



UTMACH

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TÍTULO:
APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS EN LA DETERMINACIÓN DE
CADMIO EN AGUA POTABLE

TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA
QUÍMICA Y/E INGENIERO QUÍMICO

AUTORES:
ORTIZ MEJIA DIANA ARACELY
BETANCOURT ROMERO HERALDO MANUEL

TUTOR:
ROMERO BONILLA HUGO ITALO

MACHALA - EL ORO

CESIÓN DE DERECHOS DE AUTORES

Nosotros, ORTIZ MEJIA DIANA ARACELY, con C.I. 0704883925 y BETANCOURT ROMERO HERALDO MANUEL, con C.I. 0705285609, estudiantes de la carrera de INGENIERÍA QUÍMICA de la UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD de la UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA, en calidad de Autores del siguiente trabajo de titulación APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS EN LA DETERMINACIÓN DE CADMIO EN AGUA POTABLE

- Declaramos bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de nuestra autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional. En consecuencia, asumimos la responsabilidad de la originalidad del mismo y el cuidado al remitirnos a las fuentes bibliográficas respectivas para fundamentar el contenido expuesto, asumiendo la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera EXCLUSIVA.
- Cedemos a la UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA de forma NO EXCLUSIVA con referencia a la obra en formato digital los derechos de:
 - a) Incorporar la mencionada obra al repositorio digital institucional para su democratización a nivel mundial, respetando lo establecido por la Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional (CC BY-NC-SA 4.0), la Ley de Propiedad Intelectual del Estado Ecuatoriano y el Reglamento Institucional.
 - b) Adecuarla a cualquier formato o tecnología de uso en internet, así como incorporar cualquier sistema de seguridad para documentos electrónicos, correspondiéndome como Autores la responsabilidad de velar por dichas adaptaciones con la finalidad de que no se desnaturalice el contenido o sentido de la misma.

Machala, 09 de noviembre de 2015



ORTIZ MEJIA DIANA ARACELY
C.I. 0704883925



BETANCOURT ROMERO HERALDO MANUEL
C.I. 0704883925

APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS EN LA DETERMINACIÓN DE
CADMIO EN AGUA POTABLE



ORTIZ MEJIA DIANA ARACELY
AUTOR(A)
C.I. 0704883925
diany_07_@hotmail.com



BETANCOURT ROMERO HERALDO MANUEL
AUTOR(A)
C.I. 0705285609
heraldbetan@gmail.com



ROMERO BONILLA HUGO ITALO
TUTOR
C.I. 0702616251
hromero@utmachala.edu.ec

Machala, 09 de noviembre de 2015


CERTIFICAMOS

Declaramos que, el presente trabajo de titulación APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS EN LA DETERMINACIÓN DE CADMIO EN AGUA POTABLE elaborado por los estudiantes ORTIZ MEJIA DIANA ARACELY, con C.I. 0704883925 y BETANCOURT ROMERO HERALDO MANUEL, con C.I. 0705285609, ha sido leído minuciosamente cumpliendo con los requisitos estipulados por la Universidad Técnica de Machala con fines de titulación. En consecuencia damos la calidad de APROBADO al presente trabajo, con la finalidad de que los Autores continúen con los respectivos trámites.

Especialistas principales



PEREIRA GUANUCHE FREDDY ALBERTO
C.I. 0702078825



CEDEÑO SARES LUIS ALBERTO
C.I. 0703171314



MORALES AUZ JAIME ROBERTO
C.I. 0701132904

Especialistas suplentes

ZAMBRANO CABRERA CRISTHIAN ARTURO
C.I. 0704525583

SANMARTIN GALVAN DIANA MARIANA
C.I. 0705201200

DEDICATORIA

A Dios magnifico creador de las todas las cosas.

A mis padres por su apoyo incondicional en todo mi tiempo de estudio.

A mi hermano y hermanas por cariño brindado en toda mi vida, su motivación ha sido muy importante para llegar a la meta.

A mi novia Raquel por su amor, confianza, paciencia y apoyo diario.

Heraldo Manuel Betancourt Romero.

Para mi madre la cual ha sido el pilar en mi vida, la mujer que me ha dado todo, que ha sido mi soporte y mi empuje. Gracias doy a Dios por aquel ángel que puso en mi camino.

A mi esposo que con su paciencia y amor supo entender y apoyarme en esta jornada de mi vida.

A mi padre, hermanas y demás familiares por su apoyo en todo momento que permitieron mediante su motivación seguir adelante en la culminación de mi tesis.

Diana Aracely Ortiz Mejía.

AGRADECIMIENTOS

Primero a Dios por ayudarnos en las dificultades y acompañarnos en los buenos y malos momentos.

A nuestras familias por apoyarnos siempre y por todo el amor brindado día a día.

Hacemos un agradecimiento especial a nuestro tutor, Dr. Hugo, por su apoyo en nuestro trabajo y la Dra. Lenys por sus conocimientos brindados.

Heraldo Manuel Betancourt Romero.

Diana Aracely Ortiz Mejía.

RESUMEN

APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS EN LA DETERMINACIÓN DE CADMIO EN AGUA POTABLE

AUTORES:

Heraldo Manuel Betancourt Romero.
Diana Aracely Ortiz Mejía.

TUTOR:

Dr. Hugo Romero Bonilla, Mg. Sc.

Durante los últimos años se han venido desarrollando técnicas analíticas para la determinación de metales pesados como el Cadmio, las cuales confieren la posibilidad de disminuir el consumo tanto energético como de reactivos. Una de las mejores alternativas para la determinación de Cadmio es la Voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV), que nos permite cuantificar el analito (Cd) alcanzando valores hasta de partes por trillón (ppt) durante tiempos de análisis relativamente cortos, sin la necesidad de pretratamientos de la muestra y utilizando cantidades mínimas de reactivos y energía. El objetivo principal de este trabajo experimental es implementar un método para la determinación de Cadmio en agua potable, mediante análisis por Voltamperometría de Redisolución Anódica con adición de solución estándar. El presente trabajo experimental se desarrolló utilizando el equipo PARSTAT MC Multi-Channel Galvanostat/ Potenciostat marca *Princeton Applied Research* manejado mediante el software *VersaStudio*. La investigación empezó realizando pruebas voltamperométricas para la determinación del voltaje al cual el Cadmio se oxida, aplicando junto con la Voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV) otras técnicas electroanalíticas como: Voltamperometría Cíclica (VC), Cronoamperometría (CA) y Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV); finalmente se determinó los parámetros para el análisis de las muestras: Potencial de oxidación (E_{Ox}), Potencial de Electrodeposición (E_{Prec}), Potencial Inicial (E_i) y Potencial Final (E_f) de Barrido Lineal, Velocidad de Barrido (v), y Tiempo de Electrodeposición (t_{Prec}) los cuales fueron: $E_{Prec} = -1.2V$, $E_i = -1.2V$, $E_f = 0.2V$, $v = 20mV.s^{-1}$, y $t_{Prec} = 100s$; La concentraciones de Cd en las muestras reales fueron las siguientes: APM= 0,0950 $\mu g/mL$; APH= 0,0796 $\mu g/mL$; APSR= 0,0656 $\mu g/mL$.

Palabras Claves:

Voltamperometría de redisolución anódica, electrodeposición, electrolito soporte, electrodo de trabajo, cadmio.

ABSTRACT

APPLICATION OF ELECTROANALYTICAL TECHNIQUES IN THE DETERMINATION OF CADMIUM IN DRINKABLE WATER

AUTHORS:

Heraldo Manuel Betancourt Romero.
Diana Aracely Ortiz Mejía.

TUTOR:

Dr. Hugo Romero Bonilla, Mg. Sc.

In recent years they have developed analytical techniques for the determination of heavy metals such as cadmium, which confer the possibility of reducing both energy consumption of reagents. One of the best alternatives for the determination of cadmium is anodic stripping voltammetry (ASV), which allows us to quantify the analyte (Cd), reaching values up to parts per trillion (ppt) over relatively short analysis without the need for pretreatment of the sample and using minimum amounts of reagents and energy. The main objective of this experimental work is to implement a method for the determination of cadmium in drinking water analysis by anodic stripping voltammetry with standard addition. This experimental work was performed using the computer PARSTAT MC Multi-Channel Galvanostat / Potenciostat brand Princeton Applied Research VersaStudio handled by software. The investigation began performing voltammetric tests for determining the voltage at which cadmium is oxidized by applying with anodic stripping voltammetry (ASV) other electroanalytical techniques such as cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and linear sweep voltammetry (LSV); Finally the parameters for analysis of the samples was determined: oxidation potential (E_{ox}) Potential Electroplating (E_{prec}), initial potential (E_i) and final potential (E_f) Linear Sweep, Sweep speed (v), and Time Electroplating (t_{prec}) which were $E_{prec} = -1.2V$, $E_i = -1.2 V$, $E_f = 0.2 V$, $v = 20mV.s^{-1}$, and $t_{prec} = 100s$; The Cd concentrations in real samples were: APM = 0.0950 $\mu g/mL$; APH = 0.0796 $\mu g/mL$; APSR = 0.0656 $\mu g/mL$.

Keywords:

Anodic stripping voltammetry, electrodeposition, supporting electrolyte, electrode work, cadmium.

