



Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia

ISSN: 0254-0770

revistatecnica@gmail.com

Universidad del Zulia
Venezuela

Jorge Tafur; Patricio Espinoza-Montero; Carla Manciat; Carola Fierro-Naranjo; Greg M. Swain; Lenys Fernández
Evaluation of BDD electrode in the determination of Cd(II), Pb(II) and Hg(II) in wastewater mining (Portovelo – Zaruma, Provincia de El Oro, Ecuador)
Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería,
Universidad del Zulia, vol. 41, núm. 2, 2018, pp. 104-112
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=605765712006>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica Redalyc

Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

MARACAIBO - VENEZUELA



Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- Science Citation Index (SCIExpanded)
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Current Mathematical Publications
- MathSci (online database)
- Revenct
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

Evaluation of BDD electrode in the determination of Cd(II), Pb(II) and Hg(II) in wastewater mining (Portovelo – Zaruma, Provincia de El Oro, Ecuador)

Jorge Tafur^a, Patricio Espinoza-Montero^{a,d}, Carla Manciatì^a, Carola Fierro-Naranjo^a, Greg M. Swain^b, Lenys Fernández^{c,d*}*

^a Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Civil y Ambiental, Centro de Investigación y Control Ambiental, ^e Escuela de Formación de Tecnólogos PO-Box: 17-01-2759, Quito-Ecuador.

^b Department of Chemistry, Michigan State University, 320 Chemistry Building, East Lansing, MI48824, USA.

^c Universidad Simón Bolívar, Departamento de Química, Apartado 89000, Caracas-Venezuela.

^d Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Escuela de Ciencias Químicas, Avenida 12 de octubre y roca, Apartado 17-01-2184, Quito-Ecuador.

Abstract

We are reporting an analytical method for the simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) and Hg(II) ions in wastewater mining, through square wave anodic stripping voltammetric; using boron-doped diamond electrode. The characterization of the electrode was performed by atomic force microscopy and Raman spectroscopy. The limits of detection obtained for the ions Cd (II), Pb (II) and Hg (II) were $0,79 \mu\text{g L}^{-1}$, $2,13 \mu\text{g L}^{-1}$ and $2,01 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The accuracy of the optimized method was determined by the detection of these ions in a certified reference material (Ref. IAEA-407, International Atomic Energy Agency). The Student's t-test, showed that there is no statistically significant difference between the concentrations and certified found.

Keywords: Mining wastewater; Boron doped diamond electrode; square-wave anodic stripping voltammetry.

Evaluación de electrodos de diamante dopado con boro en la determinación de Cd(II), Pb(II) y Hg(II) en aguas residuales mineras (Portovelo – Zaruma, Provincia de El Oro, Ecuador)

Resumen

Reportamos un método para la determinación simultánea de Cd(II) y Pb(II), y Hg(II) en aguas residuales mineras, mediante Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada; sobre electrodo de Diamante dopado con boro. El electrodo se caracterizó por Microscopía de Fuerza Atómica y Espectroscopia Raman. Los límites de detección obtenidos para los iones Cd (II), Pb (II) y Hg (II) fueron $0,79 \mu\text{g L}^{-1}$, $2,13 \mu\text{g L}^{-1}$ y $2,01 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. La exactitud del método se determinó mediante la detección de los iones en un material de referencia certificado (Ref. IAEA-407, International Atomic Energy Agency). La prueba t-Student, demostró que no existe diferencia estadísticamente significativa entre la concentración certificada y la encontrada.

Palabras clave: Aguas residuales mineras; electrodo de diamante dopado con boro; Voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada.

Introducción

La explotación minera ha evolucionado con el pasar de los años y se ha convertido en una de las actividades más rentables en la industria. La minería a gran escala sería capaz de satisfacer las demandas actuales en minerales sin poner en peligro el medio ambiente y las necesidades de las generaciones futuras [1-3], por lo cual el concepto de minería responsable, desde finales de los años noventa, es promovido por diversos gobiernos del mundo para responder a la preocupación creciente provocada por las grandes contaminaciones derivadas de esta actividad. En la actualidad, el gobierno ecuatoriano promueve los conceptos de extracción y explotación de minería responsable, especialmente a través de su Plan Nacional de Desarrollo del Sector Minero 2011-2017, debido a que la práctica más utilizada en Ecuador es la minería a cielo abierto, la cual genera diez veces más volumen de residuos sólidos, líquidos y gaseosos que la minería subterránea.

