

**EL EFECTO DE LA DIATOMITA EN ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO  
MODIFICADOS EN LA CUANTIFICACIÓN DE IONES COBRE(II) POR  
VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA**

**JEISSON JAIR GUTIÉRREZ MENDOZA**

**DANILO ALFONSO PIÑA VELÁSQUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2016**

**EL EFECTO DE LA DIATOMITA EN ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO  
MODIFICADOS EN LA CUANTIFICACIÓN DE IONES COBRE(II) POR  
VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA**

**JEISSON JAIR GUTIÉRREZ MENDOZA**

**DANILO ALFONSO PIÑA VELÁSQUEZ**

**Trabajo de grado para obtener el título de ingeniero metalúrgico**

**DIRECTOR**

**Dr. MAURICIO RINCÓN ORTIZ**

**CODIRECTOR**

**Dr. ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2016**

## DEDICATORIA

Al Señor por darme la vida, la fuerza y la perseverancia para alcanzar este logro en mi vida, en el todo lo podemos y sin el nada somos. “¡Sé fuerte y valiente y pon manos a la obra! No tengas miedo ni te desanimas, porque el Señor mi Dios, estará contigo. Él no te fallará ni te abandonará.” 1 Crónicas 28:20

A mis familiares por creer en mí y por apoyarme de una u otra manera, a mi abuela por ser el pilar más importante en mi vida, por tenderme la mano, por darme consejos y acogerme en su vida como un hijo más. A mis padres, porque en la humildad de su vida, se esforzaron por darme lo necesario para culminar mis estudios. A mi madre por sentirse orgullosa de mí, a mi padre en particular por enseñarme el valor de la vida, por su carisma y amor. A mi tío Samuel por interesarse en mi bienestar y mi futuro, por darme herramientas para luchar por mis sueños, por ser una persona grata, alegre y un ejemplo de vida.

A Elizabeth, la mujer que me entrega su amor cada día, que siempre ha estado siguiendo mis pasos, me ha apoyado, me ha contagiado las ganas de seguir adelante con energía y su felicidad. A ella por regalarme sonrisas y reconfortarme cuando lo necesite, porque junto a ella he crecido y aprendido a ser mejor persona.

Jeisson Jair Gutiérrez Mendoza

## **DEDICATORIA**

Dedico este trabajo de grado primero a Dios por haberme dado vida y guiarme cuando más lo necesitaba. “Ya te lo he ordenado, sé fuerte y valiente. No tengas miedo ni te desanimes porque el Señor tu Dios te acompañará dondequiera que vayas.” Josué 1:9

A todos mis familiares por apoyarme, a mi madre Matilde Velásquez por ser la mejor madre, por ser una madre comprensiva, amorosa y que siempre creyó en mí. A mi padre por darme consejos, por apoyarme económicamente y darme ánimos. A mis hermanos que siempre me ayudaron cuando los necesite. A la familia Silva Gelvez que me abrió las puertas de su hogar y me hicieron sentir uno más de ellos.

A todos mis compañeros que estuvieron conmigo en este largo, pero lindo camino de formación profesional.

Danilo Alfonso Piña Velásquez

## AGRADECIMIENTOS

Nuestros más sinceros agradecimientos a nuestro director, el Dr. Mauricio Rincón Ortiz y a nuestro codirector, el Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes por su continuo seguimiento, apoyo y orientación en el camino de la investigación, por aprecio y su interés hacia nosotros, fueron la guía para culminar nuestro trabajo.

A nuestra alma mater, la *Universidad Industrial de Santander* por ser la institución que nos formó como profesionales y nos hizo crecer como personas, fue realmente un privilegio haber estado en sus aulas, al *Centro de Materiales y Nanociencias (CMN)* y al *Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT)* por habernos aportado las herramientas necesarias para realizar nuestro trabajo de investigación.

Gracias al *Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalúrgia y Medio Ambiente (GIMBA)*, al *Laboratorio de Rayos X*, al *Grupo de Investigación en Polímeros (GIP)* y al *Laboratorio de Microscopia* del Parque Tecnológico Guatiguará, por su intervención y aporte en el desarrollo de la investigación.

## ÍNDICE GENERAL

	<b>Pág.</b>
1. ANTECEDENTES	14
2. OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GENERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. METODOLOGÍA	19
3.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	19
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA	19
3.3 REACTIVOS Y SOLUCIONES	19
3.4 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO	20
3.5 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	20
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA	22
4.2 ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS	25
4.3 CUANTIFICACIÓN DE COBRE(II)	28
5. CONCLUSIONES	31
6. RECOMENDACIONES	32
REFERENCIAS	33
BIBLIOGRAFÍA	37

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Perturbación impuesta al electrodo de trabajo en la técnica de voltamperometría de redisolución anódica, en el recuadro se presenta la respuesta obtenida en la etapa de redisolución (voltamperograma de pulso diferencial).	16
<b>Figura 2.</b> Diagrama de flujo de la metodología de la investigación.	21
<b>Figura 3.</b> Micrografía de FESEM característica de la muestra de diatomita.	22
<b>Figura 4.</b> Difractograma de rayos X de la muestra mineral: (mv) moscovita, (ab) albita, (pf) pirofilita, (cz) cuarzo, (vc) vermiculita, (rb) riebeckita y (cd) corindón.	23
<b>Figura 5.</b> Curva de TGA de la muestra mineral.	24
<b>Figura 6.</b> Curva de la DSC obtenida para la muestra mineral durante, a) calentamiento y b) enfriamiento.	24
<b>Figura 7.</b> Voltamperograma obtenido con un MCPE 80/20 a diferentes velocidades de barrido en una solución $10^{-3}$ M $\text{Cu}^{2+}$ .	25
<b>Figura 8.</b> Voltamperogramas cíclicos representativos obtenidos sobre un MCPE 70/30 en una solución $10^{-3}$ M $\text{Cu}^{2+}$ .	26
<b>Figura 9.</b> Voltamperogramas lineales obtenidos en los electrodos: a) CPE, b) MCPE 90/10, c) MCPE 80/20 y d) MCPE 70/30 en una solución $10^{-3}$ M $\text{Cu}^{2+}$ .	27
<b>Figura 10.</b> Variación de la relación entre la carga de oxidación $Q_a$ y de reducción $Q_c$ como función de la velocidad de barrido.	28

**Figura 11.** Voltamperogramas de redisolución anódica obtenidos después de imponer un potencial de -325 mV, en una solución de 1 ppm Cu(II) sobre los electrodos a) CPE, b) MCPE 90/10, c) MCPE 80/20 y d) MCPE 70/30. 29

**Figura 12.** Corriente de pico obtenido por ASV para los electrodos a) CPE, b) MCPE 90/10, c) MCPE 80/20 y d) MCPE 70/30 en soluciones de Cu(II). En el recuadro se muestran los voltamperogramas obtenidos para el CPE en cada una de las concentraciones indicadas en la figura. 30

## RESUMEN

**TÍTULO:** EL EFECTO DE LA DIATOMITA EN ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS EN LA CUANTIFICACIÓN DE IONES COBRE(II) POR VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA

**AUTORES:** JEISSON J. GUTIÉRREZ MENDOZA, DANILO A. PIÑA VELÁSQUEZ

**PALABRAS CLAVE:** diatomita, electrodos de pasta de carbono, electroquímica analítica, voltamperometría de redisolución anódica.

**DESCRIPCIÓN:** Con la finalidad de mostrar el efecto de la incorporación de un mineral de diatomita en electrodos de pasta de carbono para cuantificar iones cobre(II) en solución acuosa, se estudió el comportamiento electroquímico del cobre utilizando electrodos de pasta de carbono sin modificar (CPE) y modificados con diatomita (MCPE), en las proporciones grafito/diatomita 90/10, 80/20 y 70/30. Para ello se usó una combinación de técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Para caracterizar el modificador (diatomita) se realizaron mediciones de difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido de emisión de campo con análisis elemental por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. Se encontró que la diatomita tiene una morfología cilíndrica y porosa y la muestra está compuesta principalmente de SiO<sub>2</sub>. La cuantificación de Cu<sup>2+</sup> se realizó mediante voltamperometría de redisolución anódica, encontrando que es posible determinar Cu<sup>2+</sup> a niveles traza. Para determinar las características que el modificador le otorga al electrodo en cuanto a su sensibilidad y límite de detección se realizaron curvas de calibración. El MCPE 80/20 presenta una mayor sensibilidad y un menor límite de detección, llegando a un valor de 0,21 ppm de cobre(II).