INDICE DE CONTENIDO

DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTOS	v
RESUMEN	
ABSTRACT	
INTRODUCCIÓN	1
PROBLEMA.....	2
HIPÓTESIS.....	2
OBJETIVOS.....	2
OBJETIVO GENERAL.....	2
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
CAPÍTULO I.....	3
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.1. Cadmio.....	3
1.2. Toxicología del Cadmio.....	3
1.3. Aparición del Cadmio en el Agua Potable.....	3
1.4. Técnicas Electroanalíticas.....	3
1.4.1. Voltamperometría.....	3
1.4.1.1. Voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV).....	4
1.4.1.2. Voltamperometría Cíclica (CV).....	5
1.4.1.3. Cronoamperometría (CA).....	5
1.4.1.4. Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV).....	6
1.5. Descripción de la Instrumentación en Voltamperometría.....	7
1.5.1. Descripción del equipo PARSTAT MC Multi-Channel Potentiostat /Galvanostat.....	7
1.5.2. Celda Electroquímica.....	7
1.5.3. Electrodo Auxiliar (CE).....	7
1.5.4. Electrodo de Referencia (RE).....	7
1.5.5. Electrodo de Trabajo (WE).....	7
1.6. Electrodos modificados.....	8
1.7. Electrodo Modificado con Película de Bismuto.....	8
1.7.1. Electrodeposición del Bismuto en el Electrodo.....	9
1.7.2. Aplicaciones del Electrodo modificado con Bismuto.....	9

CAPÍTULO II	10
2. MATERIALES Y MÉTODOS.	10
2.1. Materiales.....	10
2.2. Reactivos.....	10
2.2.1. Soluciones Preparadas.	10
2.3.1. Localización del Trabajo Experimental.....	10
2.3.2. Tipo de Investigación.	10
2.3.2.1. Experimental.	10
2.3.2.2. Descriptivo.....	10
2.3.3. Universo y Muestra.	11
2.3.4. Recolección de las Muestras.....	11
2.3.5. Preparación de las Muestras.....	11
2.3.6. Determinación de Cadmio por Voltamperometría de Redisolución Anódica. 11	
2.3.7. Electrodo de Carbón Vítreo modificado con Bismuto	12
2.3.7.1. Pre-tratamiento de la superficie del Electrodo de Carbón Vítreo.....	12
2.3.8. Suministro de Gas de Purga.	12
2.3.9. Método de Adición Estándar.	12
CAPÍTULO III	14
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	14
3.1. Activación Electroquímica del Electrodo de Carbón Vítreo (WE).	14
3.2. Parámetros Analíticos en la Determinación de Cadmio.	14
3.2.1. Potencial de Oxidación de Cadmio.	14
3.2.2. Electrodeposición del Cadmio en la Superficie del Electrodo.....	16
3.2.3. Construcción de la Curva de Calibración.	17
3.3. Resultados Obtenidos mediante el Método de Adición Estándar.....	18
CONCLUSIONES.	20
RECOMENDACIONES.	21
BIBLIOGRAFÍA.	22

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Señales en Voltamperometría de Redisolución Anódica.	4
Gráfico 2. Voltamperograma Cíclico.	5
Gráfico 3. Efecto del tiempo de deposición (CA) aplicado a diferentes metales.	6
Gráfico 4. Voltamperograma LSV y curva analítica obtenida a partir de las corrientes de pico anódico.	6
Gráfico 5. PARSTAT Multi-Channel Potentiostat/Galvanostat.	7
Gráfico 6. Electrodo de Carbón Vítreo (electrodo de trabajo).	8
Gráfico 7. Voltamperograma de Intensidad vs Potencial (IvsP). Señal de Cd y Bi.	12
Gráfico 8. Voltamperometría cíclica de múltiples ciclos en una solución de Ácido Acético/Acetato de Na, 0.1M, pH 4.5 sobre el electrodo de carbón vítreo. El barrido de potencial: $E_i = -1V$ y $E_f = 1V$ a una $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y Cycles= 50.	14
Gráfico 9. Detección del Potencial de Oxidación de Cadmio en la muestra APM utilizando un electrodo de carbón vítreo modificado con película de bismuto <i>in-situ</i> . CA: $E_{\text{prec}} = -1.2 \text{ V}$, $t_{\text{prec}} = 100 \text{ s}$; LSV: $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_i = -1.2 \text{ V}$, $E_f = 0.2 \text{ V}$; $P_{\text{oxi}} = -732,721 \text{ mV}$	15
Gráfico 10. Detección del Potencial de Oxidación de Cadmio en la muestra APSR utilizando un electrodo de carbón vítreo modificado con película de bismuto <i>in-situ</i> . CA: $E_{\text{prec}} = -1.2 \text{ V}$, $t_{\text{prec}} = 100 \text{ s}$; LSV: $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_i = -1.2 \text{ V}$, $E_f = 0.2 \text{ V}$; $P_{\text{oxi}} = -735,481 \text{ mV}$	15
Gráfico 11. Detección del Potencial de Oxidación de Cadmio en la muestra APH utilizando un electrodo de carbón vítreo modificado con película de bismuto <i>in-situ</i> . CA: $E_{\text{prec}} = -1.2 \text{ V}$, $t_{\text{prec}} = 100 \text{ s}$; LSV: $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_i = -1.2 \text{ V}$, $E_f = 0.2 \text{ V}$; $P_{\text{oxi}} = -725,973 \text{ mV}$	16
Gráfico 12. Cronoamperograma de electrodeposición de Cadmio sobre carbón vítreo modificado con película de bismuto <i>in-situ</i> . $E_{\text{prec}} = -1.2 \text{ V}$, $t_{\text{prec}} = 100 \text{ s}$	16
Gráfico 13. Muestra APM. Curva de calibración para la determinación de Cadmio con Adición de Solución Estándar Cd/Bi.	17
Gráfico 14. Muestra APSR. Curva de calibración para la determinación de Cadmio con Adición de Solución Estándar Cd/Bi.	17
Gráfico 15. Muestra APH. Curva de calibración para la determinación de Cadmio con Adición de Solución Estándar Cd/Bi.	18

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Muestra de Agua Potable y código de representación.	11
Tabla 2. Resultados de la concentración de Cd en las muestras de agua potable.	18
Tabla 3. Datos de Media y Desviación Estándar de los resultados obtenidos.	19

INTRODUCCIÓN

El elevado impacto ecológico que tienen los metales pesados, especialmente aquellos con elevada toxicidad, ha llamado la atención de investigadores en diversos campos del saber (entre los cuales pueden mencionarse los de ciencias ambientales y de la tierra, agronomía, bioquímica y farmacia, entre otros), esto debido a la creciente generación de desechos de industrias como la minera, entre otras. La Voltamperometría ha sido uno de los métodos más antiguos utilizados en electroanalítica para la determinación de metales pesados, sin embargo, aspectos de tipo tecnológico impidieron su total desarrollo e implementación en el campo analítico. Pese a lo anterior, en los últimos años han aparecido en el mercado instrumentos de propósitos múltiples que han modernizado la Voltamperometría y han reavivado el interés por la misma para analizar contaminantes y metales en concentraciones de ppb (partes por billón) y hasta ppt (partes por trillón) entre otras aplicaciones (1).

Dada la toxicidad de algunos metales pesados, como el Cadmio, por sus efectos acumulativos y considerando el hecho que existe una frontera difusa entre las concentraciones para las cuales un metal puede convertirse de nutriente a tóxico (2), es muy importante disponer de métodos analíticos que ofrezcan una elevada exactitud y precisión, pues la concentración de los metales (en las muestras consideradas) es usualmente baja, en el orden de $\mu\text{g/L}$ o inferior. La Voltamperometría se ajusta a dichos requerimientos, comparada con otros métodos alternativos que requieren una inversión hasta tres veces mayor como es el caso de análisis de adsorción atómica.

La voltamperometría de redisolución anódica (ASV) es la técnica más ampliamente utilizada en la determinación de trazas de metales. En esta técnica los metales analizados son preconcentrados por electrodeposición en la superficie del microelectrodo (3). Esta preconcentración se realiza por deposición catódica a un potencial y tiempo controlado. En los métodos de redisolución anódica, el microelectrodo se comporta como un cátodo (en el que se reducen los cationes) durante la etapa de deposición y como un ánodo durante la etapa de redisolución en la que el analito es reoxidado a su forma original proceso por el cual se le confiere el nombre a este método.

En Voltamperometría se suele usar una solución que acompañe la muestra llamada electrolito soporte, la cual cumple la función de aumentar la conductividad iónica y disminuir la resistencia eléctrica pues en los procesos de mediadas son altamente sensibles, alcanzando magnitudes del tamaño de nano Amperios (nA). Las características que debe cumplir el electrolito soporte para un correcto análisis son: no debe reaccionar con la muestra, no debe interferir con la difusión y con el intercambio de electrones sobre la superficie de los electrodos, debe tener una alta conductividad iónica y garantizar la menor resistencia eléctrica posible.

El propósito de este trabajo experimental es mostrar la aplicabilidad de la Voltamperometría de redisolución anódica en la cuantificación de Cadmio en muestras de agua potable, dada la practicidad, sencillez, bajo costo y amplia gama en la obtención de resultados.

PROBLEMA.

La intoxicación por Cadmio trae como consecuencia problemas de salud a largo plazo ya que tiende a bioacumularse en el organismo humano; este metal tóxico debido a la contaminación por actividades industriales se incorpora en el agua. La cuantificación de los niveles de iones (Cd) en el agua potable es fundamental y un requisito bajo la norma NTE INEN 1108. Es necesario implementar un método moderno, preciso y confiable para la determinación de Cadmio en el Agua de consumo.

HIPÓTESIS.

La Voltamperometría de Redisolución Anódica es una alternativa de análisis en comparación a las técnicas espectroscópicas convencionalmente utilizadas para la determinación de Cadmio en agua potable.

OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL.

- Implementar un método para la determinación de Cadmio en Agua Potable, mediante análisis por Voltamperometría de Redisolución Anódica con adición de solución estándar.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Diseñar y mejorar las condiciones de funcionamiento de una celda electroquímica para el análisis de Cadmio.
- Establecer parámetros para promover la formación de película de bismuto sobre el electrodo de trabajo y la consecuente electrodeposición de Cadmio.
- Determinar la concentración de Cadmio en muestras reales.

CAPÍTULO I

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

1.1. Cadmio.

El cadmio (Cd), es un metal que se encuentra en la naturaleza asociado a muchos minerales, se obtiene como subproducto del procesamiento de metales como el zinc (Zn), plomo (Pb) y el cobre (Cu). Se acumula en el ambiente como resultado de las actividades industriales, ya que en la actualidad, las principales fuentes antropogénicas por las cuales se libera cadmio al ambiente son: su utilización en pigmentos y pinturas, baterías, como estabilizadores del cloruro de polivinilo (PVC), como recubrimiento de otros metales, en procesos de galvanoplastia, electroplateado, en aleaciones, en acumuladores, en soldaduras, en reactores nucleares, en joyería, etc. Estas actividades industriales son consideradas como una gran fuente de emisión a la atmósfera y de contaminación para mantos acuíferos y suelos (4).