La detección y cuantificación de metales pesados en medio acuoso, ha sido siempre un gran problema en los países en vías de desarrollo debido a que se requiere equipamiento muy costoso y poco portables [4-12]. Los métodos electroanalíticos presentan una alternativa interesante para la determinación de metales pesados debido a su sensibilidad, flexibilidad, bajos costos y su potencialidad para hacerlos portables [13]. En este trabajo se reporta la optimización de una técnica poco usual a nivel de laboratorio de servicio en Ecuador, la Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada (SWASV, por sus siglas en inglés), en la determinación cuantitativa de Cd(II), Pb(II) y Hg(II) en aguas estancadas de minas abandonadas del Distrito Minero Portovelo-Zaruma, Provincia de El Oro Ecuador, sobre electrodos de diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés) depositado sobre silicio. La técnica consiste en la reducción del ion metálico (M^{n+}) a determinar sobre una superficie electródica (preconcentración), y la posterior oxidación del metal depositado en dicha superficie mediante un barrido de potencial de oxidación, aplicando una señal de excitación de onda cuadrada (redisolución), generando un pico de corriente proporcional a la concentración del metal en estudio [14]. Los electrodos de BDD, muestran buena conductividad eléctrica, baja corriente de capacitiva, amplia ventana de potencial, superficies micro-estructuralmente estable, químicamente inerte y son no tóxicos, características que los hace candidatos prometedores para su uso en la detección de iones de metales pesados [15], frente al mercurio como electrodo tradicional. Se ha reportado que el BDD posee características analíticas para la determinación simultánea de Pb y Cu [16,17] y para la determinación de mezclas de Zn (II), Cd (II), Pb (II)

[18], pero en la mayoría de los reportes no se realizan aplicaciones en muestras reales. La metodología fue probada con éxito en la determinación de Cd(II), Pb(II) y Hg(II) en aguas estancadas de minas abandonadas, y en la verificación de la eficacia de columnas de retención de metales, donde ingresan muestras del mismo origen y se analiza su concentración en distintos puntos de salida de la muestra.

Experimental

Reactivos

Sales de $Cd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, HNO_3 (99%) y $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (97%) de Merck-Germany. Se utilizó $K_3[Fe(CN)_6]$ de Merck-Germany, NH_4Ac (99.2%) de Fisher Scientific, isopropanol ($\geq 99.7\%$ Sigma-Aldrich), H_2SO_4 ($\geq 95\%$, Fluka) y HCl ($\geq 37.0\%$ Sigma-Aldrich), CH_4 (AGA Specialty Gas, Cleveland, OH) e hidrógeno (BOC Group, Inc., Murray Hill, NJ) (99,999 %). Agua destilada y desmineralizada de 18 WM cm^{-1} .

Instrumental

Celda de un compartimiento y tres electrodos, electrodo de referencia Ag/AgCl, electrodo auxiliar una barra de grafito y un electrodo de BDD ($\varnothing = 3$ mm) como electrodo de trabajo, Potenciostato CH-Instruments modelo 1200A, controlado por un software de la misma compañía. Microscopio de Fuerza Atómica Park NX 20 en modo de contacto, con punta de Si_3N_4 en forma piramidal montada sobre un cantiléver. Equipo Raman spectrograph 2000 (Chromex Inc.), constituido por un arreglo de diodos a una potencia de 500 mW y longitud de onda del láser de 532 nm por un periodo de 10 s.

Construcción del electrodo de BDD

Se siguió el procedimiento previamente reportado en la literatura [23-28]. El electrodo de BDD fue crecido sobre sustrato de p-Si (100) conductor ($< 0,001 \Omega cm$) durante 7 h. El sustrato fue tratado previamente mediante un pulido sobre "felt pad" por 5 min utilizando polvo de diamante (GE Superbrasive, Worthing ton, OH) de 2 μm suspendido en agua ultrapura, posteriormente se enjuagó consecutivamente con agua ultrapura, 2-propanol y acetona. Para corroborar la limpieza de los sustratos, estos fueron examinados en un microscopio óptico Olympus BX60M (Olympus American, Inc.). Las películas de BDD fueron crecidas utilizando como fuente $CH_4/H_{2(g)}$ en una proporción de C/H de 1 %. El flujo de $H_{2(g)}$ fue de 200 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute), en relación de 0,1% C/H con el flujo de CH_4 . Las películas de

BDD fueron depositadas utilizando un 1 kW de entrada y una presión de 35 torr. Como fuente de dopante se utilizó B_2H_6 gaseoso. La temperatura estimada del sustrato fue $\sim 800^\circ C$.

Procedimiento Analítico

El electrodo de BDD se enjuagó en isopropanol ($\geq 99.7\%$ Sigma-Aldrich) por 20 min y posteriormente se lavó con agua desionizada ($18\text{ m}\Omega$). Las muestras de aguas fueron tratadas, por agitación, 5 min, y posteriormente filtradas a través de membranas de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro. La cuantificación de los iones se realizó mediante curvas de adición estándar, cargando la celda con cada alícuota de muestra de agua respectiva disuelta en el electrolito soporte. Se realizaron tres medidas consecutivas por SWASV. Para la cuantificación $Cd(II)$, $Pb(II)$ y $Hg(II)$ en estas aguas, luego de ser sometidas a columnas DAS (Dispersed Alkaline Substrate) para retención de metales pesados, se siguió el mismo procedimiento. Las columnas consisten en una mezcla de virutas de madera, caliza como material reactivo (DAS-Ca) y óxido magnésico (DAS-Mg) cuya efectividad ha sido probada a escala de laboratorio y a nivel de campo, en la eliminación de metales trivalentes y divalentes [19]. La exactitud del método se evaluó mediante el análisis del material de referencia certificado (Ref. IAEA-407, International Atomic Energy Agency).