---

Proyecto de grado

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Dr. Mauricio Rincón Ortiz

Codirector: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes

## ABSTRACT

**TITLE:** THE EFFECT OF THE DIATOMITE ON MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODES IN QUANTIFICATION OF COPPER(II) IONS BY ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

**AUTHORS:** JEISSON J. GUTIEREEZ MENDOZA, DANILO A. PIÑA VELAZQUEZ

**KEYWORDS:** Diatomite, carbon paste electrodes, analytical electrochemistry, anodic stripping voltammetry.

**DESCRIPTION:** In order to illustrate the effect of the incorporation of a mineral diatomite in carbon paste electrodes to quantify copper(II) ions in aqueous solution, the electrochemical behavior of copper has been studied using carbon paste electrodes unmodified (CPE) and modified with diatomite (MCPE), in proportions graphite/diatomite 90/10, 80/20 and 70/30. For that reason a combination of electrochemical technic was used: cyclic voltammetry and chronoamperometry. To characterize the modifier (diatomite) measurements of X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy with elemental analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry were performed. It was found that the diatomite has a cylindrical and porous morphology and the sample is mainly composed of SiO<sub>2</sub>. Quantification of Cu<sup>2+</sup> was performed by anodic stripping voltammetry, finding that it is possible to determine Cu<sup>2+</sup> at trace levels. To determine the characteristics that the switch gives the electrode in their sensitivity and detection limit curves were performed. The MCPE 80/20 is more sensitive and showed a lower detection limit, reaching a value of 0,21 ppm of copper(II).

---

Degree Project

Physicochemical Engineering Faculty. School of Metallurgic Engineering and Materials Science.

Director: Dr. Mauricio Rincón Ortiz

Co-director: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes

## 1. ANTECEDENTES

Las técnicas electroanalíticas usan medidas eléctricas de corriente, potencial o carga, para cuantificar analitos<sup>1</sup> a través de las reacciones electroquímicas que ocurren en una interfase electrodo/solución. Los avances en el desarrollo de la instrumentación electrónica y las técnicas electroquímicas han expandido el uso del electroanálisis hacia nuevos entornos, como la vigilancia del medio ambiente, el control de calidad industrial y los análisis biomédicos [1]. Una de las técnicas electroquímicas que permite realizar la cuantificación de iones metálicos en solución acuosa es la voltamperometría.

La voltamperometría involucra un conjunto de técnicas electroanalíticas que se basan en la relación que existe entre la corriente y el potencial en un proceso electroquímico. Utiliza un electrodo de trabajo sobre el cual se aplica un barrido de potencial que puede exponer cuantitativa, selectiva y simultáneamente varias especies químicas [2]. La instrumentación que se emplea es más económica que la usada por técnicas analíticas como la espectroscopia de absorción atómica (AAS) y de plasma acoplado inductivamente. Además, es una técnica que tiene una buena precisión, exactitud, sensibilidad y selectividad, características que se pueden mejorar aún más mediante la introducción de nuevos tipos de electrodos o mediante el desarrollo de nuevo métodos de análisis [3]. Aunque existen diferentes tipos de voltamperometría, uno de los más utilizados en el análisis y cuantificación de iones metálicos es la de redisolución, que puede ser anódica o catódica dependiendo del carácter oxidante o reductor del electrodo durante la etapa de redisolución. Estos métodos constan esencialmente de los dos pasos que se describen a continuación [2,4]:

*Etapa de preconcentración:* tiene el objetivo de aumentar la concentración del analito sobre la superficie del electrodo de trabajo. Para conseguir resultados reproducibles es necesario controlar la agitación, el tiempo de concentración, la temperatura, el área del electrodo y el potencial inicial aplicado (electrólisis).

---

<sup>1</sup> Un analito es una especie química que es identificable y cuantificable mediante un proceso de medición.

*Etapa de redisolución:* permite determinar la cantidad de analito depositado sobre la superficie del electrodo mediante la aplicación de un barrido de potencial en sentido contrario al inicial.

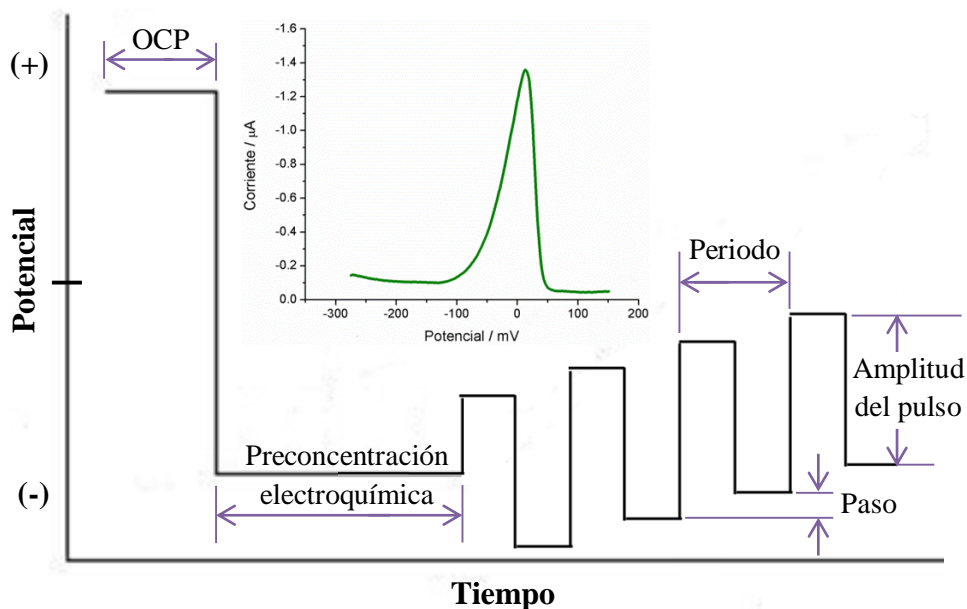
Debido a las bajas concentraciones de los analitos en las muestras es necesario realizar una etapa previa de preconcentración antes de la cuantificación, además esta etapa sirve para aislar el analito de la matriz y por lo tanto mejorar la selectividad, la sensibilidad y la estabilidad del método de análisis. La preconcentración electroquímica permite un eficiente enriquecimiento y aislamiento de los componentes traza, con la ventaja que requiere poco o nada de adición de reactivos, minimizando los riesgos de contaminación. Además se puede acoplar a una serie de técnicas analíticas como la voltamperometría de redisolución anódica (ASV por sus siglas en inglés) [4].

En la ASV el electrodo se comporta como un cátodo durante la etapa de concentración y como un ánodo durante la etapa de redisolución. En esta técnica el analito se deposita electrolíticamente sobre el electrodo al aplicarle un potencial constante más negativo que el de la especie redox de interés, quedando esta reducida y acumulada en el electrodo. Al aplicar posteriormente un barrido de potencial positivo al electrodo, se origina la redisolución de la especie oxidándola y generando así una corriente anódica o farádica que se registra en un gráfico de corriente vs potencial llamado voltamperograma (Figura 1). La corriente medida durante esta última etapa se puede relacionar con la cantidad de analito que se había preconcentrado sobre el electrodo [5,6]. El uso de la ASV ha crecido debido a su capacidad para determinar de manera simultánea varias especies químicas metálicas, permitiendo su cuantificación a niveles de concentración que van hasta las partes por billón y por su instrumentación relativamente económica [5].

Los electrodos de pasta de carbono CPE pueden ser usados para cuantificar cationes metálicos. Los CPE fueron introducidos por Adams a finales de los años 50, y consisten en una mezcla de polvo de grafito de alta pureza y un líquido aglomerante que debe ser poco volátil, insoluble y libre de impurezas electroactivas. Con este fin suele utilizarse como sustancia aglomerante aceite de parafina o de silicón, nujol, bromoformo, entre otros. Por lo

general, la velocidad de la transferencia electrónica disminuye con la adición del aglomerante, por lo que la relación entre el polvo de grafito y el líquido viene determinada por las propiedades y la consistencia deseada de la pasta [6,7].

**Figura 1.** Perturbación impuesta al electrodo de trabajo en la técnica de voltamperometría de redisolución anódica, en el recuadro se presenta la respuesta obtenida en la etapa de redisolución (voltamperograma de pulso diferencial).



Los CPE pueden ser considerados como el primer paso de una nueva era en el electroanálisis, pues permiten modificar la superficie del electrodo que estará en contacto con la disolución. Utilizando un electrodo de pasta de carbono modificado (MCPE) se pone a prueba un gran control sobre las características del electrodo no sólo directamente al aplicar el potencial, sino también sobre la superficie reactiva [8]. Para la preparación de los MCPE suelen utilizarse diversos métodos, el más utilizado para preparar un MCPE es la mezcla directa del modificador con la pasta [7,9].