1.2. Toxicología del Cadmio.

La ingestión de alimentos o bebidas contaminadas con Cadmio puede causar trastornos agudos en el tracto gastrointestinal. El Cadmio es un metal pesado que alcanza el medio ambiente entre otras razones por acción antrópica. Su eliminación del medio ambiente es prioritaria debido a su elevada toxicidad, ya que es carcinogénico, embriotóxico, teratogénico y mutagénico, puede causar hiperglicemia, reducir el sistema inmunológico y anemia, debido a que interfiere con el metabolismo del hierro. Los síntomas incluyen náuseas, salivación, vómito, dolor abdominal tipo cólico y dolor de cabeza (2).

1.3. Aparición del Cadmio en el Agua Potable.

La contaminación del Agua Potable con Cadmio puede ocurrir como resultado de la presencia de impurezas de Cadmio en las tuberías galvanizadas de zinc o en la soldadura, en los calentadores de agua, grifos, etc. El agua de consumo humano está considerada fuente de exposición al cadmio. El agua es un elemento fundamental y determinante en la vida humana. La salud y el bienestar humanos, la seguridad alimenticia, el crecimiento industrial y el ecosistema del que dependen se hallan en peligro, a no ser que la gestión de los recursos hídricos se efectúe de forma más eficaz que en el pasado (5).

En la sociedad en que vivimos se hace indispensable el tratar el agua para potabilizarla, incluso a pesar del tratamiento, existen sin embargo ciertas sustancias que no se pueden eliminar, entre ellas tenemos elementos relacionados con el componente tóxico del agua (exceso de algunos elementos nocivos como los metales pesados) (6). El contenido máximo de Cadmio permitido en el Agua Potable es de 0,003 mg/L (7).

1.4. Técnicas Electroanalíticas.

1.4.1. Voltamperometría.

La voltamperometría es una de las técnicas más convenientes para la medición de iones traza de metales pesados, en particular, debido a su capacidad de pre-concentrar analitos en la superficie del electrodo de trabajo, lo que permite la cuantificación de

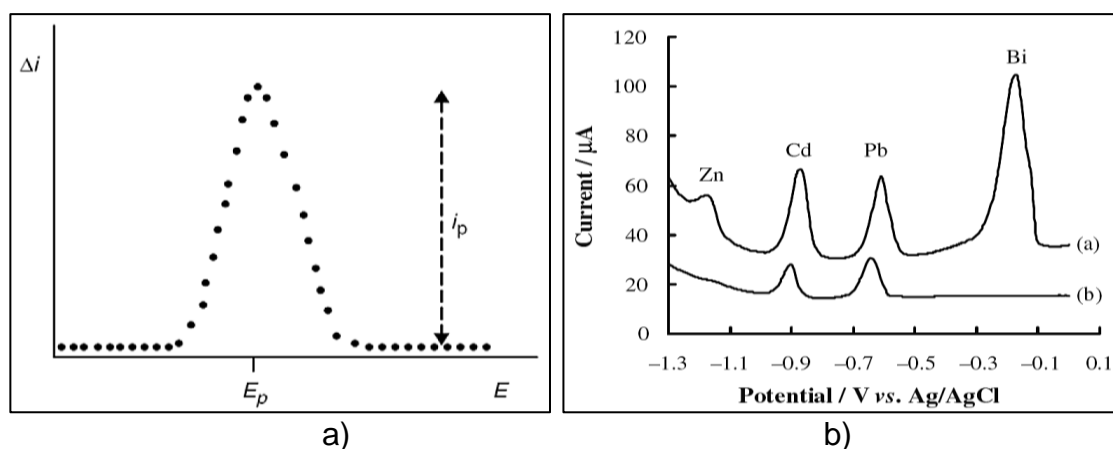
iones de metales pesados a bajos niveles de concentración, microgramo por litro o incluso nanogramo (8) (9). Además, las técnicas electroquímicas proporcionan atractivas posibilidades para mediciones de sitio, por ejemplo, el seguimiento biomédico, del medio ambiente, e industrial, debido a la instrumentación relativamente compacta y portátil, y en combinación con procedimientos de miniaturización que ofrecen aplicabilidad única en entornos más desafiantes (10).

1.4.1.1. Voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV).

Los métodos actuales para el análisis de iones metálicos en el agua son la espectroscopia de absorción atómica (AAS), acoplado por inducción de plasma y espectroscopia de emisión atómica (ICP-AES), acoplado inductivamente espectrometría de masas con plasma (ICP-MS) y voltamperometría de redisolución anódica (ASV). Recientemente, ASV es reconocida como una de las herramientas más poderosas en el análisis de trazas y ultra trazas de iones metálicos, ya que proporciona un amplio rango dinámico lineal, un bajo límite de detección, y una capacidad de análisis de varios elementos (11) (12). Una ventaja adicional de ASV comparado con AAS, ICP-AES o ICP-MS es la simplicidad de la instrumentación, que es relativamente barato, requiere baja potencia eléctrica y bajo mantenimiento (12).

La voltamperometría de redisolución para trazas de iones metálicos consiste usualmente en la preconcentración de los iones metálicos en la superficie del electrodo, seguida de una cuantificación de las especies acumuladas mediante métodos voltamperométricos (13). La forma del pico resultante del potencial registrado en el voltamperograma da la información analítica importante y deseada, el potencial de pico (posición de E_p) es característico de la sustancia dada y por lo tanto puede ser utilizado para la identificación cualitativa, mientras que la corriente de pico (i_p) es proporcional a la concentración del analito correspondiente en la solución de ensayo. Ver Gráfico 1.a Esta información cuantitativa analítica puede ser obtenida de la altura o área del pico voltamperométrico de extracción. Dado que las curvas de desbroce / picos para diversos analitos se producen a potenciales característicos, por lo tanto varias especies a menudo se pueden determinar simultáneamente. Ver Gráfico 1b (3).

La ASV, es una técnica muy sensible ya que es posible cuantificar los metales en aguas en el orden de $1\mu\text{g/L}$ (ng/mL), niveles 1000 veces más bajos (1).



1.4.1.2. Voltamperometría Cíclica (CV).

La Voltamperometría Cíclica (CV), es la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad es combinada con la facilidad de identificar los potenciales de oxidación y reducción, lo cual hace que sea empleada ampliamente en los campos de la electrosíntesis, bioquímica, química inorgánica y orgánica, entre otras (14). La CV es frecuentemente el primer experimento representado en un estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico, o una superficie de electrodo. La efectividad de la VC resulta desde su capacidad para observar rápidamente los procesos redox sobre un amplio intervalo de potencial. El voltamperograma cíclico resultante es análogo un espectro convencional, este transmite información como una función de un barrido de energía (15).

La VC consiste en ciclar el potencial de un electrodo, el cual está sumergido en una solución electrolítica, y mide la corriente resultante. El potencial del electrodo trabajo (WE) está controlado contra un electrodo de referencia (ESM, ECS, o Ag/AgCl) (16). El potencial controlado aplicado a través de estos dos electrodos puede ser considerado como una señal de excitación. La señal de excitación para la voltamperometría cíclica, es un barrido lineal de potencial con una forma triangular como se muestra en el Gráfico 2 (17).

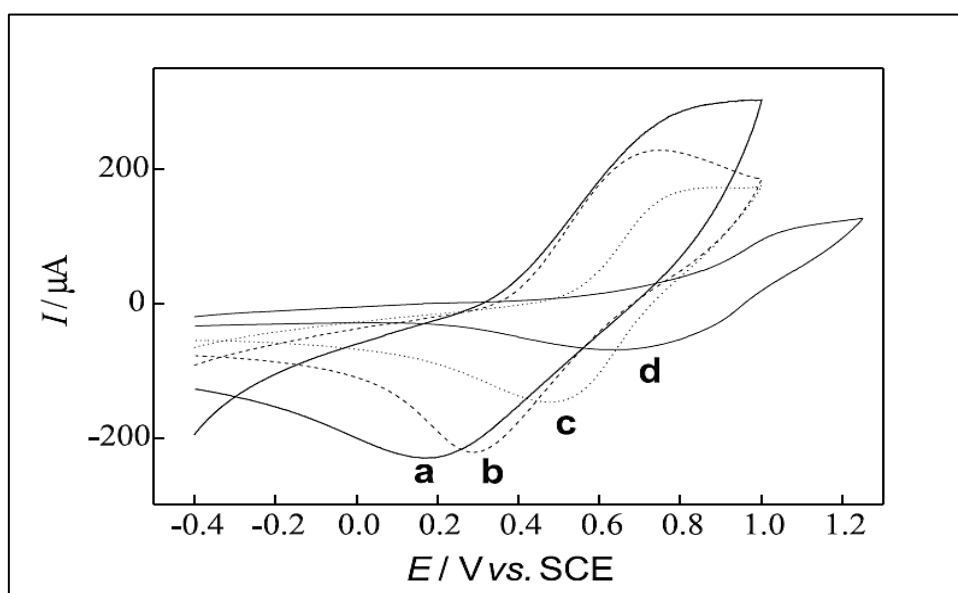


Gráfico 2. Voltamperograma Cíclico (15).

La velocidad de barrido (v) se refleja en la pendiente de la línea de potencial inicial y del potencial de inversión. Un segundo ciclo es indicado por la línea de inicio, además se pueden realizar una serie de ciclos sucesivos de acuerdo a las necesidades del experimento (15).

1.4.1.3. Cronoamperometría (CA).

Técnica Electroanalítica comúnmente utilizada para obtener coeficientes de difusión, parámetros cinéticos y mecanismos. Consiste en aplicar un pulso de potencial al sistema (suficiente como para causar la reacción electroquímica) y se estudia la variación de la corriente contra el tiempo (18).

