

**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**

MARÍA ALEJANDRA FLÓREZ SUÁREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2016

**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**

MARÍA ALEJANDRA FLÓREZ SUÁREZ

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director

ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES

Químico, Dr. en Ciencias Químicas

Codirector

MAURICIO RINCÓN ORTIZ

Ingeniero de Materiales, Dr. en Ciencia y Tecnología mención materiales

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2016

AGRADECIMIENTOS

Agradezco muy especialmente al *Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes*, director de esta investigación, ya que su orientación, ayuda y compromiso hicieron que este trabajo fuera posible. También agradezco a mi codirector, el *Dr. Mauricio Rincón Ortiz* por la colaboración durante la realización de este proyecto.

Agradezco a la *Universidad Industrial de Santander* por haberme permitido desarrollar como estudiante. Al *CIMBIOS*, grupo de investigación en Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores, al *Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente* y al *Laboratorio de Electroquímica del Centro de Materiales y Nanociencias* por acogerme para desarrollar este proyecto en sus instalaciones.

Agradezco también al *Laboratorio de Espectroscopía*, al *Laboratorio de Microscopía*, al *Laboratorio de Rayos-X* de la sede Guatiguará por la realización de los análisis de espectroscopía Raman, FE-SEM y FRX. Igualmente al *Laboratorio instrumental de análisis químico* de la UIS por los análisis de espectroscopía infrarroja y potencial zeta.

Agradezco al semillero *Semillero de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología* por permitirme hacer parte de él y participar en sus reuniones, y a la decanatura de la Facultad de Ingeniería Físicoquímicas por estimular el trabajo de los semilleros para fortalecer la investigación de estudiantes de pregrado; además del apoyo otorgado por la decanatura para participar en el “I Simposio de Electroquímica Aplicada: Materiales y Corrosión” realizado en Santiago de Cali.

Agradezco a los estudiantes investigadores del laboratorio de electroquímica *Isaías Rentería*, *Yaride Pérez* y *Nayla Parada* por su apoyo y ayuda brindada durante la realización de esta investigación.

CONTENIDO

1. ANTECEDENTES	12
1.1 Técnicas electroquímicas	12
1.2 Electrodo de pasta de carbono.....	15
1.3 Electrodo modificado con materiales silíceos.....	15
2. OBJETIVOS	18
3. METODOLOGÍA	19
3.1 Preparación de la muestra mineral	19
3.2 Caracterización de la muestra mineral	19
3.3 Preparación de los electrodos de trabajo.....	19
3.4 Mediciones por voltamperometría cíclica.....	20
3.5 Mediciones por voltamperometría de redisolución anódica	21
3.6 Cuantificación de Cu^{2+} con un electrodo serigrafado	22
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
4.1 Caracterización de la especie modificadora del electrodo	23
4.2 Comportamiento electroquímico de la interfase DCPE/Cu(II)	25
4.3 Propiedades de adsorción del modificador	31
4.4 Interferencia de otro ion en el comportamiento electroquímico del cobre	34
4.6 Cuantificación de Cu^{2+} por voltamperometría de redisolución anódica	35
CONCLUSIONES	41
RECOMENDACIONES	41
REFERENCIAS.....	43

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Esquema de a) la perturbación cíclica y b) la respuesta en la técnica de voltamperometría cíclica.	13
Fig. 2. Esquema de a) la perturbación en la ASV y b) la respuesta de la oxidación del metal previamente depositado (voltamperograma de pulso diferencial).	14
Fig. 3. Grupos superficiales de la diatomita: a) hidroxilo, b) siloxano y c) silanol.	16
Fig. 4. Diagrama de flujo de la metodología llevada a cabo para la realización de este trabajo.	22
Fig. 5. Imágenes de FE-SEM de la muestra mineral con magnificaciones: a) 500x, b) 2000x, c) 7000x y d) análisis químico de la región indicada en la figura 5c.	23
Fig. 6. Espectros de a) infrarrojo y b) Raman de la muestra de diatomita.	24
Fig. 7. Voltamperogramas cíclicos del a) DCPE en solución 0.1 M Na ₂ SO ₄ y b) DCPE a diferentes potenciales de inversión obtenidos en una solución 10 ⁻³ M Cu ²⁺ a pH 5.67.	25
Fig. 8. Voltamperogramas cíclicos del CPE obtenidos a diferentes potenciales de inversión en una solución 10 ⁻³ M Cu ²⁺ a pH 5.67.	27
Fig. 9. Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Cu-O-H a 298 K para 10 ⁻³ M Cu(II). La línea punteada señala la frontera de predominio Cu ²⁺ Cu(OH) ₂ para una concentración total 10 ⁻² M Cu(II).	27
Fig. 10. Voltamperogramas cíclicos del CPE a diferentes potenciales de inversión en una solución 10 ⁻³ M Cu ²⁺ a pH 3.	28
Fig. 11. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en un a) CPE y un b) DCPE en una solución 10 ⁻³ M Cu ²⁺ a pH 3.	29
Fig. 12. Variación de la recuperación de cobre, Q _a /Q _c , determinada a partir de la carga de oxidación (Q _a) y de reducción (Q _c) en función de los potenciales de inversión en la voltamperometría, obtenida en una solución 10 ⁻³ M Cu ²⁺ sobre un a,c) UCPE y b,d) DCPE a un pH a,b) 5.67 y c,d) 3.0.	30
Fig. 13. Esquema de la metodología experimental propuesta para mostrar las propiedades de adsorción de la diatomita: a) preconcentración química del DCPE durante 30 min en 10 ⁻³ M Cu ²⁺ a pH 3 y agitación de 600 rpm, b) lavado de la superficie del DCPE con agua	

desionizada, c) transferencia del DCPE a una celda electroquímica con 0.1 M Na ₂ SO ₄ y d) caracterización voltamperométrica a partir del OCP en dirección negativa.	31
Fig. 14. Voltamperogramas cíclicos resultado de la metodología propuesta (figura 13) para mostrar la adsorción química entre el Cu ²⁺ y la diatomita: a) DCPE y b) CPE.....	32
Fig. 15. a) voltamperogramas cíclicos del DCPE a diferentes tiempos de preconcentración en solución de 10 ⁻³ M Cu ²⁺ a pH 3 y b) recuperación del cobre en función del tiempo de preconcentración.	33
Fig. 16. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un a) DCPE en una solución acuosa compuesta por 10 ⁻³ M Cu ²⁺ y 10 ⁻² M Zn ²⁺ a pH 3, y b) CPE en 0.1 M Na ₂ SO ₄	35
Fig. 17. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un a) CPE y b) DCPE en una solución 5 mM de K ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O y 0.1 M Na ₂ SO ₄ a distintas velocidades de barrido, indicadas en la figura. Regresión lineal de la corriente de pico vs la raíz cuadrada de la velocidad para cada electrodo para a') CPE y b') DCPE.	36
Fig. 18. Voltamperogramas de pulso diferencial del DCPE a pH a) 4, b) 3, c) 2, d) 5 y e) 6 en soluciones 5 mgL ⁻¹ Cu ²⁺ obtenidos después de un tiempo de preconcentración de 120 s.	37
Fig. 19. Variación del potencial zeta y la corriente del pico de redisolución en función del pH para el DCPE.....	37
Fig. 20. Voltamperogramas diferenciales de pulso del a) CPE y b) DCPE en soluciones de Cu ²⁺ a I) 1, II) 3, III) 5, IV) 7 y V) 10 mgL ⁻¹ obtenidos con una amplitud de pulso diferencial de 50 mV, después de un tiempo de preconcentración de 120 s imponiendo un pulso de potencial de -0.288 V. Curva de calibración del a') CPE y b') DCPE.....	38
Fig. 21. Electrodo serigrafiado modificado con pasta de carbono con diatomita.....	39
Fig. 22. a) Electrodo serigrafiado de pasta de carbono modificado con diatomita y b) respuesta del electrodo en contacto con unas gotas de una solución 5 mgL ⁻¹ Cu ²⁺	40

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de calidad de la determinación de Cu^{2+} por la técnica ASV.....	39
---	----

RESUMEN

TÍTULO: 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 *

AUTOR: MARÍA ALEJANDRA FLÓREZ SUÁREZ**

PALABRAS CLAVE: Electrodo de pasta de carbono modificado, diatomita, cuantificación de Cu(II), voltamperometría de redisolución anódica.

DESCRIPCIÓN: Con el propósito de determinar Cu^{2+} en aguas a niveles traza se prepararon electrodos de pasta de carbono sin modificar y modificado con diatomita, la cual es un mineral colombiano obtenido del procesamiento de una mina del Valle del Cauca. La muestra mineral fue caracterizada por fluorescencia de rayos X, espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, microscopia electrónica de barrido de emisión de campo con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X y medidas de potencial Z. Se aprovecha la presencia de los grupos superficiales hidroxilo (-OH), silanol (Si-OH) y siloxano (Si-O-Si) de la diatomita para preconcentrar a los iones Cu^{2+} por adsorción. Para la cuantificación del Cu^{2+} se utilizó la técnica de voltamperometría de redisolución anódica. Las condiciones de potencial y tiempo de preconcentración utilizadas en la determinación fueron halladas mediante voltamperometría cíclica. El Zn^{2+} no interfiere en la determinación de Cu^{2+} debido a que este ion se reduce a potenciales más negativos que el par redox Cu^{2+}/Cu . La incorporación de diatomita en el electrodo de pasta de carbono incrementa el área electroactiva del electrodo 16.7 %. A pH 4 se obtienen mayores corrientes de pico para realizar la cuantificación de Cu^{2+} . Con el material compuesto desarrollado es posible determinar Cu^{2+} a niveles traza con un límite de detección y cuantificación de 0.35 y 1.07 mgL^{-1} respectivamente. Además, se muestra que es posible cuantificar Cu^{2+} con tan solo una gota de la solución problema en una celda electroquímica miniaturizada, utilizando un electrodo serigrafiado con pasta de carbono modificado con diatomita.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Codirector: Dr. Mauricio Rincón Ortiz

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF A CARBON PASTE ELECTRODE MODIFIED WITH A COLOMBIAN MINERAL AND ITS APPLICATION TO DETERMINATION OF Cu(II) IN POLLUTED WATERS*

AUTHOR: MARÍA ALEJANDRA FLÓREZ SUÁREZ**

KEYWORDS: Modified carbon paste electrode, diatomite, copper quantification, anodic stripping voltammetry.

DESCRIPTION: In order to determine Cu^{2+} in water at trace levels, a diatomite modified carbon paste electrode (DCPE) was prepared. Diatomite sample was obtained from a Colombian mine in Valle del Cauca. It sample was characterized by X-ray fluorescence spectroscopy, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, field-emission scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy, and zeta potential measurements. Surface hydroxyl (OH), silanol (Si-OH) and siloxane (Si-O-Si) groups of diatomite were useful to preconcentrate Cu^{2+} ions by adsorption. The anodic stripping voltammetry technique was used to quantify Cu^{2+} . Both preconcentration potential and deposition time were determined by cyclic voltammetry studies. No Zn^{2+} interference was observed in determining of Cu^{2+} because Zn^{2+} was reduced to more negative potentials than Cu^{2+} . The incorporation of diatomite in carbon paste increases the electroactive area of electrode 16.7%. At pH 4 higher peak currents are obtained for Cu^{2+} quantification. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) for Cu^{2+} on DCPE was 0.35 and 1.07 mgL^{-1} , respectively. In addition, it is shown that is possible to quantify Cu^{2+} with only a few drops of the solution in a miniaturized electrochemical cell, by using a modified screen-printed graphite electrode modified with diatomite carbon paste.

*Degree project

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Co-adviser: Dr. Mauricio Rincón Ortiz

1. ANTECEDENTES

La contaminación por cationes metálicos como el plomo, el mercurio y el cobre es un problema ambiental actual, ya que estos cationes metálicos no son biodegradables. En el caso particular del cobre la cantidad permitida en el agua potable es 0.05 mgL^{-1} , ya que si se excede este valor puede afectar al hígado y al sistema nervioso [1]. Las posibles fuentes de contaminación por cobre son las originadas por la minería, la galvanoplastia, los desechos alimenticios, el uso de fertilizantes y pesticidas.

La contaminación por cobre quizá no es a la que más se le presta atención; sin embargo, basta recordar el enorme daño ambiental producido en 2014 por el derrame de 40 000 metros cúbicos de sulfato de cobre que fueron vertidos en los ríos Sonora y Bacanuchi en México, que afectaron a 22 000 personas [2,3]. Por todo lo anterior, es importante la determinación de iones de cobre presentes en cuerpos hídricos.

El Cu(II) puede ser determinado a niveles traza por espectroscopia de absorción atómica y espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo. Estas técnicas cuantifican al Cu(II) en soluciones de manera efectiva, pero tienen el inconveniente de ser muy costosas y no es posible realizar la cuantificación en campo debido a que es necesario de una instrumentación compleja, requiere instalación de gases, un sistema de extracción de gases, el equipo es voluminoso, entre otros. Una alternativa a las anteriores técnicas son los métodos electroquímicos, con los cuales es posible realizar determinaciones de cationes metálicos a niveles traza, a un bajo costo, con la ventaja que es posible miniaturizar el instrumento de medida (potenciostato) y la celda electroquímica, lo cual permite transportarlos por una persona y realizar mediciones en campo.