La adición de un modificador capaz de preconcentrar iones metálicos en la superficie del electrodo puede dar lugar a procedimientos electroanalíticos más selectivos y sensibles [10-12]. Por ejemplo, se ha utilizado un electrodo modificado con ionóforos  $\beta$ -ciclodextrina y

1,4-bis(6-bromohexiloxi)benceno para determinar Cu(II), con el cual se obtiene una buena selectividad en presencia de otros iones metálicos, tiempos de respuesta relativamente cortos y un límite de detección bajo incluso a valores bajos de pH [13].

Con un electrodo modificado con carbón vegetal fue posible cuantificar Cu(II) en bebidas con alto grado de alcohol, en presencia de los iones Fe(II), Pb(II) y Zn(II), obteniendo buena selectividad, sensibilidad y a un bajo costo instrumental en comparación con la AAS [14].

La sílice con su alta capacidad de adsorción, estabilidad química y posibilidad de funcionalización hace que se convierta en un excelente agente modificador para elaborar MCPE. Diversos trabajos han demostrado las potencialidades del uso de electrodos modificados con sílice para la determinación de iones metálicos como el Cu(II) por medio de técnicas voltamperométricas [10]. Por ejemplo, se ha utilizado un MCPE con nano-sílice para cuantificar iones Cu(II) mediante ASV de onda cuadrada, obteniendo un incremento en el pico de corriente de redisolución comparado con un CPE. Igualmente dichos electrodos presentaron una alta selectividad en presencia de iones interferentes, también presentaron una respuesta relativamente rápida y un potencial de respuesta estable [15].

También se ha utilizado diatomita como modificador de los CPE para cuantificar iones no metálicos utilizando técnicas voltamperométricas [16,17]. Los resultados obtenidos mostraron una buena estabilidad química, límites de detección bajos, tiempos cortos de respuesta y una alta confianza para ser utilizados en mediciones de muestras reales. Se usó diatomita como modificador porque es una roca sedimentaria silíceas con buenas propiedades de adsorción. Además presenta un grano muy fino, es porosa y químicamente inerte en la mayoría de líquidos [18], características muy distintivas que hacen que se pueda utilizar también como modificador en la cuantificación de iones metálicos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Elaborar un MCPE que permita cuantificar iones Cu(II) a nivel traza en soluciones de grado analítico por voltamperometría de redisolución anódica.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Determinar la composición química y la morfología de una muestra procesada de diatomita.
- b) Determinar la cantidad de diatomita en los MCPE que permita una mayor sensibilidad para cuantificar iones Cu(II).
- c) Determinar la mínima cantidad de iones Cu(II) que se puede cuantificar por voltamperometría de redisolución anódica.

### **3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

Una muestra mineral previamente molida de una mina del Valle del Cauca se tamizó en tamices Tyler malla # 100, 200 y 400. Se usó la fracción de tamaño menor a la malla # 400 (38  $\mu\text{m}$ ). Esta muestra se almacenó en bolsas de sellado hermético con el fin de evitar su contaminación con el ambiente.

#### **3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA**

Las micrografías para el análisis de morfología y distribución de tamaño se obtuvieron por FESEM en un microscopio marca FEI modelo Quanta Feg 650, con un recubrimiento previo de la muestra con oro para mejorar la visualización, las imágenes se obtuvieron con electrones secundarios a un voltaje de aceleración de 10 kV. Para el análisis de composición elemental se utilizó un detector para análisis puntual de EDS. Para identificar las fases presentes en la muestra, se realizó un análisis cualitativo por DRX en un equipo Bruker modelo D8 Advance con geometría DaVinci. La identificación se realizó mediante la comparación de perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Un análisis cuantitativo se realizó mediante el refinamiento por el método de Rietveld, agregando a la muestra óxido de aluminio ( $\alpha$ -corindón) correspondiente al 20%. Para analizar las propiedades térmicas de la muestra, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) con un flujo de nitrógeno de 20 mL/min, y una rampa de calentamiento de 20 °C/min. Además se realizó una calorimetría diferencial de barrido (DSC) con un flujo de nitrógeno de 20 mL/min y una rampa de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min.

#### **3.3 REACTIVOS Y SOLUCIONES**

Todas las diluciones se obtuvieron a partir de una solución madre  $10^{-3}\text{M}$  de Cu(II), preparada con agua desionizada (resistividad 18,2 M $\Omega$ ) obtenida en un sistema de purificación milli-Q,

y con  $\text{CuSO}_4$  pentahidratado del 99,5% de pureza. Todas las soluciones analíticas contienen 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a pH 3, ajustado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Las soluciones analíticas se prepararon con concentraciones de 1, 5, 7 y 10 ppm de  $\text{Cu(II)}$ , y estas fueron validadas con AAS.

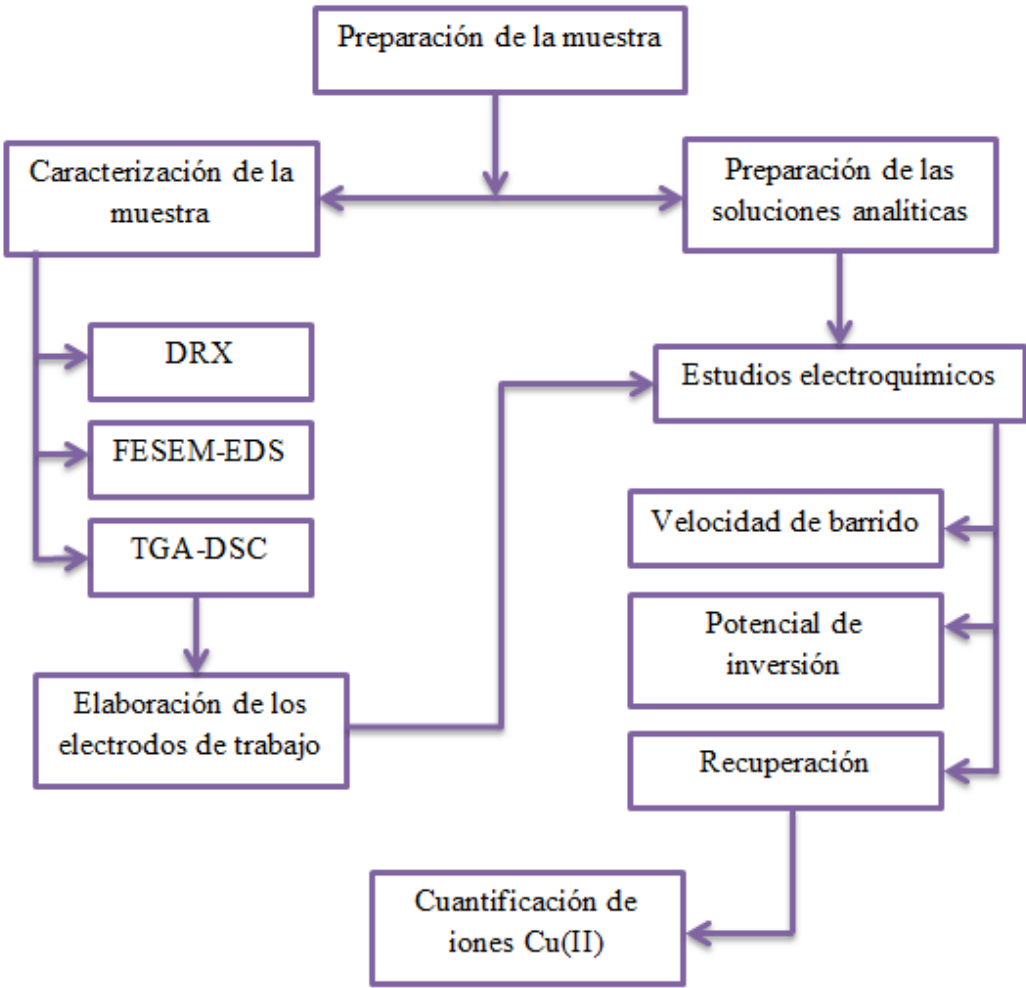
### **3.4 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO**

Los MCPE se prepararon mezclando en un mortero agata grafito de alta pureza y diatomita en tres proporciones grafito/diatomita: 90/10, 80/20 y 70/30. A cada mezcla de grafito/diatomita se le agregó como aglomerante aceite de silicón ( $\rho=0,963 \text{ g/cm}^3$ ) gota a gota, para hacer una mezcla con 70% de sólidos y 30% de aglomerante. Se mezcló de nuevo en el mortero por 1 hora, haciendo un enrejado a la media hora con el fin de lograr una pasta homogénea. Después la pasta se introdujo en jeringas desmontables para su posterior uso. El CPE se preparó mezclando el grafito y el aglomerante en las cantidades de sólidos y líquido anteriormente mencionadas.