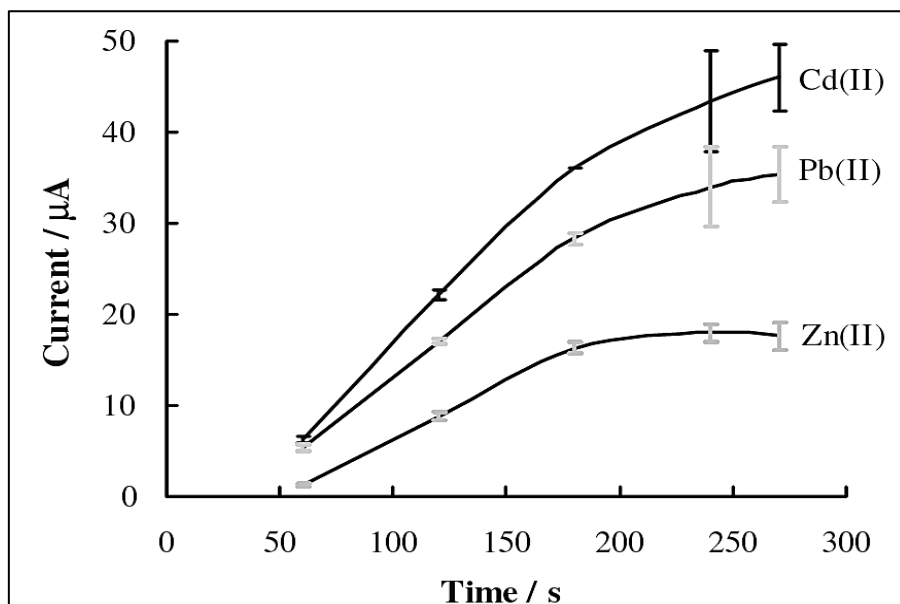


Gráfico 3. Efecto del tiempo de deposición (CA) aplicado a diferentes metales (12).

1.4.1.4. Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV).

La Voltamperometría de Barrido Lineal representa el método de barrido de potencial más básico. En LSV el potencial del electrodo de trabajo varía linealmente con el tiempo entre dos valores, es decir, el potencial inicial (E_i) y el potencial final (E_f). A medida que el potencial del electrodo está en constante aumento (o disminución) durante todo el experimento, un nivel de corriente capacitiva fluye continuamente (15).

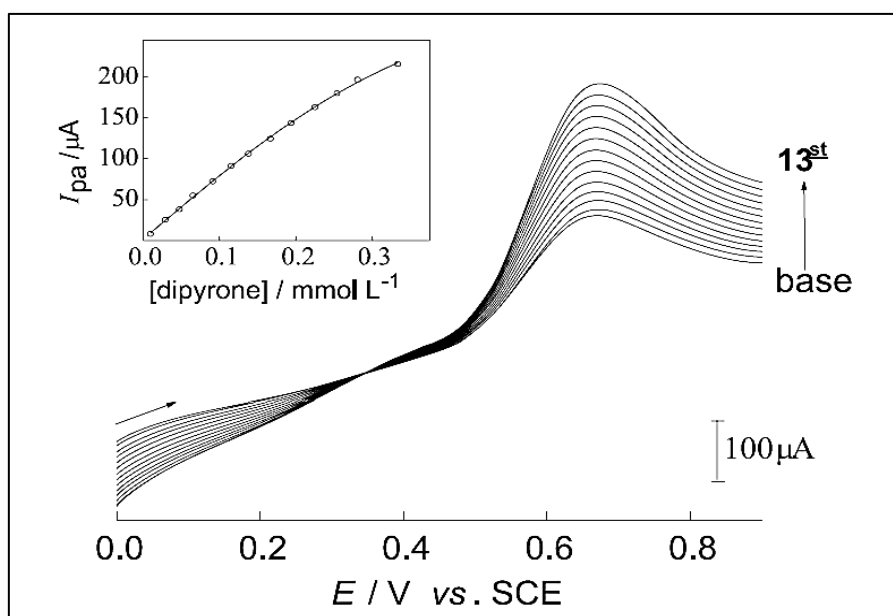


Gráfico 4. Voltamperograma LSV y curva analítica obtenida a partir de las corrientes de pico anódico (15).

1.5. Descripción de la Instrumentación en Voltamperometría.

1.5.1. Descripción del equipo PARSTAT MC Multi-Channel Potentiostat /Galvanostat.

El PARSTAT Multi-Channel Potentiostat/Galvanostat marca Princeton Applied Research es una plataforma de prueba electroquímica multi-canal modular y robusta. Es un sistema claramente estructurado manejado por Software computarizado (VersaStudio) que garantiza un cómodo manejo y fácil acceso a las funciones del equipo, el cual muestra los métodos, secuencias, voltamperogramas, resultados u otro tipo de información necesaria. Para todos los parámetros de medida están establecidos valores estándar, sin embargo, los valores de los parámetros pueden variarse dentro de límites muy amplios.



Gráfico 5. PARSTAT Multi-Channel Potentiostat/Galvanostat.

1.5.2. Celda Electroquímica.

Dispositivo experimental de vidrio con una capacidad para 25mL de solución electrolítica en donde se produce una reacción química al suministrar una energía eléctrica al sistema.

1.5.3. Electrodo Auxiliar (CE).

Es un electrodo de alambre de platino que sirve simplemente para conducir la electricidad desde la fuente de la señal a través de la disolución al microelectrodo.

1.5.4. Electrodo de Referencia (RE).

Consta de un electrodo de plata sumergido en una solución de cloruro de potasio saturada también de cloruro de plata (Ag/AgCl), cuyo potencial permanece constante durante el análisis.

1.5.5. Electrodo de Trabajo (WE).

Llamado también Microelectrodo, el cual es un disco plano que está hecho de un conductor (Carbón Vítreo) montado a presión en una varilla de plástico que lleva

incorporado un alambre de contacto hecho de Cobre. Sus dimensiones son de tamaño reducido con el objeto de exaltar su tendencia a ser polarizado.



Gráfico 6. Electrodo de Carbón Vítreo (electrodo de trabajo).

1.6. Electrodo modificado.

La modificación química de los electrodos es un campo de creciente interés en la química analítica. En electroquímica, se ha demostrado que modificar químicamente electrodos posee claras ventajas sobre los electrodos convencionales en numerosas áreas de aplicación, incluyendo electrocatálisis y sensores electroquímicos (19).

Una de las propiedades importantes de los electrodos modificados químicamente, que ha sido objeto de considerable estudio, es su capacidad para catalizar la oxidación y la reducción de las especies de soluto que exhiben alta sobretensión en las superficies de los electrodos modificados. Los electrodos modificados ofrecen una posibilidad de disminuir la sensibilidad y el aumento de sobrepotencial y la selectividad de algunas especies electroactivas. Además, poseen ventajas sobre electrodos de mercurio debido a su posible toxicidad o a causa de un rápido deterioro de la respuesta del electrodo. Platino y oro electrodos forman óxidos superficiales, causando también complicaciones con aplicaciones analíticas (19).

1.7. Electrodo Modificado con Película de Bismuto.

En los últimos años la construcción y aplicación de electrodos modificados han recibido una gran atención en relación con la mejora de la sensibilidad y selectividad de las técnicas electroquímicas (20). El uso de sensores voltamperométricos en análisis ambiental, requiere la protección de la superficie del electrodo de efectos de los componentes absorbibles de la matriz de la muestra de bloqueo. Si esto no se hace, la señal puede disminuir rápidamente a cero y la superficie del electrodo tiene que ser renovado; este es un inconveniente significativo en los electrodos sólidos (21).

Durante décadas se utilizó la preconcentración de especies metálicas en electrodos de gota o de película de mercurio (22). Sin embargo, este tipo de electrodos tienen la desventaja de ser inestables mecánicamente durante varios pasos del proceso de medición, por lo que son menos apropiados que los sensores de estado sólido en las aplicaciones de rutina. Además, los electrodos basados en mercurio tienen el inconveniente de su elevada toxicidad (12).

Los materiales heterogéneos de carbono suelen ser una opción particularmente atractiva a la hora de elegir un electrodo versátil, de bajo costo, ya sea para investigación o para usos comerciales (23) (24). La razón de su atracción es su

consistencia física: la textura viscosa del material final o la de su precursor lo cual significa que hay una enorme variedad de formas sencillas e incluso complejas en que se pueden modificar químicamente (25).

1.7.1. Electrodeposición del Bismuto en el Electrodo.

El bismuto se puede incorporar en el electrodo de diferentes maneras:

- a) **Electrodeposición ex situ:** implica la formación de la película de bismuto antes de la secuencia analítica. Las condiciones para la electrodeposición de la película son particularmente variable. Una solución ácida es siempre recomendable, porque el bismuto se hidroliza fácilmente en alto pH 6 (26).
- b) **Electrodeposición in situ:** se basa en incorporar a la muestra iones de Bi (III), la formación de la película de bismuto se produce simultáneamente con la etapa de acumulación del analito. En este caso, las condiciones de electrodeposición se determinan por análisis (26).

1.7.2. Aplicaciones del Electrodo modificado con Bismuto.

El electrodo modificado con Bismuto se ha aplicado para detectar metales pesados en diferentes tipos de muestra, como la muestra biológica (pelo, orina, sudor, saliva y sangre), muestras de medio ambiente (aire, agua potable, el agua de aguas residuales, agua de río, el agua de lago, suelos, alimentos (Col, lechuga, apio, espinaca, té, vino y salsa de tomate), algas marinas, extractos de plantas y gasolina. Para los últimos trece años, los estudios con electrodos modificados con Bi han demostrado que pueden ser considerados de gran importancia ambiental en voltamperometría (3).

El plomo y el cadmio son algunos de los metales más referenciados en estas obras con electrodos de bismuto, los límites máximos de seguridad definidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para el Plomo son 10µg/L para el Agua Potable, 0,3 mg/g para las verduras y 0,2 mg/g para el maíz y el frijol. Del mismo modo, para el Cadmio, el contenido máximo recomendado en el Agua Potable es de 3,0 µg/L, estos valores pueden ser detectados de acuerdo con los límites de detección que se presentan en las diferentes investigaciones (3).

CAPÍTULO II

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

2.1. Materiales.

- Balanza Analítica 0.001g.
- Medidor de pH/iones.
- Vasos de precipitación de 50, 100 mL.
- Pipeta graduada de 10 mL.
- Pipetas volumétricas 1, 2, 5, 10 mL.
- Matraz Aforado de 50, 100, 250, 1000 mL.
- Micropipeta 2-20 μ L.