Resultados y Discusión

Caracterización del electrodo BDD

Microscopía de fuerza atómica (AFM) y AFM conductiva (c-AFM)

La figura 1 muestra la micrografía de un electrodo de BDD sin (a) y con (b) tratamiento de limpieza (a). En la primera se observa una capa de carbón residual sobre la superficie y en la segunda una estructura cristalina mejor definida, con un tamaño promedio de los cristales de $0,5\text{ }\mu\text{m}$. La imagen c-AFM del electrodo BDD sin tratamiento de limpieza (Figura 1d), sugiere superficie con pobre conductividad (imagen con poca luminosidad). Luego de limpiar el electrodo la capa de polvo de carbono se elimina (Figura 1c), lográndose zonas con mejor apariencia de buena conductividad. La limpieza del electrodo es necesaria, antes de que éste sea utilizado, ya que facilita una mejor interacción con el analito electroquímicamente activo.

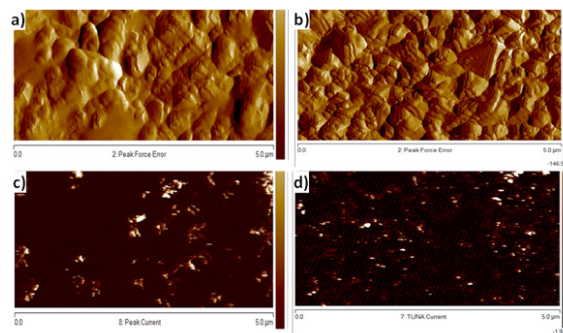


Figura 1. AFM: (a) BDD sin limpieza (b) BDD luego de la limpieza, c-AFM: c) BDD luego de limpiado, d) del BDD sin tratamiento de limpieza.

Espectroscopia Raman del electrodo de BDD

Las impurezas de carbono no-diamante, la terminación superficial (H vs. O), los defectos cristalinos y el nivel de dopado, influyen en la respuesta electroquímica de electrodos de BDD [20,21]. La pureza superficial del electrodo a través de la identificación del tipo de material carbonoso, se evaluó por espectroscopia Raman. El espectro Raman del electrodo de BDD (Figura 2), muestra dos picos; a 1332 cm^{-1} asignado a los enlaces C-C de hibridación sp^3 [22] y entre $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ asociado a la presencia de carbono tipo grafito ($C\text{-}sp^2$) desordenado o $C\text{-}sp^2$ funcionalizado con oxígeno [23,24]. El espectro de la figura 2, muestra que la intensidad del pico en 1332 cm^{-1} es mayor que la intensidad alrededor de $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, lo que sugiere que el BDD estudiado, en términos del contenido de $C\text{-}sp^2$, tienen una menor calidad cristalina y menor pureza que un mono-cristal de diamante puro, algo que se espera siempre de los electrodos de BDD; no obstante de acuerdo a la relación de intensidades de los picos obtenidos en el espectro, se trata de un electrodo de BDD de buena pureza superficial.

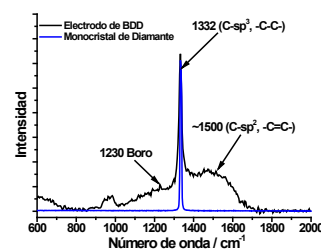


Figura 2. Espectros Raman del electrodo de BDD.

Caracterización electroquímica

La figura 3a, muestra la voltamperometría cíclica del electrodo BDD en H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (trazado rojo), donde se observa una ventana de potencial bastante amplia, en comparación al obtenido sobre un electrodo de carbono vítreo (trazado negro). Se ha reportado [24], que la ventana de potencial es mucho más estrecha en películas de diamantes con un contenido apreciable de enlaces C-sp². Los altos potenciales observados en el voltamperograma de la figura 3a, para la evolución de hidrógeno (-1,1 V) y oxígeno (2,1 V), y las corrientes de fondo bajas (entre -0,3 V - 1,1 V); sugieren que la superficie del diamante experimenta poca interacción con especies disueltas, debido a sus terminales hidrogenados tipo hidrocarburos (C-Sp³). La adsorción de iones hidronio sobre la superficie del diamante totalmente hidrogenado es débil, y otras especies electroquímicamente activas no son fuertemente adsorbidas sobre el diamante. No obstante, en los primeros ciclos se presentan dos picos a -0,5 y 1,5 V, los cuales desaparecen conforme aumenta el número de ciclos. Resultado que hemos asociados a carbón no diamante presente superficialmente en estados iniciales, como lo indicaron los espectros Raman. Baja corriente de fondo y amplia ventana de potencial son rasgos característicos de electrodos de BDD de aceptable calidad electroquímica [23-28].

