



UTMACH

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TÍTULO:

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

TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA
QUÍMICA

AUTORES:

GONZALEZ ZHIÑIN ANDREA ESTHEFANIA
MOLINA RAMIREZ ENID ELIZABETH

TUTOR:

ROMERO BONILLA HUGO ITALO

MACHALA - EL ORO

CESIÓN DE DERECHOS DE AUTORES

Nosotros, GONZALEZ ZHIÑIN ANDREA ESTHEFANIA, con C.I. 0705901619 y MOLINA RAMIREZ ENID ELIZABETH, con C.I. 0705050334, 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 PLOMO 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



GONZALEZ ZHIÑIN ANDREA
ESTHEFANIA



MOLINA RAMIREZ ENID ELIZABETH
C.I. 0705050334

EVALUACIÓN

Certifico haber leído y aprobado el documento del Trabajo de Titulación presentado por las Srta Enid Elizabeth Molina Ramirez y Andrea Esthelfania González Zhiñin, egresadas de la carrera de Ingeniería Química, cuyo título es: **APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS EN LA DETERMINACIÓN DE PLOMO EN EL AGUA POTABLE**; el mismo que fue revisado sistemáticamente y con sujeción a las normas establecidas para su elaboración, de esta forma autorizo su presentación.

El trabajo de titulación ha cubierto los requisitos exigidos por la Universidad Técnica de Machala para que los autores puedan tener derecho a grado.



Ing. Richard Orlando Chávez Abad.
CI. 0702304049
Miembro C.E. Principal 1



Dr. Osmany Cuesta Rubio PhD
CI. 0959164716
Miembro C.E. Principal 2



Dr. Jorge Israel Logroño Barrionuevo PhD
CI. 1705120192
Miembro C.E. Principal 3

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



GONZALEZ ZHIÑIN ANDREA ESTHEFANIA
AUTOR(A)
C.I. 0705901619
anesgonzchi@hotmail.com



MOLINA RAMIREZ ENID ELIZABETH
AUTOR(A)
C.I. 0705050334
lis_0386@hotmail.com



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

Machala, 09 de noviembre de 2015

DEDICATORIA.

En primer lugar quiero dar gracias a Dios por ayudarme en cada paso de mi vida, por darme la sabiduría, la paciencia y por escucharme en cada momento difícil de mi vida. Con todo el amor del mundo quiero dedicarle este logro a mi papi Manuel González Bustamante por el apoyo durante toda mi vida, porque me enseñó el valor de ser una mujer fuerte y ser quien soy, por todos sus sacrificios, por sus luchas, por sus consejos, que Dios lo bendiga, le dé salud y mucha vida, y que te cuide siempre. A mi hermana Karelys González por ser el motivo principal por el cual yo empecé a tener una razón por quien superarme, te amo hermanita de mi vida. , a mis hermanas Yarima y Dayanna por ser un pilar fundamental en mi vida. A mi madre Angelita Zhiñin por enseñarme a ser valiente y emprendedora porque gracias a ella tuve que esforzarme día tras día gracias por eso mamá. A mi novio Carlos Jiménez por que fuiste esa vocesita que me decía siempre, tu si puedes, gracias amor por eso. A mi mejor amiga Diana Ortiz quiero dedicar parte de mi logro porque a pesar de las diferencias entre ella y yo, siempre me ayudó en mi carrera universitaria gracias amiga por todo te deseo muchos éxitos en tu vida profesional.

Y quiero dar gracias a todos aquellas personas que de una u otra forma me ayudaron ya sea con un consejo, apoyo económico, y por los tantos ánimos que me dieron, a todos ustedes muchas gracias.

Andrea E. González Zhiñin

Quiero dedicarle este trabajo a Dios que me ha dado la vida y fortaleza para finalizar este proyecto de investigación. A mis padres por estar ahí cuando más los necesité por su ayuda incondicional y constante cooperación. A mi esposo José Oswaldo Jiménez Duran por apoyarme en los momentos más difíciles.

A mis amigos incondicionales que me apoyaron en mi formación profesional y para culminar esta etapa profesional de mi vida

Finalmente a los maestros, aquellos que marcaron cada etapa de mi vida universitaria, y que me ayudaron en asesorías y dudas presentadas en la elaboración de este Trabajo de Investigación.

Enid Elizabeth Molina Ramírez

AGRADECIMIENTO.

Agradecemos primeramente a Dios por permitirnos culminar esta etapa de nuestra carrera profesional.

Al Laboratorio de tecnología Farmacéutica por el apoyo brindado para la realización de nuestro trabajo de investigación.

Al Dr. Hugo Romero Mg.Sc, y a nuestra Dra Lenys Fernández Ph.D por la ayuda ofrecida en este trabajo, por las tantas veces en que necesitábamos de su colaboración y la brindaron incondicionalmente.

A nuestros miembros de comisión por todas las correcciones que nos dieron para poder presentar un buen trabajo, gracias a los consejos y ayuda brindada.

Andrea Esthefanía González Zhiñin

Enid Elizabeth Molina Ramíre

RESUMEN.

APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS EN LA DETERMINACION DE PLOMO EN EL AGUA POTABLE.

AUTORES

Egda. Enid Elizabeth Molina Ramírez

Egda. Andrea Esthefanía González Zhiñin

TUTOR

Dr. Hugo Romero Bonilla, Mg, Sc

El objetivo del presente trabajo de investigación es la determinación y cuantificación del metal pesado Pb, que pudo ser determinado el contenido de plomo presente en el agua potable de grifo, especialmente si su hogar tiene materiales de plomería como soldaduras o cañerías de plomo, es de seguro que existe presencia de Plomo. Como metodología principal para nuestra investigación hemos utilizado la aplicación de técnicas electroanalíticas denominada voltamperometría de redisolución anódica. Técnicas de cronoamperometria, barrido lineal y la aplicación del método de redisolución anódica pudimos determinar con exactitud las cantidades existentes en cada una de las muestras recolectadas en las 3 ciudades.

El agua potable contiene ciertas cantidades de plomo, Por tal razón hemos visto la necesidad de elaborar este proyecto en la Universidad Técnica de Machala, perteneciente a la ciudad de Machala, Provincia de El Oro. Se recolectaron muestras de 3 ciudades, Machala (Universidad Técnica de Machala), Santa Rosa (Red de Pública de Agua Potable), Arenillas (Red Pública de Agua Potable). En el laboratorio de Farmacia de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala se realizó el respectivo proceso para determinar Plomo en el agua potable mediante la Aplicación de Técnicas Electroanalíticas. Como resultado de nuestra investigación se encontraron altas concentraciones respecto a la muestra tomada en la ciudad de Machala (Universidad Técnica de Machala) cuyo valor fue de $M1= 0,0896667\text{ppm}$, en La muestra tomada en la ciudad de Santa Rosa la concentración es también un poco elevada $M2= 0,046\text{ ppm}$, y por último en la ciudad de Arenillas se determinó que los límites permisibles si se encuentran dentro del rango satisfactorio para el consumo de agua potable sin ningún problema. $M3 = 0,012\text{ ppm}$ excediendo el valor máximo permisible que es de $0,10\text{ mg/l}$,

Se llegó a la conclusión que el método empleado para la determinación de Pb es muy sensible a la variación de corriente, por lo tanto se debe realizar en lugares donde la variación de corriente debe ser constante.

Palabras Clave: metal pesado, Voltamperometria cíclica, electroanalíticas, electrodo, carbón vítreo.

ABSTRACT

APPLICATION OF ELECTROANALYTICAL TECHNIQUES IN THE DETERMINATION OF LEAD IN DRINKING WATER

AUTHORS

Egda. Enid Elizabeth Molina Ramírez
Egda. Andrea Esthefanía González Zhiñin

ADVISER

Dr. Hugo Romero Bonilla, Mg, Sc.