2.2. Reactivos.

- Ácido Acético Glacial.
- Acetato de Na.
- Nitrato de Bismuto Pentahidratado.
- Solución patrón de Cadmio de 1000 μ g/mL.
- Ácido Nítrico concentrado.
- Agua ultra pura.

2.2.1. Soluciones Preparadas.

- Solución Amortiguadora de Ácido Acético/Acetato de Na, 0.1M, pH 4.5 (Electrolito Soporte).
- Solución de Nitrato de Bismuto Pentahidratado, 3 mg/L.
- Solución Estándar de Cd/Bi, 140 μ g/L.

2.3. Metodología.

2.3.1. Localización del Trabajo Experimental.

El presente trabajo experimental se realizó en el laboratorio de Investigaciones de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud, de la Universidad Técnica de Machala localizada en el km 5 $\frac{1}{2}$ vía Pasaje.

2.3.2. Tipo de Investigación.

El presente trabajo de investigación fue de tipo descriptivo y experimental.

2.3.2.1. Experimental.

Se realizaron pruebas voltamperométricas para la determinación del voltaje al cual el Cadmio se oxida a su ion más estable después de estar concentrado en el Electrodo de Trabajo.

2.3.2.2. Descriptivo.

Se describió los parámetros para el método voltamperométrico: Potencial de Electrodeposición (CA), Potencial de Barrido Lineal (LSV) volumen de solución estándar de Cd/Bi y tiempo de electrodeposición (CA).

2.3.3. Universo y Muestra.

Se recolectó 3 muestras de Agua Potable de 1 litro respectivamente, codificadas de la siguiente manera:

Tabla 1. Muestra de Agua Potable y código de representación.

Muestra de Agua Potable	Código
Machala	APM
Santa Rosa	APSR
Huaquillas	APH

2.3.4. Recolección de las Muestras.

La muestra de agua debe ser homogénea y representativa, los pasos para la toma de muestras de agua potable son los siguientes: se abre el grifo, se deja correr 4 ó 5 minutos y se toma la muestra en un envase de vidrio o de plástico (27).

2.3.5. Preparación de las Muestras.

Las muestras de agua potable deben estar a temperatura ambiente y no requieren ningún tratamiento previo, excepto la filtración si se encontrara con partículas sólidas ya que puede alterar el flujo de corriente y a su vez interferir en las mediciones.

2.3.6. Determinación de Cadmio por Voltamperometría de Redisolución Anódica.

Para efectuar las mediciones, se preparó diferentes soluciones que contengan 10 mL de muestra de agua potable en un matraz de 50 mL con volúmenes crecientes añadidos de solución estándar de Cd/Bi (5, 10, 15, 25 y 30) mL respectivamente y aforamos con electrolito soporte. Medimos las muestras en el equipo de forma decreciente, es decir, de mayor a menor concentración de solución estándar de Cd/Bi añadida.

El Cadmio se depositará por reducción sobre el microelectrodo de carbón vítreo (WE) en forma de Cd^0 (metálico), después de un tiempo se detiene la electrodeposición (CA). Luego, durante la etapa de redisolución el Cadmio se oxidará a su ión más estable desprendiéndose del microelectrodo a un potencial característico, aplicando un barrido lineal de potencial (LV), este pasa en cuestión de segundos a solución, generándose en este instante un incremento de corriente, el cual se cuantifica y por calibración se puede determinar la concentración en solución de los iones oxidados. Estos resultados se registran en Voltamperogramas de Intensidad vs Potencial (IvsP), ver Gráfico 6, en las cuales la corriente obtenida es proporcional a la concentración de Cadmio en el electrodo de trabajo, esto quiere decir que la altura del pico (corriente máxima) o el

área del pico (corriente total) se puede usar para calcular la concentración del analito (Cd) en la solución.

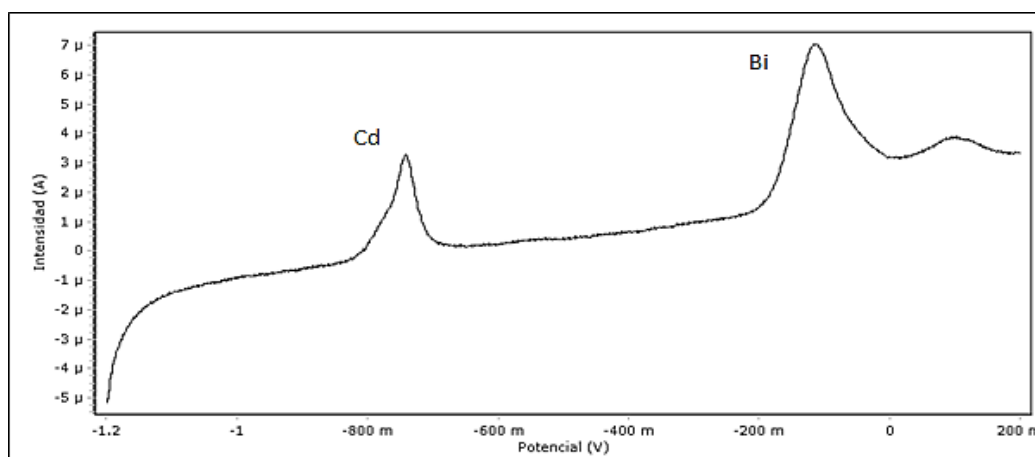


Gráfico 7. Voltamperograma de Intensidad vs Potencial (IvsP). Señal de Cd y Bi.

2.3.7. Electrodo de Carbón Vítreo modificado con Bismuto

La modificación del electrodo de carbón vítreo se realizó in-situ en la solución que contenía el analito. Es decir, se empleó una sola solución que contenía iones Bi^{+3} e iones del analito (Cd^{+2}). La concentración de la solución de bismuto se fijó en 3 mg/L aforado con electrolito soporte.

2.3.7.1. Pre-tratamiento de la superficie del Electrodo de Carbón Vítreo.

El electrodo de carbón vítreo (WE) antes de ser modificado con Bismuto fue pulido con Agua/ Polvo de Alúmina; se emplearon suspensiones acuosas de alúmina (primero 0,3 μm y segundo 0,05μm) sobre discos de tela marca BUEHLER.

Luego del tratamiento de pulitura del electrodo, se aplicó una activación electroquímica de la superficie mediante la aplicación de una Voltamperometría Cíclica (CV) Múltiple Ciclos.

2.3.8. Suministro de Gas de Purga.

Las medidas se realizan en ausencia de oxígeno ya que interfiere en la determinación, por tanto, la eliminación del oxígeno es generalmente la primera etapa en los análisis por voltamperometría. Para ello se hace pasar un flujo de gas inerte (N_2) que sature la disolución y desplace el oxígeno, durante un tiempo previo a la medida de 10 min con un flujo de gas regulado.

2.3.9. Método de Adición Estándar.

Se construyó gráficas usando los resultados de la corriente máxima de cada medición dada por los voltamperogramas vs los (mL) de solución estándar Cd/Bi adicionados a la muestra. En la gráfica agregamos línea de tendencia donde utilizaremos los valores de la pendiente (m) y el intercepto (b) para obtener la concentración del analito (Cd) (28) en la muestra de agua, donde se aplica la siguiente relación matemática:

$$CM = \frac{(b)x(Cs)}{(m)x(Vm)} \quad \text{Ec.1}$$

Dónde:

CM = Concentración de la Muestra (mg/L).

b = Intercepto (μA).

Cs = Concentración del Estándar de Cd/Bi ($140\mu g/L$).

m = Pendiente ($\mu A/mL$).

Vm = Volumen de la muestra problema (mL).

El método establece la concentración desconocida del analito (Cd) en la muestra que es analizada agregando una cantidad definida de una solución estándar de concentración conocida. Para lo cual se establece una relación entre el volumen de estándar agregado y la respuesta del análisis (corriente máxima). Llevado a cabo todo el procedimiento se obtuvieron resultados en donde se pudieron hacer los análisis pertinentes para validar la determinación.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Activación Electroquímica del Electrodo de Carbón Vítreo (WE).

Previo a la detección de Cd fue necesaria la activación electroquímica del electrodo de carbón vítreo para obtener una superficie limpia; se realizó mediante una Voltamperometría cíclica de múltiples ciclos en solución de Ácido Acético/Acetato de Na, 0.1M, pH 4.5 sobre el electrodo de carbón vítreo.

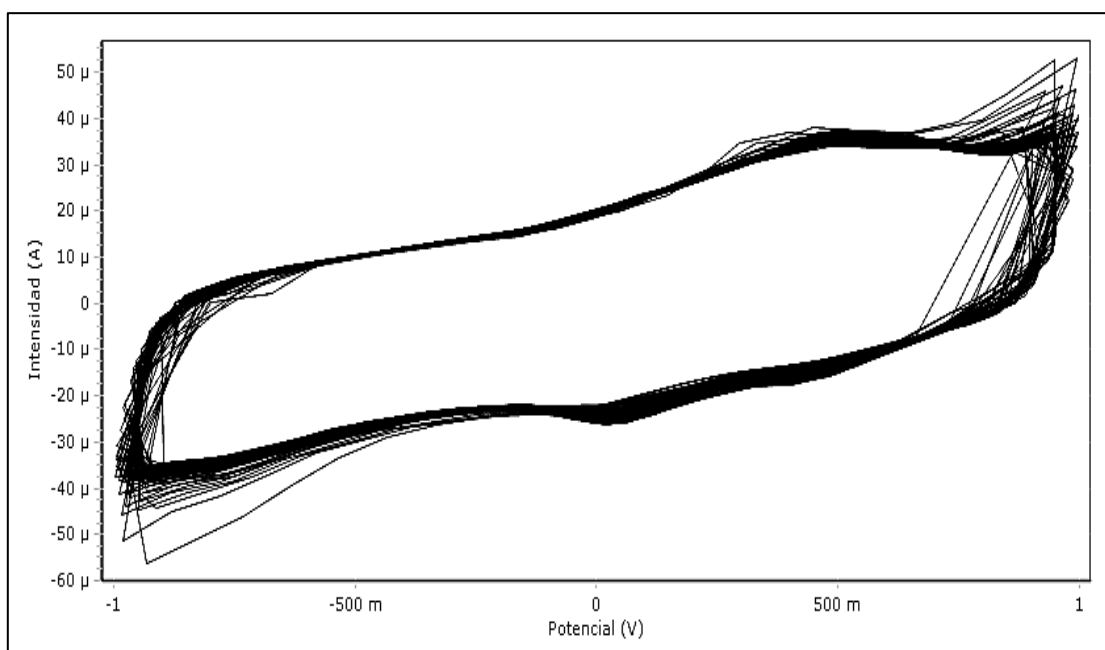


Gráfico 8. Voltamperometría cíclica de múltiples ciclos en una solución de Ácido Acético/Acetato de Na, 0.1M, pH 4.5 sobre el electrodo de carbón vítreo. El barrido de potencial: $E_i = -1V$ y $E_f = 1V$ a una $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y Cycles= 50.

