de acuerdo al valor de  $V_2$  que se calcule en un cierto tiempo. La corriente en ese punto será:

$$i_4 = \frac{V_2}{R_4} \quad \text{Ecuación 3-7}$$

En el switch 3 se tiene nuevamente un divisor de tensión que dará un valor de potencial de acuerdo a la  $V_3 = \frac{R_{POT2} * (\pm 15V)}{R_5 + POT2}$  Ecuación 3-8.

$$V_3 = \frac{R_{POT2} * (\pm 15V)}{R_5 + POT2} \quad \text{Ecuación 3-8}$$

Después de la resistencia 6 se tendrá una corriente constante que dependerá del valor ajustado en el resistor variable 2.

$$i_5 = \frac{V_3}{R_6} \quad \text{Ecuación 3-9}$$

Como se puede ver el amplificador operacional 3 es un seguidor de voltaje por lo que el potencial que viene del electrodo de referencia se mantendrá hasta la salida del amplificador. A este potencial se lo conocerá como  $V_4$ . A partir de eso se puede calcular una corriente constante que dependerá del valor de la resistencia 7.

$$i_6 = \frac{V_4}{R_7} \quad \text{Ecuación 3-10}$$

En el amplificador operacional 2 entrará una corriente que será la suma de las corrientes 4, 5 y 6. A partir de esto se puede calcular el potencial de salida del amplificador operacional 2.

$$i_7 = i_4 + i_5 + i_6 \quad \text{Ecuación 3-11}$$

$$V_5 = \frac{q}{c_2} = \frac{1}{c_2} \int_0^t i_7 dt \quad \text{Ecuación 3-12}$$

En la sección del amplificador operacional 4 se tiene un conversor de corriente a voltaje. El electrodo de trabajo recoge una señal de corriente. Esta pasa por el resistor y da una señal de salida como potencial. A la corriente que viene del electrodo de trabajo se le conocerá como corriente 8. Y el potencial de salida del amplificador operacional 4 se conocerá como  $V_6$ .

$$V_6 = i_8 * R_{POT3} \quad \text{Ecuación 3-13}$$

Una vez comprobados los valores que se debieron obtener en los puntos de prueba se debe continuar con el siguiente conjunto de pruebas para verificar el funcionamiento del circuito.

### **3.2. Análisis de Secciones del Circuito y sus Utilidades**

El amplificador operacional (OpAmp por sus siglas en inglés) número 1 es el generador de rampa, es decir que la salida del mismo debe generar una señal variable con tendencia lineal. Esta señal lineal puede mostrar pendiente negativa o positiva de acuerdo a la alimentación de voltaje que reciba. Además de que debe cumplir con lo anterior es importante saber que la función de este amplificador es escanear la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el de trabajo. (Pomeroy, Denton, & Armstrong, 1989)

El OpAmp 2 es un potenciómetro, es decir que su trabajo en el circuito es mantener la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Para esto es necesario que el voltaje que se impone al contra electrodo sea prácticamente el mismo que el que tiene el electrodo de referencia. En el sistema entre el amplificador operacional 2 y el 3 se tiene un divisor de tensión o potencial. Este divisor de tensión se encarga de que sea posible aplicar un potencial independiente del tiempo entre el electrodo de referencia y el de trabajo. Esto se cumple siempre y cuando el amplificador operacional 1, generador de rampa, no está conectado. (Pomeroy, Denton, & Armstrong, 1989)

El OpAmp 3 es un seguidor de voltaje, que como ya se indicó en el marco teórico lo que hace es mantener el potencial de entrada a la salida sin cambios. Este amplificador operacional se encarga de mantener el potencial del electrodo de referencia estable, sin cambios. Este amplificador es el que alimenta al amplificador 2 cuando se pone los electrodos en solución. (Pomeroy, Denton, & Armstrong, 1989)

El OpAmp 4 es un convertidor de corriente a voltaje. Se debe mantener la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia igual a la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo. Es importante que no llegue corriente hacia el electrodo de referencia, entonces cualquier corriente producida en la solución debido a reacciones electroquímicas debe pasar entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo. Esta corriente pasa por el amplificador operacional 4 y se transforma a potencial. Este potencial es la salida que va a la tarjeta de adquisición de datos. El amplificador operacional 4 tiene una señal de salida que se amplifica de acuerdo al potencial que tenga el potenciómetro 3. (Pomeroy, Denton, & Armstrong, 1989)

### 3.3. Pruebas a Realizar en el Circuito Previas al Uso en Solución

Para probar el circuito se debe hacer pruebas por separado. El generador de rampa se debe probar antes del resto del circuito. Para las primeras pruebas de funcionamiento es necesario conectar los electrodos a una celda de prueba. Esto se logra conectando el cable donde sales el electrodo de referencia y el contra electrodo a un mismo punto. De ese punto se coloca un resistor de valor fijo, conocido, y se conecta con el cable que se va a conectar al electrodo de trabajo. (Belle-Oudry, 2007)

La prueba del generador de rampa se debe hacer con ayuda de la tarjeta de adquisición de datos (DAQ). Se conecta la salida del OpAmp 1 a la entrada de recolección de datos de la tarjeta. A continuación se explicará el uso de la tarjeta de adquisición de datos.

Se debe instalar el software que viene incluido con la tarjeta. Una vez instalado el software se debe abrir, en programas, la carpeta de National Instruments. Luego elegir la opción NI ELVISmx for NI ELVIS & NI myDAQ. Posteriormente elegir NI ELVISmx Instrument Launcher. Y por último elegir Featured Instruments y luego Data Logger. Se conecta la salida Ao+ a la salida del circuito a probar. Se conecta la salida Ao- a tierra. Se elige una velocidad de muestreo de 10 muestras por segundo. El Rango de detección de datos se pone entre +5.0 V y -5.0 V. Existe la posibilidad de auto escalar el gráfico que se ve. Luego se hace click en Start y se elige un sitio donde guardar los datos. Cuando se quiere empezar a guardar datos se hace click en Log. (Belle-Oudry, 2007)

Una vez guardado los datos se va a MS Excel y se ve un diagrama de los datos obtenidos. Se calcula la pendiente de los barridos. Una vez calculada la pendiente se debe verificar que sea simétrica, es decir que se tenga el mismo valor de pendiente tanto

en sentido negativo como en sentido positivo. Con esto se comprueba el funcionamiento del generador de rampa.

Para la prueba del resto del circuito se debe mantener el generador de rampa desconectado. Se debe usar un multímetro para las pruebas.

Para la sección del electrodo de referencia y el de trabajo se mide que el potencial de la pata central del potenciómetro 2 se pueda regular. Una vez comprobada la capacidad de regulación se pone el potencial a 1.0 V y cuando se invierte el switch 3 se debe ver el cambio a -1.0 V. (Belle-Oudry, 2007)

Para la prueba de la parte del circuito, donde se colocará el electrodo de trabajo y se conectará a la computadora, se debe medir el potencial de salida del amplificador operacional 4. En la salida se debe poder regular la amplificación de la señal de salida. Para regular esto se debe usar el resistor variable 3. (Belle-Oudry, 2007)

Una vez comprobado todo el funcionamiento del circuito usando la celda de prueba se debe realizar las pruebas en solución. En este caso se debe conectar inicialmente solo el electrodo de referencia y el contra electrodo. En este caso se usará un electrodo de quasi referencia, un hilo de plata, y como contra electrodo un alambre de platino. (Pomeroy, Denton, & Armstrong, 1989)

Se coloca en la celda el electrodo de referencia y el contra electrodo y se comprueba que se pueda controlar la diferencia de potencial entre ambos. Para controlar esta diferencia de potencial se debe usar el resistor variable 2. Esta diferencia de potencial debe ser ajustada a -0.4 V. (Pomeroy, Denton, & Armstrong, 1989)

### **3.4. Bombeo de Nitrógeno y Celda Electroquímica**

Para los análisis se necesita burbujear nitrógeno gaseoso a las muestras durante 20 minutos por lo menos, como se indica en la sección de método experimental. En este caso se contaba con una sola manguera para bombear el nitrógeno a las muestras y soluciones que se necesitaban para el análisis. Por esta razón se crea un sistema de bombeo de hasta 5 muestras a la vez. Para lograr esto se usa conexiones tipo T para manguera de gas, hasta lograr tener 5 salidas.