The objective of this research is the identification and quantification of heavy metal Pb, it could be given the lead content in drinking tap water, especially if your home has plumbing materials such as solder or lead pipes, is surely there is presence of lead. As the main methodology for our research we have used the application of electroanalytical techniques called anodic stripping voltammetry. chronoamperometry techniques, linear sweep and applying the method of anodic stripping could pinpoint those in each of the samples collected in 3 cities amounts. Drinking water contains certain amounts of lead, for this reason we have seen the need for this project at the Technical University of Machala, belonging to the city of Machala, province of El Oro. Samples of 3 cities, Machala (Technical University were collected Machala), Santa Rosa (Network of Public Drinking Water), Arenillas (Public Water Network). In the laboratory of Pharmacy Academic Unit of Chemical Sciences and Health at the Technical University of Machala the respective process was performed to determine Lead in drinking water by the application of electroanalytical techniques. As a result of our research high concentrations relative to the sample taken in the city of Machala (Machala Technical University) they were found with a value of $M1 = 0,0896667\text{ppm}$, in the sample taken in the city of Santa Rosa is also a concentration slightly elevated $M2 = 0.046\text{ ppm}$, and finally in the city of Arenillas was determined that if the permissible limits are within the satisfactory range for drinking water without any problem. $M3 = 0.012\text{ ppm}$ exceeding the maximum allowable value is 0.10 mg / l , It is concluded that the method used for the determination of Pb is very sensitive to changes in current, therefore must be done in places where the current change must be constant.

Keywords: Heavy metals, cyclic voltammetry , electroanalytical , electrode, glassy carbón.

INDICE

FRONTISPICIO.....	II
DEDICATORIA.....	IV
AGRADECIMIENTO.....	V
RESUMEN.....	VI
ABSTRACT.....	VII
INDICE.....	8
ÍNDICE DE FIGURAS.....	10
INDICE DE GRAFICOS.....	11
INDICE DE TABLAS.....	11
INTRODUCCION.....	12
PROBLEMA CIENTIFICO.....	13
HIPÓTESIS.....	13
OBJETIVO GENERAL.....	13
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	13
1. REVISION BIBLIOGRAFICA.....	14
1.1 AGUA POTABLE.....	14
1.2 METAL PESADO.....	14
1.3 PLOMO.....	14
1.4 EL PLOMO COMO CONTAMINANTE.....	14
1.5 CAUSAS Y EFECTOS DEL PLOMO.....	14
1.6 TOXICOCINÉTICA DEL PLOMO.....	15
1.7 TECNICAS ELECTROANALITICAS.....	15
1.8 TECNICAS VOLTAMETRICAS.....	15
1.9 POTENCIOSTATO.....	16
1.10 VOLTAMETRIA DE REDISOLUCION ANODICA.....	17
2. MATERIALES Y METODOS.....	18
2.1 LOCALIZACION DE LA INVESTIGACION.....	18
2.2 AREA DE ESTUDIO.....	18
2.3 UNIVERSO Y MUESTRA.....	18
2.4 TIPO DE MUESTRAS.....	18
2.5 MATERIALES A UTILIZARSE.....	18
2.5.1 Reactivos.....	18
2.5.2 Equipos.....	18
2.5.3 Material de vidrio.....	19
2.5.4 Otros materiales.....	19
2.6 METODOS.....	19
2.7 Tipo de Investigación.....	19
2.8 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	20

2.9 Muestreo, preservación y tratamiento previo de las muestras.....	20
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	21
3.1 MUESTRAS ANALIZADAS.....	21
3.2 REGRESION LINEAL.....	22
3.3 Muestra del agua potable de la Universidad Técnica de Machala.....	22
3.4 Muestra del agua potable de la Universidad Técnica de Machala.....	23
3.5 Muestra del agua potable de Santa Rosa.....	24
3.6 Muestra del agua potable de Arenillas.....	24
3.7 Cronoamperometría.....	25
RECOMENDACIONES.....	26
BIBLIOGRAFIA.....	27
4. ANEXOS.....	28

INDICE DE FIGURAS

Gráfico 1. Histograma de comparación entre la Norma INEN 1148 y resultado de las muestras analizadas.....	19
---	----

INDICE DE GRAFICOS

Gráfico 1. Histograma de comparación entre la Norma INEN 1148 y resultado de las muestras analizadas.....	19
---	----

INDICE DE TABLAS

Tabla I. Resultado estadístico de las muestras.....	18
Tabla II. Normas INEN 1108 Quinta Revisión 2014.....	31

INTRODUCCIÓN

Un contaminante de muchas preguntas e interrogantes es el plomo, este es uno de los metales pesados que históricamente más problemas sanitarios ha causado en el planeta tierra, puede existir en sedimentos y en los suelos también en varias cantidades fraccionadas o especies químicas. (1)

Cuando el plomo es emitido a la atmósfera, se forma primeramente como parte de partículas suspendidas, estas representan un medio directo a la exposición a través de la inhalación. Este a su vez se sedimenta en suelo y agua. Pero este a su vez es una fuente de exposición a largo plazo. (2)

Hoy en día, la contaminación por plomo es más común en aguas de origen subterráneo y superficial, generado principalmente por diferentes actividades, también representa un componente importante en áreas de salud pública y ambiental. Las sustancias emitidas pueden ser causantes de graves daños en los seres humanos y estas son capaces de permanecer por mucho tiempo en nuestro entorno, circulando y a su vez depositándose en los sedimentos y concentrándose a la cadena alimenticia. (3)

En otros estudios que ya se realizaron con sustancias que contienen plomo, ya que la gran mayoría con altos niveles que se encuentran en el medio ambiente las que originadas por las diferentes actividades. Si se entra en contacto con latas de alimentos soldadas, pinturas que están hechas con plomo. (4)

Un elemento vital que brota libremente de plomo es el agua, las aguas de manantiales contienen bajos niveles de plomo. El plomo se introduce en el agua de grifo, cuando el agua pasa por las tuberías de servicio de agua potable a través de acoplamientos soldadas que contienen plomo, también cuando está en contacto junto a accesorios de latón y bronce que lo contienen. Últimamente, los cambios que alteran la estructura química del elemento vital como efecto de su tratamiento esta ocasionado que se contamine con plomo, debido a la gran inestabilidad con el que se encuentran recubiertas las diferentes tuberías y a las múltiples corrosiones que existen dentro y fuera de ellas, también en los grifos y accesorios que contienen este metal pesado. (5)

PROBLEMA.

Uno de los problemas más eminentes es la contaminación del agua potable con Plomo que sucede al momento de ingresar a nuestros hogares por medio de las tuberías.

El agua potable de las 3 ciudades que se recolectaron son las siguientes: Universidad Técnica de Machala, de la ciudad de Santa Rosa y de la ciudad de Arenillas ¿están contaminadas con Plomo el agua de dichas ciudades? Y por último ¿se encuentran dentro de los límites permisibles y establecidos dentro de la Norma INEN?

HIPÓTESIS.

La determinación de plomo en el agua potable se determinó altas concentraciones de Plomo aplicando Técnicas electroanalíticas, voltamperometría de redisolución anódica y no se encuentra dentro de los límites permisibles de la norma INEN..

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL.

- Determinar qué contenido de plomo está presente en el agua potable de grifo, con aplicación de técnicas electroanalíticas denominada voltamperometría de redisolución anódica para obtener valores reales de plomo.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Implementar, diseñar y mejorar las condiciones óptimas del funcionamiento de una celda electroquímica para el análisis de Plomo en el Agua Potable.
- Establecer parámetros para promover la formación de la película de bismuto sobre el electrodo de trabajo y la electrodeposición de plomo en el electrodo de carbón vítreo.
- Determinar la concentración de plomo en muestras reales de agua potable.