3.2. Parámetros Analíticos en la Determinación de Cadmio.

3.2.1. Potencial de Oxidación de Cadmio.

El electrodo de película de bismuto fue preparado por el procedimiento *in-situ*. La concentración de bismuto empleada fue de 3 mg/L para formar la película adecuada para la preconcentración de Cadmio. En los gráficos 8, 9,10 se muestran los parámetros empleados y los potenciales de oxidación determinados en cada muestra.

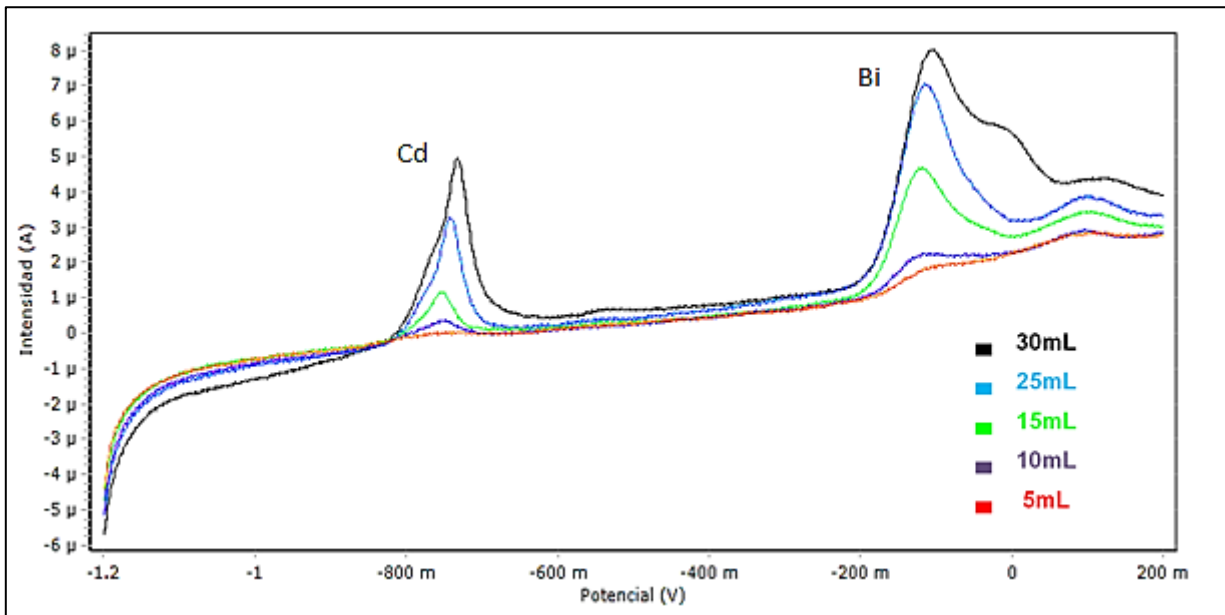


Gráfico 9. Detección del Potencial de Oxidación de Cadmio en la muestra APM utilizando un electrodo de carbón vítreo modificado con película de bismuto *in-situ*. CA: $E_{\text{prec}} = -1.2 \text{ V}$, $t_{\text{prec}} = 100 \text{ s}$; LSV: $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_i = -1.2 \text{ V}$, $E_f = 0.2 \text{ V}$; $P_{\text{oxi}} = -732,721 \text{ mV}$.

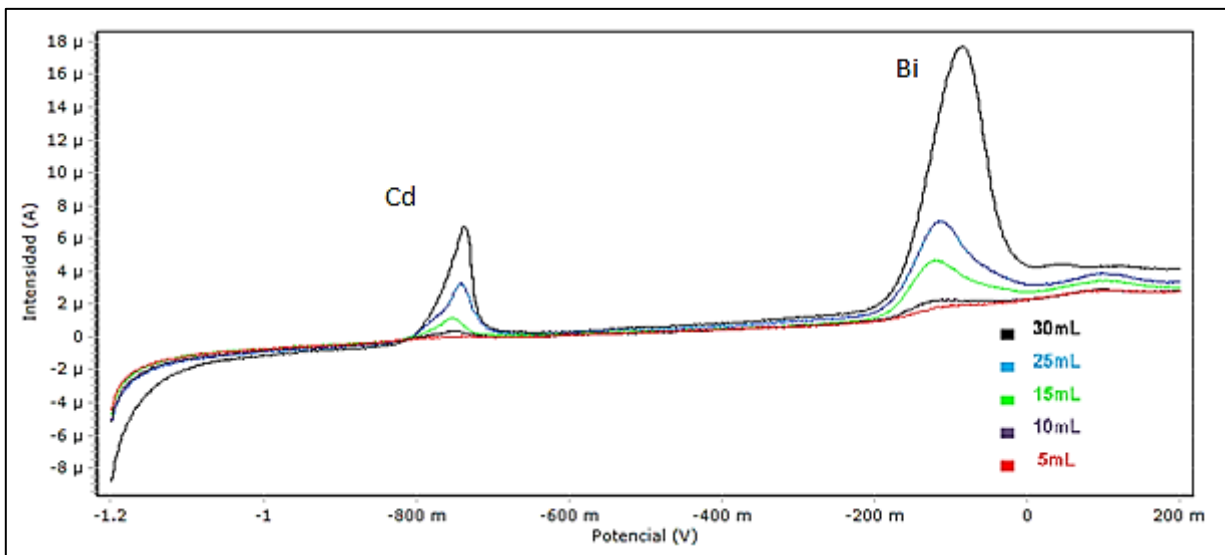


Gráfico 10. Detección del Potencial de Oxidación de Cadmio en la muestra APSR utilizando un electrodo de carbón vítreo modificado con película de bismuto *in-situ*. CA: $E_{\text{prec}} = -1.2 \text{ V}$, $t_{\text{prec}} = 100 \text{ s}$; LSV: $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_i = -1.2 \text{ V}$, $E_f = 0.2 \text{ V}$; $P_{\text{oxi}} = -735,481 \text{ mV}$.

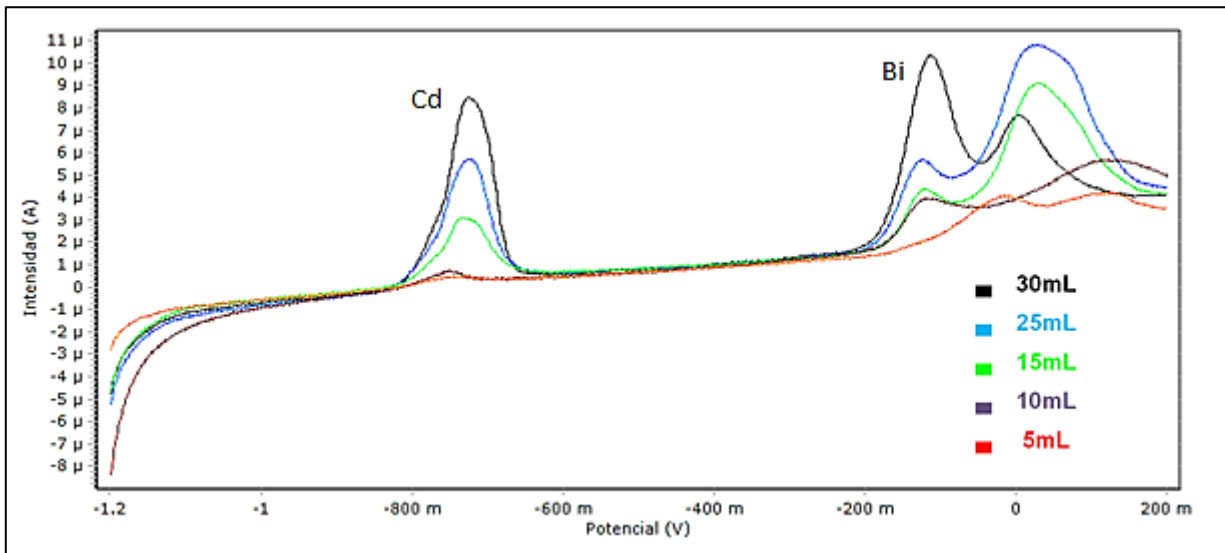


Gráfico 11. Detección del Potencial de Oxidación de Cadmio en la muestra APH utilizando un electrodo de carbón vítreo modificado con película de bismuto *in-situ*. CA: $E_{\text{prec}} = -1.2 \text{ V}$, $t_{\text{prec}} = 100 \text{ s}$; LSV: $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $E_i = -1.2 \text{ V}$, $E_f = 0.2 \text{ V}$; $P_{\text{oxi}} = -725,973 \text{ mV}$.

3.2.2. Electrodeposición del Cadmio en la Superficie del Electrodo.

En el gráfico 12 se muestra la señal de electrodeposición (E_{prec}) de Cadmio sobre la superficie de carbón vítreo modificado con película de Bismuto.