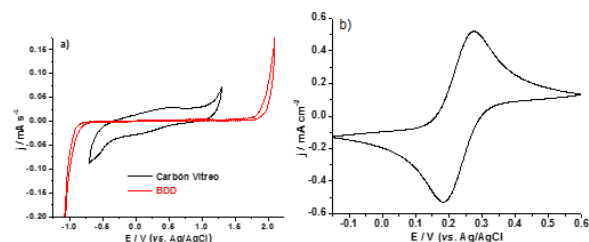


Figura 3. a) Voltamperometría cíclica en H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, electrodo BDD (línea roja) y carbono vítreo (línea negra), b) Voltamperometría cíclica del BDD en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$ 0,1 mmol L^{-1} + KCl 1 mol L^{-1} , $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$

La figura 3b, muestra la respuesta del sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre el electrodo BDD. La cinética de reacción electródica para este par redox está fuertemente influenciada por la presencia de carbono tipo grafito (C-sp²) desordenado o C-sp² funcionalizado con oxígeno, expuesto en la superficie del electrodo [29], ya que la reacción de las especies $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre el BDD procede a través de una reacción de esfera interna [30,31]. Granger y colaboradores [28,30], demostraron que la funcionalidad del enlace carbono-oxígeno con el aumento del contenido de oxígeno sobre la superficie del diamante microcristalino, influye significativamente en el aumento de la

diferencia de potenciales de picos anódicos y catódicos ($\Delta E_p = E_a - E_c$) del sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. De acuerdo a la literatura [23-29], el valor obtenido para el ΔE_p de 94 mV, sobre el electrodo BDD sugiere que, pese a que la superficie del diamante está en gran parte hidrogenada, existen además sitios superficiales activos tipo C-Sp².

Optimización de parámetros electroquímicos

Respuesta electroquímica de los iones Cd(II) y Pb(II) sobre el electrodo BDD

La preconcentración de los iones metálicos sobre el electrodo BDD se llevó a cabo sumergiéndolo en una solución de acetato de amonio 0,1 mol L^{-1} + 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) y Pb(II) durante 5 s a un potencial de -1,3 V. La SWASV de la figura 4, muestra dos picos de oxidación a -0,75 V y -0,56 V vs. Ag/AgCl, correspondientes a la oxidación de Cd(0) y Pb(0) preconcentrados sobre el electrodo, respectivamente.

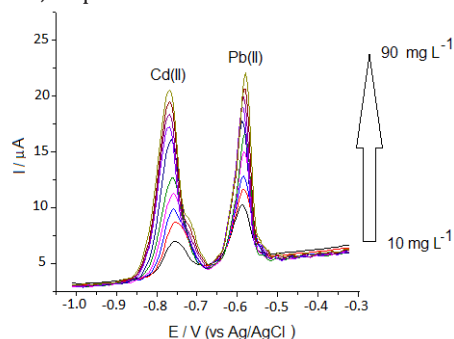


Figura 4. Voltamperograma de redisolución de Cd(II) y Pb(II), en una solución de acetato de amonio 0,1 mol L^{-1} , $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

El principal ion interferente para Cd(II) fue el Zn(II), el cual posee potenciales de redisolución cercanos al del cadmio (-0,73 V). Las SWASVs de una solución de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd (II) en diferentes concentraciones Zn (II), mostraron que la altura de pico de corriente del analito disminuye hasta un 50% para concentraciones mayores a 800 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn (II). Mientras para el Pb, de acuerdo a la literatura [32], se esperaba el Cu(II) como mayor interferente. Sin embargo, la figura 5a muestra que la altura de pico asignada al plomo no se ve mayormente afectada en presencia de iones Cu(II). En general se encontró que interferencias significativas por parte de estos iones, se manifiestan cuando se encuentran en concentraciones mayores a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Tomando en cuenta que la concentración de interferentes en muestras reales no supera los 800 - 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, podría considerarse al electrodo BDD con capacidades únicas para solventar concentraciones altas de interferentes.

Potencial de preconcentración

Para determinar el potencial óptimo de preconcentración, se realizó una exploración desde -0,9 V hasta -1,4 V (Figura 5b), utilizando una solución de $100 \mu\text{L}^{-1}$ de Cd(II) y Pb(II). La altura máxima de pico de corriente se obtuvo a -1,3 V vs. Ag/AgCl, potencial en el cual se asegura la reducción simultánea de los iones Pb(II) y Cd(II) sobre la superficie del electrodo de trabajo.

Tiempo de preconcentración

Se realizaron 5 medidas por SWASV y se promediaron las lecturas para diferentes tiempos de preconcentración en una solución de $100 \mu\text{L}^{-1}$ de Cd(II) y Pb(II) (Figura 5c). Teniendo en cuenta la máxima altura de pico de corriente, el mejor tiempo de preconcentración seleccionado fue de 5 s.