### **3.5 MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS**

Todas las medidas se realizaron en una celda de tres electrodos. En todos los casos se utilizó como contraelectrodo una barra de grafito de alta pureza y como electrodo de trabajo se utilizaron los electrodos descritos anteriormente, los cuales se conectaron al equipo por medio de un alambre de cobre soldado a un alambre de platino, siendo este último introducido dentro la pasta. Para los estudios de velocidad de barrido, potencial de inversión y porcentaje de recuperación se utilizó un electrodo de referencia de  $\text{Ag/AgCl}$  3M  $\text{KCl}$  en un capilar de Luggin, usando un potenciostato Autolab PGSTAT302N y el software Nova 1.10.4. Para la cuantificación de iones  $\text{Cu(II)}$  se utilizó un electrodo de calomel saturado (SCE por sus siglas en inglés) en un capilar de Luggin con un potenciostato Gamry Interface 1000, con la técnica de ASV, a una velocidad de barrido  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , amplitud de pulso de 50 mV, un paso de 5 mV y tiempo de deposición de 120 s. Todas las mediciones se realizaron en soluciones desoxigenadas con nitrógeno durante 20 minutos.

**Figura 2.** Diagrama de flujo de la metodología de la investigación.

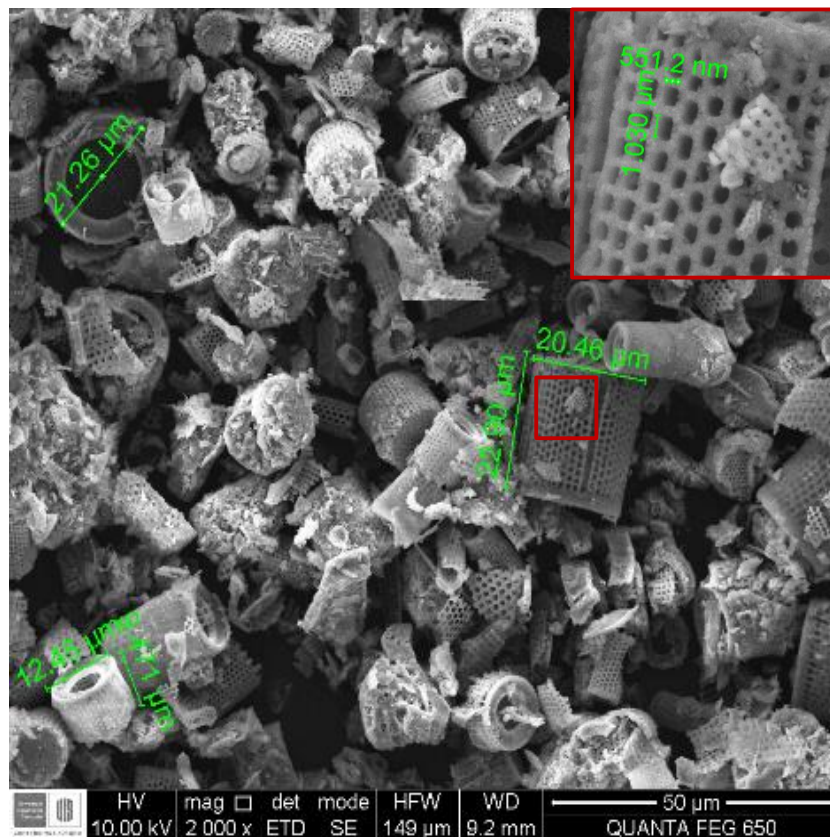


## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA

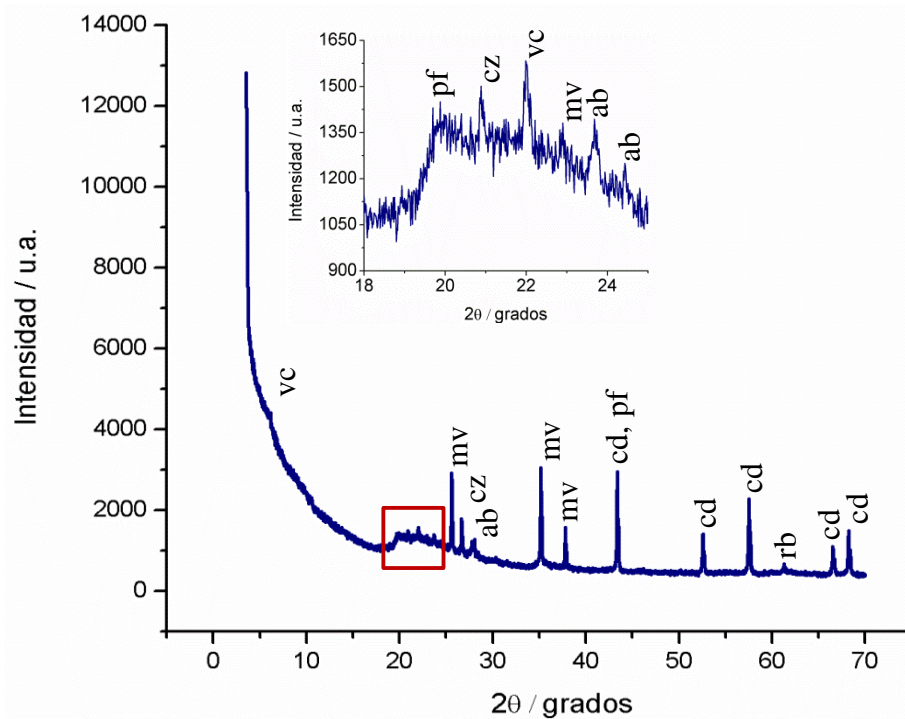
En la Figura 3 se presenta una micrografía de la muestra mineral estudiada. La muestra está formada por partículas de forma cilíndrica huecas, y las paredes tienen poros con un arreglo ordenado a lo largo del eje vertical. Los cilindros tienen longitudes menores a  $40\ \mu\text{m}$  y diámetros que no superan los  $25\ \mu\text{m}$ , mientras que los poros tienen forma de rectángulos con los vértices redondeados y dimensiones menores a  $1,5\ \mu\text{m}$ . El tamaño de partícula es heterogéneo y una parte significativa de las partículas se encuentran fragmentadas. Esta morfología es característica de las diatomeas céntricas del orden de las aulacoseiras [19].

**Figura 3.** Micrografía de FESEM característica de la muestra de diatomita.



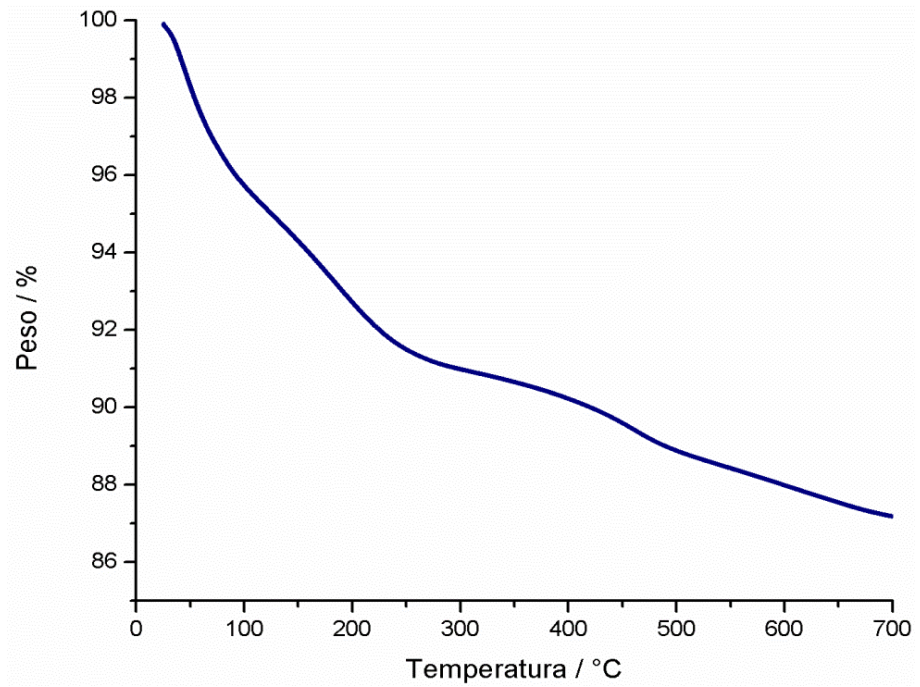
Se realizó un análisis cuantitativo de la muestra por DRX (Figura 4) y se determinó que el 12,3% de la muestra es cristalina y el 87,7% es amorfo. En el material cristalino se determinó: 4,6% de moscovita, 3,7% de albita, 2,6% de pirofilita, 1,1% de cuarzo y 0,3% de vermiculita, también se detectó la presencia de riebeckita pero en cantidades trazas.

**Figura 4.** Difractograma de rayos X de la muestra mineral: (mv) moscovita, (ab) albita, (pf) pirofilita, (cz) cuarzo, (vc) vermiculita, (rb) riebeckita y (cd) corindón.

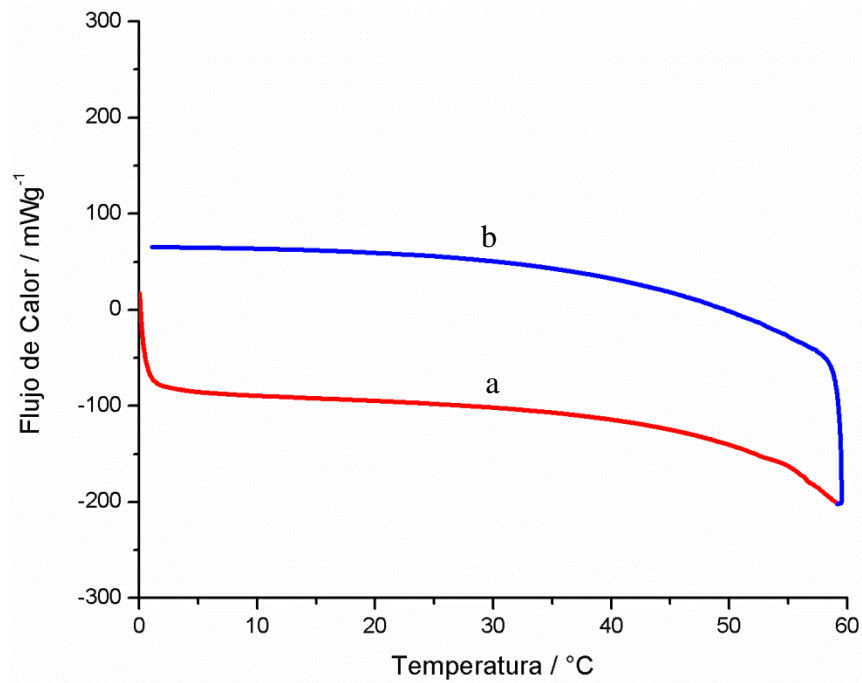


En la Figura 5 se presenta el TGA de la muestra de diatomita, la cual presenta dos intervalos de pérdida de masa, siendo el primero más significativo con una pérdida del 11% antes de los 450 °C, que puede atribuirse a la eliminación del agua adsorbida en la superficie y a la combustión de materia orgánica. Mientras que el segundo presenta una pérdida del 2% después de los 450 °C, probablemente debido a la eliminación del agua estructural y a la falla de algunas estructuras cristalinas [16,21]. La curva de la calorimetría diferencial de barrido (Figura 6) no presenta picos endotérmicos ni exotérmicos, por lo tanto, la diatomita es estable por debajo de los 60 °C, y no tiene una capacidad de almacenamiento de calor latente significativa como se describe en la literatura [20-22].

**Figura 5.** Curva de TGA de la muestra mineral.



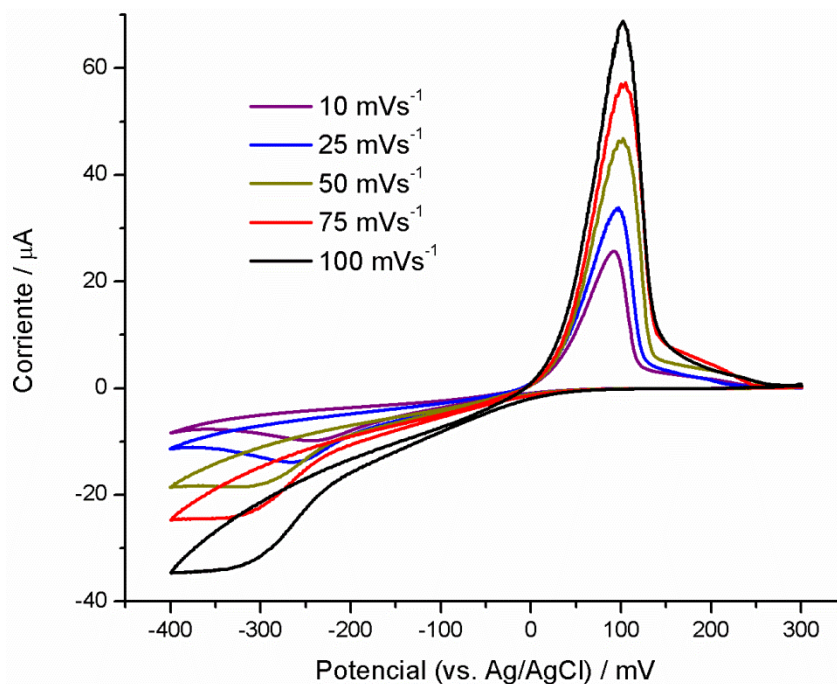
**Figura 6.** Curva de la DSC obtenida para la muestra mineral durante, a) calentamiento y b) enfriamiento.



## 4.2 ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS

Con el objetivo de estudiar la reducción de Cu(II) sobre un electrodo modificado con diatomita, se realizó un estudio voltamperométrico de las velocidades de barrido (Figura 7), en una ventana de potencial de -400 mV a 300 mV vs Ag/AgCl. Al aumentar la velocidad de barrido, la respuesta en corriente aumenta su magnitud y a su vez el pico se vuelve más fino. Este comportamiento es característico en todos los electrodos, por lo que se eligió trabajar a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

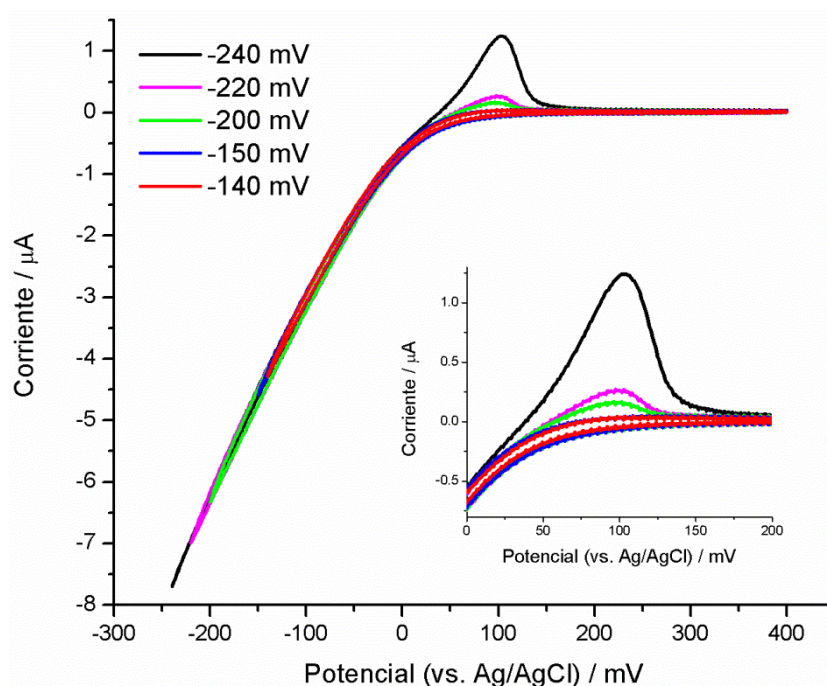
**Figura 7.** Voltamperograma obtenido con un MCPE 80/20 a diferentes velocidades de barrido en una solución  $10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$ .



En la Figura 8 se muestran distintos voltamperogramas iniciando la perturbación en dirección negativa a partir del potencial de circuito abierto (OCP), invirtiendo el barrido a distintos potenciales y manteniendo en un valor constante de 400 mV el segundo potencial de inversión. En general, después de iniciada la perturbación hay un incremento de la corriente, como resultado de la reducción de iones Cu(II) a Cu metálico, y posterior a la inversión del barrido, en corrientes positivas, aparece un pico asociado al proceso de oxidación del Cu

metálico a Cu(II). Entre mayor es el potencial de inversión la corriente del pico de oxidación aumenta. A potenciales de inversión menores que -140 mV se registran corrientes de reducción en el barrido directo, sin embargo, en el barrido inverso el pico de oxidación no se registra. Esto puede deberse al desprendimiento del Cu metálico de la superficie del electrodo, también podría deberse a que los núcleos de Cu metálico difunden hacia el interior del electrodo y por eso no se observa su oxidación, o en último caso se podría estar registrando otra reacción. Este mismo comportamiento se presenta en los demás electrodos, incluyendo el CPE.

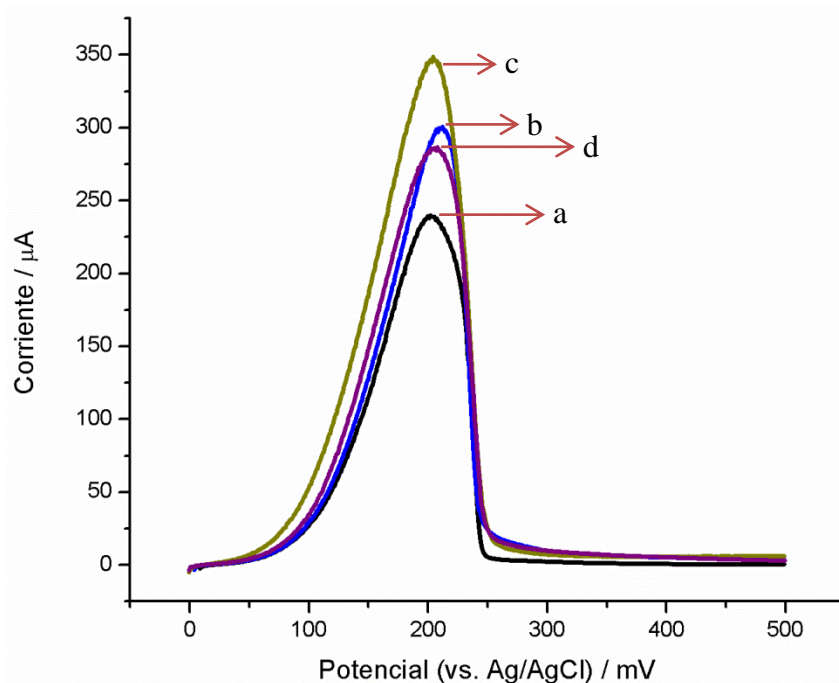
**Figura 8.** Voltamperogramas cíclicos representativos obtenidos sobre un MCPE 70/30 en una solución  $10^{-3}$  M  $\text{Cu}^{2+}$ .



Con el objeto de probar si el aumento de corriente antes mencionado se debe a la reducción del Cu(II) o a otra especie química, se impuso un pulso de potencial de -140 mV durante 180 s e inmediatamente después se perturbó con una rampa de potencial positivo a partir del potencial antes mencionado. En la Figura 9 se presentan los resultados para los electrodos CPE y MCPE con las proporciones grafito/diatomita 90/10, 80/20 y 70/30. En todos los casos se observan picos finos, los cuales son característicos de la oxidación de una especie insoluble

a una soluble [23], por lo que se concluye que el incremento abrupto de la corriente de reducción en potenciales cercanos a 0 V se debe a la reducción de Cu(II). Por tanto, hay una pobre estabilidad del cobre metálico formado sobre la superficie del electrodo en el barrido directo, sobre todo a potenciales menores a -140 mV. La corriente del pico de oxidación del Cu(II) cambia en función de la proporción del modificador en el electrodo, siendo el MCPE 80/20 el electrodo donde se deposita más cobre metálico, mientras que en el CPE la cantidad de cobre depositado es menor (ver más abajo).

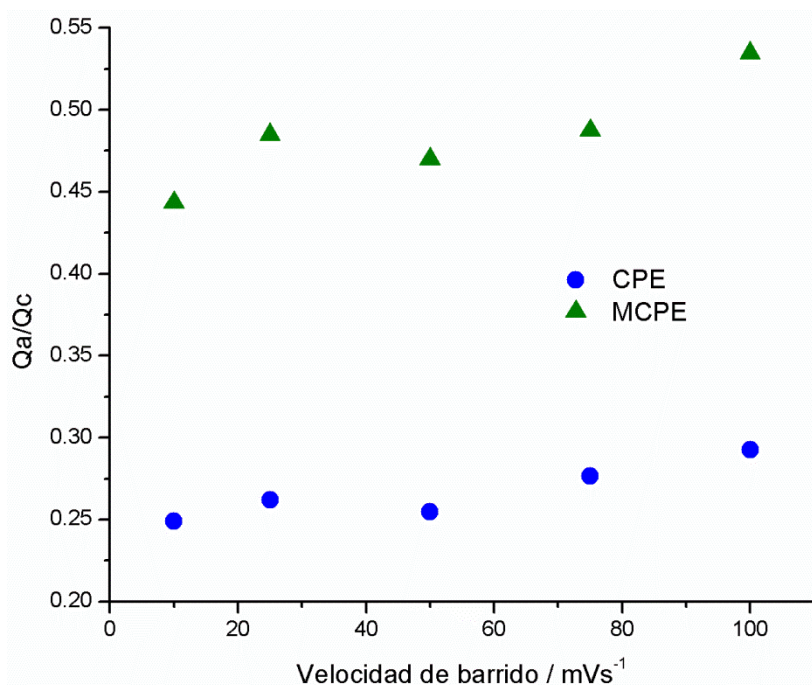
**Figura 9.** Voltamperogramas lineales obtenidos en los electrodos: a) CPE, b) MCPE 90/10, c) MCPE 80/20 y d) MCPE 70/30 en una solución  $10^{-3}$  M  $\text{Cu}^{2+}$ .



En la Figura 10 se presenta el cociente entre la carga de oxidación y reducción  $Q_a/Q_c$ , el cual es una medida de cuanto cobre reducido es oxidado en función de la velocidad de barrido. La carga de oxidación y reducción se obtuvo integrando el área bajo la curva de las curvas voltamperométrica y dividiendo entre la velocidad de barrido. Una relación igual a 1 indica que todo el Cu(II) que se reduce es oxidado, si es menor que uno entonces sólo una parte del Cu(II) que se reduce se oxida. En el CPE se obtuvo una cantidad  $Q_a/Q_c$  alrededor de 0,25 y en el MCPE 80/20 cercana al 0,5.

Según estos resultados los MCPE presentan un mayor cociente  $Q_a/Q_c$  que el CPE, esto se atribuye a que el modificador aumentó la selectividad del analito en la interfase electrodo/solución. Sin embargo, el cociente  $Q_a/Q_c$  en los dos casos tienen valores bajos, lo cual indica una pobre adherencia del cobre sobre la superficie del electrodo.

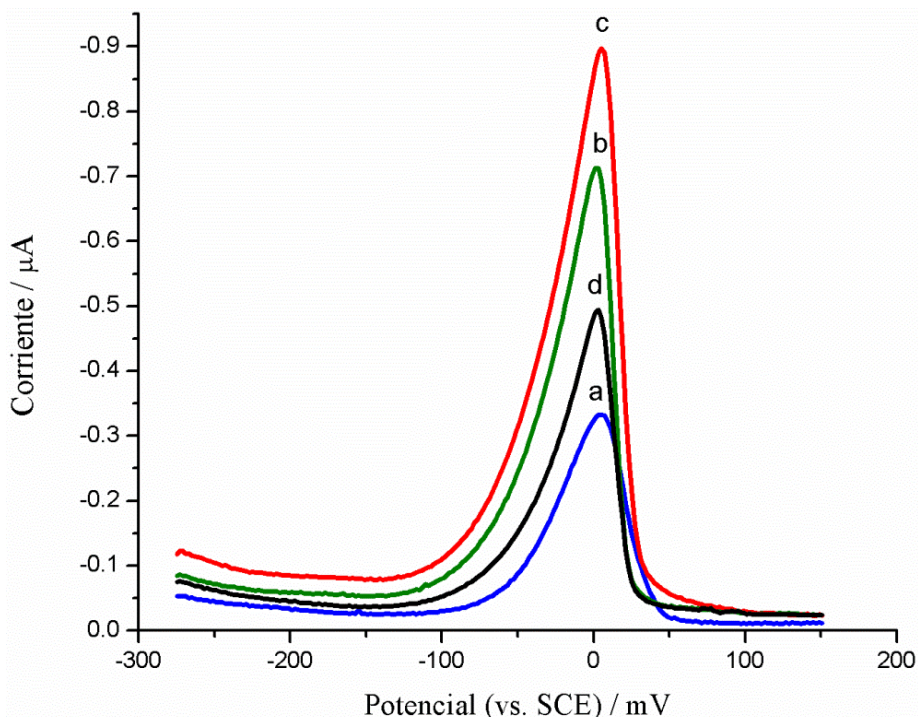
**Figura 10.** Variación de la relación entre la carga de oxidación  $Q_a$  y de reducción  $Q_c$  como función de la velocidad de barrido.



### 4.3 CUANTIFICACIÓN DE COBRE(II)

Con el objeto de determinar el efecto de la cantidad del modificador en la cuantificación del Cu(II) se realizaron mediciones de ASV. En la Figura 11 se muestran los voltamperogramas de pulso diferencial obtenidos después de imponer un potencial de  $-325$  mV vs SCE durante 120 s. Se encontró que la corriente de pico aumenta a medida que aumenta la cantidad del modificador hasta una proporción grafito/diatomita 80/20, y luego esta corriente disminuye. El aumento de la corriente de pico puede estar asociado a las propiedades adsorbentes propias de la diatomita [10].

**Figura 11.** Voltamperogramas de redisolución anódica obtenidos después de imponer un potencial de -325 mV, en una solución de 1 ppm Cu(II) sobre los electrodos a) CPE, b) MCPE 90/10, c) MCPE 80/20 y d) MCPE 70/30.

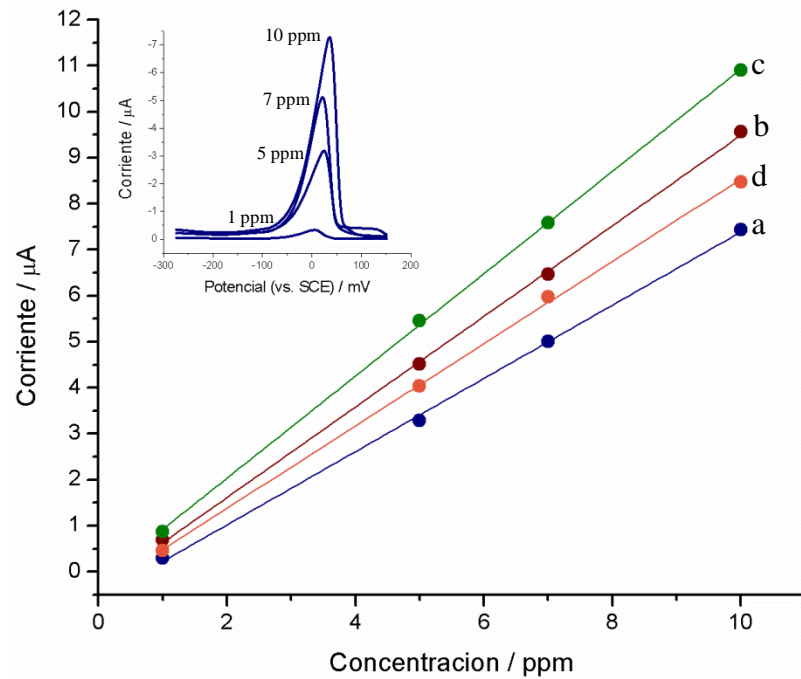


En la Figura 12 se muestra que la corriente de pico aumenta a medida que se incrementa la cantidad del modificador hasta una proporción grafito/diatomita 80/20, y luego esta corriente disminuye para la proporción 70/30. Esto probablemente se debe a que la conductividad disminuye por la gran cantidad de diatomita, la cual es un material aislante. Se calculó el límite de detección (LOD) de cada electrodo con el fin de comparar el efecto de la diatomita. Los LOD se determinaron de acuerdo con la Ec. (1) y a las mediciones realizadas con distintas concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$  para cada uno de los electrodos (Figura 12). Para el CPE el límite de detección fue 0,41 ppm, mientras que para los MCPE 90/10, 80/20 y 70/30 se obtuvieron los valores 0,30, 0,21 y 0,33 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente.

$$LOD = \frac{3 * Sb}{m} \quad (1)$$

En la Ec. (1), LOD es el límite de detección,  $S_b$  es la desviación estándar del blanco y  $m$  es la pendiente de la recta que se ajusta a los puntos de la curva de calibración [24,25].

**Figura 12.** Corriente de pico obtenida por ASV para los electrodos a) CPE, b) MCPE 90/10, c) MCPE 80/20 y d) MCPE 70/30 en soluciones de Cu(II). En el recuadro se muestran los voltamperogramas obtenidos para el CPE en cada una de las concentraciones indicadas en la figura.



## 5. CONCLUSIONES

Los CPE fueron modificados con una muestra de diatomita aulacoseira en diferentes proporciones grafito/diatomita para cuantificar iones  $\text{Cu}^{2+}$ .

Se encontró que el MCPE 80/20 permitió obtener los mejores resultados en cuanto a sensibilidad y límite de detección en la cuantificar iones  $\text{Cu}^{2+}$ .

El uso de diatomita como modificador de los CPE, permitió obtener menores valores para el límite de detección.

## 6. RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio de la conductividad de los electrodos para determinar cuáles son los valores de la resistividad apropiados para realizar la reducción de Cu(II).
- Determinar las áreas de electrodo con el fin de observar el efecto de la cantidad de modificador en la superficie de electrodo.
- Cuantificar otros cationes metálicos usando los MCPE con diatomita.

## REFERENCIAS

- [1] WANG, J. Analytical electrochemistry. 2 ed. Nueva York. Wiley VCH. 2001.
- [2] 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. Tesis de maestría. Universidad Industrial de Santander. 2011.
- [3] DOMÍNGUEZ, F. Aplicación de métodos de preconcentración/determinación de metales pesados en sedimentos y aguas: membranas líquidas-espectroscopía atómica y voltametría de redisolución. Tesis de doctorado. Universidad de Cádiz. 2006.
- [4] KISSINGER, T. & HEINEMAN, R. Laboratory techniques in electroanalytical chemistry. 2 ed. Nueva York. Marcel Dekker. 1996. 719-720 p.
- [5] COPELAND, T. & SKOGERBOE, R. Anodic stripping voltammetry. En: Analytical Chemistry. 1974. Vol. 46, No. 14. 1257-1268 p.
- [6] ŠVANCARA, I; KALCHER, K; WALCARIUS, A. & VYTRAS K. Electroanalysis with carbon paste electrodes. Boca Raton. CRC Press. 2012.
- [7] RUIZ, M. Desarrollo de electrodos modificados química y bioquímicamente para la determinación de compuestos orgánicos de interés toxicológico. Tesis de doctorado. Universidad Complutense de Madrid. 1995.

[8] ROA, G. Diseño y caracterización de electrodos de pasta de carbono modificados con ciclodextrinas: aplicación en la determinación de metales pesados y determinación de sus complejos de inclusión. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana. 2003.

[9] ŠVANCARA, I; VYTRAS, K; KALCHER, K; WALCARIUS, A. & WANG, J. Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. En: Electroanalysis. 2009. Vol. 21, No. 1. 7-28 p.

[10] TAKEUCHI, R; SANTOS, A; PADILHA, P. & STRADIOTTO, N. Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. En: Talanta. 2007. Vol. 71. 771-777 p.

[11] IZADKHAH, V; FARMANY, A. & MORTAZAVI, S. Voltammetric determination of copper in water samples using a Schiff base/carbon nanotube-modified carbon paste electrode. En: Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. Vol. 21. 994-996 p.

[12] WARDANI, N; ISA, I; HASHIM, N. & GHANI, S. Zinc layered hydroxide-2(3-chlorophenoxy)propionate modified multi-walled carbon nanotubes paste electrode for the determination of nano-molar levels copper(II). En: Sensors and Actuators. 2014. Vol. 198. 243-248 p.

[13] ALI, T; ELIDIDAMONY, A; MOHAMED, G. & ELATFY, D. Construction of chemically modified electrode for the selective determination of copper(II) ions in polluted water samples based on new  $\beta$ -cyclodextrine and 1,4-bis(6-bromohexyloxy)benzene ionophores. En: International Journal of Electrochemical Science. 2014. Vol. 9. 2420-2434 p.

[14] OLIVEIRA, P; LAMY-MENDES, A; PISSINATI, E; SALVIO, A; MARCOLINO, L. & BERGAMINI M. Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar. En: Food Chemistry. 2015. Vol. 171. 426-431 p.

[15] AFKHAMI, A; SOLTANI-FELEHGARI, F; MADRAKIAN, T; GHAEDI, H. & REZAEIVALA, M. Fabrication and application of a new modified electrochemical sensor using nano-silica and a newly synthesized Schiff base for simultaneous determination of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> ions in water and some foodstuff samples. En: Analytica Chimica Acta. 2013. Vol. 771. 21-30 p.

[16] CALISKAN, N; SOGUT, E; SAKA, C; YARDIM, Y. & SENTURK, Z. The natural diatomite from Çaldıran-Van (Turkey): electroanalytical application to antimigraine compound Naratriptan at modified carbon paste electrode. En: Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening. 2010. Vol. 13. 703-711 p.

[17] PUPĂZAN, I. & GLIGOR, D. Carbon paste electrodes modified with diatomite adsorbed with toluidine blue, used for nitrite detection in water. En: Studia Universitatis Babes-Bolyai Ambientum. 2013. Vol. 58. 111-120 p.

[18] CRANGLE, R. Diatomite: Statistics and Information of U.S. Geological Survey. Disponible en: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/diatomite/> - Consultado el 02 de febrero de 2016.

[19] SPAULDING, S; LUBINSKI, D. & POTAPOVA, M. Las diatomeas de los Estados Unidos. Disponible en: <http://westerndiatoms.colorado.edu> - Consultado el 21 de marzo de 2016.

- [20] KONUKLU, Y; ERSOY, O. & GOKCE, O. Easy and industrially applicable impregnation process for preparation of diatomite-based phase change material nanocomposites for thermal energy storage. En: Applied Thermal Engineering. 2015. Vol. 91. 759-766 p.
- [21] MA, S; WANG, Z; ZHANG, J; SUN, D. & LIU, G. Detection analysis of surface hydroxyl active sites and simulation calculation of the surface dissociation constants of aqueous diatomite suspensions. En: Applied Surface Science. 2015. Vol. 327. 453-461 p.
- [22] JEONG, S; JEON, J; LEE, J. & KIM, S. Optimal preparation of PCM/diatomite composites for enhancing thermal properties. En: International Journal of Heat and Mass Transfer. 2013. Vol. 62. 711-717 p.
- [23] FLETCHER, S; HALLIDAY, C; GATES, D; WESTCOTT, M; LWIN, T. & NELSON, G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. En: Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1983. Vol. 159. 267-285 p.
- [24] BOQUÉ, R; MAROTO, A; RIU, J. & RIUS, F. Validation of analytical methods. En: Grasas y Aceites. 2002. Vol. 53. 128-143 p.
- [25] SHRIVASTAVA, A. & GUPTA, V. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. En: Chronicles of Young Scientists. 2011. Vol. 2. 21-25 p.

## BIBLIOGRAFÍA

AFKHAMI, A; SOLTANI-FELEHGARI, F; MADRAKIAN, T; GHAEDI, H. & REZAEIVALA, M. Fabrication and application of a new modified electrochemical sensor using nano-silica and a newly synthesized Schiff base for simultaneous determination of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  ions in water and some foodstuff samples. En: Analytica Chimica Acta. 2013. Vol. 771. 21-30 p.

ALI, T; ELDIDAMONY, A; MOHAMED, G. & ELATFY, D. Construction of chemically modified electrode for the selective determination of copper(II) ions in polluted water samples based on new  $\beta$ -cyclodextrine and 1,4-bis(6-bromohexyloxy)benzene ionophores. En: International Journal of Electrochemical Science. 2014. Vol. 9. 2420-2434 p.

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. Tesis de maestría. Universidad Industrial de Santander. 2011.

BOQUÉ, R; MAROTO, A; RIU, J. & RIUS, F. Validation of analytical methods. En: Grasas y Aceites. 2002. Vol. 53. 128-143 p.

CALISKAN, N; SOGUT, E; SAKA, C; YARDIM, Y. & SENTURK, Z. The natural diatomite from Çaldıran-Van (Turkey): electroanalytical application to antimigraine compound Naratriptan at modified carbon paste electrode. En: Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening. 2010. Vol. 13. 703-711 p.

COPELAND, T. & SKOGERBOE, R. Anodic stripping voltammetry. En: Analytical Chemistry. 1974. Vol. 46, No. 14. 1257-1268 p.

CRANGLE, R. Diatomite: Statistics and Information of U.S. Geological Survey. Disponible en: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/diatomite/> - Consultado el 02 de febrero de 2016.

DOMÍNGUEZ, F. Aplicación de métodos de preconcentración/determinación de metales pesados en sedimentos y aguas: membranas líquidas-espectroscopía atómica y voltametría de redisolución. Tesis de doctorado. Universidad de Cádiz. 2006.

FLETCHER, S; HALLIDAY, C; GATES, D; WESTCOTT, M; LWIN, T. & NELSON, G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. En: Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1983. Vol. 159. 267-285 p.

FLÓREZ, M. Desarrollo de un electrodo de pasta de carbono modificado con un mineral colombiano para su aplicación en la detección de Cu(II) en aguas contaminadas. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. 2016.

IZADKHAH, V; FARMANY, A. & MORTAZAVI, S. Voltammetric determination of copper in water samples using a Schiff base/carbon nanotube-modified carbon paste electrode. En: Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. Vol. 21. 994-996 p.

JEONG, S; JEON, J; LEE, J. & KIM, S. Optimal preparation of PCM/diatomite composites for enhancing thermal properties. En: International Journal of Heat and Mass Transfer. 2013. Vol. 62. 711-717 p.

KISSINGER, T. & HEINEMAN, R. Laboratory techniques in electroanalytical chemistry. 2 ed. Nueva York. Marcel Dekker. 1996. 719-720 p.

KONUMLU, Y; ERSOY, O. & GOKCE, O. Easy and industrially applicable impregnation process for preparation of diatomite-based phase change material nanocomposites for thermal energy storage. En: Applied Thermal Engineering. 2015. Vol. 91. 759-766 p.

MA, S; WANG, Z; ZHANG, J; SUN, D. & LIU, G. Detection analysis of surface hydroxyl active sites and simulation calculation of the surface dissociation constants of aqueous diatomite suspensions. En: Applied Surface Science. 2015. Vol. 327. 453-461 p.

OLIVEIRA, P; LAMY-MENDES, A; PISSINATI, E; SALVIO, A; MARCOLINO, L. & BERGAMINI M. Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar. En: Food Chemistry. 2015. Vol. 171. 426-431 p.

PUPĂZAN, I. & GLIGOR, D. Carbon paste electrodes modified with diatomite adsorbed with toluidine blue, used for nitrite detection in water. En: Studia Universitatis Babes-Bolyai Ambientum. 2013. Vol. 58. 111-120 p.

ROA, G. Diseño y caracterización de electrodos de pasta de carbono modificados con ciclodextrinas: aplicación en la determinación de metales pesados y determinación de sus complejos de inclusión. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana. 2003.

RUIZ, M. Desarrollo de electrodos modificados química y bioquímicamente para la determinación de compuestos orgánicos de interés toxicológico. Tesis de doctorado. Universidad Complutense de Madrid. 1995.

SHRIVASTAVA, A. & GUPTA, V. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. En: Chronicles of Young Scientists. 2011. Vol. 2. 21-25 p.

SPAULDING, S. LUBINSKI, D. & POTAPOVA, M. Las diatomeas de los Estados Unidos. Disponible en: <http://westerndiatoms.colorado.edu> - Consultado el 21 de marzo de 2016.

ŠVANCARA, I; KALCHER, K; WALCARIUS, A. & VYTRAS K. Electroanalysis with carbon paste electrodes. Boca Raton. CRC Press. 2012.

ŠVANCARA, I; VYTRAS, K; KALCHER, K; WALCARIUS, A. & WANG, J. Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. En: Electroanalysis. 2009. Vol. 21, No. 1. 7-28 p.

TAKEUCHI, R; SANTOS, A; PADILHA, P. & STRADIOTTO, N. Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. En: Talanta. 2007. Vol. 71. 771-777 p.

VAZQUEZ, J; VAZQUEZ, G; MELÉNDEZ, A. & GONZÁLEZ, I. The effect of the  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  step on copper electrocrystallization in acid noncomplexing electrolytes. En: Journal of The Electrochemical Society. 2007. Vol. 154. 473-481 p.

WANG, J. Analytical electrochemistry. 2 ed. Nueva York. Wiley VCH. 2001.

WARDANI, N; ISA, I; HASHIM, N. & GHANI, S. Zinc layered hydroxide-2(3-chlorophenoxy)propionate modified multi-walled carbon nanotubes paste electrode for the determination of nano-molar levels copper(II). En: Sensors and Actuators. 2014. Vol. 198. 243-248 p.