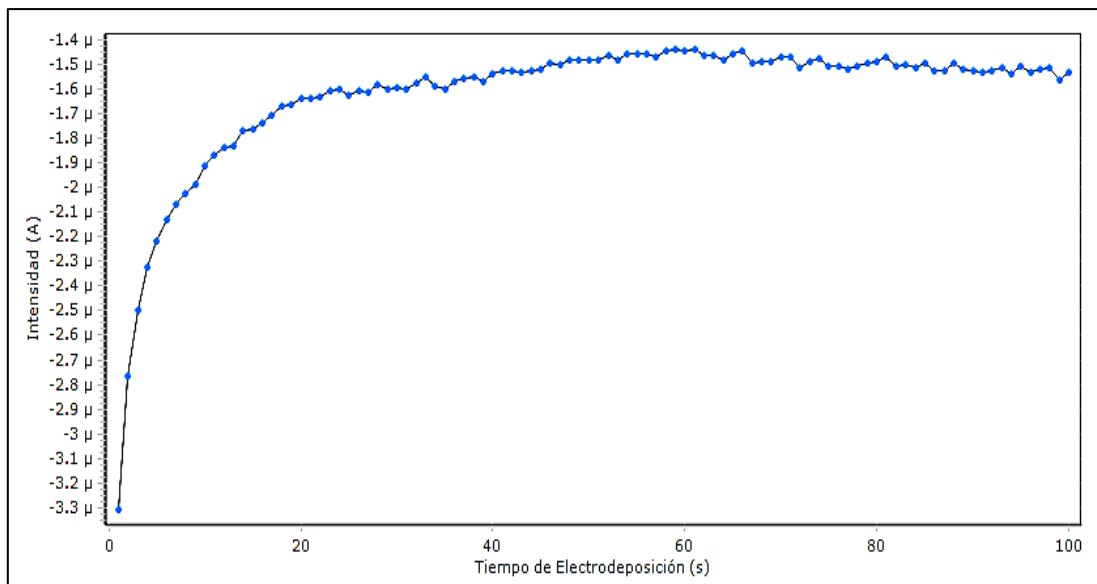


Gráfico 12. Cronoamperograma de electrodeposición de Cadmio sobre carbón vítreo modificado con película de bismuto *in-situ*. $E_{\text{prec}} = -1.2 \text{ V}$, $t_{\text{prec}} = 100 \text{ s}$.

3.2.3. Construcción de la Curva de Calibración.

Las señales de los Gráficos 8, 9 y 10 fueron utilizadas para la construcción de las curvas de calibración. Las mediciones se realizaron por triplicado para cada muestra en el rango de 5 – 30 mL de solución estándar Cd/Bi. Se tomaron valores promedios de las muestras (APM, APSR, APH) para la construcción de las siguientes curvas de calibración.

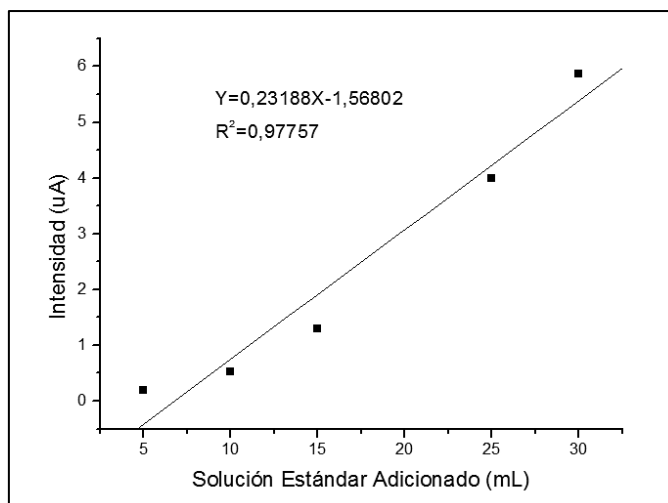


Gráfico 13. Muestra APM. Curva de calibración para la determinación de Cadmio con Adición de Solución Estándar Cd/Bi.

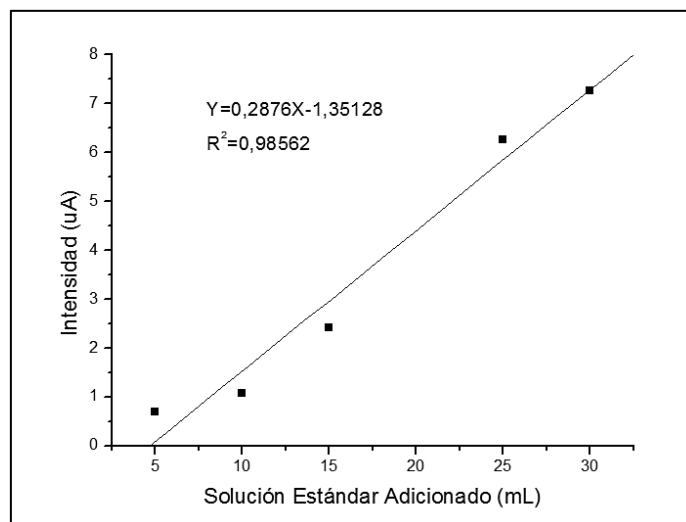


Gráfico 14. Muestra APSR. Curva de calibración para la determinación de Cadmio con Adición de Solución Estándar Cd/Bi.

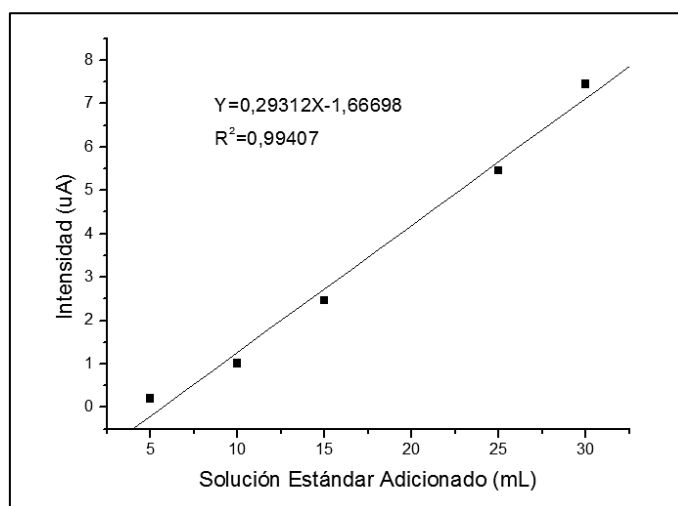


Gráfico 15. Muestra APH. Curva de calibración para la determinación de Cadmio con Adición de Solución Estándar Cd/Bi.

3.3. Resultados Obtenidos mediante el Método de Adición Estándar.

Las curvas de calibración obtenidas muestran una buena correlación lineal (R^2). Se tomaron los valores de la pendiente (m) y el intercepto (b), aplicando la relación matemática para el método de adición estándar se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 2. Resultados de la concentración de Cd en las muestras de agua potable.

MUESTRA AGUA POTABLE	REPLICAS	CONCENTRACIÓN (ug/ml)
Agua Potable Machala	APMR1	0,099
	APMR2	0,091
	APMR3	0,095
Agua Potable Huaquillas	APHR1	0,077
	APHR2	0,082
	APHR3	0,080
Agua Potable Santa Rosa	APSRR1	0,062
	APSRR2	0,068
	APSRR3	0,067

El límite de detección del método empleado es 8 - 9,1 ($\pm 5,4\%$) $\mu\text{g/L}$.

Tabla 3. Datos de Media y Desviación Estándar de los resultados obtenidos.

	Promedio ($\mu\text{g/mL}$)	Desviación Estándar
APM	0,0950	0,0040
APH	0,0796	0,0025
APSR	0,0656	0,0032

Esta tabla muestra la media y la desviación estándar de los resultados obtenidos que se encuentran en la tabla 2. Los intervalos mostrados actualmente están basados en el procedimiento de la diferencia mínima significativa (LSD) la cual dio mayor a 0.05, por lo cual no hubo diferencias significativas.

CONCLUSIONES.

- El diseño de la celda electroquímica empleada para la determinación de Cadmio en muestras de Agua potable fue optimizada, obteniendo parámetros y procedimientos analíticos adecuados descritos en la metodología del presente trabajo.
- Para promover la formación de película de bismuto sobre el electrodo de trabajo se realizó de forma in-situ, trabajando con una solución amortiguadora de Ácido Acético/Acetato de Na, 0.1M, pH 4.5 (Electrolito Soporte), $E_{\text{prec}} = -1.2 \text{ V}$, $t_{\text{Prec}} = 100 \text{ s}$.
- Las concentraciones de Cadmio \bar{X} determinados por Voltamperometría con el método de adición estándar en las muestras de agua potable fueron de APM= 0,0950 $\mu\text{g/mL}$; APH= 0,0796 $\mu\text{g/mL}$; APSR= 0,0656 $\mu\text{g/mL}$. Las concentraciones no están dentro de los límites permisibles establecidos en la norma NTE INEN 1108.

RECOMENDACIONES.