CAPITULO I

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

1.1 Agua Potable

Es el elemento líquido fundamental y determinante en la vida humana. La escasez y el uso abusivo del agua dulce plantean una creciente y seria amenaza para el desarrollo sostenible y la protección del medio ambiente. La salud y el bienestar humano, 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 y del suelo se efectúe en el presente decenio de forma más eficaz que en el pasado. (7)

Se propuso estudiar en qué cantidad las personas de escasos recursos obtienen el líquido vital, ya que la calidad del agua utilizada en los hogares podría ser el mecanismo que aumenta el riesgo de sufrimiento a causa de enfermedades transmitidas por el agua entre la población sin acceso al agua pública (6)

El agua de consumo puede ser una fuente de intoxicación por plomo, cuando se combinan aguas de carácter ácido con un sistema de conducción por tuberías plomadas. (7)

1.2 Metal Pesado

Los metales pesados son sustancias propias de la naturaleza de peso molecular alto, muy difundidos y en muchos casos muy útiles, como por ejemplo, el plomo que se utiliza mucho para tuberías. Hablando ya de la contaminación, los metales pesados tienen efectos en la salud y afectan diferentes órganos. (8)

Los suelos que quedan tras una explotación minera contienen todo tipo de materiales residuales, escombros estériles, entre otros, lo que representa graves problemas para el desarrollo de la cubierta vegetal (9)

1.3 Plomo

Es un metal pesado, que se ha usado en la industria en diversas actividades. Su densidad elevada, su ductibilidad y reactividad química baja, su extracción es fácil, es muy abundante, y su costo es bajo. También es generalmente usado como materia prima y es fundamental en diversos procesos tecnológicos, por lo que tiene una amplia distribución en el ambiente. Los niños y los trabajadores son un grupo principal de riesgos ya sea en las industrias mineras y metalúrgicas, esto también sucede en las familias que habitan en los lugares donde se asientan éstas industrias. (10)

En los años de 1950 y 2000 sucedió un gran incremento de los niveles del plomo es un elemento natural que se encuentra en el grupo 14 (IVA) de la tabla periódica, de peso atómico de 207.2 gr, es de color gris-azulado usualmente combinado con dos o más elementos para formar componentes de plomo. (11)

1.3.1 Efectos del Plomo

El efecto general del metal es que cuando cruza la pared de la placenta y se almacena en los tejidos del feto durante la gestación. La manifestación temprana intrauterina da

como resultado un bajo peso al nacer, demora del crecimiento intrauterino y también intererencia en el desarrollo corporal y cerebral del niño en su primer año de vida. (12)

Se puede deducir en tiempos actuales que la vida media de plomo puede ser considerada de tiempo más prolongado en niños que en personas adultas, en la sangre el metal tiene una vida estimada de 35 días, en los tejidos blandos es de 40 días y en los huesos es de 20 a 30 años; el principal trayecto de excreción para el plomo absorbido es el tracto urinario, comúnmente con un filtrado glomerular en el riñón. Los órganos más sensibles al daño por la toxicidad en exposiciones agudas del plomo son el sistema nervioso central en el desarrollo, sistema hematológico y cardiovascular; finalmente afecta cuando hay exposiciones crónicas el plomo afecta los sistemas gastrointestinal, renal, neuromuscular y hematopoyético. (13)

1.3.2 Toxicocinética del plomo

El plomo puede ser inhalado y absorbido a través del sistema respiratorio o ingerido y absorbido por el tracto gastrointestinal; la absorción percutánea del plomo inorgánico es mínima, pero el plomo orgánico si se absorbe bien por esta vía. Después de la ingestión de plomo, éste se absorbe activamente, dependiendo de la forma, tamaño, tránsito gastrointestinal, estado nutricional y la edad; hay mayor absorción de plomo si la partícula es pequeña, si hay deficiencia de hierro y/ o calcio, si hay gran ingesta de grasa o inadecuada ingesta de calorías, si el estómago está vacío y si se es niño, ya que en ellos la absorción de plomo es de 30 a 50 % mientras que en el adulto es de 10 %. (14)

1.4 Técnicas electroanalíticas

La información obtenida a partir de la utilización de técnicas electroanalíticas depende de la superficie del electrodo, que debe proporcionar un alto relación señal-ruido y buena reproducibilidad. El electrodo de trabajo a utilizar depende de dos factores: el comportamiento rédox analito y corrientes residuales obtenidos en el rango potencial evaluado. También se debe considerar la ventana potencial de trabajo, conductividad eléctrica, las propiedades de superficie de reproducibilidad mecánico, coste de fabricación, disponibilidad y toxicidad. La importancia de la elección de los materiales de electrodo de trabajo también debido al hecho de que las respuestas estaban relacionados las reacciones rédox que ocurren en su superficie o interfaz electrodo-solución. Por lo tanto, el analito de interés puede interactuar con la superficie del electrodo, dando lugar a la transferencia de electrones. Sin embargo, si la transferencia es muy lenta, no ocurre u ocurre un valor potencial fuera de la ventana de potencial de electrodo, se puede realizar un cambio en la superficie del electrodo de mejorar la respuesta final, donde el analito interactuará directamente con el agente de modificación. (15)

1.4.1 Clasificación de las técnicas electroanalíticas

Las técnicas electroanalíticas se clasifican en tres grandes grupos en función de las variables que se estudien en la celda electroquímica. (16)

Así tenemos las siguientes técnicas:

Métodos potenciométricos: se puede determinar la concentración de una especie electroactiva en una disolución empleando electrodo de referencia y otro de trabajo

Métodos coulombimétricos: estudian la relación entre la cantidad de carga empleada y la concentración de analito.

Métodos voltamperométricos: estudian la relación entre la intensidad de corriente y el voltaje aplicado en la celda.

1.5 Técnicas Voltamétricas

La información obtenida a partir de la utilización de técnicas electroanalíticas depende de la superficie del electrodo, que debe proporcionar un alto relación señal-ruido y buena reproducibilidad. Para la manipulación de esta técnica se debe aplicar un potencial a un electrodo, y también se debe hacer un seguimiento de la corriente (I) resultante, que se lo realiza en una celda electroquímica en medio acuoso. Con frecuencia el potencial aplicado debe de ser variado y a la corriente se controla en un intervalo de tiempo, mediante un barrido lineal. Por lo tanto, la técnica se puede describir como una función de V, I y t, observándose en un gráfico resultante corriente-potencial llamado voltamperograma. (17)

Una parte de gran importancia de un lenguaje electrónico está representada por otros elementos como la instrumentación para adquirir la señal, para ello es indispensable contar con un sistema de medición que proporcione voltaje y adquiera corriente. Se emplean equipos comerciales llamados potencióstatos modificados o desarrollados en laboratorios que siguen los modelos y técnicas implementadas donde las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo con el potencióstato galvanostato (17)

Una de las principales virtudes de desarrollar el sistema de medida es que permite tener más control sobre las prestaciones del instrumento y manejar mejor el acoplamiento con la red de sensores y el software de control y tratamiento de datos. Una forma de llevar a cabo este objetivo es utilizar nuevas técnicas electroanalíticas, que además de adquirir la señal, mezcla la interfaz de usuario, funciones de análisis y procesamiento de señales, códigos eficientes para el almacenamiento de datos y la comunicación con otros equipos que permiten diseñar un dispositivo versátil, y de fácil uso (17)

1.6 Celda electroquímica

Generalmente las celdas electroquímicas están constituida por dos o más electrodos acoplados externamente con un hilo conductor y sumergidos en diferentes soluciones electrolíticas. Las soluciones están separadas físicamente, pero pueden intercambiar iones a través del puente salino. Están a diferentes concentraciones Las celdas pueden de diferentes tamaños y se representan esquemáticamente sucediendo internamente las diferentes reacciones de oxidación y reducción llamadas reacciones rédox . (18)

1.7 Límites de detección y cuantificación

Son límites que determinan la capacidad de analizar en métodos analíticos en condiciones de sensibilidades grandes que permite el sistema informático.

El límite de detección es la cantidad mínima de concentración que posee el analito en la muestra, la cual se lo puede detectar en procesos analíticos con la confianza de que los resultados estén óptimos.