Frecuencia de imposición del potencial de onda cuadrada

De acuerdo a lo reportado en la literatura [32], la relación altura:área de pico se recomienda alrededor de 9 para obtener un pico simétrico, por lo que se realizaron medidas a diferentes frecuencias (Figura 5d), utilizando una solución de Cd(II) y Pb(II) de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ y manteniendo el resto de variables constantes. Se encontró a 100 Hz la relación área:pico generó la mejor simetría en el pico.

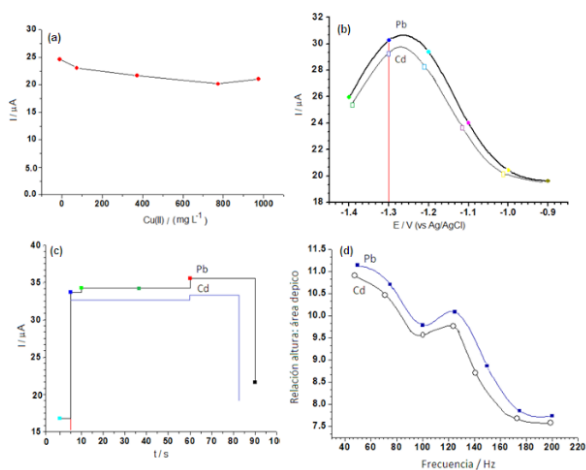


Figura 5. a) Efecto de la concentración de Cu(II), b) Potencial de deposición, c) Tiempo de deposición y d) Frecuencia de pulso.

Respuesta electroquímica de iones Hg(II) sobre el electrodo BDD

Para obtener respuesta analítica de la redisolución de iones Hg(II) sobre el electrodo BDD, se siguió el mismo procedimiento descrito en la sección anterior, pero utilizando como electrolito HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Los voltamperogramas de redisolución para los iones Hg(II) luego de ser preconcentrados en la superficie electródica, mostraron poca sensibilidad de este electrodo en el sistema (Figura 6 A-a). Para mejorar la respuesta, se electrodepositó una capa de oro sobre la superficie del electrodo de trabajo. El BDD se sumergió en solución de HAuCl_4 50 mg L^{-1} y la deposición de Au se llevó a cabo a un potencial de acondicionamiento de 0,8 V (vs. Ag/AgCl) durante un tiempo fijo de 2 s. El voltamperograma cíclico de este electrodo en una solución $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , figura 6-B, evidencia la formación de la película de oro sobre el electrodo BDD. Para la obtención del voltamperograma de redisolución del Hg(II) sobre este electrodo modificado, se aplicó previamente un potencial a 0,8 V, para desalojar posibles iones Cl^- adsorbidos en la superficie electródica, lo cual origina una corriente de fondo alta en el sistema. Los voltagramas de la figura 6A-b-h, a diferentes concentraciones de Hg(II) en solución, muestran un pico a - 0,53 V correspondiente a la redisolución de Hg(0) a Hg(II). Las corrientes no variaron en presencia de iones Fe(II), Zn(II), Ni(II) y Co(II) a contracciones menores de 1000 mg L^{-1} .

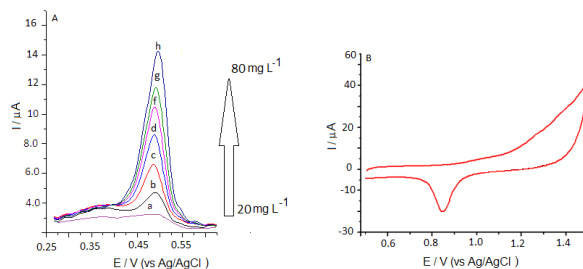


Figura 6. A) Voltamperograma de redisolución de Cd(II) y Pb(II). Acetato de amonio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{preconcentración}} = 1,5\text{V}$, $t_{\text{preconcentración}} = 2\text{s}$, Frecuencia = 50 Hz. a) Electrodo de BDD sin película de Au. B) Voltamperométrica del BDD modificado con película de Au, en H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

Validación del método propuesto

La figura 7 muestra las curvas de calibración sobre el electrodo de DBB para los iones Cd(II) y Pb(II), y para Hg(II) sobre el electrodo BDD modificado con película de Au. Cada punto del gráfico corresponde al valor promedio obtenido a partir de 6 medidas independientes. Las curvas obtenidas son lineales en dos órdenes de magnitud; en las figuras se muestra el rango lineal superior. El límite de cuantificación (LC), mediante la ecuación: $LC = 10S/m$, para el Cd(II) y el Pb(II) fue de $1,45 \mu\text{g L}^{-1}$ y $4,70 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente; y para el mercurio $3,28 \mu\text{g L}^{-1}$. El límite de detección (LD), mediante la ecuación: $LD = 3,3 S/m$, fue de $0,79 \mu\text{g L}^{-1}$ y $2,13 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II) y Pb(II), respectivamente; y para el mercurio $2,01 \mu\text{g L}^{-1}$. Valores comparables a reportados en la literatura [33].