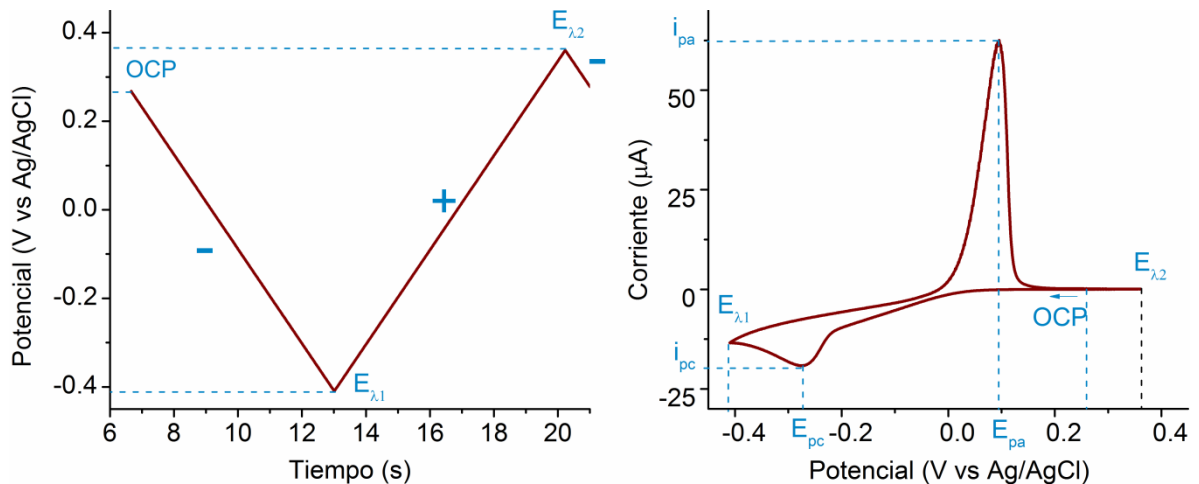
1.1 Técnicas electroquímicas

En el caso de las técnicas electroquímicas la determinación de cationes metálicos se realiza en una celda de tres electrodos con un potenciostato. En el electrodo de trabajo ocurren las reacciones de interés, el contraelectrodo permite controlar el potencial del electrodo de trabajo contra el electrodo de referencia, además que en él se establece la reacción de

reducción u oxidación contraria a la que ocurre en el electrodo de trabajo. La medición se realiza en la interfase electrodo de trabajo/solución electrolítica que contiene a la especie química a determinar. Es importante mencionar que dependiendo de la forma en que se perturba el potencial existen una gran variedad de técnicas voltamperométricas [4].

La voltamperometría cíclica permite estudiar procesos de reducción y oxidación al imponer un barrido de potencial lineal y cíclico al electrodo de trabajo. En la Fig. 1a se representa de manera esquemática la perturbación cuando el barrido comienza en dirección negativa, a partir del potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés); en el límite $E_{\lambda 1}$ se invierte la dirección del barrido (primer potencial de inversión) hasta llegar a un segundo potencial de inversión ($E_{\lambda 2}$), para finalmente regresar al potencial a partir del cual se inició la perturbación. Los valores $E_{\lambda 1}$ y $E_{\lambda 2}$, así como la velocidad de la perturbación son seleccionados por el experimentador. La Fig. 1b muestra la respuesta en corriente que se obtiene en función del potencial, representación que se denomina voltamperograma. A corrientes mayores a cero se registran los procesos de oxidación o anódicos y a corrientes negativas o catódicas los procesos de reducción [5].

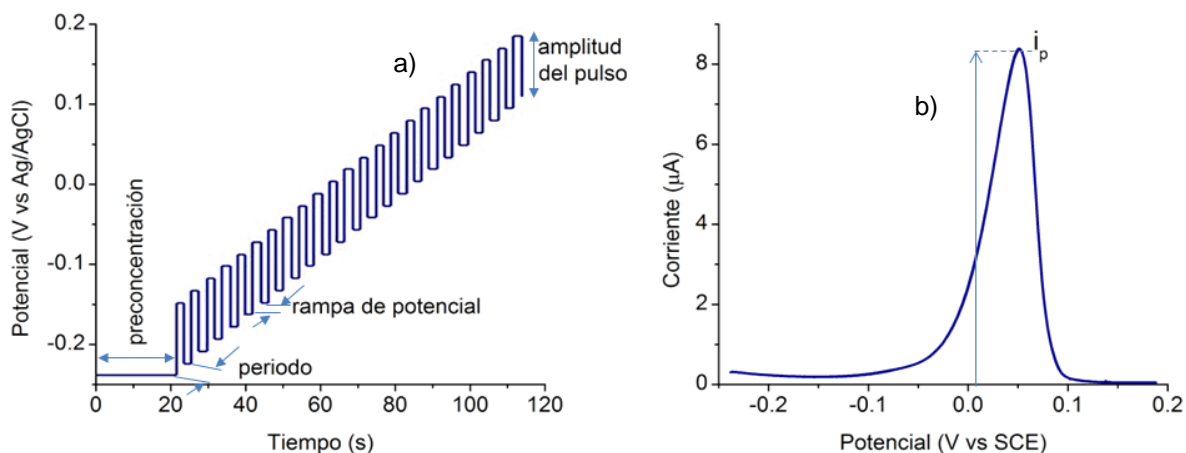
Fig. 1. Esquema de a) la perturbación cíclica y b) la respuesta en la técnica de voltamperometría cíclica.



Por otra parte, las técnicas voltamperométricas de pulso diferencial o de onda cuadrada son muy sensibles para realizar determinaciones analíticas debido a que disminuyen

significativamente la corriente capacitiva. La sensibilidad de estas técnicas puede aumentar con una etapa de preconcentración, la cual consiste en imponer un pulso de potencial constante suficiente para reducir los iones a su forma metálica en la superficie del electrodo; así al imponer inmediatamente después del pulso de potencial una rampa de potencial positiva para reoxidar o redissolver el metal de interés, se genera un pico de corriente fino cuya área bajo la curva se usa para realizar la cuantificación [6]. A esta técnica se le conoce como voltamperometría de redisolución anódica (ASV por sus siglas en inglés) (Fig. 2).

Fig. 2. Esquema de a) la perturbación en la ASV y b) la respuesta de la oxidación del metal previamente depositado (voltamperograma de pulso diferencial).



La ASV se ha utilizado para determinar diferentes cationes metálicos electroactivos como el cobre, cadmio y plomo a niveles traza [7]. Para evaluar la calidad de la cuantificación de los cationes metálicos se calculan los límites de detección y cuantificación, con los cuales se determinan la mínima cantidad de la muestra de interés que puede ser detectada y cuantificada. Por medio de la pendiente de la curva de calibración se halla la sensibilidad de la medida, de tal manera que una mayor pendiente representa una mayor sensibilidad [8].

Los materiales de electrodos son muy importantes para lograr una mayor concentración de la especie metálica que proviene de la solución, y consecuentemente obtener una mayor

sensibilidad en la medición. Los electrodos modificados a base de pasta de carbono han resultado útiles a lo largo del tiempo para este propósito [9,10].

1.2 Electrodos de pasta de carbono

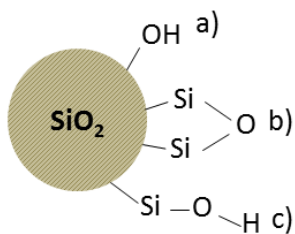
Los electrodos de pasta de carbono (CPE por sus siglas en inglés) son una mezcla de algún tipo de carbono en polvo con un aglutinante líquido no conductor, generalmente nujol o aceite de silicón [9]. La ventaja de los CPE es que son económicos, de fácil elaboración y permiten modificar su superficie. Los CPE han sido muy utilizados en el área del electroanálisis para determinar diferentes especies químicas en una solución acuosa [10]. Si a los CPE se les adiciona otra sustancia sólida, se puede generar otro material compuesto con propiedades mejoradas.

1.3 Electrodos modificados con materiales silíceos

La adición de un material silíceo a un CPE mejora su estabilidad térmica y propiedades mecánicas, aumenta su área superficial específica, y si la estructura del material es tridimensional con poros es posible una mayor difusión del analito (compuesto metálico a determinar), promoviendo una mayor reacción y sensibilidad del electrodo. Así es posible detectar cationes a niveles traza por ASV, posibilitando el desarrollo de un sensor electroquímico [11].

En el territorio colombiano hay yacimientos de diatomita, por ejemplo, en el Valle del Cauca [12] y Boyacá [13]. La diatomita es una roca silíceo compuesta principalmente de SiO_2 que se utiliza para la elaboración de filtros, aunque sus propiedades hacen que sus usos puedan ser más extendidos. Aquí se propone otra alternativa de uso para darle mayor valor agregado a este mineral. Las propiedades superficiales de la diatomita como la hidrofobicidad, la porosidad, y su capacidad de adsorción debida a la presencia de grupos superficiales cargados negativamente (Fig. 3) [14-15], convierte a la diatomita en un modificador atractivo para incorporar en un electrodo de pasta de carbono. Esta capacidad de adsorción ha sido aprovechada anteriormente para modificar un CPE y cuantificar un medicamento para la migraña [16].

Fig. 3. Grupos superficiales de la diatomita: a) hidroxilo, b) siloxano y c) silanol.



Una de las posibles interferencias al cuantificar cationes metálicos es la presencia de otros cationes electroactivos. Cuando se usa un CPE modificado con material silíceo en soluciones básicas de nitrato de cobre y amoníaco, se ha encontrado que la presencia de los cationes alcalinos, alcalinotérreos y algunos cationes metálicos pesados como el Na, Cs, K, Mg, Ba, Ag, Ni, Co, Cd y Hg no presentan interferencia al cuantificar Cu(II) [17]. El pH, la concentración del catión metálico y la del agente complejante, si lo hay, son factores importantes en la cuantificación de Cu(II), ya que dependiendo de estos la especiación química en la interfase electrodo/solución permite obtener picos de oxidación bien comportados [18].

Es importante tener en cuenta que el área geométrica del electrodo difiere del área electroactiva [19], ya que esta última corresponde al área real donde ocurren los procesos de reducción y oxidación. En electroquímica el área electroactiva puede hallarse por voltamperometría cíclica evaluando el sistema Fe(III)/Fe(II), en una solución de ferrocianuro de potasio y con la ecuación de Randles-Sevcik. El área electroactiva de un electrodo aumenta con la adicción de materiales rugosos o porosos [20].

En las últimas décadas se han desarrollado electrodos serigrafiados como sustitutos de la celda convencional de tres electrodos, los cuales han sido utilizados para la determinación de ibuprofeno y cationes metálicos como el Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} presentes en aguas. Lo anterior se debe a que los electrodos serigrafiados son de bajo costo y pequeños lo que permite realizar ensayos in situ [21-22].

La modificación de un CPE puede asistir al proceso de preconcentración de un catión metálico debido a sus propiedades de adsorción, pero hasta donde se sabe no existen

reportes en la literatura del uso de diatomita como modificador para cuantificar Cu(II) u otro catión metálico. Así, se plantea la siguiente hipótesis:

La modificación de un CPE con diatomita puede mejorar las propiedades de adsorción de Cu(II) sobre la superficie del electrodo, debido a la mayor preconcentración del cobre en la superficie del electrodo, aumentando así la sensibilidad del electrodo para la cuantificación de Cu(II).

2. OBJETIVOS

Objetivo general

Cuantificar iones Cu(II) a niveles traza en soluciones acuosas en un electrodo de pasta de carbono modificado con diatomita, y probar la viabilidad de la determinación en un volumen pequeño de muestra.

Objetivos específicos

Encontrar las condiciones experimentales para determinar cobre(II) a niveles traza.

Determinar si la presencia de Zn(II) afecta la cuantificación del cobre(II).

Mostrar si con el material compuesto desarrollado es posible la determinación de cobre(II) en un volumen pequeño de muestra.

3. METODOLOGÍA

3.1 Preparación de la muestra mineral

Una muestra mineral procesada de una mina del Valle del Cauca se homogenizó por cuarteo, se pasó por tamices malla # 100, 200 y 400. Con la finalidad de contar con un tamaño de partícula controlado para la preparación de los electrodos, se seleccionó la fracción de la muestra del pasante de la malla 400 (tamaño menores que 38 micras).

3.2 Caracterización de la muestra mineral

Se realizó un análisis elemental en un equipo de fluorescencia de rayos X (BRUKER, S8) de longitud de onda dispersiva de 4KW. Para evaluar la morfología y los tamaños de partícula de la muestra mineral se utilizó un microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650, con un voltaje de aceleración de 10 kV, y se usaron electrones secundarios y electrones dispersados. A la muestra se le aplicó un recubrimiento de carbono y se realizó un análisis químico elemental por espectroscopia de energía dispersiva.

Los grupos superficiales de la diatomita se caracterizaron por espectroscopia infrarroja y Raman. Para ellos se usó un espectrómetro de infrarrojo (Bruker) por transformada de Fourier Tensor 27 y un espectrómetro Raman HORIBA Scientific LabRaman HR evolution con un láser de 785 nm.

Se determinó la carga superficial de las partículas minerales a través de medidas de potencial zeta en un equipo Malvern Zetasizer Nano ZS. Para las mediciones se hicieron suspensiones de la diatomita a diferentes pH en 0.1 M Na₂SO₄.