1.7.1 Comparación de límites de detección para distintos métodos instrumentales

Las técnicas voltamétricas surgen como potenciales métodos instrumentales a utilizar dada su elevada sensibilidad analítica junto con equipamientos de bajo costo y de fácil utilización (19)

1.8 Potenciostato

Instrumento electrónico de monitoreo de origen electroquímico, este equipo es capaz de controlar los diferentes potenciales y medir las corriente entre electrodos, que se encuentran dentro de una celda electroquímica, funciona manteniendo el potencial de un electrodo de trabajo a un nivel constante respecto del potencial de un electrodo de referencia, mediante el ajuste de la corriente en un electrodo auxiliar. (17)

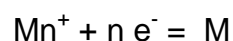
1.9 La Voltametría

La voltametría de micropartículas, es considerada actualmente una de las técnicas electroquímicas más apropiadas para la caracterización de sólidos de baja conductividad eléctrica, débilmente magnéticos y fases amorfas micro y nanocristalinas. Su aplicación es rápida, sencilla y la cantidad de muestra necesaria para realizar el análisis es del orden de los microgramos (μg). En la última década, sus principales aplicaciones se refieren a la caracterización de aleaciones metálicas, pigmentos, superconductores y óxidos metálicos (20)

1.10 Voltametría de redisolución anódica.

Es la técnica que engloba una gran variedad de procedimientos electroquímicos, utilizada en la determinación de trazas de metales. Para describir como funciona es necesario conocer que el microelectrodo se comporta como un cátodo durante la etapa de deposición y como un ánodo durante la etapa de redisolución en la que el analito se reoxida volviendo a su estado natural. Los metales analizados son preconcentrados por electrodeposición en la superficie del electrodo de carbón vítreo. La etapa de deposición es una preconcentración electroquímica del analito en la superficie del electrodo de trabajo a un potencial y tiempo determinado. En general, el potencial es de -1.2 a 0.2 V (21)

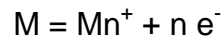
En el caso de la redisolución anódica, la preconcentración consiste en reducir los metales de interés mediante la aplicación de un potencial negativo. En la superficie del electrodo ocurre la siguiente reacción electroquímica



Esta reacción da como resultado la formación de una película metálica sobre el electrodo de trabajo. La posibilidad de preconcentrar los iones metálicos es lo que permite su determinación mediante una posterior redisolución u oxidación de la película depositada (21)

El último paso de la voltametría de redisolución anódica consiste en aplicar un barrido de potencial para oxidar o redissolver los metales preconcentrados. Al aplicar potenciales más positivos y alcanzar el potencial de oxidación del par M/Mn^+ (metal – ion metálico). Ocurre la redisolución y fluye una corriente eléctrica, es decir, se genera

una señal que permite cuantificar el analito. Los potenciales sobre los cuales se observa la señal o el pico de corriente sirven para identificar los metales en la muestra. La reacción electroquímica que ocurre es la siguiente: (21)



1.10 Voltamperometría

La Voltamperometria engloba a un conjunto de técnicas electroanalíticas basadas en la relación que existe entre corriente y voltaje en un proceso electroquímico. En la voltamperometría tradicional se utiliza un electrodo sobre el que se aplica una diferencia de potencial variable de modo que cada especie química de interés en la disolución a analizar será oxidada a un determinado valor de potencial en el caso de que el electrodo funcione como ánodo, o bien será reducida en el caso de que al electrodo funcione como cátodo. (22)

1.11 Voltamperometría de barrido lineal

La Voltamperometria de barrido lineal representa el método de barrido de potencial más básico. El potencial del electrodo de trabajo varía linealmente con el tiempo en dos valores. Para el análisis se utiliza este método de barrido lineal a lo cual se le aplica el microelectrodo un potencial catódico de -1.2 V lo cual provoca que el ion plomo se reduzca y se deposite como metal, el electrodo de carbón vítreo se mantiene a este potencial durante varios segundos, hasta que se acumule en el electrodo hasta que se mide la cantidad de plomo existente en la muestra (23)

1.12 Electrodeposición química.

La electrodeposición química, es un proceso de formación de películas delgadas sobre una superficie sólida y permite depositar elementos sobre un substrato produciendo un recubrimiento de multicapas. (24)

1.13 Cronoamperometría

Es una metodología o técnica que consiste en depositar la película de bismuto durante esta etapa de análisis permite obtener coeficientes de difusión y las medidas cinéticas. La deposición tiene un periodo de tiempo que oxila en un tiempo de 50 segundos (25)

1.14 Electroodos Modificados

Comúnmente son usados para obtener las cantidades de metales pesados ya que permite adherir las trazas que se encuentran como contaminantes en las soluciones para analizar. En el campo de la Electroquímica se ha demostrado que transformar químicamente electrodos posee claras ventajas sobre los electrodos ya conocidos. (26)

CAPITULO II

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

El presente trabajo de investigación se realizó en la Universidad Técnica de Machala en el Laboratorio de Tecnología Farmacéutica, de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud, en donde se desarrolló la metodología y etapas de la experimentación de pruebas y ensayos respectivamente realizados.

3.22.2 ÁREA DE ESTUDIO.

El área de estudio de donde se obtuvo las muestras fueron de las ciudades de Machala (Universidad Técnica de Machala), Santa Rosa (Red Pública de Agua Potable), Santa Rosa (Red Pública de Agua Potable)

3.32.3 UNIVERSO Y MUESTRA

Se recolectaron 3 muestras en diferentes ciudades las muestras recolectadas fueron obtenidas del agua que pasa por el grifo Provenientes de la Red Pública de Agua Potable.

3.42.4 TIPO DE MUESTRAS.

Se recolectó 1000 ml de Agua Potable de cada ciudad por cada punto de muestreo, cada muestra fue recolectada por día en que se le realizaría los análisis respectivos, las cuales se trasladaron al laboratorio de Tecnología Farmacéutica para ahí efectuar los análisis.

2.5 MATERIALES A UTILIZARSE

2.5.1 Reactivos.

- Estándar de Plomo (Pb) de 1000 ppm marca HACH
- Acetato de sodio.
- Ácido acético
- Ácido nítrico
- Nitrato de Bismuto Pentahidratado
- Agua nanopura (des-ionizada)

2.5.2 Equipos.

- Galvanostato/potenciostato marca Princeton Applied Research (PAR)
- Mufla
- pH-metro
- Estufa
- Celda electroquímica
- Electrodo de carbón vítreo (trabajo)

- Electrodo de Platino (contraelectrodo)
- Electrodo de cloruro de plata(referencia)
- Computador

2.5.3 Material de vidrio.

- Embudo.
- Vasos de precipitación de 25,50, y 100 mL
- Balones aforados de 50, 100, 250 y 1000 mL
- Pipetas volumétricas de 1, 5, 10 mL
- Pipetas graduadas
- Probeta de 100 mL.

2.5.4 Otros materiales

- Toallas de papel absorbente de cocina
- Espátula
- Polímero (0,03-0,5)
- Detergente

2.6 MÉTODOS.

2.6.1 Tipo de Investigación.

El tipo de investigación que se empleó es el método descriptivo-experimental, y se manipuló variables como: independiente (Concentración de Plomo en Agua Potable) y dependiente (agua Potable)

2.6.2 Descriptivo.

Es descriptivo porque se detallan los parámetros para el método voltamperométricos: la electrodeposición del metal, potencial de barrido lineal, volumen de solución estándar de Pb/Bi y tiempo de electrodeposición.

2.6.3 Experimental.

Es experimental porque se realizaron ensayos voltamperométricas para determinar la cantidad de voltaje en el que el Plomo se Oxida a su ion más fijo después de estar concentrado en el electrodo de Trabajo.

2.7 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.7.1 Muestreo, preservación y tratamiento previo de las muestras.

Para la realización de la recolección de las muestras tuvimos que receptor agua de las 3 diferentes ciudades en envases plásticos de 1000 ml cada uno.

El muestreo era diario ya que el agua debe estar fresca para sus respectivos análisis.

Si el agua está almacenada no está apta para realizar ningún tipo de análisis.

2.7.2 Preparación de reactivos

Para realizar la preparación de reactivos es necesario tener en cuenta que debemos preparar las diferentes soluciones a diferentes concentraciones

El búfer debe estar a un pH de 4,5 en el que se necesitó de Ácido Acético=3.43 ml y Acetato de Sodio=3,17 g

2.7.3 Instrumentación en Voltamperometría

2.7.3.1 Potenciostato

El equipo utilizado en este análisis es el:

Modelo: PARSTAT MC Multi-channel Potenciostat/Galvanostat.

Marca: Princeton Applied Research

2.7.3.2 Electrodo utilizado en el análisis Voltamperometrico son:

2.7.3.2.1 Electrodo auxiliar.

Permite el paso de la corriente en el circuito externo en la celda electroquímica para asegurarse que la reacción no se limite su superficie debe ser mayor que la del electrodo de trabajo.

2.7.3.2.2 Electrodo de Referencia

El electrodo debe mantener un potencial estándar y reproducible en la solución que evita reacciones o la reacción entre el electrodo de referencia y el de trabajo. Es un electrodo de AgCl que se lo sumerge en cloruro de potasio el potencial de este electrodo depende de la concentración.