Además para una mejor difusión del gas en las muestras y soluciones se hace pequeños orificios en la parte final de cada manguera y se cierra la salida. De este modo sale el gas por la manguera desde diferentes puntos.

Para el análisis además se necesitó adecuar un vaso de precipitación como celda electroquímica. Para esto se debía lograr un sello al vacío del vaso, con una tapa con orificios del tamaño justo para colocar los tres electrodos. Con la ayuda del encargado del taller mecánico de la Universidad San Francisco de Quito se construye una tapa hecha de un polímero duro con los orificios del tamaño justo para el hilo de platino, hilo de plata y el electrodo de carbón. Se coloca un o-ring en el borde de la tapa para generar vacío y que la celda sea funcional.

### **3.5. Procedimiento Experimental para Análisis en Solución**

Una vez que se logre este control de potencial se debe conectar el electrodo de trabajo y verificar que siga siendo posible el ajuste de potencial. Al haber pasado todas estas pruebas, se puede empezar con los experimentos.

Para empezar el procedimiento se debe preparar las siguientes soluciones.

- Ácido nítrico al 5% V/V
- $\text{Pb}^{2+}$  100 ppm

- $\text{Hg}^{2+}$  100 ppm
- $\text{Cd}^{2+}$  100 ppm
- Citrato de Cadmio 0.2 M con pH de 3.0
- Alúmina en solución

Para ajustar el pH de la solución de citrato de cadmio se usa ácido clorhídrico concentrado o hidróxido de sodio 1.0 M. Para la preparación de las soluciones de mercurio, cadmio y plomo se debe usar soluciones estándar de los metales que se usan para absorción atómica (1000 ppm) y hacer las respectivas diluciones. Además se necesita recolectar las muestras que se va a analizar para buscar plomo. (Pomeroy, Denton, & Armstrong, 1989)

Es importante mencionar que para cualquier procedimiento dentro de la celda se debe burbujear nitrógeno en las soluciones con la finalidad de sacar el oxígeno disuelto. Este nitrógeno se debe bombear a velocidad baja durante 20 minutos en cada muestra. (Belle-Oudry, 2007)

En la preparación de los electrodos se debe usar la solución de ácido nítrico y la solución que contiene alúmina. Esto se usa para limpiar la superficie de los electrodos de manera que queden listos para el análisis. (Pinchin & Newman, 1977)

El electrodo de carbón, que servirá como electrodo de trabajo se debe pulir con alúmina. Se coloca en un paño suave la solución y se desliza la superficie del electrodo. Después de esto se lava el electrodo con agua destilada. Se debe notar un cambio en la superficie, pasa de ser opaca a tener brillo. (Pinchin & Newman, 1977)

A los electrodos de referencia y contra electrodo se los limpia con la solución de ácido nítrico al 5%.

En la preparación del electrodo de trabajo con la capa de mercurio se va a tener que usar una micro barra de agitación magnética. Se debe ajustar la velocidad del agitador magnético de manera que sea rápido y no esté en contacto con los electrodos. Es recomendable usar un marcador permanente para señalar con una línea la velocidad que se va a usar durante los experimentos.

Se coloca 20 mL de la solución de mercurio en la celda. Los tres electrodos deben estar posicionados correctamente en la celda. El electrodo de trabajo debe estar sumergido más abajo que el contra electrodo. Esto es para evitar que las burbujas que se forman en el contra electrodo obstruyan la superficie del electrodo de trabajo.

Se conecta solamente el electrodo de referencia y el contra electrodo al circuito. Se debe verificar que se tenga control de potencial usando el resistor variable 2. Se ajusta la diferencia de potencial entre el contra electrodo y el de referencia a -0.4 V. En caso de no poder ajustar el potencial se debe verificar el electrodo de referencia o las conexiones del circuito. (Pinchin & Newman, 1977)

Se conecta la tarjeta de adquisición de datos, usando el procedimiento detallado anteriormente, y se deja listo para comenzar la recolección de datos.

Por último se conecta el electrodo de trabajo. Se comprueba tener control de potencial. En caso de que se pierda la capacidad de ajustar el potencial se debe verificar el valor del resistor variable 3. Idealmente se debe usar un resistor de 100  $\Omega$  para la deposición de la capa de mercurio y de 1 M $\Omega$  para los análisis posteriores.

La deposición de la capa de mercurio empieza desde el instante en que se conecta el electrodo de trabajo. Se debe usar el switch 1, del generador de rampa, para establecer un potencial de +1.7 V. Se mantiene este potencial por dos minutos. Esto se hace para oxidar cualquier resto de mercurio que se pudo haber depositado sobre el electrodo de trabajo. Así se tiene una superficie limpia para empezar la deposición cronometrada de mercurio. Se barre el potencial hasta alcanzar +0.3 V y se lo mantiene ahí por 5 minutos. Esto se hace con la finalidad de reducir cualquier forma de oxígeno depositado en la superficie del electrodo de carbón. Se remueve el electrodo de trabajo de la solución mientras sigue conectado. Una vez afuera se lava con agua destilada y se desconecta. (Pomeroy, Denton, & Armstrong, 1989)

Se restablece la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el contra electrodo a -0.4 V. Se reconecta el electrodo de trabajo y se introduce en la solución. Se cronometra el tiempo de deposición. Se debe mantener el electrodo en solución con agitación continua durante 20-25 minutos. De acuerdo al tiempo de deposición se puede calcular el grosor de la capa de mercurio. Durante todo este tiempo se debe recolectar los datos de salida del circuito con la tarjeta de adquisición de datos. (Belle-Oudry, 2007)

Se debe medir el valor de la resistencia del resistor variable 3 de manera que se pueda calcular la corriente que se usó para la deposición y poder calcular el grosor de la capa de mercurio. Para esto se usa un multímetro.

Una vez depositada la capa de mercurio se verá el cambio en el electrodo de trabajo. Pasará de un color negro brillante a un color plateado-blanco.

Para los análisis de las muestras se debe poner 25 mL de la solución de citrato de cadmio en la celda. Se empieza con la agitación constante. Se conecta el circuito a la

tarjeta de adquisición de datos y se debe estar listo para guardar los datos durante el barrido. Se conectan los electrodos con la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el contra electrodo en -0.4 V. Por último se conecta el electrodo de trabajo. Apenas se conecta el electrodo de trabajo se debe empezar a cronometrar el tiempo. Se espera 4 minutos de agitación, sin grabar los datos hasta que pasen los primeros 3 minutos. A los 3 minutos se debe empezar a recolectar los datos. Al acabarse los 4 minutos, se deja de agitar la solución y se cronometra 30 segundos en los que se mantendrá la solución sin agitación. Este periodo de 30 segundos sirve para hacer que el amalgama en el electrodo de trabajo se estabilice. Se debe poder observar un potencial inicial y los picos anódicos mientras se recolecta los datos. Por último sin agitar se debe barrer el potencial desde -0.4 V hasta +0.3 V mientras se recolecta los datos. (Pomeroy, Denton, & Armstrong, 1989)

Se vuelve a agitar y se empieza el procedimiento nuevamente, desde los 4 minutos de agitación hasta el barrido. Se debe repetir tres mediciones por cada punto de cada muestra para tener resultados más exactos usando el promedio de recolección de datos.

Se debe hacer este procedimiento sin las muestras de agua por analizar, es decir solo con la solución de citrato de cadmio.

Para las muestras a analizar se debe poner los 25 mL de la solución de citrato de cadmio con 2 mL de la muestra que se quiere analizar, esta muestra debe incluir 50  $\mu\text{L}$  de solución de  $\text{Cd}^{2+}$  100 ppm. Al añadir los 2 mL de la muestra se debe tener el potencial a -0.4 V, esto se logra con el switch 2 encendido. Después de añadida la muestra se debe resetear el sistema usando el switch 2, y se tendrá un potencial de -0.4

V. Se agita durante 30 segundos y se repite el procedimiento desde la agitación durante 4 minutos hasta el barrido. (Pomeroy, Denton, & Armstrong, 1989)

Como se va a usar la técnica de adición de estándares se debe hacer la misma medición añadiendo 50  $\mu\text{L}$  de la solución de plomo a la muestra y repitiendo el procedimiento de las muestras. En total se debe tener cuatro adiciones de plomo en la solución de la celda. Es importante realizar un mínimo 3 repeticiones por cada punto de cada muestra. (Belle-Oudry, 2007)

Todas las mediciones contienen la misma cantidad de cadmio. Es decir que en cada medición se debe tener una concentración de cadmio que permanezca invariable de manera que sirva como estándar interno. (Belle-Oudry, 2007)

## **4. Resultados y Discusiones**

### **4.1. Pruebas de Electrodo de Referencia y Electrodo Auxiliar**

Para poder tener control de potencial entre el electrodo de referencia y el de trabajo es necesario estar seguro de que el electrodo de referencia o en este caso de cuasi referencia en realidad cumple con los parámetros deseados. En este caso se tenía un electrodo de cuasi referencia que era en teoría un alambre de plata. Y el electrodo auxiliar es un hilo de platino.

Al hacer las pruebas iniciales de control de potencial, no fue posible estabilizar la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y tierra. Por esta razón se pasó a probar si en realidad los hilos de lata y platino eran de esos materiales.

Para la prueba de esto se utilizó ácido nítrico y ácido clorhídrico concentrados. Se colocó unos pequeños cortes tanto del hilo de plata como de platino en tubos de ensayo y se los sumergió en ambos ácidos.

Como resultado de esta prueba, en caso de ser platino, no se destruirá con ácido nítrico ni con ácido clorhídrico. En el caso de ser hilo de plata al estar en ácido nítrico debe formarse rápidamente un precipitado color blanco (nitrato de plata). Y al estar el hilo de plata en ácido clorhídrico se debe formar de igual manera un precipitado blanco que será cloruro de plata.

Al realizar estas pruebas se pudo observar que el platino cumplió con lo esperado, entonces se comprobó que si era platino. En el caso del hilo de plata, al poner en ácido nítrico no se forma el precipitado blanco sino hasta varios días después; no reacciona con el ácido de la manera esperada y se forma un vapor color amarillo. Entonces se llega a la conclusión de que no era plata grado analítico y que tenía residuos

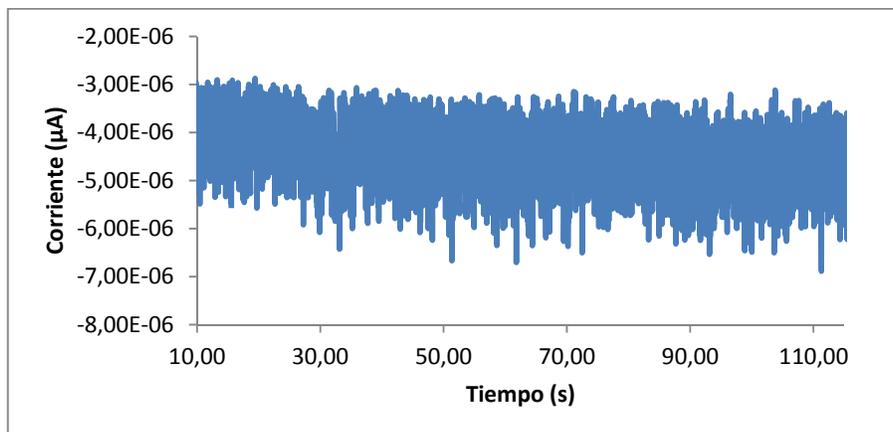
de algún otro elemento. En el caso del hilo de plata con el ácido clorhídrico si se obtiene la reacción esperada.

Se decide llevar a cabo los experimentos usando el pseudo hilo de plata pues no se dispone de una celda apropiada para el uso de otro electrodo de referencia.

#### **4.2. Deposición de Film de Mercurio**

Para la deposición de la film de mercurio se utiliza el procedimiento detallado anteriormente. En un inicio se daba como tiempo de deposición un mínimo de 30 minutos, pero al hacer los primeros análisis de prueba del film de mercurio se perdía con facilidad. En algunos ensayos cambiando el tiempo de deposición se llega a descubrir que el tiempo necesario para el correcto funcionamiento del electrodo sin que se pierda el film de mercurio es en realidad de 20 minutos.

Durante la deposición se debe cronometrar de manera precisa el tiempo de deposición para poder calcular el espesor del film de mercurio que se usa para los análisis. En el caso de los análisis finales se hace la deposición durante minuto 2 segundos. En la **Error! Reference source not found.** se puede observar el gráfico de corriente versus tiempo obtenido al hacer la deposición del film de mercurio.



**Figura 4-1: Corriente durante la deposición del film de mercurio**

Es importante que antes de cada deposición se limpie la superficie del electrodo de carbón. Para esto se sumerge el electrodo de carbón en una solución de ácido nítrico al 5%. Se coloca en el ultrasonido durante 15 minutos. Después de esto se pasa a pulir el electrodo con alúmina y a lavarlo con agua destilada. En la **Error! Reference source not found.** se puede ver el electrodo de carbón antes de la deposición del film de mercurio.



**Figura 4-2: Electrodo de carbón sin film de mercurio**

Es notable el cambio de color en el electrodo de carbón cuando se deposita la película o film de mercurio. En la parte central de la superficie del electrodo de carbón se puede ver una capa color blanco o plateado, este es el mercurio. En la **Error!**

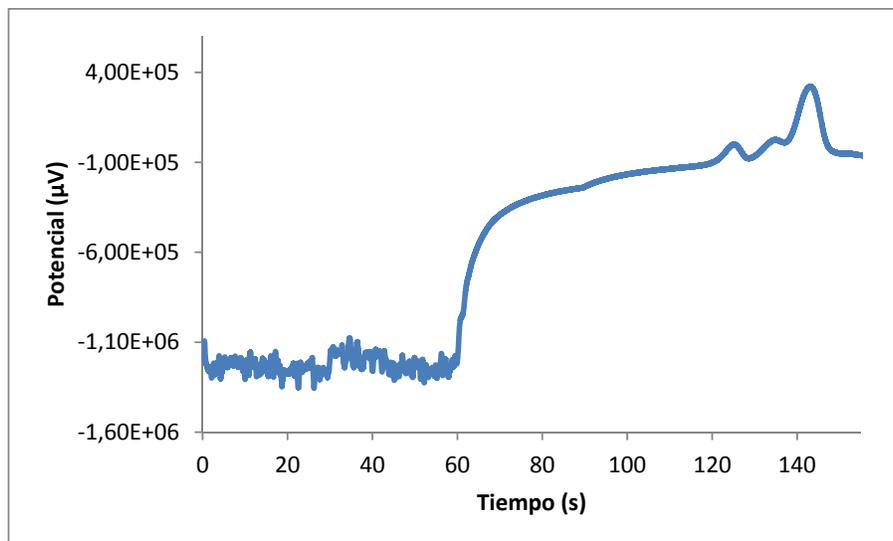
**Reference source not found.** se puede observar el electrodo de carbón con la película de mercurio ya depositada.



**Figura 4-3: Electrodo de carbón con film de mercurio depositado**

#### **4.3. Datos y Cálculos para Cada Barrido de Potencial**

En cada análisis de datos se va a tener cuatro minutos de agitación, 30 segundos de espera y el barrido del potencial. Para los gráficos de potencial versus tiempo y posteriormente los voltamogramas solo se graban los datos usando la tarjeta de adquisición de datos desde el tercer minuto de agitación. Por lo tanto el gráfico que se va a obtener de cada análisis va a verse como la **Error! Reference source not found.** Al inicio un movimiento que hace oscilar el potencial entre un rango definido. Luego una subida de potencial hasta la estabilización. Y por último el barrido de potencial con los picos anódicos.



**Figura 4-4: Potencial contra tiempo a esperarse en un barrido de potencial**

Al obtener los datos de tiempo y potencial se debe poner el tiempo en segundos. Para esto se debe considerar que la tarjeta de adquisición de datos obtiene 100 puntos por segundo. Se grafica el potencial versus el tiempo de cada uno de los análisis.

Para el posterior análisis de datos es necesario que se tome un punto de referencia desde el cual se podrá regular el desfase de tiempo que existe en cada medición, pues no siempre se empieza el barrido al mismo tiempo o se detiene la medición en el mismo instante. Entonces en cada análisis se tiene un pequeño desplazamiento en el eje  $x$ . Se debe cambiar el tiempo de manera que todos los gráficos estén en el mismo punto del eje  $x$ . Esto significa que si por ejemplo el pico del plomo sale a los 142 segundos en la muestra que se toma como referencia, se debe hacer que ese pico siempre este a los 142 segundos en todos los análisis.

Después de lograr eliminar el desfase en el eje  $x$  de todos los gráficos de los análisis se puede pasar al análisis de datos y cálculos para la concentración.

Se debe calcular el potencial de la celda. Para esto se usa la  $E = E_0 + vt$

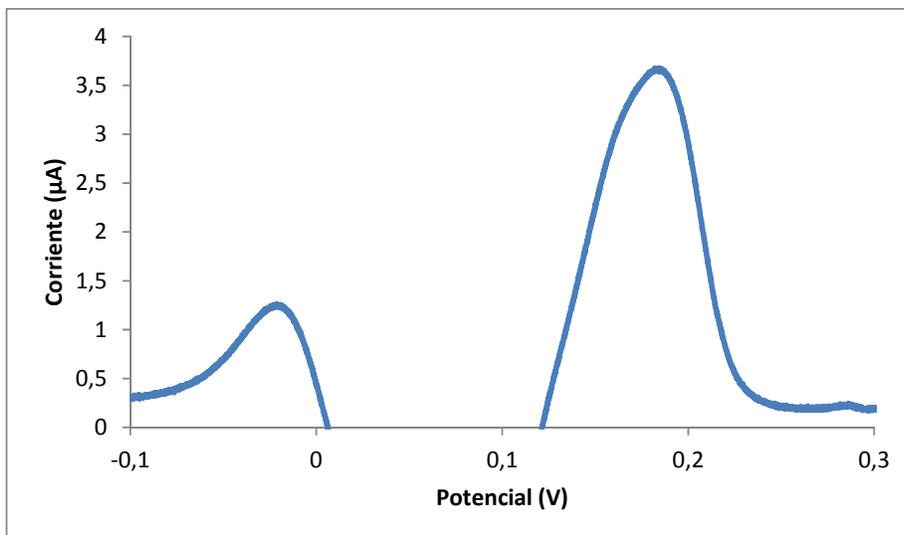
Ecuación 4-1. Es importante considerar que el tiempo que se usa para el cálculo es a partir del instante en que empieza el barrido. Esto es en cada medición a los 90 segundos. Entonces los 90 segundos serán considerados como el tiempo cero. La velocidad de barrido que se usa es de 10.89406 mV/s. Y el potencial inicial entre el electrodo de referencia y el de trabajo debe ser -0.4 V.

$$E = E_0 + vt \quad \text{Ecuación 4-1}$$

Donde:  $E$  es el potencial en cada instante determinado por el tiempo [V],  $E_0$  es el potencial inicial medido del electrodo de referencia versus el electrodo de trabajo [V],  $v$  es la velocidad de barrido que se tiene en el generador de rampa [V/s],  $t$  es el tiempo [s].

Además se debe calcular la corriente en cada instante también. Para esto se toma el potencial medido por la tarjeta de adquisición de datos y se lo divide para el valor de la resistencia del potencióstato en el amplificador operacional del electrodo de trabajo (Ley de Ohm). En estos análisis se usa una resistencia de 86000  $\Omega$ .

En la Figura 4-5 se puede ver el voltamograma del barrido de potencial.



**Figura 4-5: Ejemplo de Voltamograma de los barridos**

Una vez calculados estos dos valores se juntan todos los archivos en formato hoja de datos de Excel y se pasa al análisis final.

Primero se debe tomar las corrientes de cada uno de los análisis del blanco. Se saca un promedio y se grafica. Una vez obtenido el promedio del blanco se resta este valor a cada corriente obtenida en los análisis restantes, es decir en la muestra y las adiciones de plomo. Con el resultado de las corrientes promedio menos el promedio del blanco se obtiene los voltamogramas de cada análisis realizado. Se debe promediar cada grupo de corrientes correspondientes a un mismo punto de análisis. Como ejemplo si se está haciendo los cálculos de la primera adición de plomo se debe promediar todas las corrientes, restadas el valor promedio del blanco, de la primera adición de plomo.

De los voltamogramas obtenidos con la corriente promedio, menos el blanco, de cada punto se toma el valor de la corriente pico anódica tanto del cadmio como del plomo.

Una vez obtenidos esos valores se debe calcular la relación de corriente pico anódica del plomo versus el cadmio. Se divide el valor de la corriente pico del plomo para el valor de la corriente pico del cadmio.

Además se debe calcular la concentración añadida en cada spike de plomo que se pone. Para esto se usa la  $C \text{ ppm} = \frac{C_0 (\text{ppm}) * V_{stdr}}{V_T}$  Ecuación 4-2.

$$C \text{ ppm} = \frac{C_0 (\text{ppm}) * V_{stdr}}{V_T} \quad \text{Ecuación 4-2}$$

Donde:  $C \text{ ppm}$  es la concentración del análisis que se lleva a cabo [ppm],  $C_0$  es la concentración inicial del estándar de plomo añadido [ppm].  $V_{stdr}$  es el volumen total añadido del estándar en cada adición [mL],  $V_T$  es el volumen total de la solución [mL]

Una vez que se tienen esos datos se pasa a graficar la relación de las corrientes pico anódicas versus la concentración añadida en cada adición de plomo. En este gráfico se debe hacer una regresión lineal. El cruce con el eje  $x$  dará el valor de la concentración de plomo que se tiene en los 27 mL. Se debe tomar como concentración el valor absoluto del cruce. A partir de esta concentración se puede obtener la concentración de la muestra considerando que solo se usó 2 mL de la misma.

En los anexos, cd de datos, se puede encontrar las hojas de cálculos de Excel. En total se llevaron a cabo los análisis de 2 muestras. Una corresponde al sector del Centro de Quito y la otra al sector de Cumbayá.

#### **4.4. Datos Obtenidos Muestra del Centro de Quito**

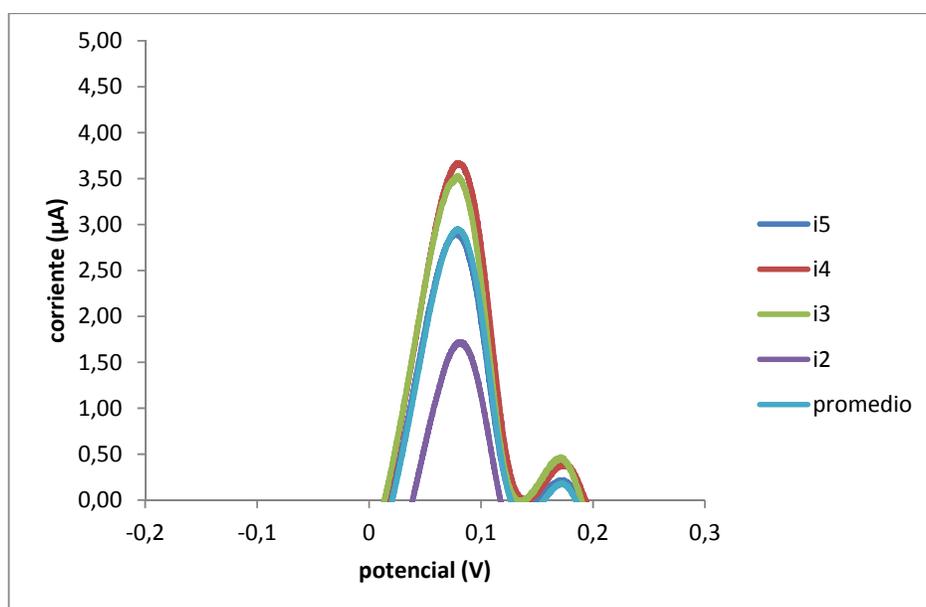
Esta muestra se tomó en la calle Haití número Oe9-385 y Augusto Martínez. En el sector del Centro de la ciudad de Quito.

Se recolectó la muestra el día previo a los análisis.

Después de tener los resultados completos se pasó al proceso de la información y se trató los resultados como se indica en la sección anterior.

En el caso de los promedios de las corrientes del blanco versus el potencial se obtiene el gráfico mostrado en la **Error! Reference source not found.** Como se puede observar las curvas ya están sin el desfase en el eje  $x$ .

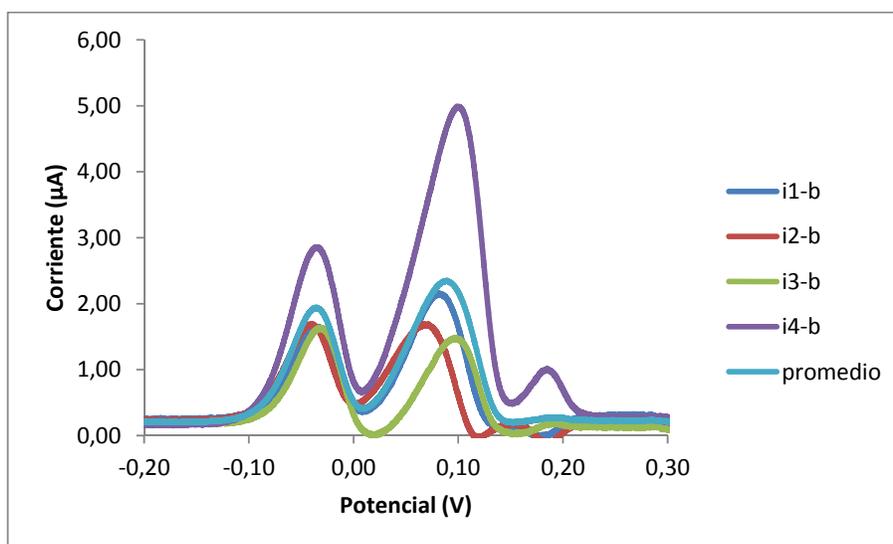
Se pueden observar dos picos de corriente anódicos. Ambos son parte del citrato y no afectarán a los datos y resultados a obtenerse pues se restan de todos los análisis. Por lo que en cada caso se muestra en realidad los picos de corriente anódicos de cada adición.



**Figura 4-6: Voltamograma blanco**

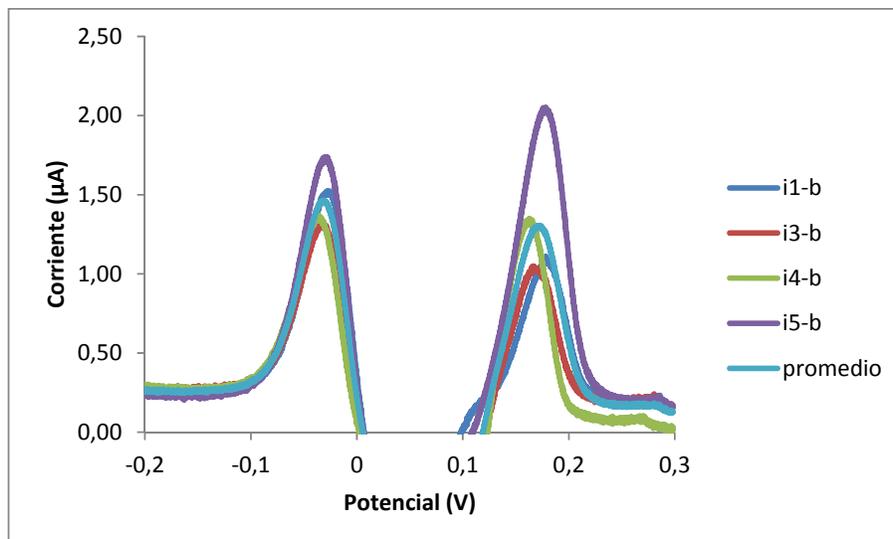
Después se pasa al análisis de los datos de la muestra con la adición de cadmio. El voltamograma que se muestra en la Figura 4-7 es de las corrientes de cada análisis menos el promedio de las corrientes del blanco. Se pueden observar tres picos de corriente anódicos

El primer pico corresponde al cadmio y el tercer pico corresponde al plomo. El segundo pico se puede considerar una especie de cadmio libre que se va reduciendo a medida que se hace cada adición de plomo.



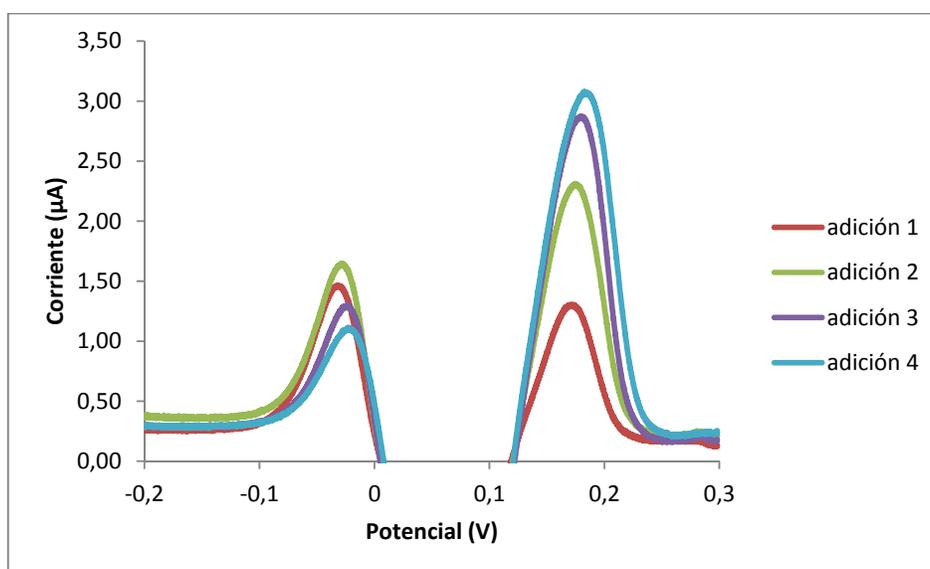
**Figura 4-7: Voltamograma muestra con cadmio**

En la primera adición de plomo se puede ver que en el voltamograma ya se distingue de manera clara los dos picos correspondientes al cadmio y al plomo. Si se ve en el eje de las y que indica la corriente anódica, los picos han incrementado su tamaño, en comparación a las de la muestra sin la primera adición de plomo. El pico de cadmio va a cambiar también, pero esto nos sirve para determinar la medida en la que ha crecido realmente el pico, de corriente pico anódica, del plomo. Es por esto que para la determinación de la concentración se usa la relación entre ambas corrientes pico. En la Figura 4-8 se muestra el voltamograma obtenido de las corrientes de los análisis de la muestra con la primera adición de plomo menos el promedio del blanco. Este comportamiento se mantiene hasta acabar el análisis, es decir que el pico de plomo sigue creciendo y se usa el pico de cadmio para determinar el verdadero cambio de altura del pico.