3.3 Preparación de los electrodos de trabajo

Para la elaboración del electrodo de pasta de carbono (CPE) se emplearon 400 mg de grafito Alfa Aesar de ultra alta pureza y 223 µL de aceite de silicón (C₇H₈OSi, d_{25°C} = 0.963 gcm⁻³). En un mortero de ágata se colocó el grafito y se agregó gota a gota el aceite de silicón dejando un tiempo de reposo de 2 min para que el aceite fuera absorbido por el grafito. Se mezclaron durante 30 min estos componentes y después con una espátula se

realizó un enrejado trazando líneas horizontales, verticales y diagonales con el fin de homogenizar la mezcla en el mortero. Posteriormente se mezcló nuevamente por 30 min hasta obtener una pasta homogénea. La pasta fue empacada en una jeringa para insulina de 1 mL y se dejó reposar un día antes de realizar mediciones. El electrodo de pasta de carbono modificado con diatomita (DCPE) se preparó de la misma forma descrita anteriormente, con la diferencia que se mezcló 100 mg de la muestra mineral con el grafito antes de agregar el aceite de silicón.

3.4 Mediciones por voltamperometría cíclica

Se utilizó un potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT302N con el software Nova 1.10 y una celda convencional de tres electrodos. Se usó un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3.0 M KCl) ($E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{NHE}} + 0.207\text{V}$), como contraelectrodo se usó una barra de grafito de alta pureza y el electrodo de trabajo fue el CPE o el DCPE. Se prepararon soluciones 10^{-3} M Cu^{2+} y 0.1 M de Na_2SO_4 , este último usado como electrolito soporte; para las soluciones ácidas el pH fue ajustado con H_2SO_4 . El volumen de la solución en la celda fue de 70 mL, antes de cada experimento la solución fue agitada a 600 rpm y desoxigenada con nitrógeno gas durante 20 min. Después de un estudio de velocidades de barrido, se estableció una velocidad de perturbación de 0.10 Vs^{-1} en todos los experimentos de voltamperometría cíclica.

Se realizaron estudios de potencial de inversión para el CPE y el DCPE, estos consistieron en variar en cada experimento el primer potencial de inversión en dirección negativa dejando constante el segundo potencial de inversión. Los estudios de potencial de inversión fueron realizados en soluciones 10^{-3} M Cu^{2+} a pH 3 y 5.67 y para estudiar el efecto del pH. Por otra parte, se hicieron estudios de potencial de inversión para evaluar la posible interferencia del Zn(II) utilizando soluciones de 0.5×10^{-3} M ZnSO_4 con 10^{-3} M Cu^{2+} y 10^{-2} M de $\text{ZnSO}_4 + 10^{-3}$ M Cu^{2+} a pH 3. Posteriormente se estudiaron por voltamperometría los efectos del tiempo de inmersión del DCPE en una solución de 10^{-3} M Cu^{2+} a pH 3, variando los tiempos de 0 a 30 min a circuito abierto.

Se determinó el área electroactiva del CPE y DCPE en una solución 5 mM $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ y 0.1 M Na_2SO_4 variando la velocidad de barrido entre 0.01 y 0.10 Vs^{-1} . El área se calculó mediante la ecuación de Randles-Sevick (ec. 1) y utilizando las corrientes de pico a cada velocidad de barrido. Mediante una regresión lineal de la corriente de pico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido se calculó el valor de la pendiente, la cual corresponde al área electroactiva [23]. La ecuación de Randles-Sevick es

$$i_p = 2.69 \times 10^5 A D^{1/2} n^{3/2} \nu^{1/2} C \quad (1)$$

donde, i_p es la corriente de pico, D es el coeficiente de difusión ($0.16 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), A es el área electroactiva, n el número de electrones transferidos, ν la velocidad de barrido y C la concentración del ferrocianuro de potasio.

Los diagramas de equilibrio potencial-pH del sistema Cu-O-H se elaboraron utilizando el programa Hydra-Medusa para concentraciones 10^{-3} M y 10^{-2} M Cu^{2+} . [24].

3.5 Mediciones por voltamperometría de redisolución anódica

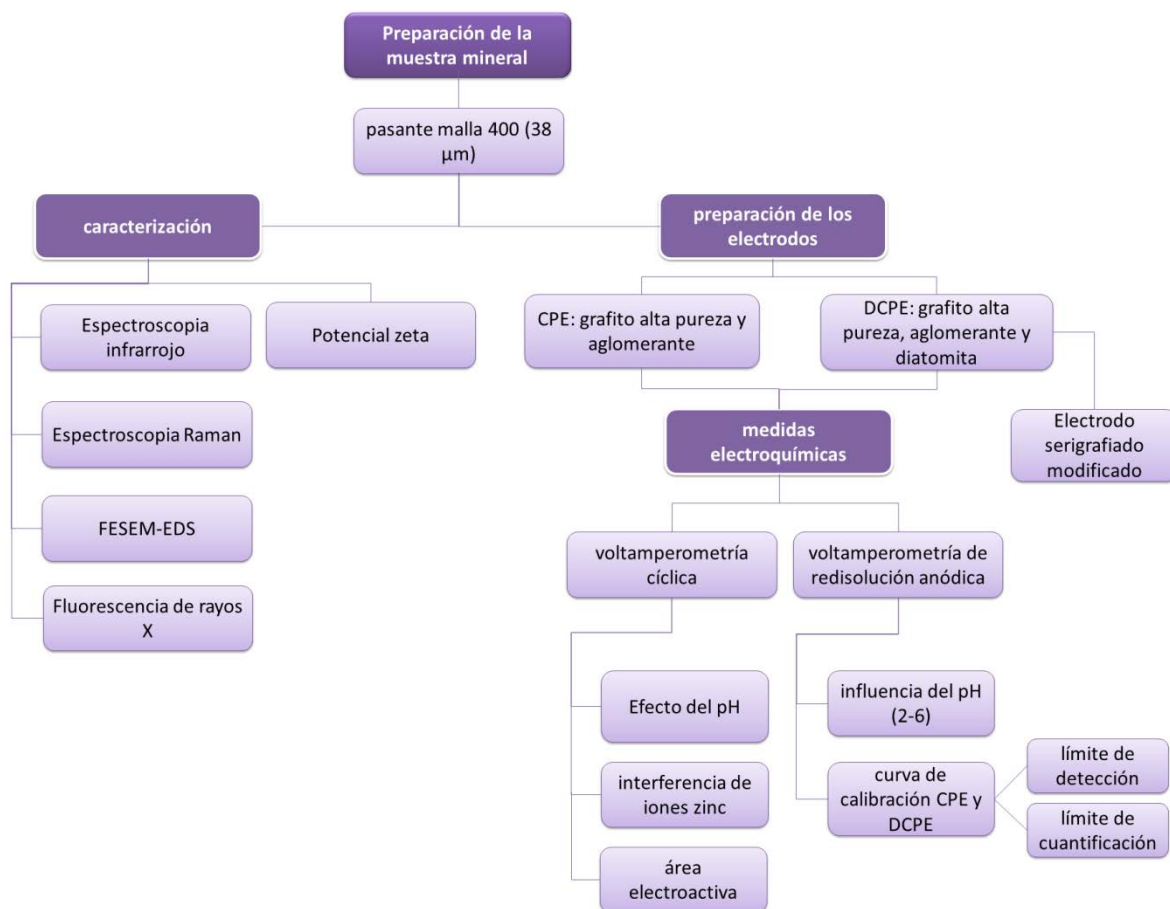
Para realizar la cuantificación se usó un potenciostato Gamry Interface 1000 en una celda convencional de tres electrodos. El electrodo de referencia fue de calomel saturado (SCE) ($E_{SCE} = E_{NHE} + 0.244V$), una barra de grafito se utilizó como contraelectrodo y el CPE o DCPE se utilizaron como electrodos de trabajo. Se realizó un procedimiento en secuencia que inició con la medición del OCP, seguido de una cronoamperometría e inmediatamente una voltamperometría de pulso diferencial. Se realizaron mediciones a distintos pH por voltamperometría de redisolución anódica en una solución de $5 \text{ mgL}^{-1} Cu^{2+} + 0.1 \text{ M } Na_2SO_4$. El potencial se sostuvo en $-0.288 \text{ V vs Ag/AgCl, } 3.0 \text{ M KCl}$ durante 120 s, con un tamaño del pulso de 0.050 V y un tiempo de pulso de 0.2 s. Con el propósito de calcular los límites de detección y cuantificación para el CPE y el DCPE, se elaboró una curva de calibración para el CPE y para el DCPE en soluciones de Cu^{2+} de 1 a 10 mgL^{-1} . El límite de detección se calculó como 3 veces la desviación estándar sobre la pendiente de la curva de calibración y el límite de cuantificación como 10 veces la desviación estándar sobre la

pendiente de la curva de calibración [25]. A menos que se diga lo contrario, todos los potenciales que aquí se reportan son versus el electrodo Ag/AgCl (3.0 M KCl).

3.6 Cuantificación de Cu^{2+} con un electrodo serigrafiado

Se modificó un electrodo serigrafiado comercial aplicando de manera homogénea sobre la superficie del electrodo de trabajo de grafito la pasta de carbono modificada con diatomita. De esta manera, se agregaron unas gotas de una solución $5 \text{ mgL}^{-1} \text{ Cu(II)}$ y se realizó la determinación.

Fig. 4. Diagrama de flujo de la metodología llevada a cabo para la realización de este trabajo.

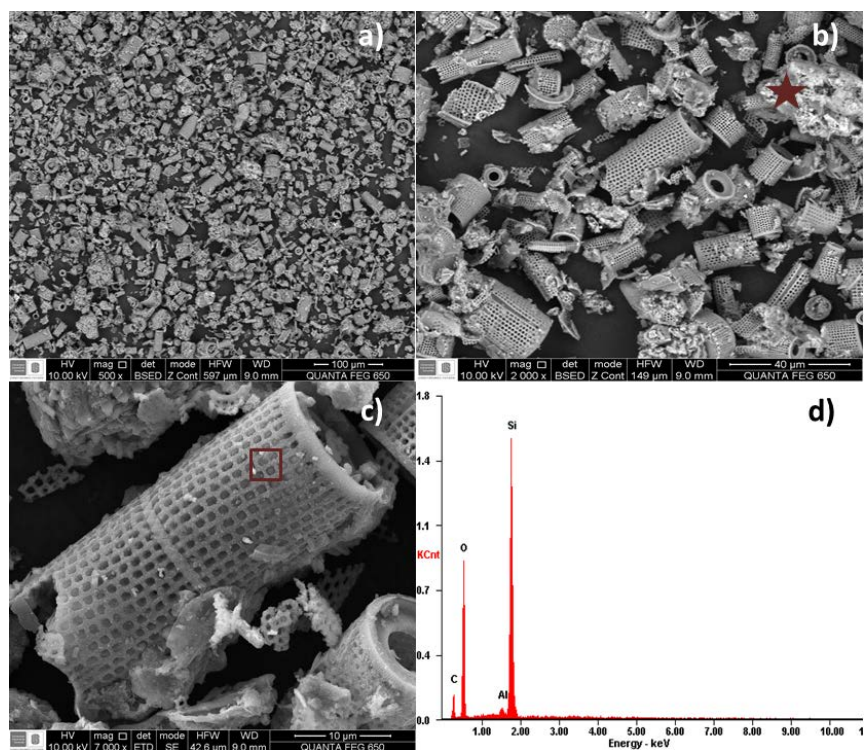


4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de la especie modificadora del electrodo

En la Fig. 5 se presentan las micrográficas electrónicas de barrido representativas de la muestra mineral utilizada para modificar los electrodos de pasta de carbono. Las partículas minerales tienen una distribución de tamaños controlada ($< 38 \mu\text{m}$) ya que la muestra fue tamizada, su morfología es cilíndrica con poros ordenados a lo largo de su estructura; una cantidad significativa de estas partículas se encuentran fragmentadas. Los poros tienen un tamaño promedio $\sim 1 \mu\text{m}$ con una forma aproximadamente rectangular. Las estructuras cilíndricas son huecas con diámetros entre $15 - 20 \mu\text{m}$ y una altura de $20 - 40 \mu\text{m}$. El análisis químico muestra que estas partículas están formadas principalmente de Si, O y en menor cantidad de Al. Las características de las partículas antes mencionadas corresponden a una diatomita de la especie *Aulacoseira granulata* [26].

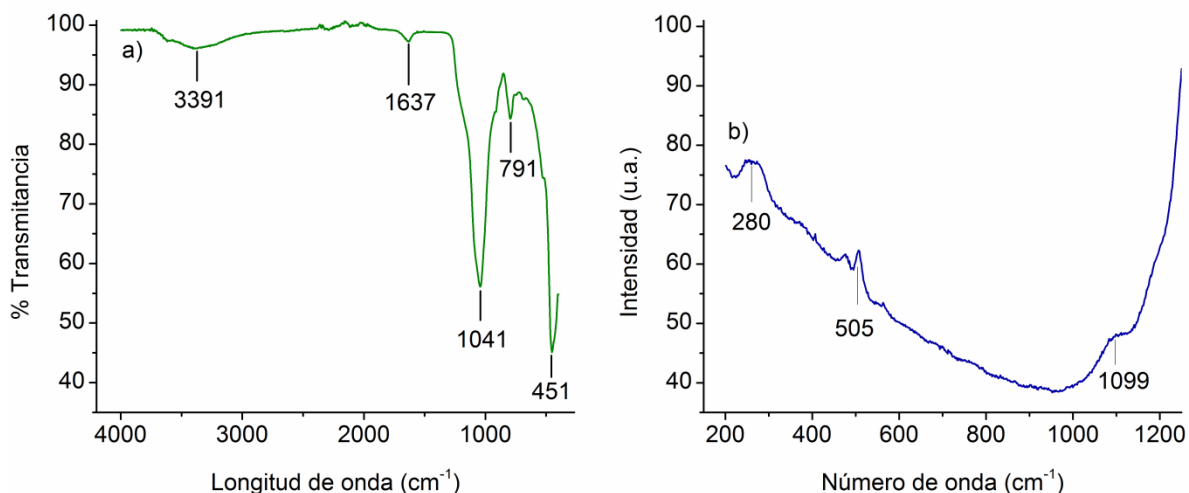
Fig. 5. Imágenes de FE-SEM de la muestra mineral con magnificaciones: a) 500x, b) 2000x, c) 7000x y d) análisis químico de la región indicada en la figura 5c.