2.7.3.2.3 Electrodo de Trabajo

En la superficie de este electrodo se produce reacciones electroquímicas donde el potencial es uniforme sobre toda la superficie del electrodo. Donde también fluye la corriente. Este tipo de electrodo tiene una forma cilíndrica

CAPITULO III

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 MUESTRAS ANALIZADAS

Tabla 1. Resultado estadístico de las muestras

Agua Potable	Promedio ppm	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación
Machala	0,0896667	0,00305505	3,40712%
Santa Rosa	0,046	0,0105357	22,9036%
Arenillas	0,012	0,00173205	14,4338%

Nuestras muestras a analizar fueron de tres ciudades diferentes (Machala, Arenillas y Santa Rosa)

En la siguiente gráfica se observa las normas INEN1148 vs Muestras ppm.

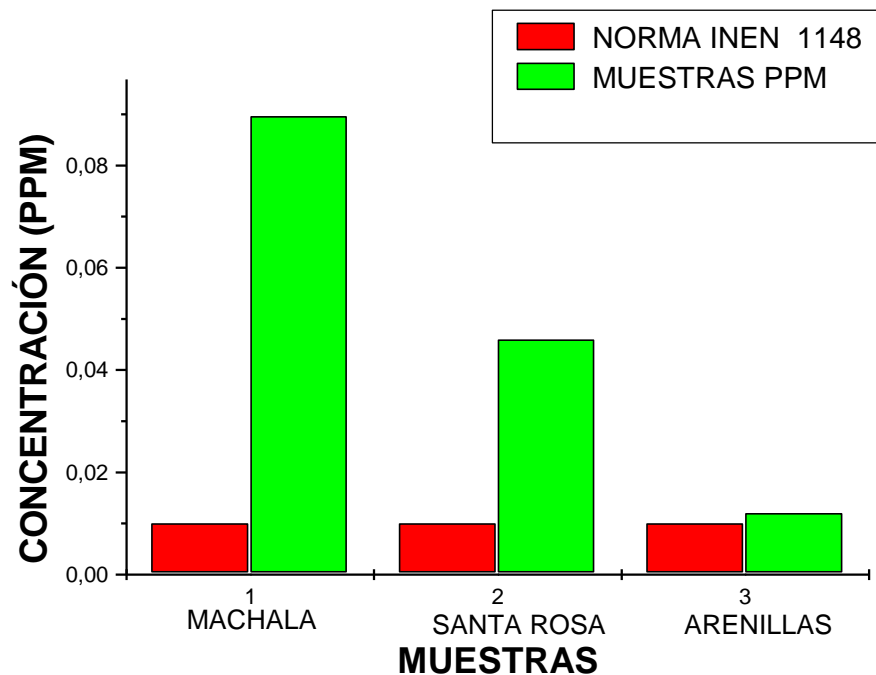


Gráfico 1. Histograma de comparación entre la Norma INEN 1148 y resultado de las muestras analizadas.

En las cuales podremos notar que los valores obtenidos durante la identificación de plomo de las muestras de agua potable de las diferentes ciudades están elevados comparados con los límites de la norma INEN.

4.2 Curva de calibración

Para la construcción de la curva de calibración es necesario preparar muestras a diferentes concentraciones 5-25 ml de solución estándar de Pb/Bi. Se tomó muestras valores promedios de muestras para la construcción de las curvas.

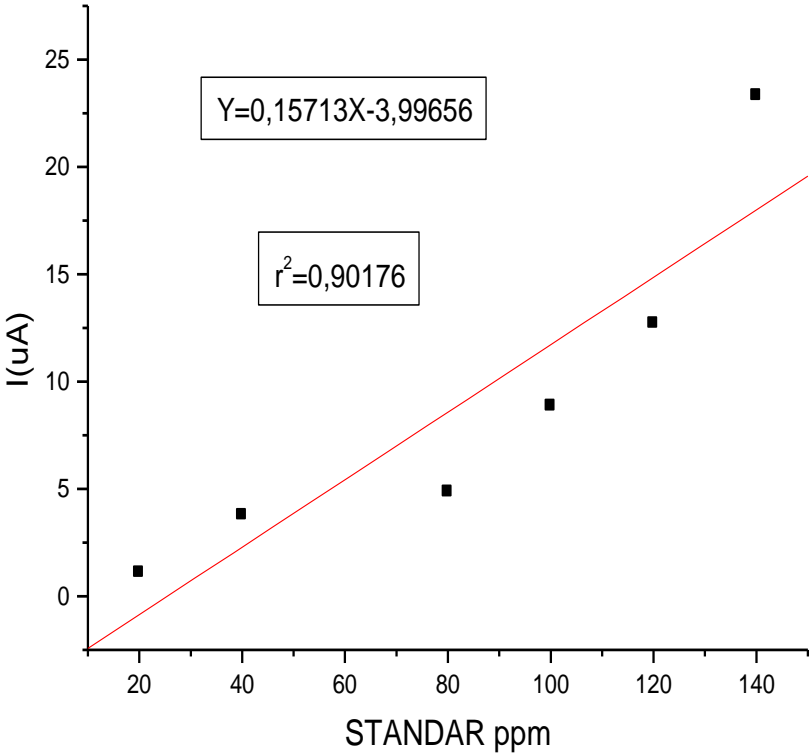


Gráfico 2. Curva de Calibración Estándar

4.2.1 Muestra del agua potable de la Universidad Técnica de Machala

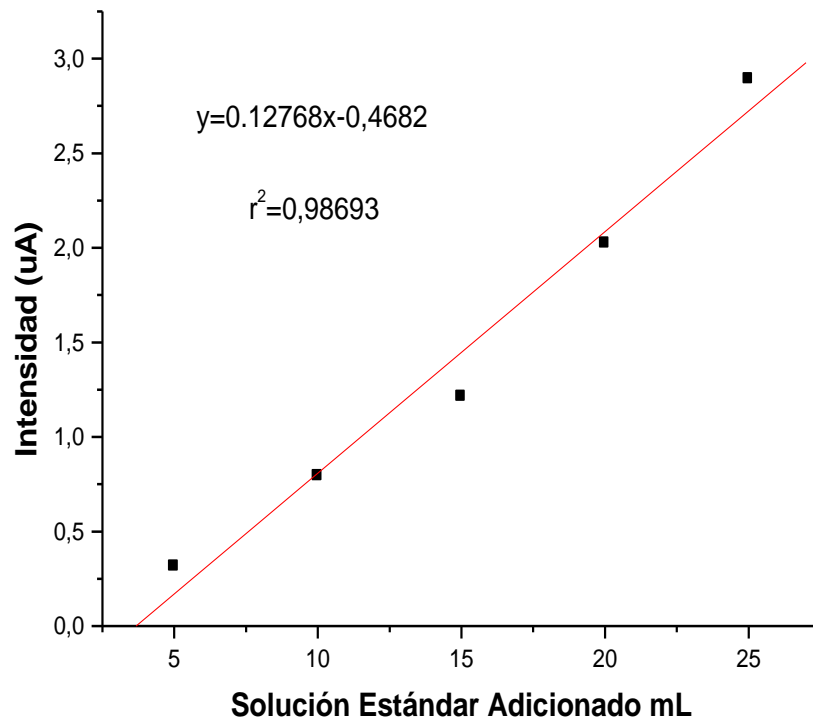


Gráfico 3. Curva de calibración de solución estándar de intensidad Vs Muestra preparada del agua potable de la Universidad Técnica de Machala.

4.2.1.1 Resultados obtenidos en el Análisis Voltamperometría.

Los resultados obtenidos en ppm de Plomo en el agua potable de la Universidad Técnica de Machala sobrepasan los límites permitidos por la norma INEN teniendo valores

4.2.1.2 Discusiones

En Estados Unidos el agua potable se contamina después de salir de la planta de agua potable lo que es difícil de monitorear su contenido en plomo. Lo mismo sucede en Ecuador ya que al momento de realizar los respectivos análisis de metales pesados durante el tratamiento del agua estos son óptimos, y al momento de ser conducida por tuberías de uso doméstico éstas estén en condiciones deplorables.