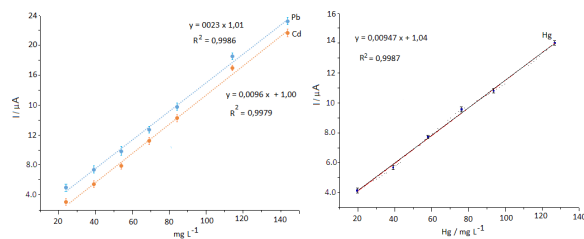


Figura 7. Curvas de calibración.

Se analizaron tres concentraciones diferentes de Cd(II), Pb(II) y Hg(II), dentro del intervalo lineal, en cinco series independientes el mismo día (precisión intra-día) y cinco días consecutivos (precisión inter-día), a partir de tres mediciones de cada serie. Las Tablas 1 y 2, muestran ejemplos de los datos obtenidos.

Los valores bajos de las desviaciones estándar (DS) y relativa (DSR), indican que el método desarrollado tiene precisión alta.

La exactitud del método se evaluó determinando Cd(II), Pb(II) y Hg(II) en un material de referencia certificado de muestra sólida (Ref. IAEA-407, International Atomic Energy Agency), el cual reporta concentración certificada de $0,189$, $0,12$ y $0,22 \text{ mg L}^{-1}$ para Cd(II), Pb(II) y Hg(II), respectivamente. El resultado promedio obtenido después de seis réplicas de mediciones para Cd(II), Pb(II) y Hg(II) fue $0,21$, $0,14$ y $0,25 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. El análisis estadístico utilizando la prueba t-Student demostró que no existe diferencia estadísticamente significativa entre la concentración certificada y la encontrada en el límite de confianza del 95%, μ , definido como $\mu = \bar{x} \pm (S / N^{1/2})$.

Análisis de muestras reales

El método propuesto se aplicó en la determinación de Cd(II), Pb(II) y Hg(II) en muestras de agua que contienen altas concentraciones de iones de interferencia (aguas estancadas de minas abandonadas del Distrito Minero Portovelo-Zaruma, Provincia de El Oro Ecuador) y muestras de aguas previamente tratadas en columnas de retención de metales, determinando la concentración de Cd(II), Pb(II) y Hg(II) a las salidas de las tres columna que conforman el sistema (Tabla 3). Los resultados muestran un contenido bastante alto de estos metales en las aguas estancadas de minas y la buena eficacia del sistema de columna utilizado para la retención de los mismos.

Tabla 1

Precisión intra-día. Resultados obtenidos sobre un solo electrodo para cada serie de medidas. $[\text{Ion}] = 35 \mu\text{g L}^{-1}$, $n = 3$

		Día 1			Día 2			Día 3			Día 4			Día 5			DS	DSR
Medida		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	---	---
Ip (μA)	Cd(II)	14,50	14,49	14,57	14,85	14,40	14,54	14,85	14,49	15,41	14,96	14,86	14,84	14,55	15,16	14,98	0,29	0,02
	Hg(II)	13,71	13,70	13,73	13,71	13,72	13,75	13,72	13,77	13,75	13,80	13,66	13,79	13,84	13,67	13,67	0,05	0,04

Tabla 2

Precisión inter-día. Resultados obtenidos sobre un electrodo nuevo por día. $[\text{Ion}] = 35 \mu\text{g L}^{-1}$, $n = 3$

	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	DS	DSR
Cd(II)	14,52	14,59	14,28	14,61	14,52	0,13	0,01
Pb(II)	17,15	17,62	17,46	17,50	17,97	0,48	0,03

Tabla 3

Cuantificación de Cd(II), Pb(II) y Hg(II) en muestras reales de agua (n = 6)

Muestras		Concentración de Cd(II) $\mu\text{g L}^{-1}$	Concentración de Pb(II) $\mu\text{g L}^{-1}$	Concentración de Hg(II) $\mu\text{g L}^{-1}$
Aguas estancadas de minas		149, 42 \pm 0,18	309.35 \pm 0,22	708.99 \pm 0,19
Muestras de aguas de columnas para retención de metales	Salida 1era columna	60,24 \pm 0,34	18,23 \pm 0,41	No se detecto
	Salida 2da columna	23,51 \pm 0,37	5 \pm 0,42	No se detecto
	Salida 3era columna	5 \pm 0,24	5 \pm 0,23	No se detecto

Conclusión

Los resultados obtenidos muestran la eficiencia del electrodo de BDD mediante SWASV, para la determinación simultánea de Cd(II) y Pb(II) en muestras de agua con alto contenido de iones metálicos, mientras que fue necesario la modificación superficial del electrodo con película de Au para poder cuantificar Hg(II). La reproducibilidad, sensibilidad y exactitud del método fueron estadísticamente aceptables, siempre que se utilicen los parámetros instrumentales adecuados y el electrolito de soporte sugerido en esta investigación. El método funciona en soluciones no desoxigenadas, haciendo esta característica que sea fácilmente portable o instalado en laboratorios móviles para determinaciones rápidas de los iones aquí reportados.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Proyecto Prometeo de la Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación de la República de Ecuador y al Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar Caracas-Venezuela, por el apoyo financiero. También nos gustaría dar las gracias al Centro de Investigación y Control Ambiental de la Escuela Politécnica Nacional-Quito, Ecuador, por su valiosa asistencia técnica.