Además de las partículas de diatomita, se observaron otras de mayor número atómico (Fig. 5b, región señalada con una estrella café), que son menos abundantes y están compuestas de Al, Si, O Mg, Fe y Na, lo cual indica que se trata de un aluminosilicato. Esto fue confirmado por un análisis cuantitativo de difracción de rayos X que mostró la presencia de los minerales moscovita, albita, pirofilita y cuarzo, los cuales corresponden al 12.3 % de la muestra, mientras que el 87.7 % corresponde a sólidos amorfos que se asocian a la sílice amorfa de la diatomita [27].

En la Fig. 6a se presenta el espectro de IR de la muestra de diatomita, en el cual se observa un pico ancho con un máximo en 3391 cm^{-1} asociado a las vibraciones del grupo superficial $-\text{OH}$. También se identificaron las vibraciones de los grupos siloxano $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ en (1041 y 451) cm^{-1} , y silanol $\text{SiO}-\text{H}$ en 791 cm^{-1} , los cuales son característicos de la diatomita. Los resultados anteriores son confirmados por las vibraciones de los grupos identificadas por espectroscopia Raman (Fig. 6b) del siloxano en 1099 cm^{-1} y del tetraedro O_3SiOH en 505 cm^{-1} . Además se identificaron impurezas de silicato correspondientes a las vibraciones $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ a 280 cm^{-1} [28-30].

Fig. 6. Espectros de a) infrarrojo y b) Raman de la muestra de diatomita.



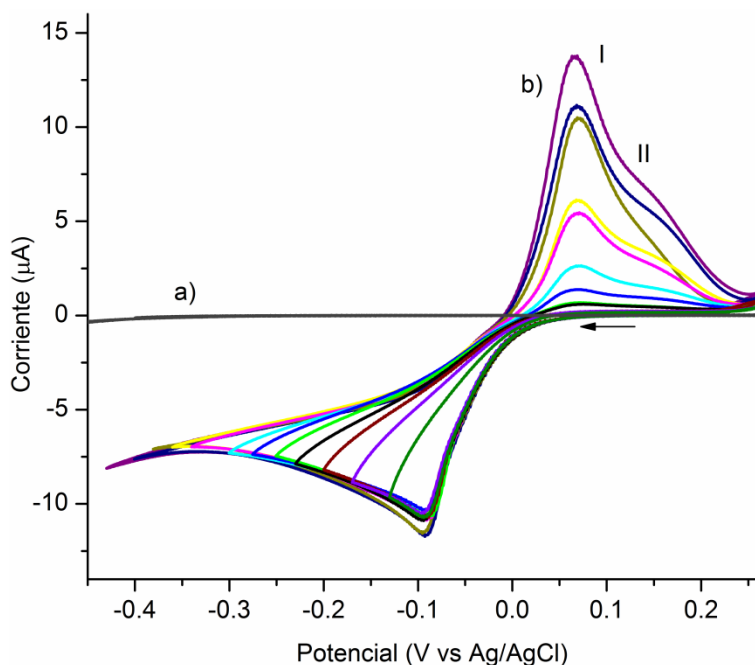
Se determinó por FRX que la muestra contiene principalmente 34% Si, 3.4 % Al y 2.18% Fe. Considerando que la composición característica de una diatomita es 80 a 90% SiO_2 y

suponiendo una composición química del 85 % SiO₂ [31], la cantidad de diatomita en la muestra es ~87%, lo cual confirma los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

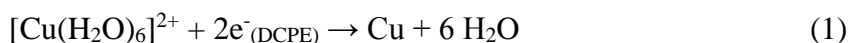
4.2 Comportamiento electroquímico de la interfase DCPE/Cu(II)

Con la finalidad de encontrar las condiciones más adecuadas de la solución para cuantificar al complejo [Cu(H₂O)₆]²⁺, se estudió el comportamiento electroquímico de un electrodo de pasta de carbono modificado con las partículas minerales (DCPE por sus siglas en inglés) en una solución de Cu(II) sin ajustar el pH. El primer estudio consistió en realizar una serie de experimentos voltamperométricos, iniciando el barrido de potencial a partir del potencial de circuito abierto en dirección negativa, manteniendo constante el segundo potencial de inversión. En la Fig. 7a se muestra la corriente de fondo del DCPE/0.1 M Na₂SO₄ en el intervalo de potencial estudiado, la cual es despreciable en comparación con la respuesta del electrodo cuando el Cu(II) está presente (Fig. 7b). La Fig. 7b muestra el estudio de potenciales de inversión para el DCPE, aproximadamente en 0 V la corriente se incrementa

Fig. 7. Voltamperogramas cíclicos del a) DCPE en solución 0.1 M Na₂SO₄ y b) DCPE a diferentes potenciales de inversión obtenidos en una solución 10⁻³ M Cu²⁺ a pH 5.67 y una velocidad de barrido de 0.1 Vs⁻¹.



exponencialmente debido a la reducción del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (ec. 1), hasta alcanzar un máximo de corriente en -0.09 V , potencial a partir del cual la corriente disminuye debido a que el proceso es controlado por difusión [32]. Posterior a la inversión del barrido de potencial el cobre(II) se sigue reduciendo hasta alcanzar una corriente de $\sim 0.0 \text{ A}$, valor después del cual el cobre metálico previamente depositado sobre la superficie del electrodo es oxidado (reacción inversa de la ec. 1), registrándose dos picos traslapados en 0.067 y 0.13 V .



El comportamiento de reducción del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (por simplicidad de aquí en adelante se denominará a este acuocomplejo Cu^{2+} o de manera genérica $\text{Cu}(\text{II})$) difiere de un proceso convencional de reducción metálica, ya que no se observa el característico proceso de nucleación metálica sobre un sustrato de naturaleza diferente [33]. El comportamiento de reducción aquí obtenido es similar a otros comportamientos reportados en la literatura [34], los cuales son explicados debido a que diferentes características morfológicas de la superficie producen diferentes procesos de nucleación metálica. Por otro lado, la aparición de dos picos de oxidación podría deberse a la presencia de diatomita o a las condiciones de la solución.

Con el propósito de investigar lo antes expuesto, se realizó un estudio de potenciales de inversión en un electrodo de pasta de carbono sin diatomita, CPE (Fig. 8). Al igual que en el DCPE se observan dos picos de oxidación en 0.060 V (pico I) y en 0.14 V (pico II), por tanto, la aparición del segundo pico podría estar asociado a las condiciones de la solución electrolítica. Con el objetivo de estudiar las condiciones de la solución, se elaboró un diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Cu-O-H . En la Fig. 9 se observa que en las condiciones de trabajo, la frontera de predominio de la especie predominante Cu^{2+} se encuentra muy cercana al $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Considerando que en la interfase electrodo/solución la redisolución del Cu metálico previamente depositado ocasiona un aumento de la concentración de Cu^{2+} interfacial (ver Fig. 9 cuando la concentración aumenta un orden de magnitud), el segundo pico de oxidación se atribuye a la formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (ec. 2).



Fig. 8. Voltamperogramas cíclicos del CPE obtenidos a diferentes potenciales de inversión en una solución 10^{-3} M Cu^{2+} a pH 5.67 y una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} .

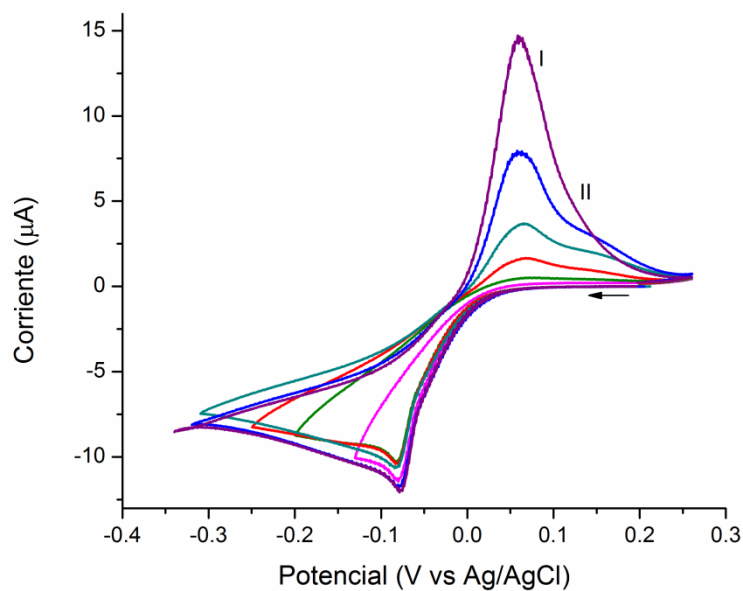
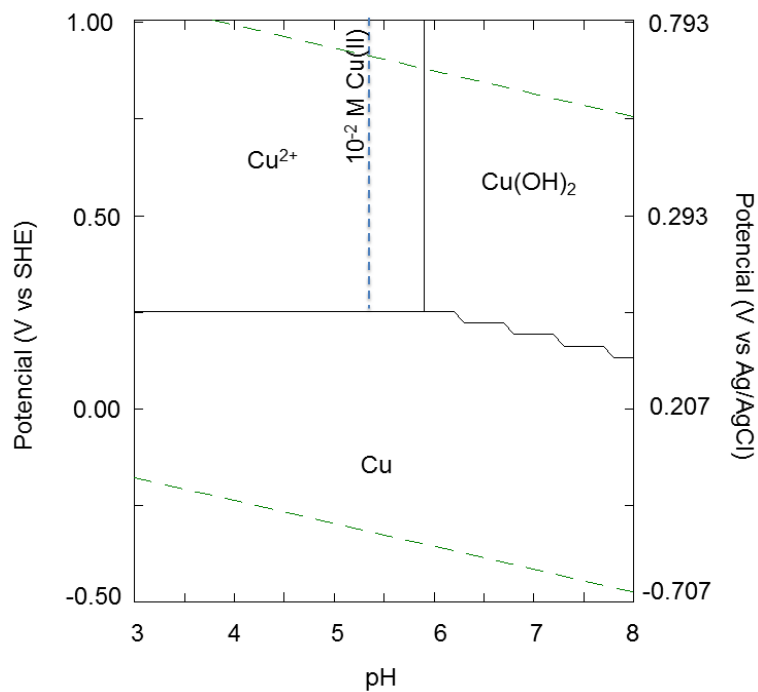
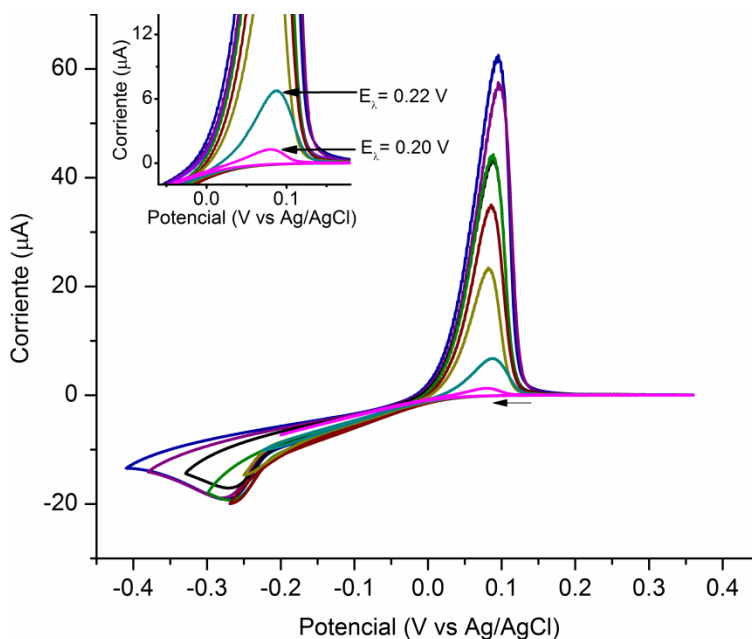


Fig. 9. Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Cu-O-H a 298 K para 10^{-3} M Cu(II). La línea punteada señala la frontera de predominio $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}(\text{OH})_2$ para una concentración total 10^{-2} M Cu(II).



Con el propósito de demostrar lo antes mencionado se realizaron medidas voltamperométricas a un pH más ácido para evitar la formación $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Se realizó un estudio de potenciales de inversión para el CPE, invirtiendo el potencial desde -0.20 V hasta -0.41 V utilizando una solución 10^{-3} M Cu^{2+} a pH 3. En la Fig. 10 se observa un solo pico de oxidación en todos los voltamperogramas, confirmando que el segundo pico se debe a los gradientes de concentración del $\text{Cu}(\text{II})$ y a la baja acidez de la solución. Es importante enfatizar que en la técnica electroquímica para determinar $\text{Cu}(\text{II})$ es recomendable obtener un pico fino durante la redisolución de cobre, ya que de ello depende una adecuada cuantificación y un tratamiento más sencillo de los resultados.

Fig. 10. Voltamperogramas cíclicos del CPE a diferentes potenciales de inversión en una solución 10^{-3} M Cu^{2+} a pH 3 y una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} .