4.2.2 Muestra del agua potable de Santa Rosa

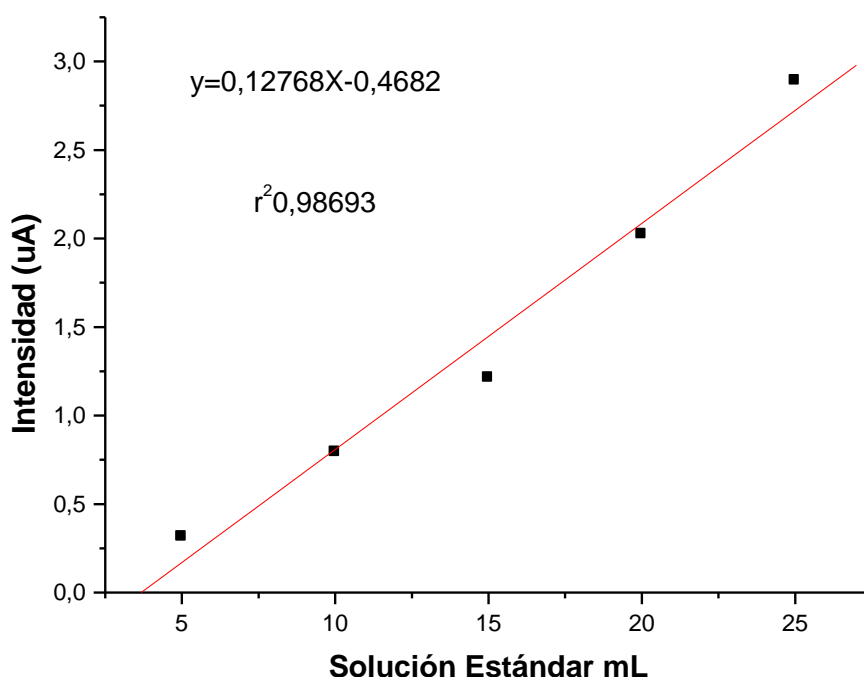


Gráfico 4. Curva de calibración de solución estándar de intensidad Vs Muestra preparada del agua potable de la Ciudad de Santa Rosa.

4.2.2.1 Resultado

Los resultados obtenidos en ppm de Plomo en el agua potable de la Ciudad de Santa Rosa sobrepasan los límites permitidos por la norma INEN 1148

4.2.3 Muestra del agua potable de Arenillas

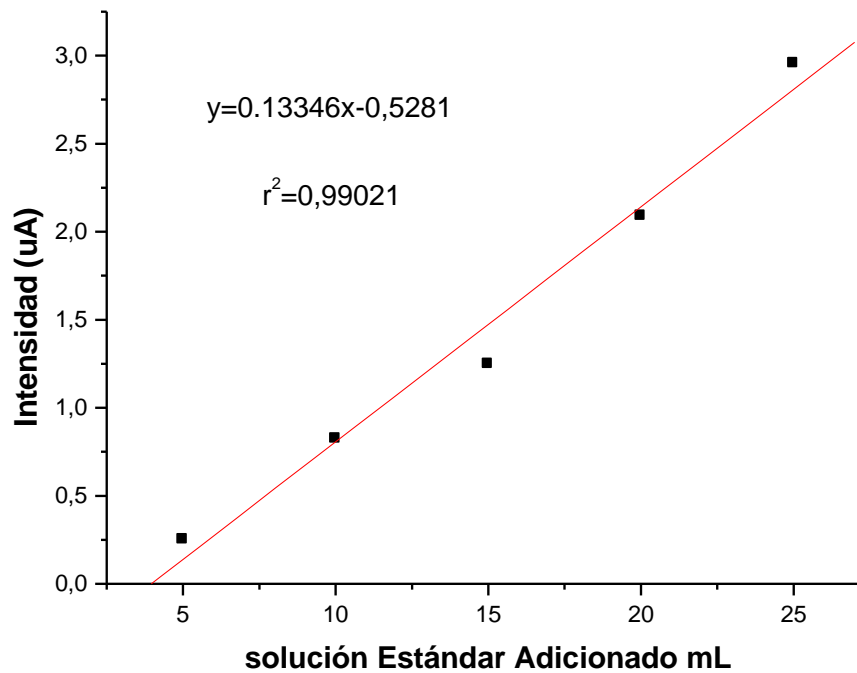


Gráfico 5. Curva de calibración de solución estándar de intensidad Vs Muestra preparada del agua potable de la ciudad de Arenillas.

4.2.3.1 Resultado

Los resultados obtenidos en ppm de Plomo en el agua potable de la Ciudad de Santa Rosa sobrepasan los límites permitidos por la norma INEN 1148

4.3 Barrido lineal de limpieza con múltiples ciclos

Para la activación electroquímica del electrodo de carbón vítreo es de suma importancia para la detección del plomo debe de estar libre de impurezas la superficie del electrodo, se le hizo un barrido de múltiples ciclos.

Scan Properties	Value
Scan Rate (V/s)	5
Cycles	50
Points Per Cycle	2000
Total Points	100000

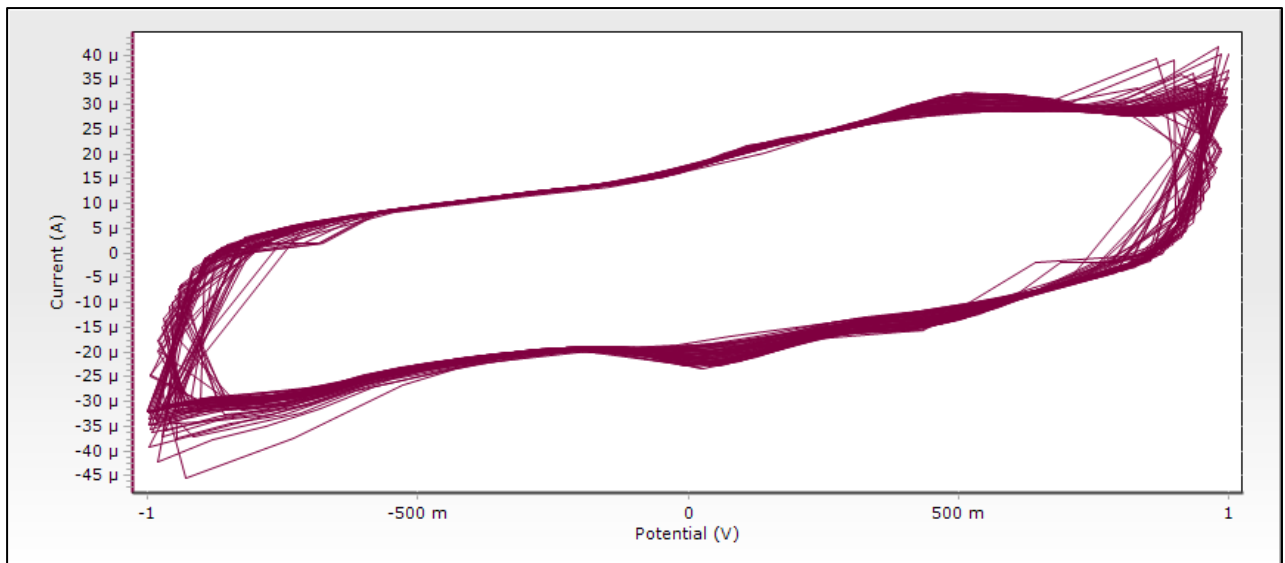


Gráfico 6. Barrido de limpieza de múltiples ciclos

4.4 Cronoamperograma

Es la señal que indica en donde se electrodeposita el Plomo sobre la película de bismuto sobre la superficie del carbón vítreo.