- Con el desarrollo de este trabajo se demostró la factibilidad técnica de utilizar un electrodo modificado con Bismuto para la cuantificación de un solo metal, sin embargo, es necesario realizar pruebas de cuantificación del mismo o diferente metal en otra matriz.
- Es muy importante purgar la solución ya que el oxígeno interfiere en la determinación, por ello se recomienda pasar un flujo de gas inerte (N_2) que sature la disolución y desplace el oxígeno, durante 10 min.
- Se puede optimizar mejor el procedimiento de electrodeposito de Cadmio sobre el electrodo de carbón vítreo aumentando el tiempo de preconcentración.
- Comparar los resultados de los análisis mediante Voltamperometría de Redisolución Anódica mediante espectroscopia de absorción atómica para validar aún más la determinación.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Castellón ERE, Gámez ALA. Desarrollo y Validación de un método Voltamperométrico para determinar Estaño Total en Agua. Redalyc. 2012;; p. 61-72.
2. Acosta I, Moctezuma-Zárate MdG, Cárdenas JF, Gutiérrez. C. Bioadsorción de Cadmio (II) en Solución Acuosa por Biomásas Fúngicas. Scielo. 2007;; p. 9-14.
3. Barón-Jaimez JA, Marulanda-Arévalo JL, Barba-Ortega JJ. Electrodes friendly with the environment for detect heavy metal. Scielo. 2014;; p. 122-128.
4. Martínez Flores K, Souza Arroyo V, Bucio Ortiz L, Gómez Quiroz LE, Gutiérrez Ruiz MC. Cadmio: efectos sobre la salud. Respuesta celular y molecular. Scielo. 2013;; p. 33-49.
5. Hernández ALB, Gutiérrez DA, Blas OJd, Guervós MS, Manzano BdM. Estudio de los niveles de Plomo, Cadmio, Zinc y Arsénico. Scielo. 1998;; p. 53-65.
6. Berdonces JL. La problemática del Tratamiento del agua potable. Dialnet. 2008;; p. 69-75.
7. INEN. Agua Potable. Requisitos. Quito: Instituto Ecuatoriano de Normalización.; 2014.
8. Souza APRd, Bragab ES, Bertotti M. On Site Stripping Voltammetric Determination of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in Water Samples of the Cananéia-Iguape Estuarine-Lagoon Complex in São Paulo State, Brazil. Scielo. 2012;; p. 1320-1326.
9. Norouzi P, Daneshgar P, Ganjali MR, Moosavi-Movahedi A. Novel Method for Determination of Trace Amounts of Citalopram in Tablets by Fast Fourier Continuous Cyclic Voltammetry at Au Microelectrode in Flowing Solutions. Scielo. 2007;; p. 231-238.
10. Tesarova E, Baldrianova L, Hocevar SB, Svancara I, Vytras K, Ogorevc B. Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy metals at antimony film carbon paste electrode. ScienceDirect. 2008;; p. 1506-1510.
11. Arancibia V, Zúñiga M, Zúñiga MC, Segurab R, Esteban M. Optimization of Experimental Parameters in the Determination of Zinc in Sea Water by Adsorptive Stripping Voltammetry. Scielo. 2010;; p. 255-261.
12. Chuanuwatanakul S, Dungchai W, Chailapakul O, Motomizu S. Determination of trace heavy Metals by Sequential Injection-anodic Stripping Voltammetry using Bismuth Film Screen-printed Carbon Electrode. Pubmed. 2008;; p. 589-594.
13. Muñoz C, Zúñiga M, Arancibia V. Stripping Voltammetric Determination of Cadmium in Sea Water using a Carbon Paste Electrode Modified with Alginate Acid from Brown Algae. Scielo. 2010;; p. 1688-1691.
14. Restrepo HF, Cervera JG, Hoyos BA. Síntesis de Poli-Anilina por Oxidación Electroquímica.. Scielo. 2005;; p. 57-63.

15. Teixeira MFS, Marcolino-Júnior LH, Fatibello-Filho O, Dockal ER, Cavalheiro. ÉTG. Voltammetric Determination of Dipyrone Using a N,N'-ethylenebis(salicylideneaminato)oxovanadium(IV) Modified Carbon-Paste Electrode. Scielo. 2004;; p. 803-808.
16. Alvarado-Gámez AL, Fernandez. JC. Development and Validation of a Voltammetry Method to Determine Traces of Iron in Water and other Matrixes.. Scielo. 2005;; p. 209-221.
17. Fungaro. DA. Determinação voltamétrica de Cd e Pb usando eletrodo modificado com polianilina sulfonada. Scielo. 2004;; p. 63-69.
18. Karimi-Maleh H, Ensafi AA, Ensafib HR. Ferrocenedicarboxylic Acid Modified Carbon Paste Electrode: A Sensor for Electrocatalytic Determination of Hydrochlorothiazide. Scielo. 2009;; p. 880-887.
19. Carmo DRd, Silva RMd, Stradiotto NR. Electrocatalytic and Voltammetric Determination of Sulfhydryl Compounds Through Iron Nitroprusside Modified Graphite Paste Electrode. Scielo. 2003;; p. 616-620.
20. Teixeiraa MFS, Segninia A, Moraesb FC, Marcolino-Júnior LH. Determination of Vitamin B6 (Pyridoxine) in Pharmaceutical Preparations by Cyclic Voltammetry at a Copper(II) Hexacyanoferrate(III) Modified Carbon Paste Electrode. Scielo. 2003;; p. 316-321.
21. Bretta CMA, Fungaro DA. Modified Electrode Voltammetric Sensors for Trace Metals in Environmental Samples. Scielo. 2000;; p. 298-303.
22. Pedrosa VdA, Codognoto L, Avaca LA. Electroanalytical Determination of 4-Nitrophenol by Square Wave Voltammetry on Diamond Electrodes. Scielo. 2003;; p. 530-535.
23. Shi J, Tang F, Xing H, Zheng H, Bib L, Wang W. Electrochemical Detection of Pb and Cd in Paper-Based Microfluidic Devices. Scielo. 2012;; p. 1124-1130.
24. Cesarino I, Marino G, Matosc JdR, Cavalheiro ÉTG. Using the Organofunctionalised SBA-15 Nanostructured Silica as a Carbon Paste Electrode Modifier: Determination of Cadmium Ions by Differential Anodic Pulse Stripping Voltammetry. Scielo. 2007;; p. 810-817.
25. Figueiredo LCS, Marcolino LH, Mattos ILd. CONSTRUÇÃO E APLICAÇÃO DE UM MINISSENSOR DE FILME DE BISMUTO UTILIZANDO MATERIAIS DE BAIXO CUSTO PARA DETERMINAÇÕES VOLTAMÉTRICAS IN LOCO. Scielo. 2012;; p. 1016-1019.
26. Bernardellia JKB, Lapollib FR, Cruza CMGdS, Florianoa JB. Determination of Zinc and Cadmium with Characterized Electrodes of Carbon and Polyurethane Modified by a Bismuth Film. Scielo. 366-371;; p. 2011.
27. INEN. Agua. Calidad del Agua. Muestreo. Manejo y Conservación de Muestras. Quito: Instituto Ecuatoriano de Normalización.; 2013.

28. Molina EC, Garcíadieago LH, Ruíz HG. Determinación de nitratos y nitritos en agua. Comparación de costos entre un método de flujo continuo y un método estándar. Redalyc. 2003;; p. 88-92.

ANEXOS

Anexo 1. Características físicas, sustancias inorgánicas y radiactivas.

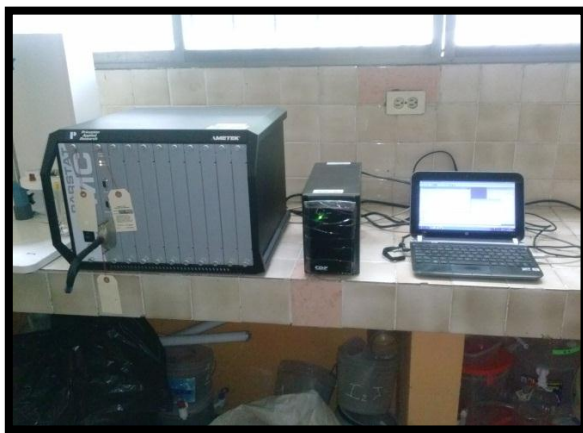
PARAMETRO	UNIDAD	Límite máximo permitido
Características físicas		
Color	Unidades de color aparente (Pt-Co)	15
Turbiedad	NTU	5
Olor	---	no objetable
Sabor	---	no objetable
Antimonio, Sb	mg/L	0,02
Arsénico, As	mg/L	0,01
Bario, Ba	mg/L	0,7
Boro, B	mg/L	2,4
Cadmio, Cd	mg/L	0,003
Cianuros, CN-	mg/L	0,07
Cloro libre residual	mg/L	0,3 a 1,5
Cobre, Cu	mg/L	2,0
Cromo, Cr (cromo	mg/L	0,05
Fluoruros	mg/L	1,5
Mercurio, Hg	mg/L	0,006
Níquel, Ni	mg/L	0,07
Nitratos NO-3	mg/L	50
Nitritos NO-2	mg/L	3,0
Plomo, Pb	mg/L	0,01
Radiación total α	Bg/L	0,5
Radiación total β	Bg/L	1,0
Selenio, Se	mg/L	0,04

Fuente: NTE INEN 1108 - 2014 (7).

Anexo 2. Parámetros Físicos de las Muestras de Agua Potable.

PARAMETROS	MUESTRAS DE AGUA POTABLE		
	APH	APM	APSR
Turbiedad	0.2 NTU	0.2 NTU	0.4 NTU
Ph	7.61	6.63	7.26
Temperatura	28.4 °C	26.4 °C	25.6 °C
Conductividad	597 us/cm	221U s/cm	49.3 Us/cm
Solidos disueltos totales	286 mg/L	105.6 mg/L	23.0 mg/L
Salinidad	0.3 mg/L	0.1 mg/L	0.0 mg/L

Anexo 3. PARSTAT Multi-Channel Potentiostat/Galvanostat en funcionamiento.



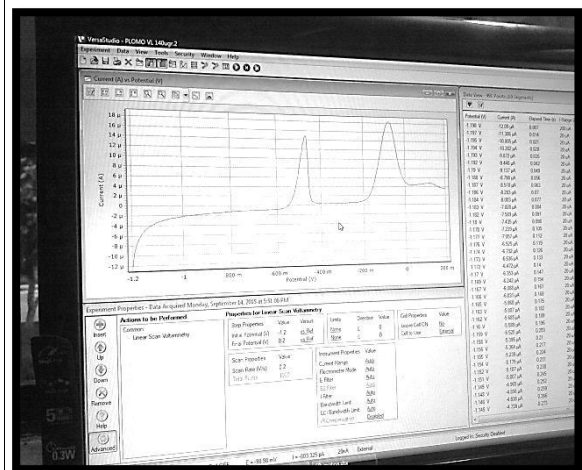
Anexo 4. Kit de Limpieza del Electrodo de Carbón Vítreo (WE).



Anexo 5. Preparación de las muestras con Solución Patrón de Cadmio.



Anexo 6. Mediciones utilizando los electrodos empleados para determinar Cd.



Urkund Analysis Result

Analysed Document: TRABAJO-DE-TITULACIÓN HERALDO.docx (D16188737)
Submitted: 2015-11-13 17:12:00
Submitted By: hromero@utmachala.edu.ec
Significance: 4 %

Sources included in the report:

TESIS ANDREA GONZALEZ ENIT MOLINA.docx (D16165961)
http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-14392011000300014&script=sci_abstract
http://www.researchgate.net/profile/Veronica_Arancibia/publication/228515524_Stripping_voltammetric_determination_of_cadmium_in_sea_water_using_a_carbon_paste_electrode_modified_with_alginic_acid_from_brown_algae/links/02e7e52dcf91ecebe5000000.pdf

Instances where selected sources appear:

15



ROMERO BONILLA HUGO ITALO