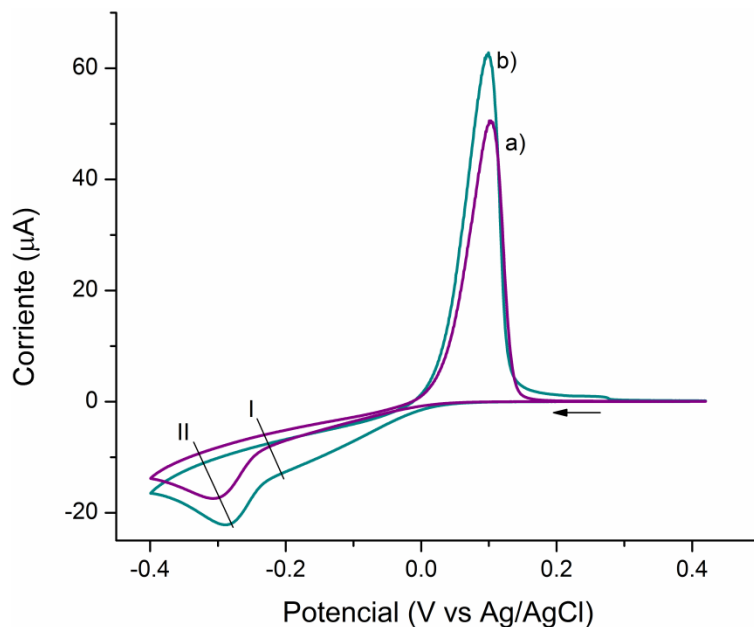


En la Fig. 11 se comparan los voltamperogramas del cobre sobre un CPE y un DCPE para determinar el efecto del modificador (diatomita) en el comportamiento electroquímico. En general el comportamiento es similar, la principal diferencia es que la pendiente de la curva de reducción es mayor en el DCPE, lo cual indica que la velocidad del proceso se realiza comparativamente a una mayor velocidad. Una consecuencia de lo anterior es que se obtienen mayores corrientes y por tanto mayores cargas de reducción. Estas características

se deben a la presencia del modificador, lo cual convierte al material del DCPE en conveniente para cuantificar Cu(II).

Un comportamiento inusual que se presenta en ambos electrodos es la aparición de dos picos de reducción traslapados (I y II en Fig. 11), ya que aunque se transfieren dos electrones en el proceso de reducción de Cu^{2+} (ec. 1), convencionalmente sólo se registra un pico, debido a que el Cu^{1+} es termodinámicamente inestable [35]. Además, a potenciales menos negativos que donde se presenta el pico II, en el barrido de regreso no se registra un pico de oxidación aunque se verificó que la reducción de Cu^{2+} sí se presenta (no se muestran los resultados). Por ello, se realizó un análisis de recuperación de cobre [36], para determinar que tanto del Cu^{2+} que se reduce en el voltamperograma es oxidado. Así, se puede encontrar una condición adecuada del potencial de preconcentración (pulso de potencial negativo) para llevar a cabo la cuantificación de Cu(II).

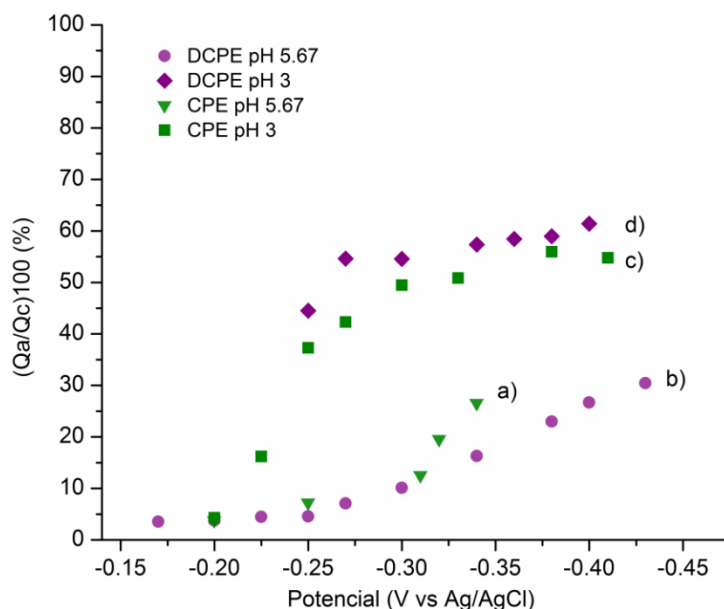
Fig. 11. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en un a) CPE y un b) DCPE en una solución 10^{-3} M Cu^{2+} a pH 3 y una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} .



En primer lugar se determinó la carga de reducción Q_c y oxidación Q_a integrando el área bajo la curva de los picos de oxidación y reducción, del barrido de ida y regreso en este

último caso, y se dividió el área obtenida entre la velocidad de barrido. De esta manera, se obtuvo el índice $(Q_a/Q_c)100$ que si resulta ser del 100 % indica que todo el cobre reducido es oxidado. En la Fig. 12 se observa que a pH 5.67 en ambos electrodos hay una recuperación de cobre ~10 % para potenciales de inversión de -0.30 V, mientras que a estos mismos potenciales a pH 3.0 la recuperación es ~50 %. Así, en el DCPE se requiere de una menor energía para reducir una mayor cantidad de Cu^{2+} que en el CPE. Por tanto, comparativamente a pH 3 hay una mayor recuperación de cobre que a pH 5.7, y la recuperación de cobre es más grande en el DCPE que para el CPE, lo cual se atribuye a las propiedades adsorbentes de la diatomita.

Fig. 12. Variación del índice Q_a/Q_c , determinado a partir de la carga de oxidación (Q_a) y reducción (Q_c) en función de los potenciales de inversión en la voltamperometría, obtenida en una solución 10^{-3} M Cu^{2+} sobre un a,c) UCPE y b,d) DCPE a un pH a,b) 5.67 y c,d) 3.0.



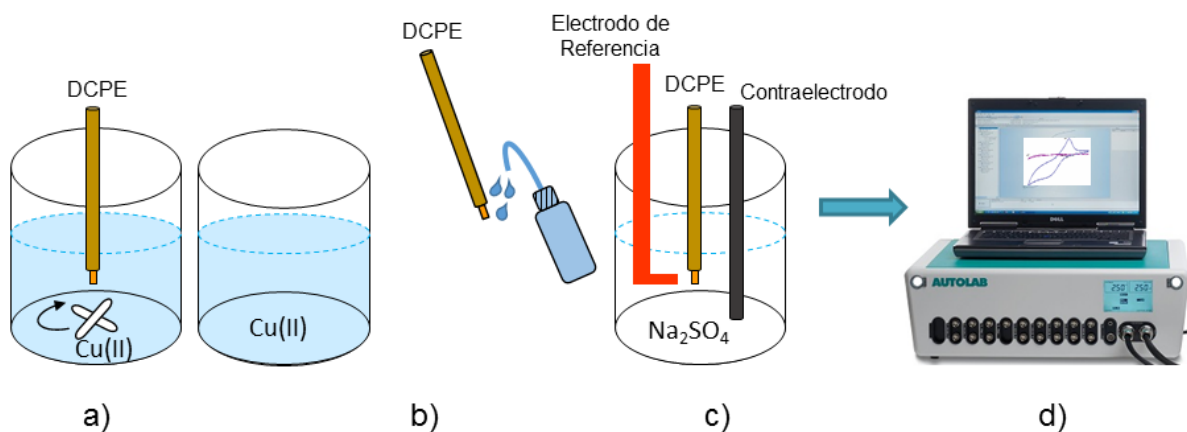
Los bajos valores de recuperación pueden deberse a una pobre adherencia del cobre depositado o la difusión al interior de la pasta de los núcleos de cobre depositados. Esta última hipótesis podría ser posible debido a que se ha informado que la viscosidad del aglomerante modifica la respuesta del electrodo, debido al tiempo de residencia de la especie electroactiva y los productos en la pasta de carbono [37]. Además, en un estudio

previo se mostró que en la superficie de la pasta de carbono hay dos tipos de regiones, una zona con mayor cantidad de aglomerante y otra con menor [38]. Así, la reducción de Cu^{2+} puede ocurrir sobre estos dos tipos de superficie, y esto explicaría la presencia de los picos de reducción I y II; sin embargo, más estudios son necesarios para confirmar lo anterior.

4.3 Propiedades de adsorción del modificador

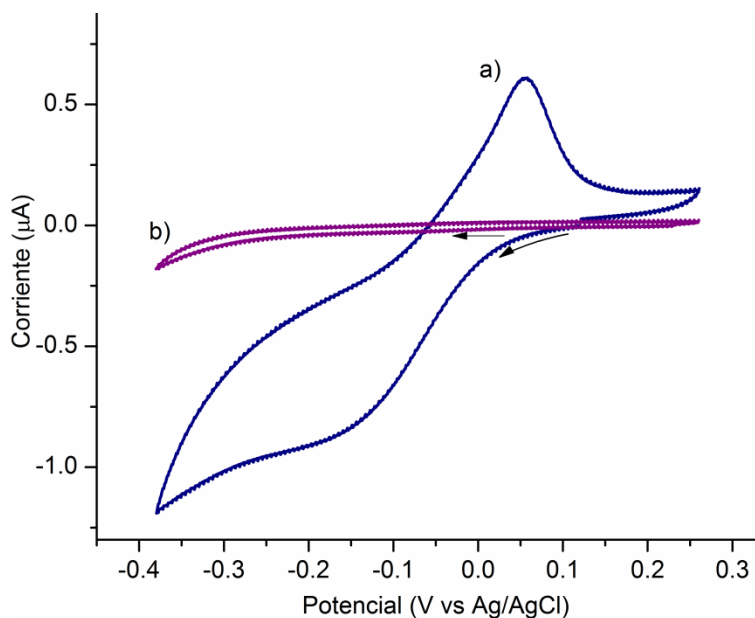
Para mostrar las propiedades de adsorción de la diatomita inmersa en la pasta de carbono se realizó un experimento, el cual consistió en sumergir el DCPE en una solución 10^{-3} M Cu^{2+} con agitación durante 30 min; esto con el propósito de adsorber la mayor cantidad de Cu(II) sobre la superficie del material de electrodo. Posteriormente el DCPE fue retirado de la solución y lavado con agua desionizada para eliminar el exceso de solución sobre el electrodo (Fig. 13). Después el DCPE fue transferirlo a una celda electroquímica con 0.1 M Na_2SO_4 , sin iones Cu^{2+} . Para probar la adsorción de los iones Cu(II) , se realizó una caracterización voltamperométrica iniciando la perturbación a partir del OCP.

Fig. 13. Esquema de la metodología experimental propuesta para mostrar las propiedades de adsorción de la diatomita: a) preconcentración química del DCPE durante 30 min en 10^{-3} M Cu^{2+} a pH 3 y agitación de 600 rpm, b) lavado de la superficie del DCPE con agua desionizada, c) transferencia del DCPE a una celda electroquímica con 0.1 M Na_2SO_4 y d) caracterización voltamperométrica a partir del OCP en dirección negativa.



En la Fig. 14a se observa que a pesar que la superficie del DCPE fue lavada con abundante agua, el DCPE con el tratamiento antes mencionado presenta el comportamiento electroquímico característico de los proceso de reducción y oxidación del cobre. Este resultado demuestra que el Cu^{2+} es adsorbido fuertemente sobre la superficie del DCPE. Para confirmar que la adsorción se lleva a cabo sobre la diatomita y no sobre la pasta de carbono, se realizó el mismo experimento sobre un CPE sin diatomita. En este último caso no se registraron corrientes faradaicas relacionadas con el sistema Cu(II)/Cu (Fig. 14b), por lo que se puede concluir que la diatomita favorece la concentración de Cu(II) sobre el electrodo. Este resultado es importante porque además de la preconcentración electroquímica, la concentración química por adsorción del Cu(II) puede aumentar la detección indirecta de cobre durante el proceso de redisolución anódica.

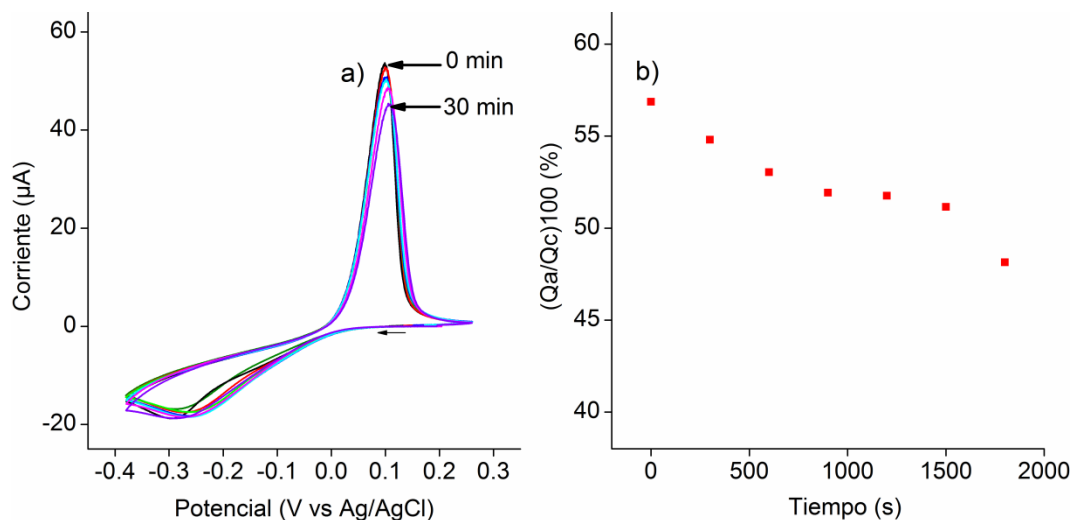
Fig. 14. Voltamperogramas cíclicos resultado de la metodología propuesta (figura 13) para mostrar la adsorción química entre el Cu^{2+} y la diatomita: a) DCPE y b) CPE.