Properties for Chronoamperometry		
Step Properties	Value	Versus
Potential (V)	-1.2	vs Ref

Scan Properties	Value
Time Per Point (s)	1
Duration (s)	50
Total Points	50

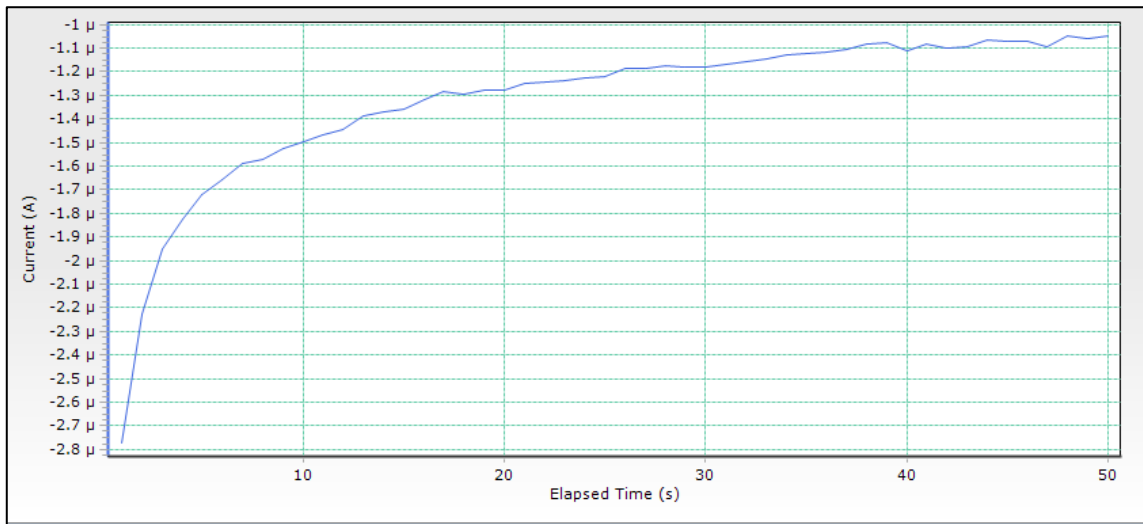


Gráfico 7. Cronoamperograma con electrodo modificado de bismuto

4.4.1 Voltametría Cíclica De 20 mL

En los voltamperogramas podemos conocer o identificar las intensidades de picos con las cuales podemos realizar las gráficas de curvas de calibración en las diferentes muestras de agua potable

Properties for Linear Scan Voltamm		
Step Properties	Value	Versus
Initial Potential (V)	-1.2	vs Ref
Final Potential (V)	0.2	vs Ref
Scan Properties		
Scan Rate (V/s)	0.2	

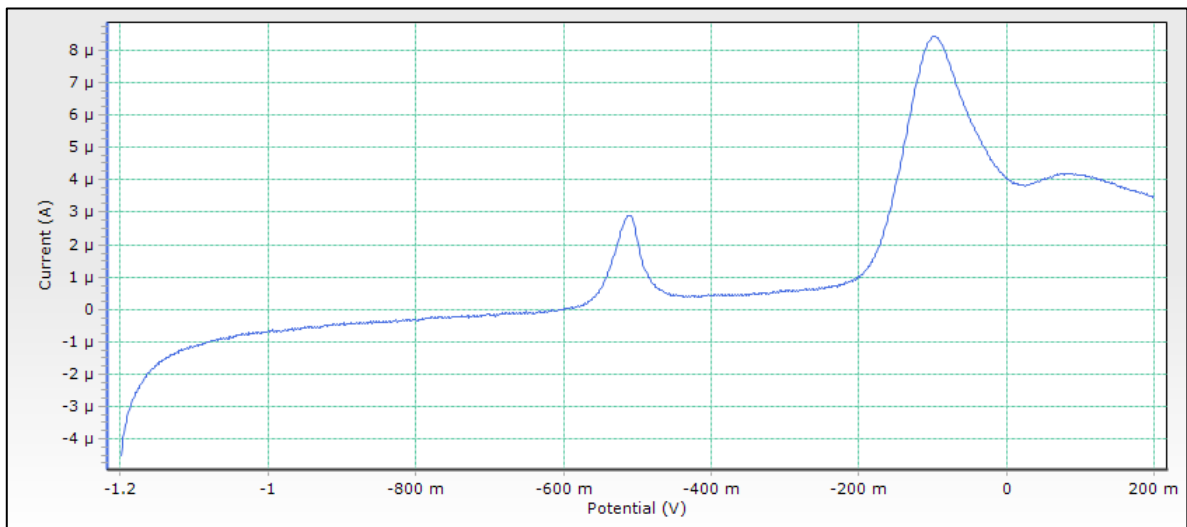


Gráfico 8. Voltamperogramas cíclica de 20 ml de Intensidad Vs Tiempo

4.4.2 Voltametría Cíclica De 10 MI

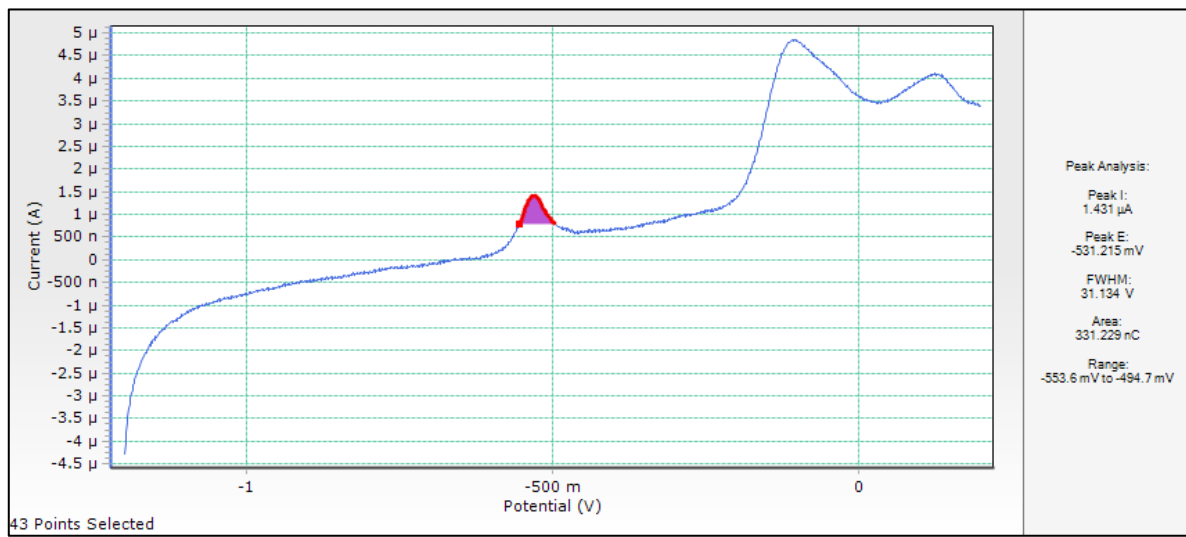


Gráfico 9. Voltamperogramas cíclica de 10 ml de Intensidad Vs Tiempo

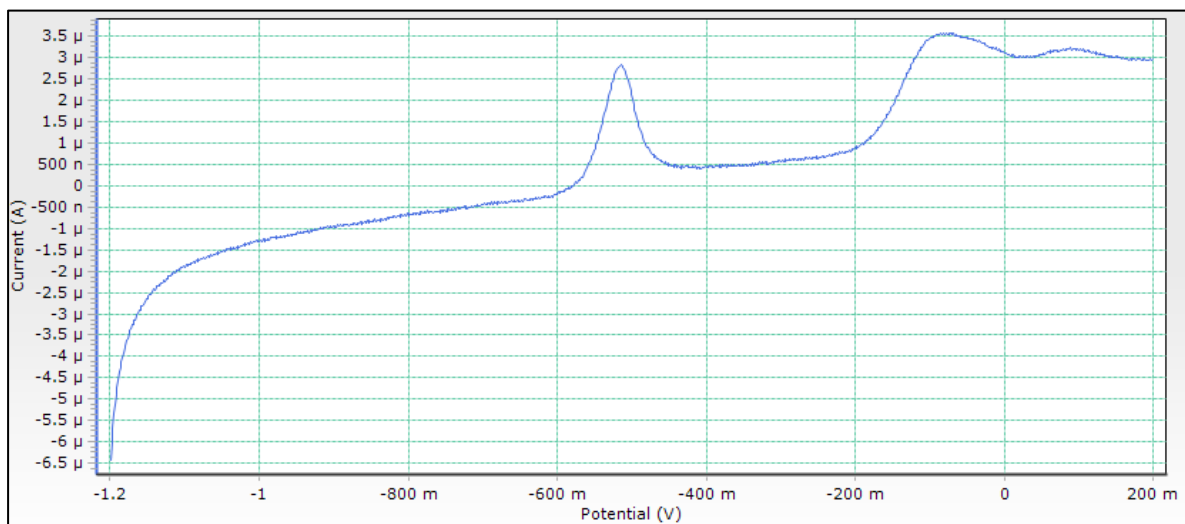


Gráfico 10. Voltamperogramas cíclica de 15 ml de Intensidad Vs Tiempo

CONCLUSIONES

- Al momento de realizar el desarrollo del diseño de la celda electroquímica que empleamos para determinar plomo, fue positiva su implementación, quedándonos resultados y procedimientos analíticos óptimos.
- De una manera culminar con la formación de película de bismuto sobre el electrodo de trabajo se realizó de forma estable. Para ello se utilizó una solución búffer de Ácido Acético más Acetato de Sodio con una concentración de 0,1 M y de pH 4,5 (electrolito de soporte) con un voltaje de -1.2, con un tiempo de 50 segundos.
- Las concentraciones de Plomo por voltamperometría por adición estándar en las muestras de agua potable fueron M1 = 0,0896667ppm ; M2 = 0,046 ppm M3 = 0,012 ppm sobrepasan los límites de la Norma INEN