**Figura 4-8: Voltamograma primera adición de plomo**

Es importante volver a mencionar que para el cálculo de la concentración final solo se usa los voltamogramas de las corrientes promedio de cada adición menos la corriente del blanco. En la Figura 4-9 se puede ver los voltamogramas de las corrientes anódicas promedio de cada uno de los análisis. El pico que se ve en la entre el cadmio y el plomo no se toma en cuenta para el cálculo de la concentración final.



**Figura 4-9: Voltamograma corrientes promedio muestra 1**

Una vez obtenidos los voltamogramas de cada una de las corrientes anódicas de los análisis se debe pasar al cálculo de la relación de la altura entre la corriente pico anódica del plomo en comparación de la del cadmio. Con esto ya se puede calcular la concentración de plomo en la muestra usando la  $C \text{ ppm} = \frac{C_0 (\text{ppm}) * V_{stdr}}{V_T}$  Ecuación 4-2.

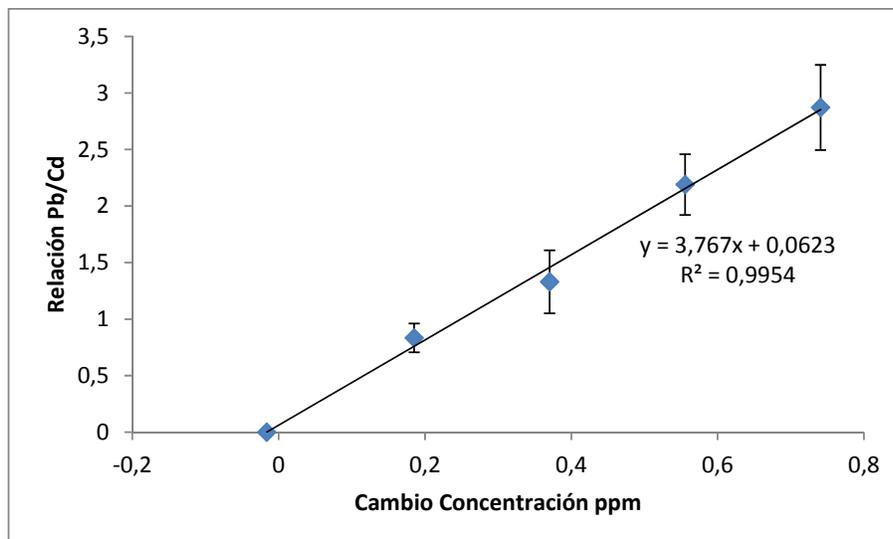
En la

Tabla 4-1 se puede observar los resultados de los cálculos de las corrientes pico anódicas y la relación entre ambas.

**Tabla 4-1: Datos de corrientes de picos anódicos**

	Adición 1	Adición 2	Adición 3	Adición 4
Corriente pico anódico Cd	1.401222	1.619373	1.306295	1.16924
Corriente pico anódico Pb	1.163786	2.127443	2.877217	3.31992
Relación Pb/Cd	0.833868	1.330122	2.189626	2.871994

Con la relación plomo cadmio en el eje y y la concentración añadida que se calculó con la  $C \text{ ppm} = \frac{C_0 (\text{ppm}) * V_{stdr}}{V_T}$  Ecuación 4-2 se puede encontrar la concentración de la plomo en la muestra para los 27 mL que se usaron en el análisis. Para esto se hace la regresión lineal y el valor absoluto del punto de cruce con el eje x indicará la concentración. En la Figura 4-10 se puede observar el gráfico de relación de corrientes pico anódicas en relación a concentración efectiva añadida.



**Figura 4-10: Concentraciones de las adiciones de plomo en ppm usando relación corrientes picos anódicos plomo y cadmio**

Después de la regresión lineal se pasa al cálculo de la concentración. Estos resultados se muestran en la Tabla 4-2. Como se puede observar la concentración de la muestra en 27 mL es de 0.01643 ppm de plomo. Se debe hacer los cálculos correspondientes para obtener el valor de la concentración de la muestra, tomando en cuenta que se usan solo 2 mL.

**Tabla 4-2: Concentraciones a partir de relación de corriente de pico anódico entre plomo y cadmio**

	Concentración en ppm para 27 mL	Relación corrientes pico anódicas Pb/Cd
Muestra	0.01643	0
Spike 1	0.1851	0.8338
Spike 2	0.3703	1.3301
Spike 3	0.5555	2.1896
Spike 4	0.7407	2.79

Después de los cálculos realizados se llega al resultado de que la concentración en la muestra de 2 mL sería de  $0.2218 \pm 0.03761$  ppm Pb.

Este valor de concentración está por encima de los valores permitidos por la Organización Mundial de la salud. Se debe considerar que estos resultados pueden verse afectados por desfases en la medición de potencial de barrido en cada análisis. Es decir que en cada análisis se comprueba la salida de potencial del sistema usando un multímetro y se puede ver un desfase entre cada medición. Por ejemplo el barrido del blanco empezaba a los  $-0.28$  V y el barrido de la muestra con la cuarta adición de plomo empezaba a los  $-0.25$  V.

#### **4.5. Datos Obtenidos Muestra de Cumbayá**

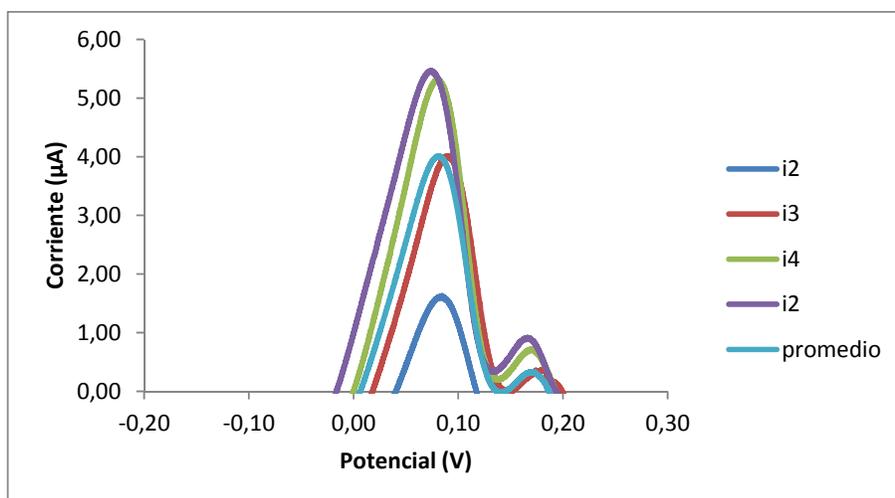
Esta muestra se tomó en la calle Diego de Roble S/N, en el laboratorio de química de la Universidad San Francisco de Quito. Ubicada en Cumbayá.

Se recolectó la muestra el día de los análisis.

Después de tener los resultados completos se pasó al proceso de la información y se trató los resultados como se indica en la sección 4.4.

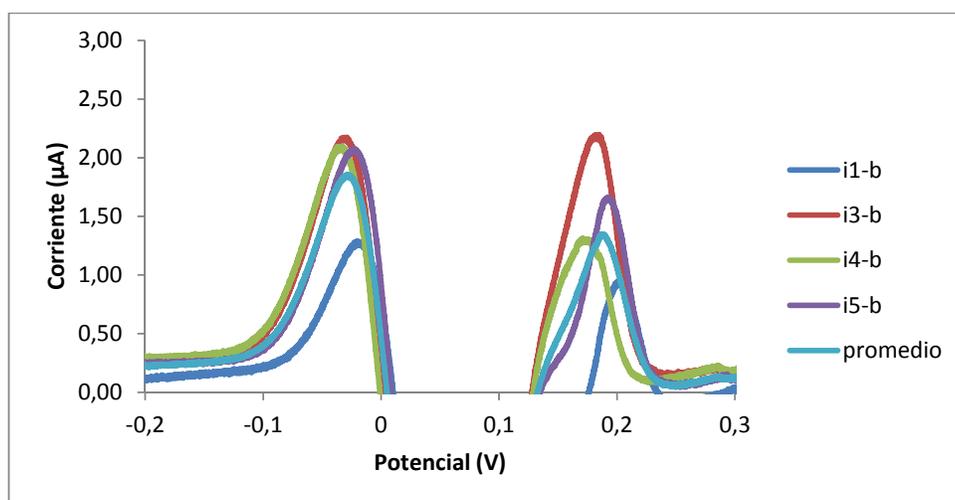
En el caso de los promedios de las corrientes del blanco versus el potencial se obtiene el gráfico mostrado en la Figura 4-11. Como se puede observar las curvas ya están sin el desfase en el eje  $x$ .

Se pueden observar dos picos de corriente anódicos. Ambos son parte del citrato como se vieron en la muestra anterior. Ya con la segunda muestra se comprueba el comportamiento del blanco y que los resultados de los voltamogramas, tanto de la muestra del Centro de Quito como en la muestra de Cumbayá, son similares.



**Figura 4-11: Voltamograma blanco**

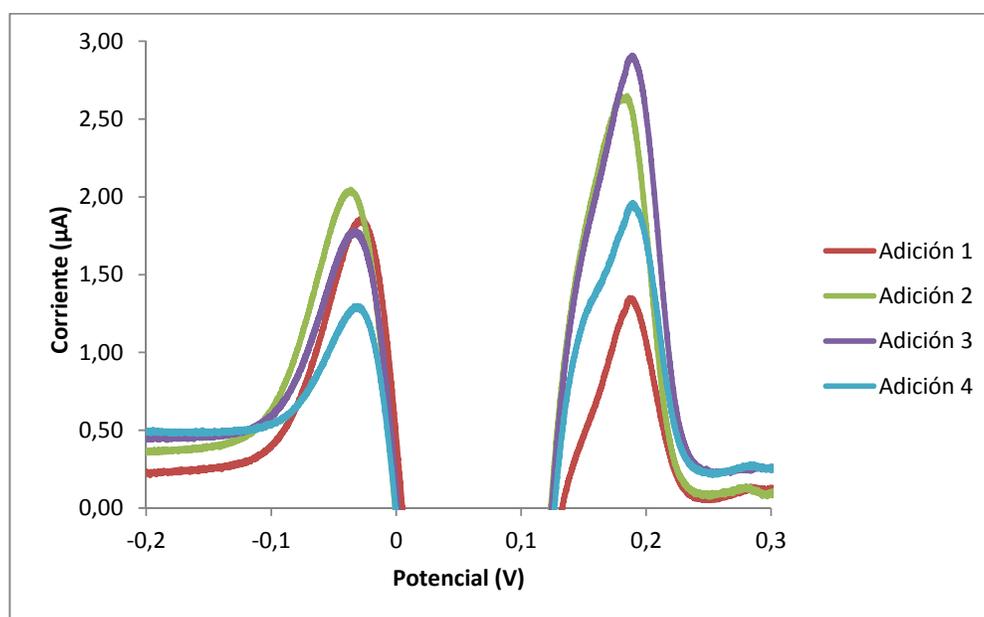
Al igual que en el análisis de la muestra del Centro de Quito, cada vez que se hace una adición de plomo el pico anódico del plomo crece. El pico anódico del cadmio varía su tamaño pero no tan considerablemente. Como se explicó anteriormente el crecimiento o cambio del pico anódico del cadmio nos sirve para determinar la medida en la que ha crecido realmente el pico de corriente pico anódica del plomo. En la Figura 4-12 se muestra el voltamograma obtenido de las corrientes de los análisis de la muestra con la primera adición de plomo menos el promedio del blanco.



**Figura 4-12: Voltamograma primer spike de plomo**

Al añadir el plomo por cuarta vez se puede ver que los voltamogramas ya no siguen la misma tendencia comprobada anteriormente. Estos análisis alcanzan una corriente pico anódica menor que la tercera adición de plomo. Este resultado va a afectar el cálculo de las concentraciones finales de plomo en la muestra de Cumbayá, por lo que no se toma en cuenta en los cálculos de la concentración.

En la Figura 4-13 se puede ver los voltamogramas de las corrientes anódicas promedio de cada uno de los análisis.



**Figura 4-13: Voltamograma corrientes promedio**

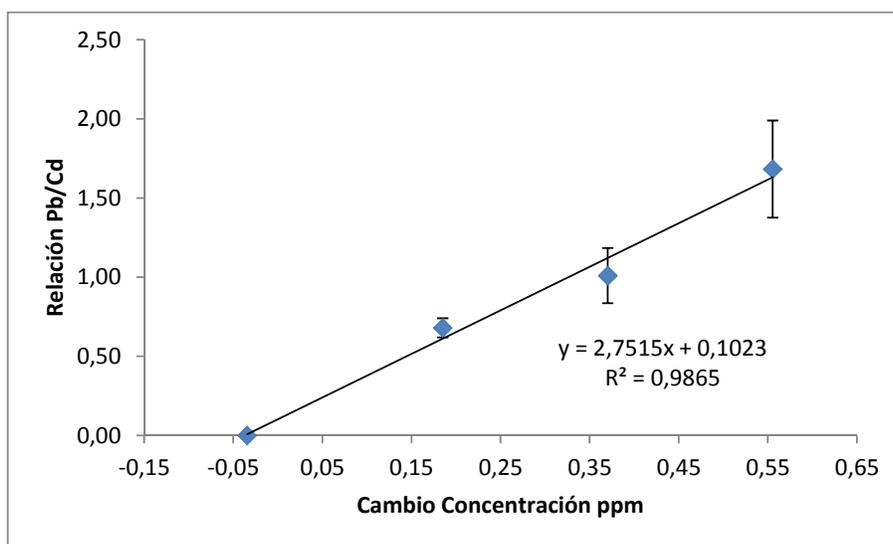
Al igual que se realizó en la muestra del Centro de Quito se calcula la relación entre alturas de corrientes pico anódicas del plomo en comparación con el cadmio. Se usa la  $C \text{ ppm} = \frac{C_0 (\text{ppm}) * V_{stdr}}{V_T}$  Ecuación 4-2 para calcular la concentración efectiva añadida de plomo. En la

Tabla 4-3 se puede observar los resultados de los cálculos de las corrientes pico anódicas y la relación entre ambas.

**Tabla 4-3: Datos de corrientes de picos anódicos**

	Spike 1	Spike 2	Spike 3
Corriente pico anódico Cd	1.86827	1.94154	1.817289
Corriente pico anódico Pb	1.449516	1.973789	3.172352
Relación Pb/Cd	0.679626	1.009307	1.682456

Los datos obtenidos de la relación plomo y cadmio y la concentración efectiva añadida se usan para el gráfico que se observa en la Figura 4-14. Usando la regresión lineal del gráfico se puede encontrar la concentración de la plomo en la muestra para los 27 mL que se usaron en el análisis. El valor absoluto del punto de cruce con el eje  $x$  indicará la concentración.



**Figura 4-14: Concentraciones de las adiciones de plomo en ppm usando relación corrientes picos anódicos plomo y cadmio**

Los resultados de la regresión lineal se muestran en la Tabla 4-4. Como se puede observar la concentración de la muestra en 27 mL es de 0.03447 ppm de plomo. Se debe hacer los cálculos correspondientes para obtener el valor de la concentración de la muestra, tomando en cuenta que se usan solo 2 mL.