Con la finalidad de evaluar simultáneamente el proceso de preconcentración química (adsorción de Cu^{2+}) y electroquímica, se realizaron medidas de voltamperometría a diferentes tiempos de inmersión del DCPE en una solución 10^{-3} M Cu^{2+} . En la Fig. 15a se muestran los resultados de esta caracterización y se observa que a medida que aumenta el

tiempo de inmersión la forma del pico de reducción cambia ligeramente, ya que el pico de reducción se ensancha registrándose un solo pico en lugar de los 2 picos que fueron descritos en la sección anterior. Además, el pico de oxidación disminuye en intensidad entre mayor es el tiempo de inmersión.

Fig. 15. a) Voltamperogramas cíclicos del DCPE a diferentes tiempos de preconcentración en solución de 10^{-3} M Cu^{2+} a pH 3, y b) recuperación del cobre en función del tiempo de preconcentración y una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} .



En la Fig. 15b se observa que el índice $(Q_a/Q_c)100$ disminuye conforme aumenta el tiempo de inmersión del electrodo en la solución de Cu^{2+} , así después de 30 min de inmersión antes de realizar la voltamperometría la recuperación del cobre disminuye $\sim 10\%$. En consecuencia, hay dos efectos contrarios, uno que aumenta la concentración de cobre(II) en la superficie del electrodo por adsorción, y otro que a mayor tiempo modifica las propiedades superficiales del DCPE disminuyendo la carga asociada al proceso de reducción de oxidación. Esto último podría deberse a que las propiedades de mojado del material del electrodo se modifican con el tiempo de inmersión en la solución ácida; sin embargo, esto no afectaría significativamente la determinación ya que los tiempos de preconcentración generalmente son menores a 3 min, y en el caso de la pasta de carbono cada nuevo análisis se realiza en una superficie renovada.

4.4 Interferencia de otro ion en el comportamiento electroquímico del cobre

Con el objetivo de determinar si podría presentarse una interferencia de los iones de Zn^{2+} en la cuantificación de Cu^{2+} , se realizó un estudio de potenciales de inversión de 0.4 a 1.4 V. En la Fig. 16a se muestran los voltamperogramas cíclicos del DCPE cuando se inicia la perturbación en dirección negativa. En primer lugar se registra el proceso de reducción de cobre(II) (pico I), seguido de la reducción de algún componente orgánico de la pasta de carbono (pico II). En la literatura se ha informado que distintos grupos superficiales orgánicos (por ejemplo, hidroquinona) pueden ser formados en la superficie de la pasta, y como en general son grupos que contienen carbono pueden ser reducidos [39]. Esto es confirmado ya que al caracterizar la interfase CPE/0.1 M Na_2SO_4 (Fig. 16b), se registra el pico II aunque a potenciales más negativos debido posiblemente a la modificación de la pasta de carbono con la diatomita.

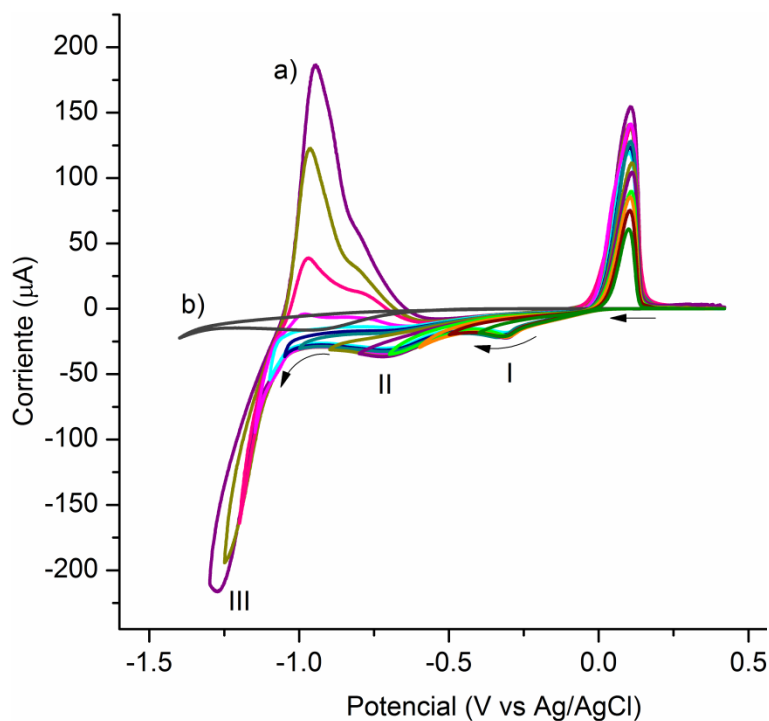
A potenciales mayores que 1.0 V se presenta un pico que corresponde a la reducción del Zn^{2+} (ec. 3), lo cual es confirmado por la aparición del correspondiente pico de redisolución anódica. La presencia de un segundo pico de oxidación se debe a los cambios de pH interfacial, ya que la reducción de Zn(II) ocurre simultáneamente con la reacción de evolución de hidrógeno disminuyendo la acidez en la interfase y de esta manera oxidando el Zn a dos o más especies químicas [40]. Con los resultados obtenidos se puede concluir que el zinc no interfiere en la medición del cobre, debido a que el Cu(II) se reduce a potenciales menos negativos y ambos metales son oxidados en potenciales diferentes.



4.5 Área electroactiva de los electrodos

Debido a que la cuantificación de iones depende del área del electrodo, y el área geométrica no corresponde al área real por la rugosidad de la superficie, se determinó el área electroactiva del CPE y el DCPE por voltamperometría, evaluando las corrientes de pico del sistema Fe(III)/Fe(II) a diferentes velocidades de barrido con la ecuación de Randles-Sevcik [23].

Fig. 16. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un a) DCPE en una solución acuosa compuesta por 10^{-3} M Cu^{2+} y 10^{-2} M Zn^{2+} a pH 3, y b) CPE en 0.1 M Na_2SO_4 y una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} .

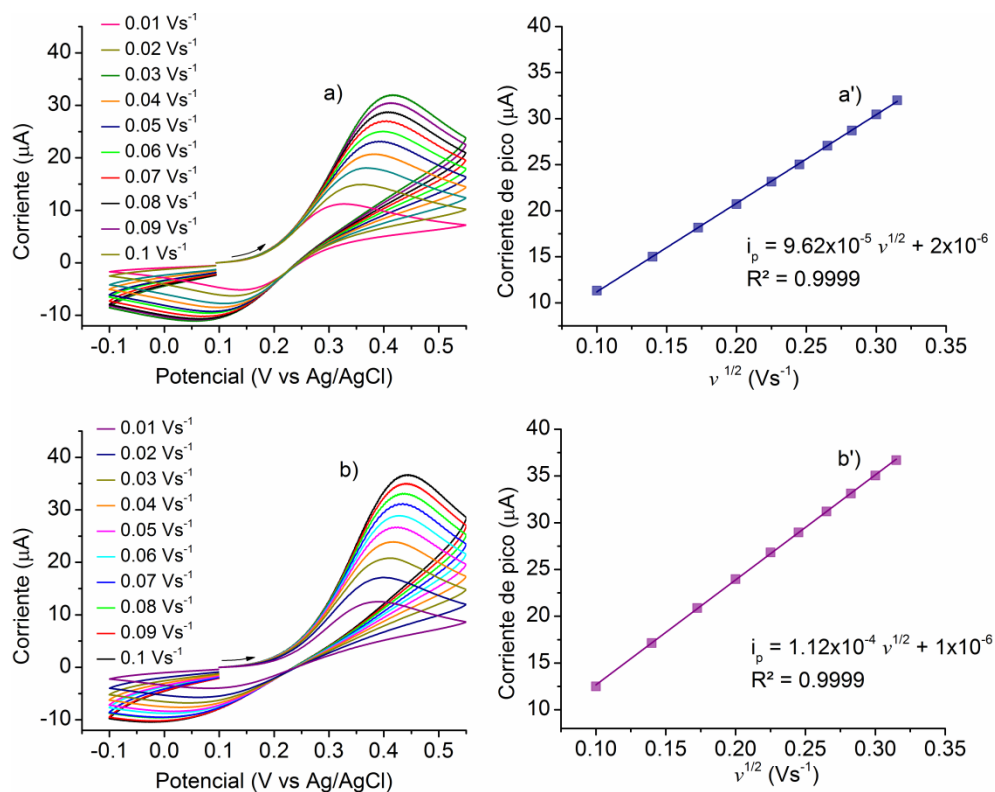


El área geométrica de los electrodos es 0.031 cm^2 mientras que el área electroactiva del CPE es 0.096 cm^2 y para el DCPE 0.112 cm^2 . De esta manera, la incorporación de diatomita incrementa el área del electrodo en un 16.67%. Cabe resaltar que la cinética de transferencia de carga es menor para el DCPE que para el CPE (Fig. 17), ya que la separación de los potenciales de pico es mayor; lo cual se atribuye a la presencia del modificador por su alta resistividad.

4.6 Cuantificación de Cu^{2+} por voltamperometría de redisolución anódica

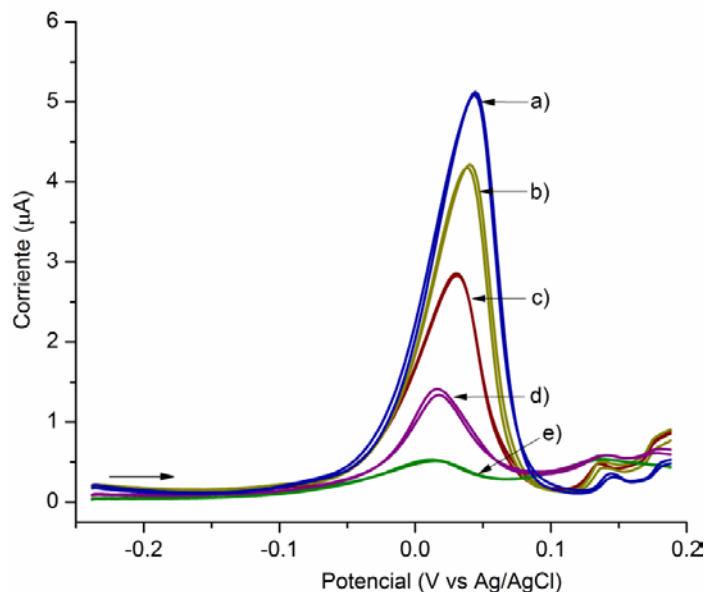
A partir de los estudios antes presentados, se determinaron las condiciones para cuantificar Cu^{2+} por voltamperometría de redisolución anódica. El potencial de preconcentración fue establecido en $-0.288 \text{ V vs Ag/AgCl}$, el cual corresponde a una condición limitada por difusión. Ya que no se contó con un electrodo de disco rotatorio para agitar la solución, la

Fig. 17. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un a) CPE y b) DCPE en una solución 5 mM de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ y 0.1 M Na_2SO_4 a distintas velocidades de barrido, indicadas en la figura. Regresión lineal de la corriente de pico vs la raíz cuadrada de la velocidad para cada electrodo para a') CPE y b') DCPE.



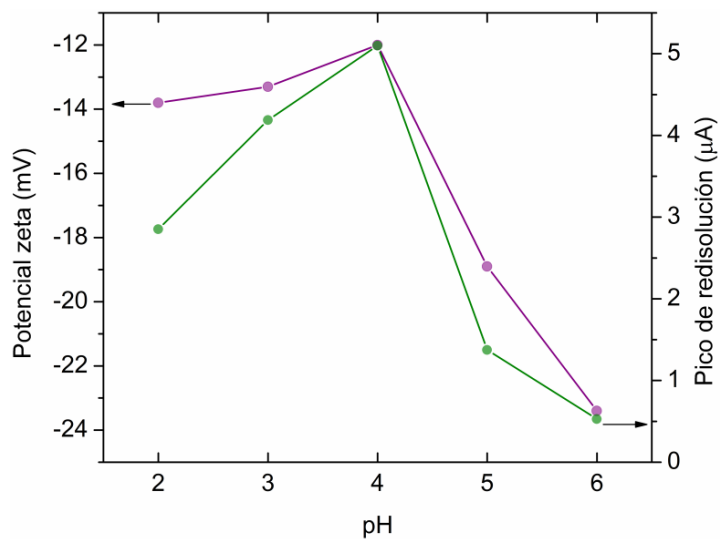
preconcentración electroquímica se realizó sin agitación durante 120 s. Para elegir el pH se impusieron estas condiciones en la interfase DCPE/ Cu^{2+} , e inmediatamente después se realizó un barrido de potencial en dirección positiva con la técnica de voltamperometría de pulso diferencial. La Fig. 18 muestra que las corrientes de pico de redisolución aumentan con el incremento en la acidez de la solución en el siguiente orden de $pH\ 6 < 5 < 4$, así la mayor corriente de pico se obtiene a pH 4. Al aumentar más la acidez la corriente de pico disminuye en el siguiente orden de $pH\ 3 > 2$. Debido a que para la determinación de Cu^{2+} en una muestra contaminada es necesario primero diluirla en una solución conteniendo al electrolito soporte, se optó por realizar la determinación a pH 3 ya que la amortiguación en esta condición de acidez es mayor que a pH 4.

Fig. 18. Voltamperogramas de pulso diferencial del DCPE a pH a) 4, b) 3, c) 2, d) 5 y e) 6 en soluciones $5 \text{ mgL}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ obtenidos después de un tiempo de preconcentración de 120 s.