RECOMENDACIONES

Se recomienda para esta investigación se utilice el electrodo de carbón vítreo modificado con bismuto ya con él se puede obtener mejores resultados para determinar Plomo en el Agua Potable, este servirá para mejorar el límite de detección y la sensibilidad del método Se debe tener en cuenta que en las tuberías del agua potable no contengan soldaduras de plomo. Se recomienda utilizar el método de redisolución anódica para presentes y futuras investigaciones de metales pesados en agua potable También al momento de homogenizar los balones hay que tener en cuenta antes de preparar las soluciones con las que se va a utilizar para determinar Plomo.ya que es muy delicada la manipulación de este método.

BIBLIOGRAFÍA

1. Raimon G, Vernon GT. ¿ES EL PLOMO EMPLEADO EN DEPORTES (CAZA, TIRO Y PESCA). Revista Española de Salud Pública. 2005; 79(6).
2. ORNELAS M, SANÍN L, DÍAZ F. Evaluación de riesgo de intoxicación por plomo en la zona urbana aledaña a una fundidora en Chihuahua, México. Revista Tecnociencia Chihuahua. 2007 Enero-Abril; 1(1).
3. Rondón W, Sifontes ÁB, Freire D, Quinta MI. Remoción de plomo en soluciones acuosas empleando. Rev. Ambient. Água. 2015 enero-marzo; 10(1).
4. Mezquía A, Aguilar J, Cumbá C, González Y, Sardiñas O, Acosta L. Efectos del plomo sobre el aprendizaje en educandos. Revista Cubana de Higiene y Epidemiología. 2009; 47(2).
5. Stauffer B. Algo no está a plomo, Cuando el tratamiento del agua causa contaminación con plomo. Environmental Health Perspectives. 2009 DICIEMBRE; 117(12).
6. Monteverde M, Cipponeri M, Angelaccio C. The origin and quality of water for human consumption: the health of the population residing Greater Buenos Aires. SALUD COLECTIVA, Buenos Aires, 9(1):53-63, January - April, 2013. 2013 January - April.
7. Blanco AL, Gutiérrez DA, Jiménez de Blas O. ESTUDIO DE LOS NIVELES DE PLOMO, CADMIO, ZINC Y ARSÉNICO. Rev. Esp. Salud Pública. 1998 enero, febrero; 72(1).
8. Eróstegui CP. CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS. Revista Científica Ciencia Médica. 2009; 12(1).
9. Puga S, SM, LT, QC, & CA. CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN SUELO PROVOCADA POR LA INDUSTRIA MINERA. SCIELO. 2006 Diciembre; (150).
10. González E, González E, Bedolla C. Niveles de plomo en sangre y factores de riesgo por envenenamiento de plomo en niños mexicanos. Rev. Fac. Ing. Univ. 2008 MARZO; 43(114-119).
11. Ruíz CN, Méndez M. Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). Arch Neurocién (Mex). 2011; 16(3).
12. Sepúlveda A V, Vega M J, Delgado I. Exposición severa a plomo ambiental. Rev. méd. Chile. 2000 febrero; 128(2).
13. Nava c, Mendez M. Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo,

- arsénico y talio). Arch Neurocién (Mex). 2011 julio-septiembre; 16(3).
14. Valdivia M. INTOXICACIÓN POR PLOMO.. Acta Médica Peruana. 2005 Enero; 23.
 15. Galli A, Souza DD, Garbellini GS, Cláudia F. B C, Mazo L, Avaca LA. UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS NA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS EM ALIMENTOS. Quim. Nova. 2006 ; 29(1 ;105-112).
 16. Gomez B, Soria E. temas para residentes análisis electroquímicos. Rev. Diag.Biol. 2002 enero-marzo; 51(1).
 17. electrónica Smcivpul. Revista chilena de ingeniería. 2014; 22(3).
 18. S. Gómez-Biedma ESMV. temas para residentes análisis electroquímico. Rev Diagn Bio. 2002 enero,marzo; 51(1).
 19. ALVES MA. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DETERMINACIÓN Y ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO. Scielo. .
 20. RICO Y, ELSNER C, BIDEAIN JC. LA VOLTAMPEROMETRÍA DE MICROPARTÍCULAS EN LA DIFERENCIACIÓN DE ÓXIDOS Y OXIHIDRÓXIDOS DE HIERRO. Revista de la Asociación Geológica Argentina. 2007; 62(3).
 21. Diaz O. detección de metales pesados mediante voltametría de redisolución anódica en sistemas de flujo con lazo cerrado. Scielo. 2007 diciembre.
 22. Blanco F. implementación de dos métodos voltamperométricos Determinación de mercurio y cianuro libre en agua potable y fuentes de agua sin tratamiento en el laboratorio departamental de salud pública de Santander. scielo. 2011 marzo.
 23. MFS T, LH MJ, O FF, ER D, Calvalheiro.ÉTG.. Voltametric Determination of Dypirone using a N,N ethylenebis(salicylideneamino)oxovanadium(IV)modified Carbon-Paste Electrode. 2004;(803-808).
 24. L. Vera GIAL, GiraldoB.I.L MSIB, Segura G.I ARR. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Ni/CU/CO. REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA.. 2006; 38(4).
 25. Karimi M, Ensafib , HR E. ferrocenedicarboxylic acid modified carbon paste electrode: a sensor for electrocatalytic Determination of Hydrochlorothiazide. scielo. 2009;(880-887).
 26. Adolfo La Rosa Toro G. Fredy Vigo López GMT. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DEL PISCO. Rev Soc Quím Perú. 2011; 77(2).

ANEXOS



Tabla 2. Normas INEN 1108 Quinta Revisión 2014

PARAMETRO	UNIDAD	Límite máximo permitido
Características físicas		
Color	Unidades de color aparente (Pt-Co)	15
Turbiedad	NTU	5
Olor	---	no objetable
Sabor	---	no objetable
Inorgánicos		
Antimonio, Sb	α 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 1)
Cobre, Cu	mg/l	2,0
Cromo, Cr (cromo total)	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
<p>1) Es el rango en el que debe estar el cloro libre residual luego de un tiempo mínimo de contacto de 30 minutos</p> <p>* Corresponde a la radiación emitida por los siguientes radionucleídos: 210Po, 224Ra, 226Ra, 232Th, 234U, 238U, 239Pu</p> <p>** Corresponde a la radiación emitida por los siguientes radionucleídos: 60Co, 89Sr, 90Sr, 129I, 131I, 134Cs, 137Cs, 210Pb, 228Ra</p>		

Urkund Analysis Result

Analysed Document: TESIS ANDREA GONZALEZ ENIT MOLINA.docx (D16165961)
Submitted: 2015-11-12 15:10:00
Submitted By: hromero@utmachala.edu.ec
Significance: 3 %

Sources included in the report:

<http://www.buenastareas.com/ensayos/Capitulo-23-De-Fundamentos-De-Quimica/2346084.html>
<http://zafaquimica.blogspot.com/2015/03/celdas-utilizada-en-electroquimica.html>
<http://www.scielo.org.co/pdf/rfiua/n43/n43a10.pdf>
http://www.researchgate.net/publication/242612968_Evaluacin_de_riesgo_de_intoxicacin_por_plomo_en_la_zona_urbana_aleda_a_a_una_fundidora_en_Chihuahua_Mxico_Risk_assessment_in_an_old_lead_smelter_complex_in_Chihuahua_Mxico
<http://scienti1.colciencias.gov.co:8080/gruplac/jsp/visualiza/visualizagr.jsp?nro=00000000008214>

Instances where selected sources appear:

6

DR Hugo Ramirez