Referencias Bibliográficas

- [1] Amezcua J.M., Rötting T.S., Younger P.L., Nairn R.W., Noles A.J., Oyarzún R., Quintanilla J., Rich Vein A.: "Mining and the pursuit of sustainability". *Environ. Sci. Technol.* Vol. 45, No. 1(2011) 21-26. DOI: 10.1021/es101430e.
- [2] Fernández-Rubio R., Lorca S.F., Arlegui J.E.: Abandono de minas impacto hidrológico. IGME. (1986).
- [3] Svampa M., Bottaro L., Álvarez M.S. La problemática de la minería metalífera a cielo abierto: modelo de desarrollo, territorio y discursos dominantes. *Minería transnacional, narrativas del desarrollo y resistencias sociales.* (2009).
- [4] Yan X.P., Yin X.B., He X.W., Jiang Y.: "Flow injection on-line sorption preconcentration coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry for determination of (ultra) trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in natural water samples". *Anal. Chem.* Vol. 74, No.9 (2002) 2162-2166. DOI: 10.1021/ac0157019.
- [5] Naykki T., Peramaki P., Kujala J., Mikkonen A.: "Optimization of a flow injection hydride generation atomic absorption spectrometric method for the determination of arsenic, antimony and selenium in iron chloride/sulfate-based water treatment chemical". *Anal. Chim. Acta.* Vol. 439, No.2 (2001) 229-238. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01001-7.
- [6] Nam S.H., Kim J., Hang S.S.: "Direct determination of total arsenic and arsenic species by ion chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry". *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 24, No.12 (2003) 1805-1808. <http://pdf.easechem.com/pdf/32/a45c197b-5655-4de4-8d00-a5a424c482a1.pdf>.
- [7] Radke B., Jewell L., Namieśnik J.: "Analysis of arsenic species in environmental samples". *Crit. Rev. Anal.*

- Chem., Vol. 42, No. 2 (2012) 162-183. DOI:10.1080/10408347.2011.634637.
- [8] Rajaković L.V., Todorović Ž.N., Rajaković-Ognjanović V.N., Onjia A.E.: "Analytical methods for arsenic speciation analysis, review". J. Serb. Chem. Soc., 78, (2013). DOI:10.2298/JSC130315064R.
- [9] Baeza A., García A., Principios de electroquímica analítica. Colección de documentos de apoyo. UNAM (2011).
- [10] Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. John Wiley & Sons. 2da. Ed., New York (2000).
- [11] Manivannan A., Tryk D.A., Fujishima A.: "Detection of trace lead at boron-doped diamond electrodes by anodic stripping analysis". Electrochem. Solid State Lett. Vol.2, No.9 (1999) 455-456. DOI: 10.1149/1.1390869.
- [12] Prado C., Wilkins S.J., Marken F., Compton R.G.: "Simultaneous electrochemical detection and determination of lead and copper at boron-doped diamond film electrodes". Electroanalysis. Vol. 14, No.4 (2002) 262-272. DOI:10.1002/1521-4109(200202)14:4<262::AID-ELAN262>3.0.CO;2-D.
- [13] Manivannan A., Kawasaki R., Tryk D.A., Fujishima A.: "Interaction of Pb and Cd during anodic stripping voltammetric analysis at boron-doped diamond electrodes". Electrochimica Acta. Vol.49, No. 20 (2004) 3313-3318. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.03.004.
- [14] Tall O.E., Jaffrezic-Renault N., Sigaud M., Vittori O.: "Anodic stripping voltammetry of heavy metals at nanocrystalline boron-doped diamond electrode". Electroanalysis. Vol.19, No.11 (2007) 1152-1159. DOI: 10.1002/elan.200603834.
- [15] Collins A.T., Dean P.J., Lightowlers E.C., Sherman W.F.: "Acceptor-impurity infrared absorption in semiconducting synthetic diamond". Phys. Rev. Vol.14, No. 4A (1965) A1272. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1272.
- [16] Robertson J.: "Amorphous carbon". Adv. in Phys. Vol. 35, No.4 (1986) 317-374. DOI: 10.1080/00018738600101911.
- [17] McCreery R.L.: "Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry". Chem. Rev., Vol.108, No.7 (2008) 2646-2687. DOI: 10.1021/cr068076m.
- [18] Rötting T.S., Ayora C., Carrera J.: "Improved Passive Treatment of High Zn and Mn Concentrations Using Caustic Magnesia (MgO): Particle Size Effects". Environ. Sci. Technol. Vol. 42, No. 24 (2008) 9370-9377. DOI: 10.1021/es801761a.
- [19] Bou P., Vandenbulcke L.: "Raman investigations on diamond films and crystals deposited by plasma-assisted CVD". J. Electrochem. Soc. Vol.138, No.10 (1991) 2991-3000. DOI: 10.1149/1.2085354.
- [20] Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R.L.: "Ramanspectroscopy of carbon materials: structuralbasis of observedspectra". Chem. Mater. Vol. 2, No. 5 (1990) 234-254. DOI: 10.1021/cm00011a018.
- [21] Chen P., McCreery R.L.: "Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification". Anal. Chem. Vol. 68, No.22 (1996) 3958-3965. DOI: 10.1021/ac960492r.
- [22] Granger M.C., Witek M., Xu J., Wang J., Hupert M., Hanks A., Koppang M.D., Butler J.E., Lucazeau G., Mermoux M.: "Standard electrochemical behavior of high-quality, boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes". Anal. Chem., 72, Vol.16 (2000) 3793-3804. DOI: 10.1021/ac0000675.
- [23] Fischer A.E., Show Y., Swain G.M.: "Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources". Anal. Chem. Vol. 76, No.9 (2004) 2553-2560. DOI: 10.1021/ac035214o.
- [24] Show Y., Witek M.A., Sonthalia P., Swain G.M.: "Characterization and electrochemical responsiveness of boron-doped nanocrystalline diamond thin-film electrodes". Chem. Mater. Vol. 15, No. 4 (2003) 879-888. DOI: 10.1021/cm020927t.
- [25] Heidi-Martin B., Argoitia A., Landau U., Anderson A.B., Angus J.C.: "Hydrogen and oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes". J. Electrochem. Soc.Vol.143, No. 6 (1996) L133-L136. DOI: 10.1149/1.1836901.
- [26] Chen Q., Gruen D.M., Krauss A.R., Corrigan T.D., Witek M., Swain G.M.: "The structure and electrochemical behavior of nitrogen-containing nanocrystalline diamond films deposited from CH₄/N₂/Ar mixtures". J. Electrochem. Soc. Vol. 148, No. 1 (2001) E44-E51. DOI: 10.1149/1.1344550.