La dependencia de la corriente de pico con el pH puede atribuirse a los grupos superficiales de la diatomita, los cuales tienen un exceso de carga negativa que puede variar con el pH. Con la finalidad de correlacionar el exceso de carga superficial con la magnitud de la respuesta voltamperométrica, se realizaron medidas de potencial zeta (Fig. 19).

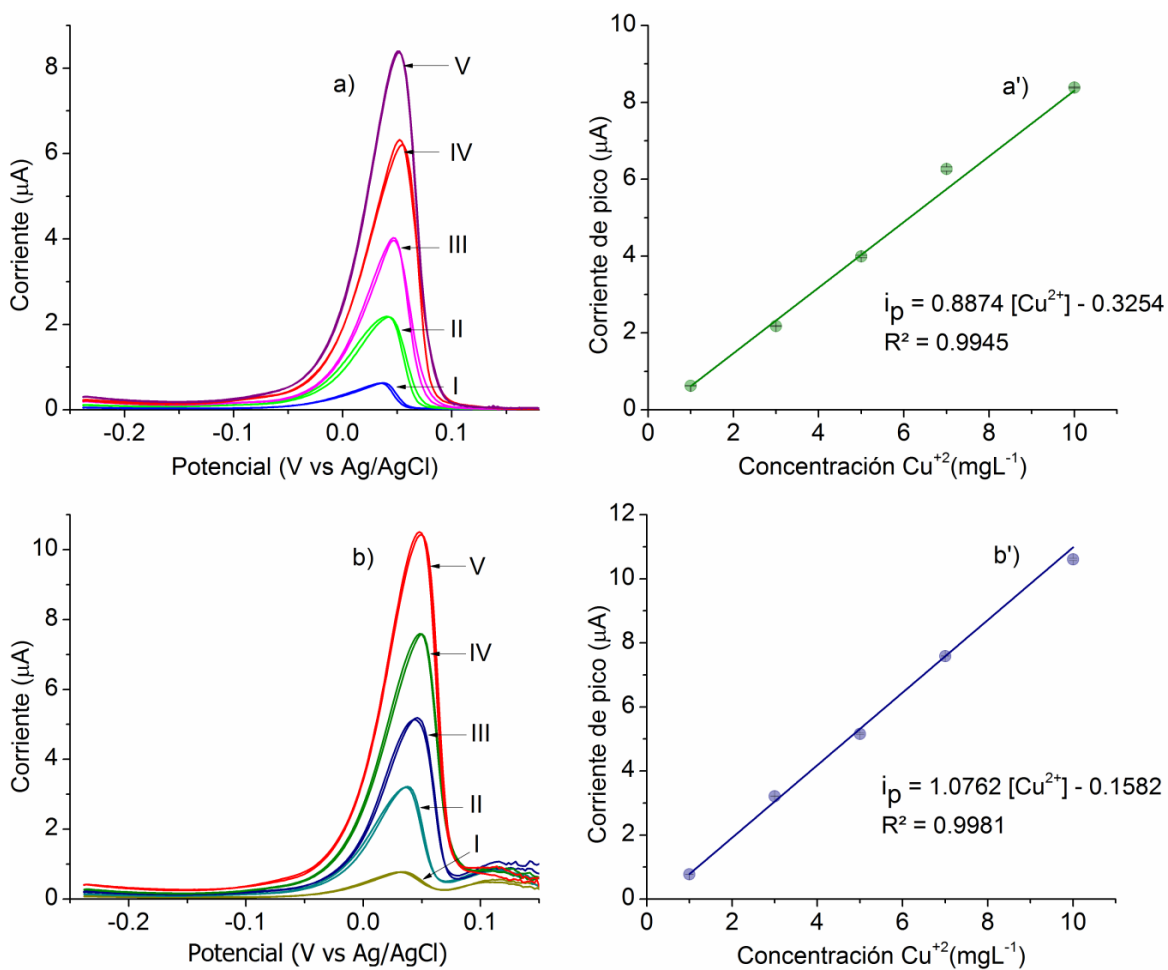
Fig. 19. Variación del potencial zeta y la corriente del pico de redisolución en función del pH para el DCPE.



Los resultados muestran una gran correlación entre el potencial Z y la corriente de pico para cada una de las condiciones de acidez, aunque son contradictorios, ya que se esperaría que a un valor de potencial Z más negativo la corriente de pico sea mayor, pero ocurre lo contrario, la explicación de este comportamiento sale de los alcances de este trabajo.

La Fig. 20 muestra los voltamperogramas diferenciales de pulso del CPE y DCPE, en los cuales se observa que a medida que aumenta la concentración de cobre aumenta el pico de redisolución, siendo mayor el pico de redisolución para el DCPE.

Fig. 20. Voltamperogramas diferenciales de pulso del a) CPE y b) DCPE en soluciones de Cu^{2+} a I) 1, II) 3, III) 5, IV) 7 y V) 10 mgL^{-1} obtenidos con una amplitud de pulso diferencial de 50 mV, después de un tiempo de preconcentración de 120 s imponiendo un pulso de potencial de -0.288 V. Curva de calibración del a') CPE y b') DCPE.



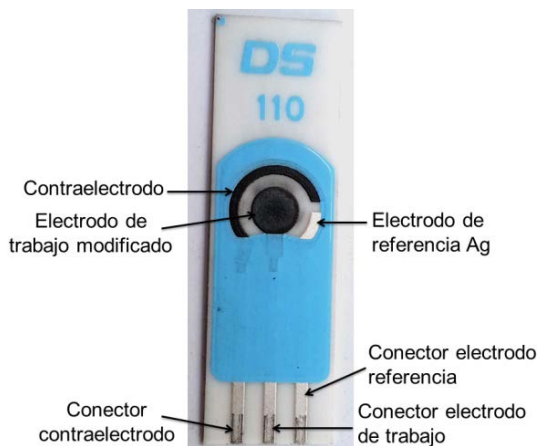
Para determinar la capacidad de análisis con el material de electrodo aquí desarrollado, se calcularon los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) a pH 3 (Tabla 1). A través de las curvas de calibración se observa que la mayor sensibilidad se obtiene para el DCPE, con el cual se alcanza un límite de detección de 0.35 mgL^{-1} (0.35 ppm).

Tabla 1. Parámetros de calidad de la determinación de Cu^{2+} por la técnica ASV.

Electrodo	LOD (mgL^{-1})	LOQ (mgL^{-1})
CPE	0.68	2.06
DCPE	0.35	1.07

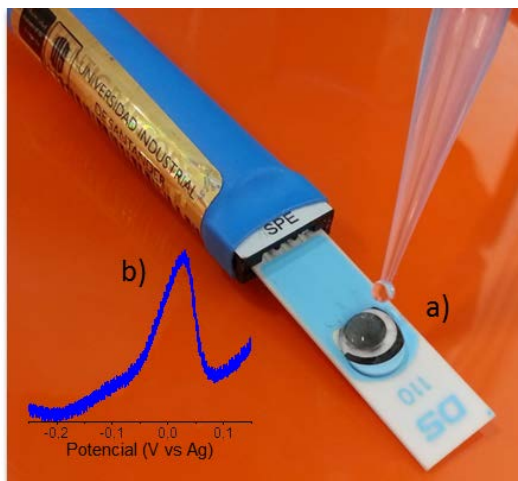
Con el objetivo de probar que es posible miniaturizar el proceso de cuantificación de Cu(II) con el material de electrodo aquí desarrollado y evaluado, se modificó un electrodo serigrafiado de grafito comercial aplicando sobre la superficie del electrodo de trabajo de manera homogénea la pasta de carbono modificada con diatomita (Fig. 21).

Fig. 21. Electrodo serigrafiado modificado con pasta de carbono con diatomita.



Al electrodo serigrafiado modificado se le agregó una gota de una solución $5 \text{ mgL}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ (Fig. 22a), y se realizó la determinación. En la Fig. 22b se muestra la señal asociada a la determinación de cobre obtenida sobre el electrodo serigrafiado con el DCPE. Por tanto, se demuestra que es posible elaborar un electrodo de pasta de carbono con diatomita de bajo costo y capaz de detectar Cu(II) a niveles traza.

Fig. 22. a) Electrodo serigrafiado de pasta de carbono modificado con diatomita y b) respuesta del electrodo en contacto con unas gotas de una solución $5 \text{ mgL}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$.



CONCLUSIONES

Se desarrolló un material compuesto a base de pasta de carbono y un mineral silíceo de diatomita *Aulacoseira granulata*, el cual fue usado como material de electrodo para cuantificar Cu^{2+} a niveles trazas aprovechando las propiedades de adsorción de la diatomita. A través del comportamiento electroquímico del Cu^{2+} en la interfase electrodo/solución, fue posible determinar las condiciones experimentales más adecuadas (potencial de preconcentración: $-0.288\text{ V vs Ag/AgCl}$, duración del pulso de potencial: 120 s, pH 3), así como una respuesta en corriente cuantificable (pico de redisolución bien definido) para determinar Cu^{2+} por voltamperometría de redisolución anódica.

El electrodo de pasta de carbono modificado con diatomita (DCPE) evita la interferencia de los iones Zn^{2+} en la determinación de Cu^{2+} , lo que abre la posibilidad de determinar simultáneamente otros iones sobre el mismo material de electrodo. Con el DCPE fue posible alcanzar un límite de detección de 0.35 mgL^{-1} (0.35 ppm). Ya que no todo el Cu^{2+} que se reduce sobre el DCPE es oxidado, si se cambia el tipo de aglomerante en la pasta de carbono por uno de mayor viscosidad, puede ser posible alcanzar un límite de detección más bajo del orden de μgL^{-1} o ppb.

Se mostró que es posible miniaturizar el proceso de cuantificación sobre un electrodo serigrafado, requiriendo de tan sólo unas cuantas gotas de la solución de Cu(II) para realizar la medición.

En Colombia se tienen problemas de contaminación debido a la minería, además de otros asociados a la falta de agua potable en distintas regiones. Este trabajo abre la posibilidad para determinar cationes metálicos de manera fácil, rápida y a un bajo costo en aguas contaminadas, lo cual permitiría ubicar zonas de riesgo para la salud humana y los seres vivos. A otro nivel se tiene la posibilidad de llevar estos métodos a los colegios o universidades para la enseñanza de la química, ya que actualmente es posible construir o adquirir potenciostatos a un bajo costo. De esta manera, se podría enseñar en los colegios sobre materiales compuestos, reacciones electroquímicas, química analítica y sobre innovación aprovechando los recursos minerales del país.

RECOMENDACIONES

Observar en un FESEM la superficie del DCPE después de realizar la preconcentración electroquímica para observar los sitios, y la manera en que se depositan y distribuyen los núcleos de cobre metálico sobre la superficie del electrodo.

Utilizar soluciones patrón de Cu^{2+} para validar la cuantificación del Cu^{2+} ya que aunque se realizaron mediciones de absorción atómica a las soluciones preparadas, el alto contenido de Na^+ dificultó su cuantificación.

Realizar medidas para cuantificar Cu^{2+} en fuentes de agua contaminada (agua residual, efluentes asociados a la actividad minería, entre otros), así como la simultánea cuantificación de cationes metálicos como Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} .

Con la finalidad de probar la hipótesis que la baja recuperación del cobre se debe a las propiedades físicas del aglomerante, preparar un material de electrodo con un aceite de silicón más viscoso para así detectar Cu^{2+} a más bajas concentraciones que las aquí determinadas.

REFERENCIAS

- [1] Shrivastava, A. K. (2009). A review on copper pollution and its removal from water bodies by pollution control technologies. *Indian Journal Environmental Protection*, 29(6) 552-560.
- [2] Cisneros, J.R. Derrame en el río Sonora: lo que sabemos y lo que no sobre el caso [en línea] Ago. 2014. [citado 2/05/2015]. Disponible en: <<http://mexico.cnn.com/nacional/2014/08/28/derrame-en-el-rio-sonora-lo-que-sabemos-y-lo-que-no-sobre-el-caso> >
- [3] Enciso, A. “Descuido” de la empresa, causa del derrame en Sonora: Semarnat [en línea] Ago. 2014. [citado 2/05/2015]. Disponible en: <<http://www.jornada.unam.mx/2014/08/27/politica/003n1pol> >.
- [4] Bard, A. J., Inzelt G., Scholz F. *Electrochemical dictionary*. 2a ed. New York: Springer, 2012 p. 59, 169, 962, 979.
- [5] Mabboil, G. A. (1983). An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9) 697-702.
- [6] Niu, X., Lan, M., Zhao, H., Chen, C., Li, Y., Zhu, X. (2013). Review: electrochemical stripping analysis of trace heavy metals using screen-printed electrodes. *Analytical Letters*, 46(16) 2479-2502.
- [7] Lin, H., Li, M., Mihailovic, D. (2015). Simultaneous determination of copper, lead, and cadmium ions at a $\text{Mo}_6\text{S}_9\text{-xI}_x$ nanowires modified glassy carbon electrode using differential pulse anodic stripping voltammetry. *Electrochimica Acta* 154, 184-189.
- [8] Hübschmann, H-J. *Handbook of GC/MS*. 2a ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2009 p. 396-399.
- [9] Vytřas, K., Švancara, I., Metelka, R. (2009). Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74(10), 1021-1033.

- [10] Švancara, I., Vytras, K., Kalcher, K., Walcarius, A., Wang, J. (2009). 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. *Electroanalysis*, 21(1) 7-28.
- [11] Walcarius, A., Bessiere, J. (1997). Silica-modified carbon paste electrode for copper determination in ammoniacal medium. *Electroanalysis*, 9(9) 707-713.
- [12] Neuwerth, R., Suter, F., Guzman, C. A., Gorin, G. E. (2006). Soft-sediment deformation in a tectonically active area: the Plio-Pleistocene Zarzal formation in the Cauca Valley (Western Colombia). *Sedimentary Geology* 186, 67-88.
- [13] Naranjo-Merchán, W., Gaviria-Melo, S., Manosalva-Sánchez, S. (2007) Mineralogía y geoquímica de diatomitas (Boyacá, Colombia). *Geología Colombiana* 32, 77-88.
- [14] Hossam Elden Galal Morsy Mohamed Bakr, (2010). Diatomite: Its characterization, modifications and applications. *Asian Journal of Materials Science*, 2(3) 121-136.
- [15] Sheng, G., Wang, S., Hu, J., Lu, Y., Li, J., Dong, Y., Wang, X. (2009). Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339(3) 159-166.
- [16] Çalışkan, N., Sögüt, E., Saka, C., Yardım, Y., Sentürk, Z. (2010). The natural diatomite from Çaldıran-Van (Turkey): Electroanalytical application to antimigraine compound Naratriptan at modified carbon paste electrode. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 13(8) 703-711.
- [17] Walcarius, A., Despas, C., Bessiere, J. (1999). Selective monitoring of Cu(II) species using a silica modified carbon paste electrode. *Analytica Chimica Acta*, 385(1-3) 79-89.
- [18] Nila, C., González, I. (1996) The role of pH and Cu(II) concentration in the electrodeposition of Cu(II) in NH₄Cl solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 401(1-2) 171-182.

- [19] Rodríguez, José M., Herrera, José A., Pérez, J. (2000). Determination of the real surface area of Pt electrodes by hydrogen adsorption using cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 77 (9) 1195-1197.
- [20] Dua, D., Wang, M., Zhanga, J., Caib, J., Tua, H., Zhanga, A. (2008). Application of multiwalled carbon nanotubes for solid-phase extraction of organophosphate pesticide. *Electrochemistry Communications*, 10(1) 85-89.
- [21] Amin, S., Soomro, M. T., Memon, N., Solangi, A. R., Qureshia, T., Behzad, A. R. (2014). Disposable screen printed graphite electrode for the direct electrochemical determination of ibuprofen in surface water. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 1 8-13.
- [22] Honeychurch, K. C., Hart, J. P. (2003). Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(7) 456-469.
- [23] Bai, L., Yuan R., Chai, Y., Yuan, Y., Wang, Y., Xie, S. (2012) Direct electrochemistry and electrocatalysis of glucose oxidase-functionalized bioconjugate as a trace label for ultrasensitive detection of thrombin. *Chemical Communications*, 48(89) 10972-10974.
- [24] Puigdomenech, I. (2009) Software: Hydrochemical equilibrium constant database (HYDRA) y Make equilibrium diagrams using sophisticated Algorithms (MEDUSA). Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- [25] Singer, D. C. A Laboratory Quality Handbook of Best Practices. Milwaukee: ASQ Quality Press, 2001 p. 263-264.
- [26] Paulding, S.A., Lubinski, D.J., Potapova, M. (2010). Diatoms of the United States [en línea] 2010. [consultado 5/10/2015]. Disponible en: <<https://westerndiatoms.colorado.edu/taxa/genus/Aulacoseira>>.
- [27] Piña, D. A., Gutiérrez, J. (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. Tesis de pregrado. Bucaramanga: Universidad Industrial de

Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

[28] Meesuk, L., Benjamas, A., Utha-aroon, C. (2008). The use of diatomite to remove color and turbidity in sugar industry. *Kasetsart Journal*, 42(1) 107-116.

[29] Karamana, S., Karaipeklib, A., Sarıb, A., Biçerb, A. (2011). Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(7) 1647-1653.

[30] Yuan, P, He, H. P., Wu, D. Q., Wang, D. Q., Chen, L. J. (2004). Characterization of diatomaceous silica by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta*, 60(12) 2941-2945.

[31] Kennedy, B. A. *Surface Mining*. 2a ed. Baltimore, Maryland: Port City Press, 1990. p. 153-154.

[32] Faulkner, L. R. (1983). Understanding electrochemistry: some distinctive concepts. *Journal of Chemical Education*, 60(4) 262-264.

[33] Miranda-Hernández, M., Palomar-Pardavé, M., Batina, N., González, I. (1997). Identification of different silver nucleation processes on vitreous carbon surfaces from an ammonia electrolytic bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443(1) 81-93.

[34] Meléndez, A. M., Lima, E., González, I. (2008). Influence of the cation Na/Ca/Ag Ratio on the ion exchange rate in zeolite a-modified carbon paste electrodes. *The Journal of Physical Chemistry*, 112(44) 17206-17213.

[35] Popova, T. V., Aksenova, N. V. (2003). Complexes of Copper in Unstable Oxidation States. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 29(11) 743-765.

[36] Vázquez-Arenas, J., Vázquez, G., Meléndez, A. M., González, I. (2007). The Effect of the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ step on copper electrocrystallization in acid noncomplexing electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(9) 473-481.

[37] Rogers, K. R., Becker, J. Y., Cembrano, J., Chough, S. H. (2001). Viscosity and binder composition effects on tyrosinase-based carbon paste electrode for detection of phenol and catechol. *Talanta*, 54 (6) 1059-1065.

[38] Ortiz, A.F., y Villamizar, J.L. (2014). Estudio de las variables que intervienen en la respuesta electroquímica de sulfuros y sulfosales en electrodos de pasta de carbono. Tesis de pregrado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

[39] Martinez-Alvarez, O., Miranda-Hernández, M. (2008). Characterization of carbon pastes as matrices in composite electrodes for use in electrochemical capacitors. *Carbon-Science and Technology*, 1 30-38.

[40] Gomes, A., da Silva Pereira, M.I. (2006). Zn electrodeposition in the presence of surfactants part I. voltammetric and structural studies. *Electrochimica Acta*, 52(3) 863-871.

BIBLIOGRAFÍA

Amin, S., Soomro, M. T., Memon, N., Solangi, A. R., Qureshia, T., Behzad, A. R. (2014). Disposable screen printed graphite electrode for the direct electrochemical determination of ibuprofen in surface water. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 1 8-13.

Bai, L., Yuan R., Chai, Y., Yuan, Y., Wang, Y., Xie, S. (2012) Direct electrochemistry and electrocatalysis of glucose oxidase-functionalized bioconjugate as a trace label for ultrasensitive detection of thrombin. *Chemical Communications*, 48(89) 10972-10974.

Bard, A. J., Inzelt G., Scholz F. *Electrochemical dictionary*. 2a ed. New York: Springer, 2012 p. 59, 169, 962, 979.

Çalışkan, N., Söğüt, E., Saka, C., Yardım, Y., Sentürk, Z. (2010). The natural diatomite from Çaldıran-Van (Turkey): Electroanalytical application to antimigraine compound Naratriptan at modified carbon paste electrode. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 13(8) 703-711.

Cisneros, J.R. Derrame en el río Sonora: lo que sabemos y lo que no sobre el caso [en línea] Ago. 2014. [citado 2/05/2015]. Disponible en: <<http://mexico.cnn.com/nacional/2014/08/28/derrame-en-el-rio-sonora-lo-que-sabemos-y-lo-que-no-sobre-el-caso> >

Dua, D., Wang, M., Zhanga, J., Caib, J., Tua, H., Zhanga, A. (2008). Application of multiwalled carbon nanotubes for solid-phase extraction of organophosphate pesticide. *Electrochemistry Communications*, 10(1) 85-89.

Enciso, A. “Descuido” de la empresa, causa del derrame en Sonora: Semarnat [en línea] Ago. 2014. [citado 2/05/2015]. Disponible en: <<http://www.jornada.unam.mx/2014/08/27/politica/003n1pol> >.

Faulkner, L. R. (1983). Understanding electrochemistry: some distinctive concepts. *Journal of Chemical Education*, 60(4) 262-264.

- Gomes, A., da Silva Pereira, M.I. (2006). Zn electrodeposition in the presence of surfactants part I. voltammetric and structural studies. *Electrochimica Acta*, 52(3) 863-871.
- Honeychurch, K. C., Hart, J. P. (2003). Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(7) 456-469.
- Hossam Elden Galal Morsy Mohamed Bakr, (2010). Diatomite: Its characterization, modifications and applications. *Asian Journal of Materials Science*, 2(3) 121-136.
- Hübschmann, H-J. Handbook of GC/MS. 2a ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2009 p. 396-399.
- Karamana, S., Karaipeklib, A., Sarib, A., Biçerb, A. (2011). Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(7) 1647-1653.
- Kennedy, B. A. Surface Mining. 2a ed. Baltimore, Maryland: Port City Press, 1990. p. 153-154.
- Lin, H., Li, M., Mihailovic, D. (2015). Simultaneous determination of copper, lead, and cadmium ions at a $\text{Mo}_6\text{S}_9\text{-xI}_x$ nanowires modified glassy carbon electrode using differential pulse anodic stripping voltammetry. *Electrochimica Acta* 154, 184-189.
- Mabboil, G. A. (1983). An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9) 697-702.
- Martinez-Alvarez, O., Miranda-Hernández, M. (2008). Characterization of carbon pastes as matrices in composite electrodes for use in electrochemical capacitors. *Carbon- Science and Technology*, 1 30-38.
- Meesuk, L., Benjamas, A., Utha-aroon, C. (2008). The use of diatomite to remove color and turbidity in sugar industry. *Kasetsart Journal*, 42(1) 107-116.

Meléndez, A. M., Lima, E., González, I. (2008). Influence of the cation Na/Ca/Ag Ratio on the ion exchange rate in zeolite a-modified carbon paste electrodes. *The Journal of Physical Chemistry*, 112(44) 17206-17213.

Miranda-Hernández, M., Palomar-Pardavé, M., Batina, N., González, I. (1997). Identification of different silver nucleation processes on vitreous carbon surfaces from an ammonia electrolytic bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443(1) 81-93.

Naranjo-Merchán, W., Gaviria-Melo, S., Manosalva-Sánchez, S. (2007) Mineralogía y geoquímica de diatomitas (Boyacá, Colombia). *Geología Colombiana* 32, 77-88.

Neuwerth, R., Suter, F., Guzman, C. A., Gorin, G. E. (2006). Soft-sediment deformation in a tectonically active area: the Plio-Pleistocene Zarzal formation in the Cauca Valley (Western Colombia). *Sedimentary Geology* 186, 67-88.

Nila, C., González, I. (1996) The role of pH and Cu(II) concentration in the electrodeposition of Cu(II) in NH₄Cl solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 401(1-2) 171-182.

Niu, X., Lan, M., Zhao, H., Chen, C., Li, Y., Zhu, X. (2013). Review: electrochemical stripping analysis of trace heavy metals using screen-printed electrodes. *Analytical Letters*, 46(16) 2479-2502.

Ortiz, A.F., y Villamizar, J.L. (2014). Estudio de las variables que intervienen en la respuesta electroquímica de sulfuros y sulfosales en electrodos de pasta de carbono. Tesis de pregrado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales.

Paulding, S.A., Lubinski, D.J., Potapova, M. (2010). Diatoms of the United States [en línea] 2010. [consultado 5/10/2015]. Disponible en: <<https://westerndiatoms.colorado.edu/taxa/genus/Aulacoseira>>.

Piña, D. A., Gutiérrez, J. (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. Tesis de pregrado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Popova, T. V., Aksenova, N. V. (2003). Complexes of Copper in Unstable Oxidation States. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 29(11) 743-765.

Puigdomenech, I. (2009) Software: Hydrochemical equilibrium constant database (HYDRA) y Make equilibrium diagrams using sophisticated Algorithms (MEDUSA). Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

Rodríguez, José M., Herrera, José A., Pérez, J. (2000). Determination of the real surface area of Pt electrodes by hydrogen adsorption using cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 77 (9) 1195-1197.

Rogers, K. R., Becker, J. Y., Cembrano, J., Chough, S. H. (2001). Viscosity and binder composition effects on tyrosinase-based carbon paste electrode for detection of phenol and catechol. *Talanta*, 54 (6) 1059-1065.

Sheng, G., Wang, S., Hu, J., Lu, Y., Li, J., Dong, Y., Wang, X. (2009). Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339(3) 159-166.

Shrivastava, A. K. (2009). A review on copper pollution and its removal from water bodies by pollution control technologies. *Indian Journal Environmental Protection*, 29(6) 552-560.

Singer, D. C. *A Laboratory Quality Handbook of Best Practices*. Milwaukee: ASQ Quality Press, 2001 p. 263-264.

Švancara, I., Vytras, K., Kalcher, K., Walcarius, A., Wang, J. (2009). 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. *Electroanalysis*, 21(1) 7-28.

Vázquez-Arenas, J., Vázquez, G., Meléndez, A. M., González, I. (2007). The Effect of the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ step on copper electrocrystallization in acid noncomplexing electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(9) 473-481.

Vytrás, K., Švancara, I., Metelka, R. (2009). Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74(10), 1021-1033.

Walcarius, A., Bessiere, J. (1997). Silica-modified carbon paste electrode for copper determination in ammoniacal medium. *Electroanalysis*, 9(9) 707-713.

Walcarius, A., Despas, C., Bessiere, J. (1999). Selective monitoring of Cu(II) species using a silica modified carbon paste electrode. *Analytica Chimica Acta*, 385(1-3) 79-89.

Yuan, P, He, H. P., Wu, D. Q., Wang, D. Q., Chen, L. J. (2004). Characterization of diatomaceous silica by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta*, 60(12) 2941-2945.