**Tabla 4-4: Concentraciones a partir de relación de corriente de pico anódico entre plomo y cadmio**

	Concentración en ppm para 27 mL	Relación corrientes pico anódicas Pb/Cd
Muestra	0.03447	0
Spike 1	0.1851	0.6796
Spike 2	0.3703	1.0093
Spike 3	0.5555	1.6825

Después de los cálculos realizados se llega al resultado de que la concentración en la muestra de 2 mL sería de  $0.4653 \pm 0.08867$  ppm Pb.

Este valor de concentración está por encima de los valores permitidos por la Organización Mundial de la Salud. Se considera que esta variación de las mediciones de la cuarta adición de plomo se debe a que el barrido de potencial para la cuarta adición de plomo en la muestra de Cumbayá inicia a -0.20 V. En la cuarta adición de plomo en la muestra del Centro de Quito el barrido empezó a -0.24 V. Al igual que en el caso de la muestra del Centro de Quito los resultados de las diferentes mediciones con o sin adiciones de plomo tienen cierto desfase de potencial inicial de barrido.

## **5. Conclusiones y Recomendaciones**

### **5.1. Resultados de Construcción del Potenciostato de Tres Electrodo**

El potenciostato fue construido en base al modelo encontrado en el Manual de Laboratorio de Química Analítica Instrumental Avanzada de la Universidad de Arizona del año 2007.

En este caso se debieron hacer algunos cambios debido a que ciertos componentes electrónicos ya no se venden. Además se cambió los valores de las resistencias y capacitores. El capacitor de la rampa se cambia por un capacitor no polarizable para obtener una mejor relación entre barridos en sentido negativo y sentido positivo de potencial. Además se agrega un filtro de paso bajo al amplificador operacional 2, correspondiente al electrodo de referencia. Con esta adición se logra el control de potencial que permite el correcto funcionamiento del potenciostato.

Se recomienda que el circuito sea impreso de manera que el funcionamiento permanezca sin alteraciones ya que las pruebas en proto-board pueden fallar debido a mala conexión de cables.

A partir de los resultados obtenidos se puede llegar a la conclusión de que el potenciostato funciona de manera adecuada y permite control de potencial durante todo el proceso. Además de que muestra estabilidad en las mediciones.

### **5.2. Electrodo de Referencia, Auxiliar y Trabajo Utilizados**

En el caso de los análisis no se cuenta con un verdadero electrodo de referencia ya que el material del electrodo que se usa como de referencia no es conocido. Por lo tanto el potencial de reducción de referencia no es conocido inicialmente. Después de

varias pruebas se descubre que el potencial de reducción es de  $-0.4\text{ V}$  y este es el potencial que se usa para los análisis.

Se recomienda el uso de un electrodo de referencia que tenga características conocidas de modo que las mediciones puedan ser realizadas con mayor exactitud en lo que se refiere a determinación de potenciales de reducción. Para esto también se recomienda la construcción de una nueva celda electroquímica que permita el uso del electrodo de referencia de  $\text{Ag/AgCl}$ .

### **5.3. Resultados de Análisis de Muestras de Agua Potable**

En el caso de la muestra del Centro de Quito se obtiene una concentración de  $0.2218 \pm 0.03761$  ppm de plomo en el agua potable. Esta muestra tiene una relación de cadmio y plomo con una tendencia lineal con ajuste de 99.54%.

La muestra de Cumbayá da como resultado una concentración de 0.4653 ppm de plomo en el agua potable. El ajuste de la tendencia lineal, en el caso de los análisis del agua potable de Cumbayá, es de 98.65%.

En ambos casos la concentración de plomo en el agua potable está por encima de los límites establecidos por la Organización Mundial de la Salud. Se recomendaría analizar la concentración de plomo en la sangre de los habitantes de Quito para saber si la concentración permitida en la sangre está dentro de los límites aceptables.

Se recomienda hacer además análisis de las aguas potable de Quito por sectores para poder llegar a una conclusión acerca de la concentración de plomo (II) en el agua de Quito. Además se recomienda hacer análisis comparativos usando otros métodos como análisis por absorción atómica y el uso de un potenciostato comercial.

## 6. Referencias Bibliográficas

- Advisory Committee on Industrial Ecology and Environmentally Preferable Technology. (1994). The Greening of Industrial Ecosystems. *National Academies Press*.
- Araya, M., Pizarro, F., Olivares, M., Arredondo, M., González, M., & Méndez, M. (2006). Understanding copper homeostasis in humans and copper effects on health. *Biological Research*, 39(1).
- Athapaththu, S. (2013). A Comprehensive Study of Cd(ii) removal from Aqueous Solution via Adsorption and Solar Photocatalysis. *University of Western Ontario - Electronic Thesis and Dissertation Repository. Paper 1973*.
- Bacher, D. (s.f.). *ehowenespanol*. Recuperado el 16 de julio de 2013, de [http://www.ehowenespanol.com/metodos-analisis-del-agua-epa-metales-pesados-manera\\_117351](http://www.ehowenespanol.com/metodos-analisis-del-agua-epa-metales-pesados-manera_117351)
- Bard, A., & Faulkner, L. (2001). *Electrochemical methods, fundamentals and applications* (Segunda ed.).
- Bechimol, D. (2011). *Electrónica práctica* (Primera ed.). Fox Andina.
- Belle-Oudry, D. (2007). *Advanced Analytical Chemistry Laboratory Manual*.
- Chang, R. (2010). *Química* (Décima ed.). McGraw Hill.
- Cousillas, A. (s.f.). *Cedoc*. Recuperado el 28 de abril de 2013, de [http://www.cedoc.infed.edu.ar/upload/Informe\\_Toxicologico\\_agua\\_adriana\\_cousillas.pdf](http://www.cedoc.infed.edu.ar/upload/Informe_Toxicologico_agua_adriana_cousillas.pdf)
- Goyer, R. (1990). Lead Toxicity: From Over to Subclinical to Subtle Health Effects. *Environmental Health Perspectives*, 86, 177-181.
- Harris, D. (2007). *Análisis químico cuantitativo* (Tercera ed.). Reverte.
- Jarupa, L., & Akessonb, A. (2009). Current Status of Cadmium as Environmental Health Problem. *Environmental Health Perspectives*, 86, 201-208.
- Municipio del Distrito Metropolitano de Quito. (2007). Ordenanza 213.
- Pinchin, M., & Newman, J. (1977). The Determination of lead, copper and cadmium by anodic stripping at a mercury thin-film electrode. *Analytica Chimica Acta*, 90, 91-102.
- Pomeroy, R., Denton, M., & Armstrong, N. (1989). Voltammetry at the thin-film mercury electrode (TFME): Anodic and cathodic Stripping voltammetries and simple potentiostat construction. *Journal of Chemical Education*, 66(10), 877.
- Prasad, A. (2008). Zinc in human health: effect of zinc on immune cells. *Molecular Medicine*, 14(5-6), 353-357.

- Sarmiento, M., Idrovo, A., Restrepo, M., Díaz, M., & González, A. (1999). Evaluación de Impacto de la Contaminación del Embalse del Muña Sobre la Salud Humana. *Revista de Salud Pública, II*.
- Segura-Muñoz, S., Beltramini, T., Takayanagui, S., Hering, S., & Cupo, P. (2003). Metales Pesados en agua de bebederos a presión. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición, 53*.
- Skoog, D., Holler, J., & Crouch, S. (2008). *Principios de Análisis Instrumental* (Sexta ed.). Cengage Learning.
- Skoog, D., vest, D., & Holler, J. (1997). *Fundamentos de química analítica* (Cuarta ed., Vol. II). Reverté.
- Tchounwou, P., Wellington, A., Ninashvili, N., & Sutton, D. (2003). Environmental Exposure to Mercury and its Toxicopathologic Implications for Public Health. *Environmental Toxicology, 18*(3).