- [27] Granger M.C., Xu J., Strojek J.W., Swain G.M.: "Polycrystalline diamond electrodes: basic properties and applications as amperometric detectors in flow injection analysis and liquid chromatography". *Anal. Chim. Acta*. Vol. 397, No. 1 (1999) 145-161. DOI: 10.1016/S0003-2670(99)00400-6.
- [28] Hupert M., Muck A., Wang J., Stotter J., Cvackova Z., Haymond S., Show Y., Swain G.M.: "Conductive diamond thin-films in electrochemistry". *Diam. Relat. Mater.* Vol.12, No.10 (2003) 1940-1949. DOI: 10.1016/S0925-9635(03)00260-7.
- [29] Granger M.C., Swain G.M.: "The influence of surface interactions on the reversibility of Ferri/Ferrocyanide at boron-doped diamond thin-film electrodes". *J. Electrochem. Soc.* Vol. 146, No. 12 (1999) 4551-4558. DOI: 10.1149/1.1392673.
- [30] Yagi I., Notsu H., Kondo T., Tryk D.A., Fujishima A.: "Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes". *J. Electroanal. Chem.* Vol.473, No. 1 (1999) 173-178. DOI: 10.1016/S0022-0728(99)00027-3.
- [31] Arantes T.M., Sardinha A.R., Baldan M.H., Cristovan F., Ferreira G.N.: "Lead detection using micro/nanocrystalline boron-doped diamond by square-wave anodic stripping voltammetry". *Talanta*, Vol. 128, (2014) 132-140. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.04.074.
- [32] Suteerapataranon S., Jakmunee J., Vaneesorn Y., Grudpan K.: "Exploiting flow injection and sequential injection anodic stripping voltammetric systems for simultaneous determination of some metals". *Talanta*. Vol. 58, No. 6 (2002) 1235-1242. DOI: 10.1016/S0039-9140(02)00445-9.
- [33] Yoon J.H., Yang J.E., Kim J.P., Bae J.S., Shim Y.B., Won M.S.: "Simultaneous Detection of Cd (II), Pb(II), Cu(II), and Hg(II) Ions in Dye Waste Water Using a Boron Doped Diamond Electrode with DPASV". *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 31, (2010) 140-145. DOI: 10.5012/bkcs.2010.31.01.140.

Recibido el 04 de Octubre de 2017
En forma revisada el 22 de Marzo de 2018



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

Vol. 41. N°2, Mayo - Agosto 2018_____

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada
en Abril de 2018, por el **Fondo Editorial Serbiluz**,
Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve