

Determinación de metales pesados en muestras de agua provenientes de las sedes de la  
Universidad Industrial de Santander del área metropolitana

Diego Iván Ordóñez Vargas

Trabajo de Grado para obtener el título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Ángel Manuel Meléndez Reyes

Dr. en Ciencias Químicas

Codirectora

María Alejandra Flórez Suárez

Magíster en Ingeniería de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2019

### **Dedicatoria**

Este proyecto está dedicado en primer lugar a mi Madre, *Martha Vargas Quiroga*, mi mayor ejemplo de vida, quien con su amor y apoyo incondicional siempre me motivo a seguir adelante y luchar por mis sueños, por sus enseñanzas que han hecho de mí una mejor persona y que tendré presente cada día de mi vida mientras ella me acompaña desde el cielo.

A mi abuelita, *Rosa María Quiroga*, que en paz descanse, quien forjó la unión familiar y ha hecho que mis tíos y primos siempre me apoyen en todos los momentos de mi vida.

A mi hermano, quien con su esmero y paciencia me ha colaborado en todos los pasos de la universidad y de mi vida, gracias al apoyo y la amistad que siempre hemos tenido.

A mi Padre, por los esfuerzos, atenciones y compañía incondicional que he recibido en todos los momentos de mi vida.

A *Andrea Ortiz*, por la paciencia y motivación que me ha dado para que logre mis objetivos, así como la inspiración que ha sido para alcanzar grandes metas en mi vida.

### **Agradecimientos**

Agradezco muy especialmente al *Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes*, director de esta investigación, por su disposición, compromiso, colaboración y, sobre todo, por brindarme la oportunidad de trabajar con él. Agradezco de igual manera a mi codirectora, Mag. María Alejandra Flórez Suárez, por su ayuda y perseverancia en mi proyecto.

Agradezco a la *Universidad Industrial de Santander* por haberme permitido estudiar en tan prestigiosa institución, con maestros de calidad que me formaron en todo este proceso educativo. Agradecimientos especiales al *Laboratorio de Microscopía*, a los laboratorios *Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN): Síntesis y Electroquímica*, además del grupo *GIMBA* y a la Quím. Yury López, Coordinadora Laboratorio de Servicios GIMBA, por su colaboración para desarrollar mi trabajo de grado.

También agradezco al decanato de la Facultad de Ingenierías Físicoquímicas por incentivar la investigación, a través del apoyo financiero al semillero del grupo GIMBA “Agua, valorización de residuos no metálicos y medio ambiente”, por colaborar con los insumos para realizar mi trabajo de investigación.

## Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción.....	13
1. Antecedentes.....	15
1.1 Metales pesados en agua.....	15
1.2 Voltamperometría de redisolución anódica.....	16
1.3 Electrodo de carbono.....	17
2. Objetivos.....	18
2.1 Objetivo General.....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
3. Metodología.....	19
3.1 Reactivos, materiales y soluciones.....	19
3.2 Recolección de muestras.....	19
3.3 Preparación de los electrodos.....	20
3.4 Mediciones electroquímicas.....	21
3.5 Caracterización de las microamalgamas.....	21
4. Resultados y discusión.....	22
4.1. Selección de las condiciones para la determinación de metales pesados en aguas.....	24
4.1.1. Tipo de electrodo.....	24
4.1.2. Tiempo de preconcentración.....	25
4.2. Determinación electroquímica de metales pesados en aguas.....	26

4.3. Determinación electroquímica de metales pesados en las muestras de agua recolectadas .....	28
4.4 Remoción de mercurio de las soluciones analizadas .....	31
5. Conclusiones.....	34
6. Recomendaciones .....	36
Referencias bibliográficas .....	37

**Lista de Tablas**

Tabla 1. Ubicación de los bebederos en las sedes de la Universidad Industrial de Santander: Central (C), Bucarica (B) y Guatiguará (G). ..... 20

Tabla 2. Estimación de la concentración de metales pesados obtenida por voltamperometría de redisolución anódica de todas las muestras recolectadas durante un lapso de 2 meses y medio. 30

Tabla 3. Determinación por absorción atómica de Cu, Pb, Cd y Zn realizados a la última serie de muestras recolectadas ..... 31

### Lista de Figuras

Figura 1. Localización de los bebederos en la sede principal de la Universidad Industrial de Santander. En la figura se indican las etiquetas de los distintos bebederos de agua. ....	22
Figura 2. Localización del bebedero de agua instalado de la sede Bucarica de la Universidad Industrial de Santander. ....	23
Figura 3. Fotografías del estado de los bebederos y toma de agua del Laboratorio de Electroquímica ubicados en las instalaciones de la Universidad Industrial de Santander. En la figura se indica la etiqueta de los distintos bebederos y toma de agua.....	24
Figura 4. Voltamperogramas de redisolución anódica de Zn ( $v = 100$ mV/s) obtenidos sobre un electrodo de disco de pasta de carbono, después de imponer un potencial de $1.4$ V durante $60$ s. Solución acuosa: $4$ ppm Zn en $1 \times 10^{-3}$ M $HgCl_2$ + $0.1$ M $Na_2SO_4$ ; Velocidad de rotación de electrodo: $1000$ rpm.....	25
Figura 5. Voltamperogramas de redisolución anódica de Cu ( $v = 100$ mV/s) obtenidos sobre carbón vítreo por duplicado en una solución acuosa de $1$ ppm $Cu^{2+}$ . Potencial de reducción: $-1.4$ V; electrolito soporte: $0.1$ M $Na_2SO_4$ . La flecha indica el aumento progresivo en el tiempo de preconcentración del $Cu^{2+}$ : $15$ s, $30$ s, $60$ s y $90$ s. ....	26
Figura 6. Voltamperogramas de redisolución anódica de Zn ( $v = 100$ mV/s) obtenidos sobre carbón vítreo en soluciones de $Zn^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ y $Cu^{2+}$ a diferentes concentraciones $0.1$ , $0.3$ , $0.6$ , $1.0$ y $1.5$ ppm. Potencial de reducción: $-1.4$ V; tiempo de preconcentración: $60$ s; electrolito soporte: $0.1$ M $Na_2SO_4$ . La flecha indica el aumento progresivo en la concentración de los distintos metales. ....	27

Figura 7. Curvas de calibración obtenidas para a) Zn, b) Cd, c) Pb y d) Cu sobre un electrodo de carbón vítreo. .... 28

Figura 8. Voltamperogramas de redisolución anódica ( $v = 100 \text{ mV/s}$ ) representativos de las muestras de agua de los diferentes bebederos y toma de agua de la UIS. Potencial de reducción:  $-1.4 \text{ V}$ ; tiempo de preconcentración:  $60 \text{ s}$ ; electrolito soporte:  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . En la figura se indican las etiquetas de cada muestra. .... 29

Figura 9 . Micrografías electrónicas de barrido obtenidas para la superficie de electrodos de pasta de carbono a diferentes tiempos de reducción a)  $0 \text{ s}$  b)  $60 \text{ s}$  c)  $300 \text{ s}$  d)  $600 \text{ s}$ . Solución electrolítica:  $1 \text{ ppm}$  de los metales pesados, Zn, Cd, Pb y Cu; electrolito soporte:  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ; potencial de reducción:  $-1.4 \text{ V}$ ; agitación de la solución con una barra magnética:  $250 \text{ rpm}$ . .... 32

## RESUMEN

**TÍTULO:** DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN MUESTRAS DE AGUA PROVENIENTES DE LAS SEDES DE LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER DEL ÁREA METROPOLITANA\*

**AUTOR:** DIEGO IVÁN ORDÓÑEZ VARGAS\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Voltamperometría de redisolución anódica, metales traza, electrodos de carbono, vigilancia y evaluación de la calidad del agua potable.

**DESCRIPCIÓN:** Actualmente el deterioro del medio ambiente ha llevado a tomar medidas de control y vigilancia de los metales presentes en el agua potable que afectan la salud pública. Una alternativa económica a los métodos convencionales utilizados para la determinación de metales pesados a nivel traza es la voltamperometría de redisolución anódica (ASV). Con la finalidad de contribuir a determinar la calidad del agua potable de los bebederos de las sedes del área metropolitana de la Universidad Industrial de Santander, en esta investigación se usó la ASV para determinar la concentración de cationes metálicos en el agua que puedan ser potencialmente tóxicos: Cu, Zn, Cd y Pb. La sensibilidad y la ventana de potencial para realizar el análisis de ASV se incrementó agregando  $10^{-3}$  M  $\text{HgCl}_2$ , con la finalidad de formar micro amalgamas durante la etapa de preconcentración. Se estudió la influencia del material de electrodo, encontrando que el carbón vítreo presenta varias ventajas sobre el electrodo de pasta de carbono, principalmente en la repetitividad (precisión) de la determinación. Además, se estudió el tiempo de preconcentración en la determinación de los metales pesados. Se elaboraron curvas de calibración para cada metal en un intervalo de concentración entre 0.1 ppm a 1.5 ppm. De esta manera se logró detectar cualitativa y cuantitativamente la presencia de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ . La cantidad de los metales encontrados están por debajo de los límites establecidos por el Ministerio de Ambiente; sin embargo, en uno de los bebederos se encontró la presencia de todos los metales pesados determinados. Indirectamente se determinó la presencia de materia orgánica en las aguas.

---

\*Proyecto de grado (modalidad: proyecto de investigación)

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directores: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Codirectora: Magíster María Alejandra Flórez Suárez.

**ABSTRACT**

**TITLE:** DETERMINATION OF HEAVY METALS IN WATER SAMPLES FROM THE METROPOLITAN CAMPUSES OF THE UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER \*

**AUTHOR:** DIEGO IVÁN ORDÓÑEZ VARGAS\*\*

**KEY WORDS:** Anodic stripping voltammetry, trace metals, carbon-based electrodes, monitoring drinking water quality.

**DESCRIPTION:** Currently the deterioration of the environment has led to prioritization of water quality monitoring of metals present in drinking water, because affect the public health. An economical alternative to the conventional methods used for the determination of trace level heavy metals is the anodic stripping voltammetry (ASV). In order to contribute to determinate the water quality of drinking fountains of metropolitan campuses of the Universidad Industrial de Santander, herein is used the ASV to determine the metal cations concentration in water that can be potentially toxic: Cu, Zn, Cd and Pb. The sensitivity and the potential range to perform the ASV were increased by adding  $10^{-3}$  M  $\text{HgCl}_2$  to the solution, in order to forming micro amalgams during the preconcentration step. The influence of the electrode material was studied, finding that glassy carbon electrode has several advantages over carbon paste electrode, mainly in the repeatability (precision) of the determination. In addition, the preconcentration time on the determination of heavy metals was studied. Calibration curves were made for each metal in a concentration range between 0.1 ppm to 1.5 ppm. Thus, it was possible to detect qualitatively and quantitatively the presence of  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ . The amount of metals found is below upper the limits established by the Ministerio de Ambiente; however, in one of the drinking fountains all the determined heavy metals was found. Indirectly the presence of organic matter was determined in the water.

---

\*Degree Project (Research Project)

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes Co-adviser: Master María Alejandra Flórez Suárez

## Introducción

En las últimas décadas, en Colombia ha crecido la contaminación por metales pesados en los recursos hídricos por vertimiento de productos potencialmente tóxicos, debido a las malas prácticas de algunas empresas, la minería ilegal y el inadecuado manejo de pesticidas y fertilizantes. Así, surge la necesidad de vigilar la calidad del agua, particularmente de aquella que se consume en la ciudad de Bucaramanga y el área metropolitana.

Actualmente, en la Universidad Industrial de Santander se analiza la calidad de las aguas residuales; sin embargo, no existe un análisis permanente y sistemático del agua de los bebedores que se encuentran en sus instalaciones para corroborar las normas establecidas sobre la calidad del agua potable. Esta falta de control puede ocasionar problemas de salud en la comunidad universitaria. Considerando los costos asociados con la determinación de metales pesados por absorción atómica, la cual es la técnica más comúnmente usada, en este trabajo se utilizó una técnica electroquímica conocida como voltamperometría de redisolución anódica (ASV). Esta es una alternativa más económica que aquí se propone para la vigilancia de contaminantes metálicos en las sedes del área metropolitana de la UIS, la cual puede contribuir al bienestar de la comunidad universitaria.

Debido a que los resultados de la medición de metales pesados por ASV depende de varios factores, aquí se determinan algunos de ellos: material del electrodo de trabajo, potencial y tiempo de preconcentración; además, se estudia si existen posibles interferencias que afecten la determinación. Para la realización de este estudio no se contaba con el módulo para registrar muy bajas corrientes y así aumentar la sensibilidad de la medición. Por tanto, se usó la

voltamperometría lineal para realizar la redisolución anódica en lugar de las técnicas frecuentemente usadas como la voltamperometría de pulso diferencial o de onda cuadrada.

## 1. Antecedentes

### 1.1 Metales pesados en agua

Los metales pesados son aquellos con densidad superior al Fe y que son tóxicos en bajas concentraciones, los más comunes en las fuentes hídricas son Cu, Ni, Hg, Pb, Cd, Cr y Zn. La presencia de estos metales disueltos en agua se asocia a diversas fuentes, en el caso de Colombia, proviene principalmente de los residuos metálicos de la minería ilegal arrojados en reservas hídricas. El consumo de estas aguas contaminadas ocasiona problemas de salud a corto y largo plazo. (Reyes, Vergara, Torres, Lagos, & Jimenez, 2016)

En Colombia la vigilancia de la calidad del agua para consumo humano está controlada por el Instituto Nacional de Salud (Minsalud, 2019), entidad que se encarga de que todas las autoridades sanitarias departamentales reporten los datos de la vigilancia de la calidad del agua en función de sus actividades de inspección, vigilancia y control; sin embargo, el Municipio a través del Acueducto Metropolitano de Bucaramanga y las organizaciones de la comunidad también pueden vigilar la calidad del agua (Guía de orientación en saneamiento básico, 2019). Por otra parte, el Ministerio de Ambiente regula los límites de las concentraciones de cationes metálicos permitidos en el agua potable por medio de la resolución 2115 del 2007, en la cual se especifica que las concentraciones máximas permitidas para los metales pesados son: 3.0 ppm Zn, 3.0 ppb Cd, 10.0 ppb Pb y 1.0 ppm Cu. Lamentablemente, en la norma no se tiene en cuenta que estos metales son bioacumulables (Palacios & Lozano, 2007), por lo anterior, es necesario evaluar periódicamente la calidad del agua que se consume como paso previo para su debido tratamiento.

Los métodos convencionales para determinar metales pesados en agua son la absorción atómica (AA) y la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP) (Li, Guo, Zhai, &

Wnag, 2009). La desventaja de estas técnicas es el elevado consumo de reactivos, insumos y tiempo, lo que lleva a que se incrementen los costos del análisis. Una alternativa a estas técnicas son los métodos electroquímicos, con los cuales es posible realizar determinaciones de cationes metálicos a niveles traza a un bajo costo. Las técnicas electroquímicas requieren únicamente de una celda electroquímica y un potenciostato. Particularmente, las técnicas de redisolución han revolucionado la manera de realizar análisis a niveles traza, en especial la cuantificación de cationes metálicos en fuentes hídricas (Janger, 1982). Dentro de las técnicas de redisolución, una de las más usadas es la voltamperometría de redisolución anódica, la cual debe su sensibilidad a una etapa de preconcentración anterior a la cuantificación, lo que permite determinar diferentes metales incluso en concentraciones de  $10^{-10}$  M (Ouyang, Zhu, Tatum, Chambers, & Xue, 2011).

## 1.2 Voltamperometría de redisolución anódica

Esta técnica electroquímica proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la presencia de metales pesados presentes en una solución acuosa (Hwang, Han, Park, & Kang, 2008). Las reacciones de interés durante la medición ocurren en la interfase electrodo de trabajo/solución electrolítica. La técnica consta de dos etapas, la primera de preconcentración de la especie metálica ( $M^{n+}$ ) por medio de la reducción a su forma elemental (M) aplicando un potencial constante sobre la superficie del electrodo (ec. 1)



La segunda etapa consiste en redissolver a la solución las partículas metálicas previamente depositadas en el electrodo, a través de un incremento lineal del potencial con un programa de pulsos, lo que da por resultado picos de corriente finos para cada tipo de metal disuelto a diferentes potenciales. La corriente de pico obtenida es proporcional a la concentración del metal en la

solución. Es importante mencionar que el programa de pulsos que se usa durante la redisolución metálica disminuye la corriente capacitiva, lo que aumenta la sensibilidad de la técnica (Copeland & Skogerboe, 1974; Wang, Analytical electrochemistry, 2006).

Con el propósito de lograr una mayor concentración del catión metálico a determinar y una mayor sensibilidad en la medición se han estudiado diferentes tipos de electrodos de trabajo. Los electrodos de base carbono han llamado la atención debido a su ventana de potencial de trabajo amplia, su economía y que son inertes químicamente (Skoog, West, & Holler, 1997).

### **1.3 Electrodos a base de carbono**

*1.3.1 Electrodos de pasta de carbono.* Los electrodos de pasta de carbono (CPE) están compuestos de una mezcla de grafito en polvo de alta pureza con un aglomerante no conductor (nujol o aceite de silicón). Estos electrodos son de fácil preparación y permiten ser modificados para aumentar su sensibilidad en la determinación de metales pesados (Flórez, 2019). No obstante, los resultados pueden depender significativamente de la experiencia experimental del usuario (Švancara & Schachl, 1999), ya que se pueden tener dificultades en la preparación del electrodo y la renovación del mismo, dependiendo de las características del recipiente donde se empaca la pasta.

*1.3.2 Electrodos de carbón vítreo.* Los electrodos de carbón vítreo son ampliamente usados, y se caracterizan por su amplia ventana de potencial, reproducibilidad, por ser inertes, además de sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas (Pauliukaitė & Brett, 2005). La preparación de los electrodos exige un control cuidadoso, se lleva a cabo en un horno a temperatura entre 300 a 1200 °C en atmósfera inerte para asegurar la eliminación de oxígeno. La preparación de la superficie se logra al pulir con partículas de alúmina más pequeñas de 0.3 µm hasta obtener un acabado de espejo (Wang, Fariasa, & Mahmoud, 1985)

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo General**

Determinar los metales pesados disueltos en agua por voltamperometría de redisolución anódica, como un método para la vigilancia de contaminantes en las sedes del área metropolitana de la UIS.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Encontrar las condiciones experimentales necesarias para la determinación cualitativa de los metales presentes en las muestras de agua recolectadas.

Evaluar la capacidad del electrodo de pasta de carbono y carbón vítreo para determinar metales pesados en las aguas de la universidad.

### 3. Metodología

#### 3.1 Reactivos, materiales y soluciones

Todos los reactivos utilizados en este estudio fueron de grado analítico. Las soluciones utilizadas en las curvas de calibración se realizaron con agua desionizada tipo I de resistividad 18.2 MΩcm. Los metales pesados utilizados fueron Zn, Cd, Pb, Cu en concentraciones desde 0.1 ppm hasta 1.5 ppm y cuyos reactivos correspondientes fueron: ZnSO<sub>4</sub>, 3CdSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Adicionalmente se agregó 1x10<sup>-3</sup> M HgCl<sub>2</sub> y como electrolito soporte 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Todas las soluciones fueron acidificadas con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 1.9 y fueron burbujeadas con nitrógeno gas (grado 5.0) con agitación constante durante 15 min para desplazar el oxígeno disuelto en la solución. Todo el material de vidrio fue lavado con Extran, HNO<sub>3</sub> al 10% y agua desionizada. Todos los residuos fueron recolectados, tratados y dispuestos siguiendo el protocolo de la Universidad Industrial de Santander.

#### 3.2 Recolección de muestras

Se tomó un litro de agua de cada bebedero cada 3 semanas, cada muestra fue acidificada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 1.9. Estas fueron transportadas en envases herméticos de polietileno a una temperatura entre 4 y 8 °C, como indica el protocolo de recolección de muestras (Gonzalo, Olivera, Rey, & Nava, 2011), al llegar al laboratorio fueron guardadas en la nevera. En la tabla 1 se indica la ubicación de cada bebedero, la etiqueta con la que serán identificadas de aquí en adelante y el número de muestras recolectadas. En total se recolectaron 40 muestras durante 2 meses y medio en ocho sitios diferentes. Para el análisis se adicionó a cada muestra 1x10<sup>-3</sup> M HgCl<sub>2</sub> y 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La última serie de muestras fueron analizadas por absorción atómica con un

espectrómetro Agilent Technologies 240FS, para determinar los metales pesados: Zn, Cd, Pb y Cu.

Tabla 1.

*Ubicación de los bebederos en las sedes de la Universidad Industrial de Santander: Central (C), Bucarica (B) y Guatiguará (G).*

Etiqueta	Ubicación del bebedero	Número de muestras / semana				
		I	II	III	IV	V
C1	Entrada principal	1	1	1	1	1
C2	Edificio Facultad Ing. Fisicomecánicas	1	1	1	1	1
C3	Auditorio al aire libre	1	1	1	1	1
C4	Edificio IPRED	1	1	1	1	1
C5	Edificio Jorge Bautista Vesga	1	1	1	1	1
G1	Edificio Investigaciones (EDI)	1	1	1	1	1
G2	Laboratorio EDI-304	1	1	1	1	1
B	Bucarica	1	1	1	1	1

### 3.3 Preparación de los electrodos

Se prepararon CPE mezclando en un mortero de ágata 400 mg de grafito de ultra alta pureza (99.9995%) y 223  $\mu\text{L}$  de aceite de silicón ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{OSi}$ ,  $d_{25^\circ\text{C}} = 0.963 \text{ gcm}^{-3}$ ), hasta obtener a una pasta homogénea, la cual se empacó ya sea en un electrodo de disco rotatorio hueco (diámetro: 5mm) o en jeringas de insulina. Cada pasta se dejó reposar durante un día antes de realizar las mediciones (Švancara & Schachl, 1999), después de cada medición se retiró el exceso de pasta de carbono y se homogenizó la superficie sobre una hoja de papel con el fin de renovar la superficie

del electrodo en cada medición. Por otra parte, se utilizó un electrodo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, el cual fue pulido con alúmina de 0.3  $\mu\text{m}$  a 400 rpm hasta obtener un acabado tipo espejo y fue limpiado en acetona.

### **3.4 Mediciones electroquímicas**

Las mediciones se realizaron en un potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT302N, con el software Nova 1.11, en una celda electroquímica de tres electrodos. Todos los experimentos se realizaron con una barra de grafito de alta pureza (99.999%) como electrodo auxiliar, los electrodos de disco de carbón vítreo o CPE como electrodos de trabajo, y siempre usando un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3.00 M KCl). A menos que se indique lo contrario, de aquí en adelante todos los potenciales estarán referidos al electrodo de referencia antes mencionado. Para la detección de los cationes metálicos en las muestras de agua, el potencial de reducción aplicado fue de -1.4 V con un tiempo de preconcentración de 60s y agitando el electrodo a 1000 rpm. De esta manera primero se usó la técnica de cronoamperometría seguida de voltamperometría de barrido lineal, esto debido a que no se tenía el módulo de bajas corrientes y el programa de perturbación en el potenciostato y el software, respectivamente, de voltamperometría de pulso diferencial o de onda cuadrada.

### **3.5 Caracterización de las microamalgamas**

Las microamalgamas formadas manteniendo un pulso de potencial de -1.4 V vs Ag/AgCl a 4 tiempos diferentes, 1 min, 5 min y 10 min fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), con un equipo FEI QUANTA FEG 650.

#### 4. Resultados y discusión

Actualmente, en la sedes Central, Bucarica y Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander (UIS), que se encuentran en el área metropolitana hay diez bebederos de agua. En este estudio solo se determinaron metales pesados en siete de ellos, ya que al iniciar este estudio solo habían instalados ocho de ellos y uno de los dos ubicado en la sede de investigaciones UIS Guatiguará no fue considerado para este estudio. En su lugar y con fines comparativos se analizó el agua del Laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN), ubicado en el tercer piso del Edificio de Investigaciones. En las figuras 1 y 2 se muestra la ubicación de los cinco bebederos instalados en la sede principal y el bebedero de la sede Bucarica, respectivamente.

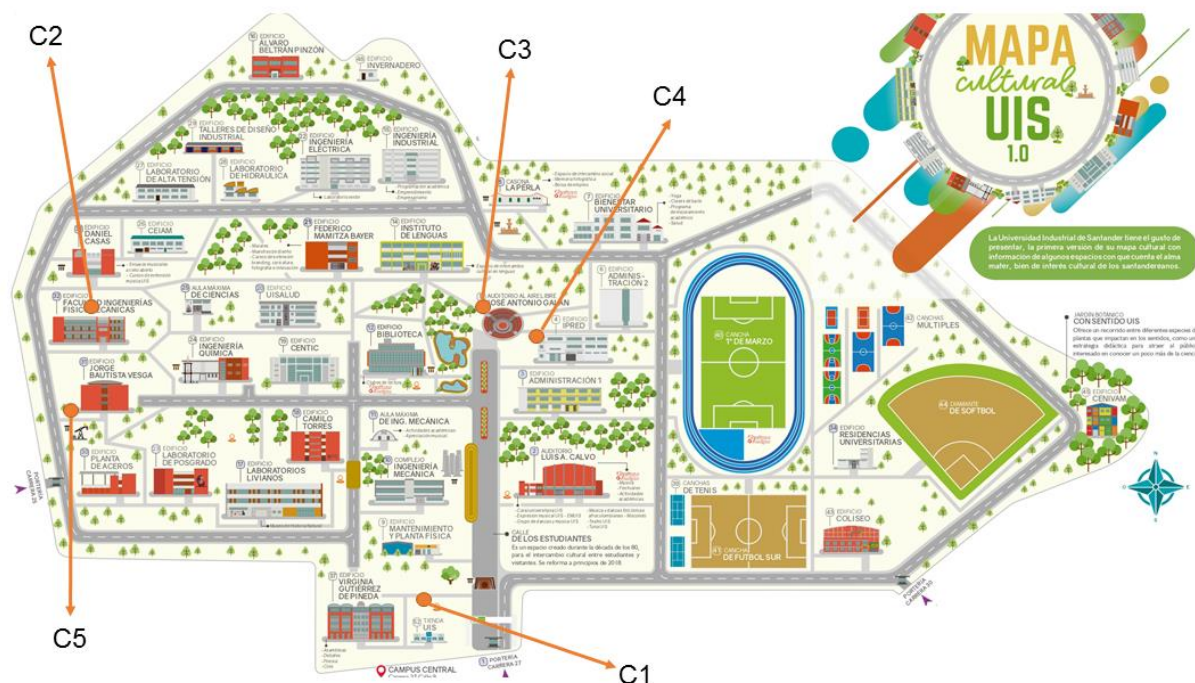
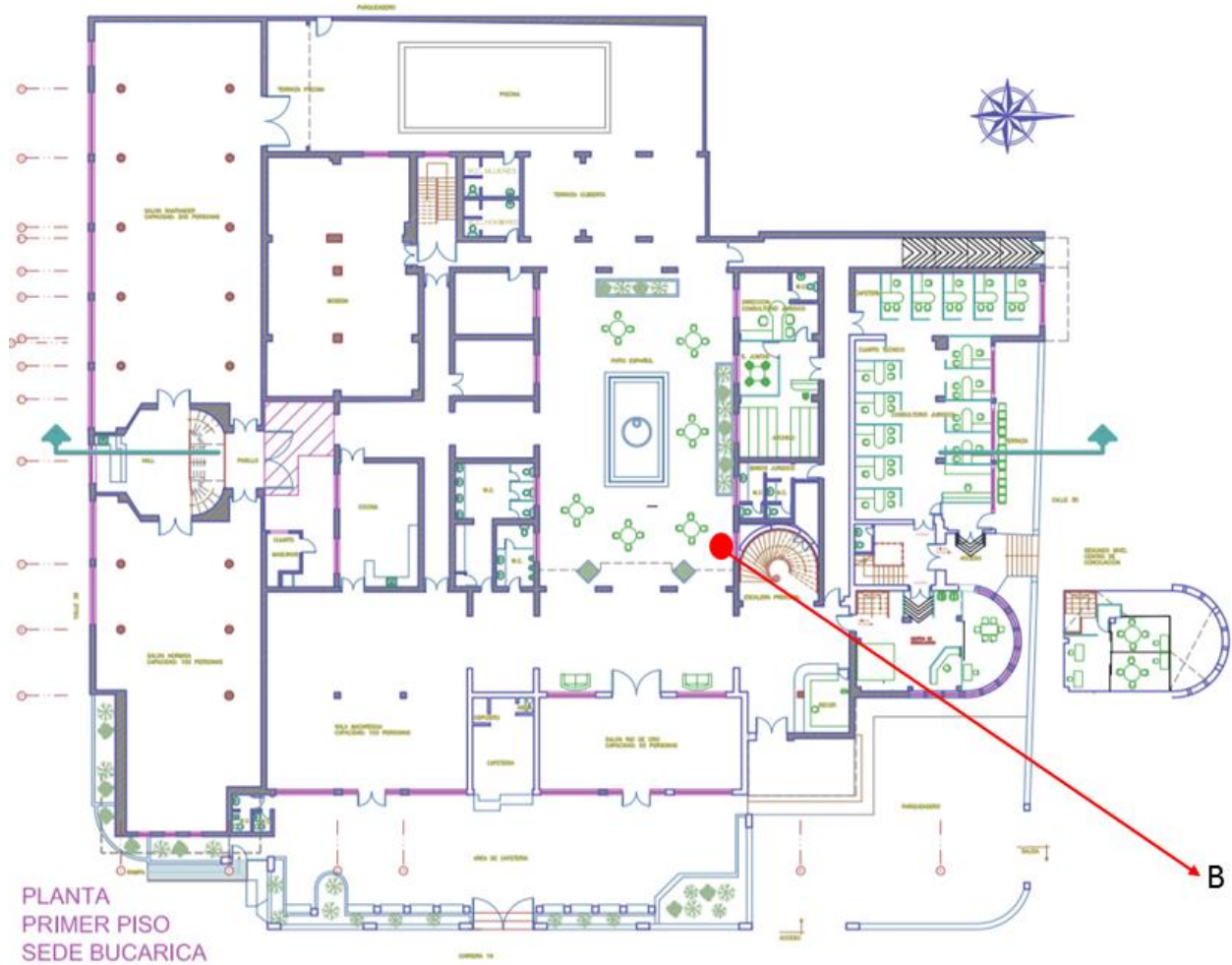


Figura 1. Localización de los bebederos en la sede principal de la Universidad Industrial de Santander. En la figura se indican las etiquetas de los distintos bebederos de agua.



*Figura 2.* Localización del bebedero de agua instalado de la sede Bucarica de la Universidad Industrial de Santander.

Las fotografías de la toma de agua del Laboratorio de Electroquímica del CMN, así como de los bebederos de agua de las tres sedes de la UIS que se consideraron para este estudio se muestran en la figura 3. Es importante destacar que todos los bebederos de agua se encuentran en buen estado físico y con buenas condiciones de higiene.

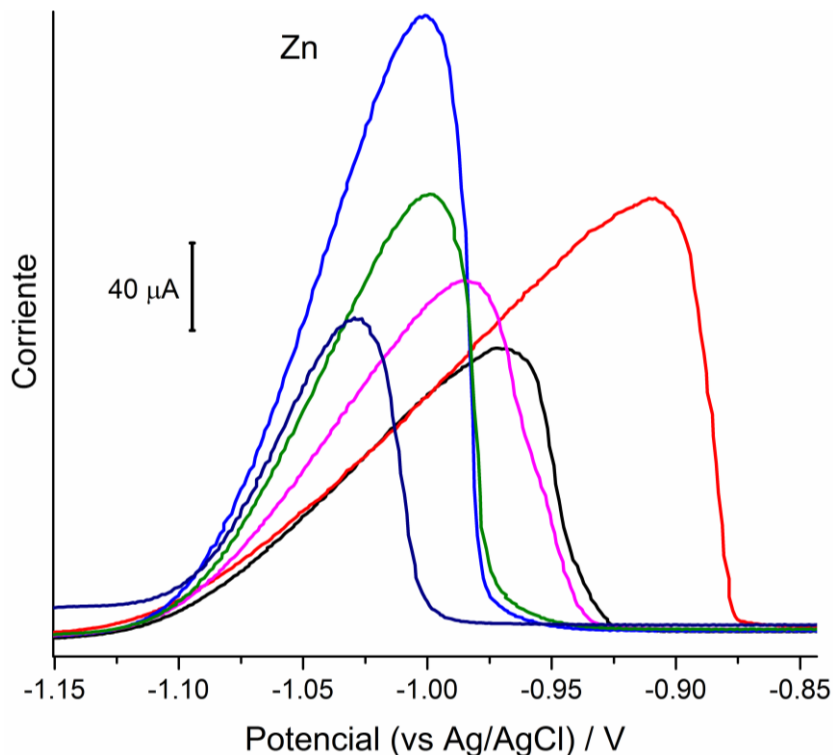


*Figura 3.* Fotografías del estado de los bebederos y toma de agua del Laboratorio de Electroquímica ubicados en las instalaciones de la Universidad Industrial de Santander. En la figura se indica la etiqueta de los distintos bebederos y toma de agua.

#### **4.1. Selección de las condiciones para la determinación de metales pesados en aguas**

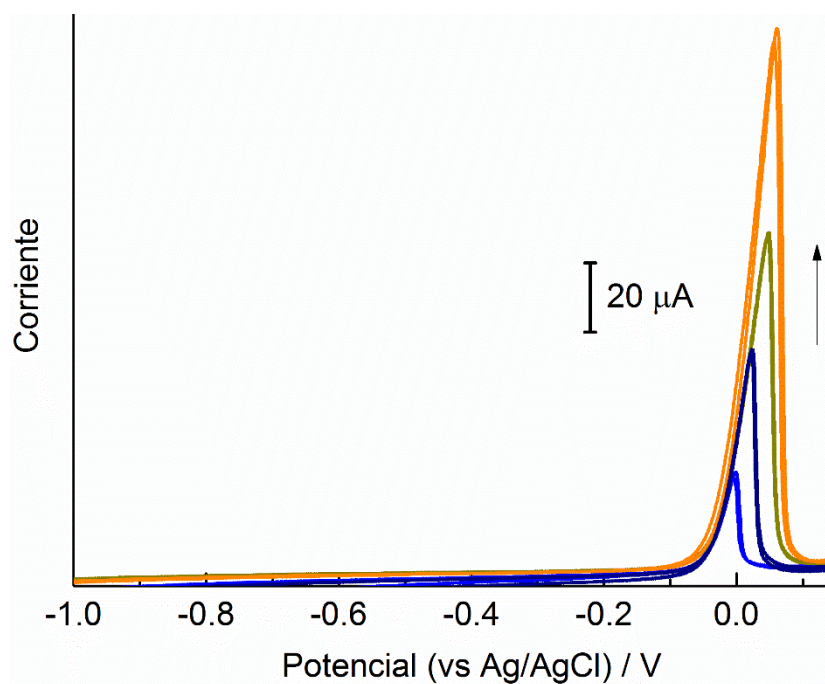
**4.1.1. Tipo de electrodo.** Con la finalidad de seleccionar el material del electrodo adecuado para la determinación de los cationes metálicos, se realizaron estudios de ASV de Zn sobre un electrodo de pasta de carbono. En la figura 4 se muestran diferentes repeticiones para la determinación de  $Zn^{2+}$  obtenidas bajo condiciones experimentales comparativas. Se puede observar que cada pico de corriente tiene diferente magnitud, además que el potencial de pico varía en cada medida. La falta de reproducibilidad se atribuye a la dificultad en la renovación y alisamiento de la superficie

del CPE, que se debe a la geometría del electrodo de disco y el tamaño de la cavidad en donde se empacó la pasta. Por tal razón, se optó por usar un electrodo de carbón vítreo.



*Figura 4.* Voltamperogramas de redisolución anódica de Zn ( $v = 100 \text{ mV/s}$ ) obtenidos sobre un electrodo de disco de pasta de carbono, después de imponer un potencial de  $-1.4 \text{ V}$  durante  $60 \text{ s}$ . Solución acuosa:  $4 \text{ ppm Zn}$  en  $1 \times 10^{-3} \text{ M HgCl}_2 + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ; Velocidad de rotación de electrodo:  $1000 \text{ rpm}$

**4.1.2. Tiempo de preconcentración.** En la figura 5 se muestran los voltamperogramas de redisolución de Cu sobre carbón vítreo a diferentes tiempos de preconcentración. Los picos de redisolución son finos y las medidas obtenidas en días diferentes son reproducibles y repetibles. A medida que aumenta el tiempo el pico de corriente aumenta en magnitud. Con la finalidad de obtener una alta sensibilidad en un tiempo razonable de análisis, se eligió trabajar con un tiempo de preconcentración de  $60 \text{ s}$ .



*Figura 5.* Voltamperogramas de redisolución anódica de Cu ( $v = 100 \text{ mV/s}$ ) obtenidos sobre carbón vítreo por duplicado en una solución acuosa de  $1 \text{ ppm Cu}^{2+}$ . Potencial de reducción:  $-1.4 \text{ V}$ ; electrolito soporte:  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . La flecha indica el aumento progresivo en el tiempo de preconcentración del  $\text{Cu}^{2+}$ :  $15 \text{ s}$ ,  $30 \text{ s}$ ,  $60 \text{ s}$  y  $90 \text{ s}$ .

#### 4.2. Determinación electroquímica de metales pesados en aguas

En la figura 6 se muestran los voltamperogramas de redisolución anódica de Zn, Cd, Pb y Cu obtenidos sobre carbón vítreo. A medida que aumenta la concentración de los cationes metálicos se incrementan las corrientes de pico para cada metal. Cada pico de redisolución aparece en un potencial específico de tal manera que el pico a  $-1.050 \text{ V}$  es asociado al Zn, el de  $-0.617 \text{ V}$  al Cd, el de  $-0.424 \text{ V}$  al Pb y el de  $0.05 \text{ V}$  al Cu. Con la finalidad de determinar la cantidad de metales pesados presentes en las muestras de agua de los bebederos se elaboraron curvas de calibración para cada metal (figura 7). El intervalo de concentración va de  $0.1 \text{ ppm}$  a  $1.5 \text{ ppm}$  para un tiempo

de preconcentración de 60 s. Se puede observar que en ese rango de concentración el comportamiento es lineal y que los coeficientes de correlación para cada metal son cercanos a 1.

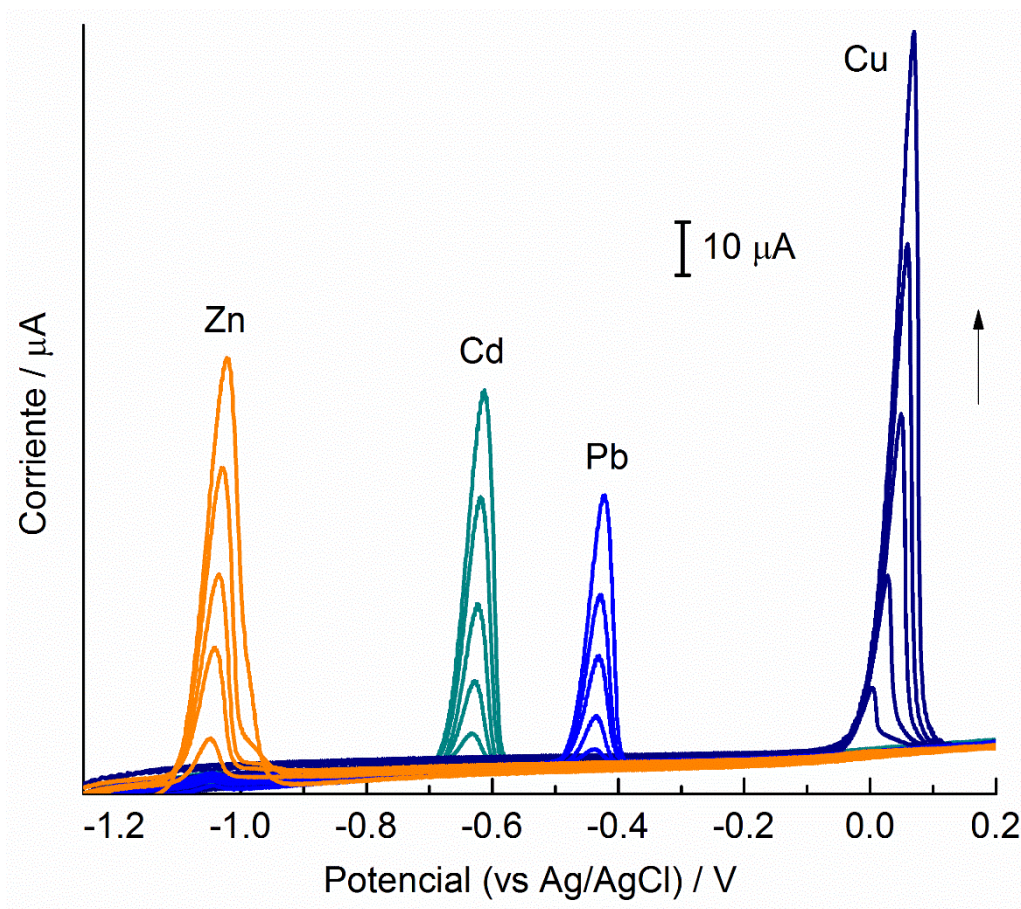


Figura 6. Voltamperogramas de redisolución anódica de Zn ( $v = 100 \text{ mV/s}$ ) obtenidos sobre carbón vítreo en soluciones de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  a diferentes concentraciones 0.1, 0.3, 0.6, 1.0 y 1.5 ppm. Potencial de reducción: -1.4 V; tiempo de preconcentración: 60 s; electrolito soporte: 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La flecha indica el aumento progresivo en la concentración de los distintos metales.

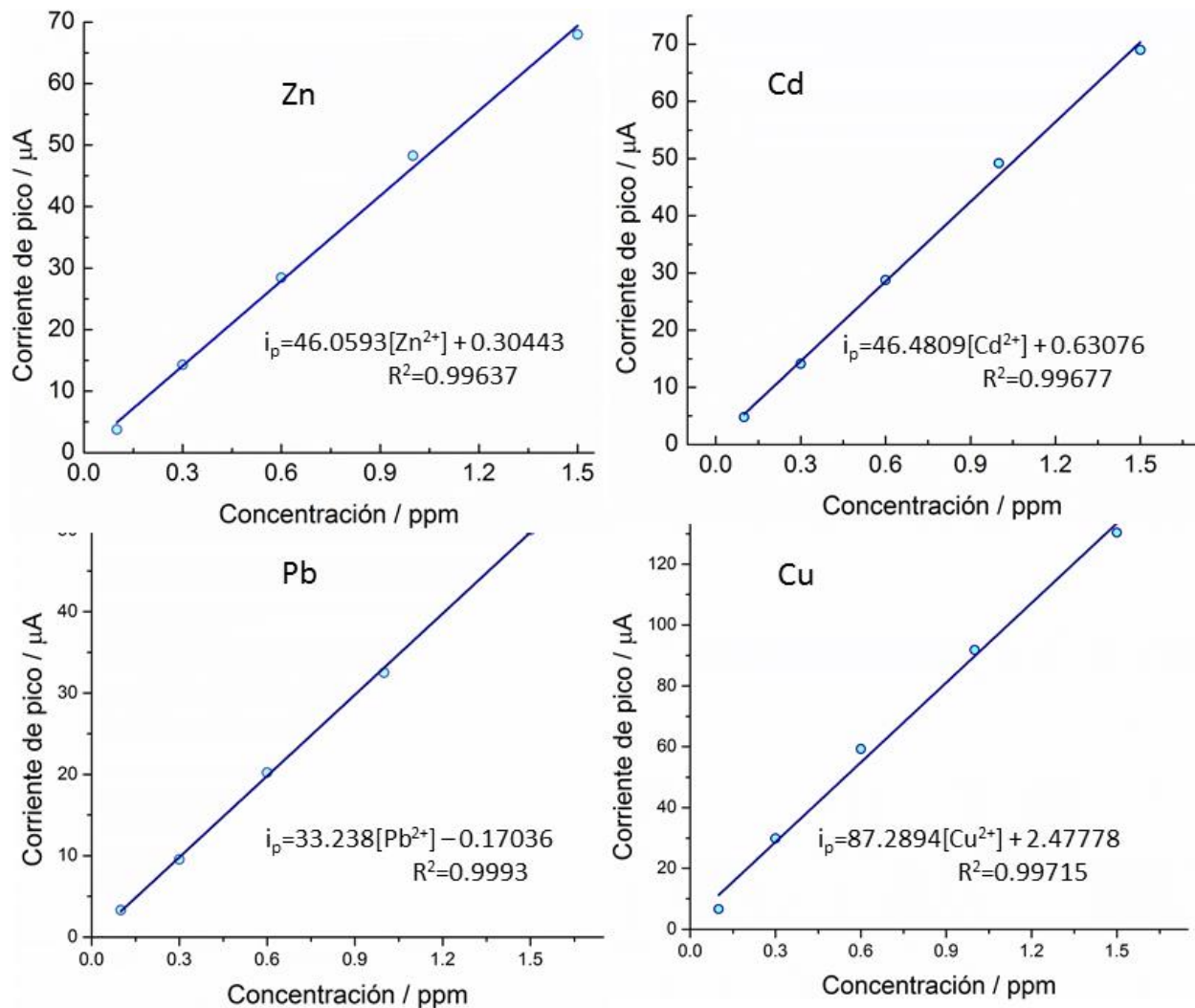
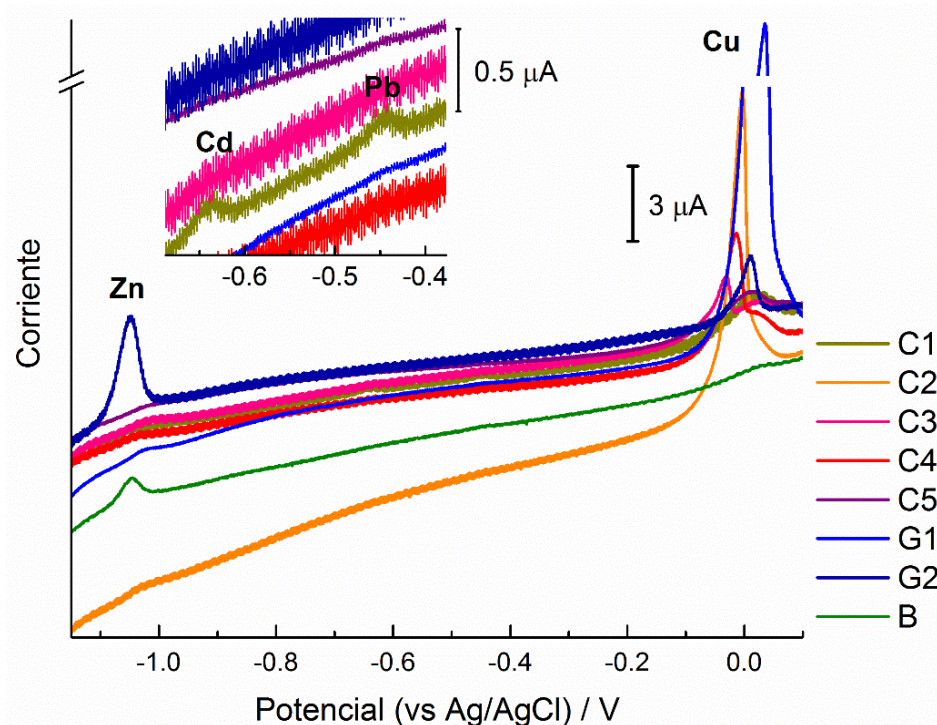


Figura 7. Curvas de calibración obtenidas para a) Zn, b) Cd, c) Pb y d) Cu sobre un electrodo de carbón vítreo.

### 4.3. Determinación electroquímica de metales pesados en las muestras de agua recolectadas

Con el propósito de evaluar la calidad de agua en los sitios seleccionados, se hicieron mediciones de ASV a cada muestra de agua recolectada durante 5 semanas. La figura 8 muestra los voltamperogramas de redisolución anódica representativos de cada una de las muestras, en todas ellas se encontró Cu siendo mayor su concentración en la muestra G1 y menor pico en la

muestra B. También se encontró presencia de Zn en las muestras C2, C3, G1, G2 y B, mientras que los metales Cd y Pb solo se encontraron en la muestra C1. Es importante mencionar que se observa un corrimiento de la línea base hacia corrientes negativas, debido posiblemente a la presencia de materia orgánica de las muestras, lo que explicaría la ligera variación en los potenciales de pico del Cu y Zn.



*Figura 8.* Voltamperogramas de redisolución anódica ( $v = 100 \text{ mV/s}$ ) representativos de las muestras de agua de los diferentes bebederos y toma de agua de la UIS. Potencial de reducción:  $-1.4 \text{ V}$ ; tiempo de preconcentración:  $60 \text{ s}$ ; electrolito soporte:  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . En la figura se indican las etiquetas de cada muestra.

Con el fin de estimar la cantidad de cationes metálicos presentes en las muestras se utilizó la ecuación obtenida en las curvas de calibración (figura 7). Suponiendo una respuesta lineal, en

algunos casos las ecuaciones antes mencionadas se utilizaron para estimar algunas concentraciones que se encontraban fuera del intervalo de las curvas de calibración. La tabla 2 muestra las concentraciones de metales pesados presentes en las muestras de agua. Para la mayoría de los bebederos de agua se cumple que la concentración de los metales analizado se encuentra por debajo de los límites establecido por la norma del Ministerio de Ambiente (Palacios & Lozano, 2007), en la cual se especifica que las concentraciones máximas permitidas para los metales pesados son: 3.0 ppm Zn, 3.0 ppb Cd, 10.0 ppb Pb y 1.0 ppm Cu.

Tabla 2.

*Estimación de la concentración de metales pesados obtenida por voltamperometría de redisolución anódica de todas las muestras recolectadas durante un lapso de 2 meses y medio.*

<b>Etiqueta</b>	<b>Zn [ppm]*</b>	<b>Cd [ppm]*</b>	<b>Pb [ppm]*</b>	<b>Cu [ppm]*</b>
<b>C1</b>	$5.3 \times 10^{-3} \pm 3.8 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-3} \pm 2.7 \times 10^{-4}$	$3.8 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-4}$	$3.1 \times 10^{-4} \pm 4.9 \times 10^{-3}$
<b>C2</b>	$7.3 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-6}$	0.000	0.000	$12.4 \times 10^{-2} \pm 2.7 \times 10^{-3}$
<b>C3</b>	$1.0 \times 10^{-2} \pm 3.8 \times 10^{-3}$	0.000	0.000	$1.2 \times 10^{-2} \pm 1.6 \times 10^{-3}$
<b>C4</b>	$3.3 \times 10^{-3} \pm 4.9 \times 10^{-4}$	0.000	0.000	$3.8 \times 10^{-2} \pm 3 \times 10^{-3}$
<b>C5</b>	$1.2 \times 10^{-3} \pm 1.2 \times 10^{-4}$	0.000	0.000	$1.8 \times 10^{-3} \pm 7.1 \times 10^{-5}$
<b>G1</b>	$9.3 \times 10^{-1} \pm 2.7 \times 10^{-3}$	0.000	0.000	$42.1 \times 10^{-2} \pm 4 \times 10^{-3}$
<b>G2</b>	$14.7 \times 10^{-2} \pm 3.2 \times 10^{-3}$	0.000	0.000	$5.9 \times 10^{-3} \pm 1.3 \times 10^{-3}$
<b>B</b>	$2.5 \times 10^{-4} \pm 1.4 \times 10^{-5}$	0.000	0.000	0.000

\* Suponiendo un comportamiento lineal a concentraciones menores que 0.1 ppm, los valores que se presentan fueron estimados con las ecuaciones de las distintas curvas de calibración.

Con el propósito de comparar los resultados obtenidos mediante la técnica electroquímica aquí usada con la absorción atómica, se realizó un análisis a la última serie de muestras de agua recolectadas. En la tabla 3 se observa que las muestras C2 y G1 tienen presencia de Cu y las

muestras G1 y G2 tienen Zn. Los límites de cuantificación del equipo de absorción atómica para los metales son: 0.1 ppm Zn, 0.05 ppm Cd, 0.1 ppm Pb, 0.05 ppm Cu. Así, con la técnica de absorción atómica no fue posible detectar Cd y Pb, debido a que están en concentraciones más bajas que su límite de detección.

**Tabla 3.**

*Determinación por absorción atómica de Cu, Pb, Cd y Zn realizados a la última serie de muestras recolectadas.*

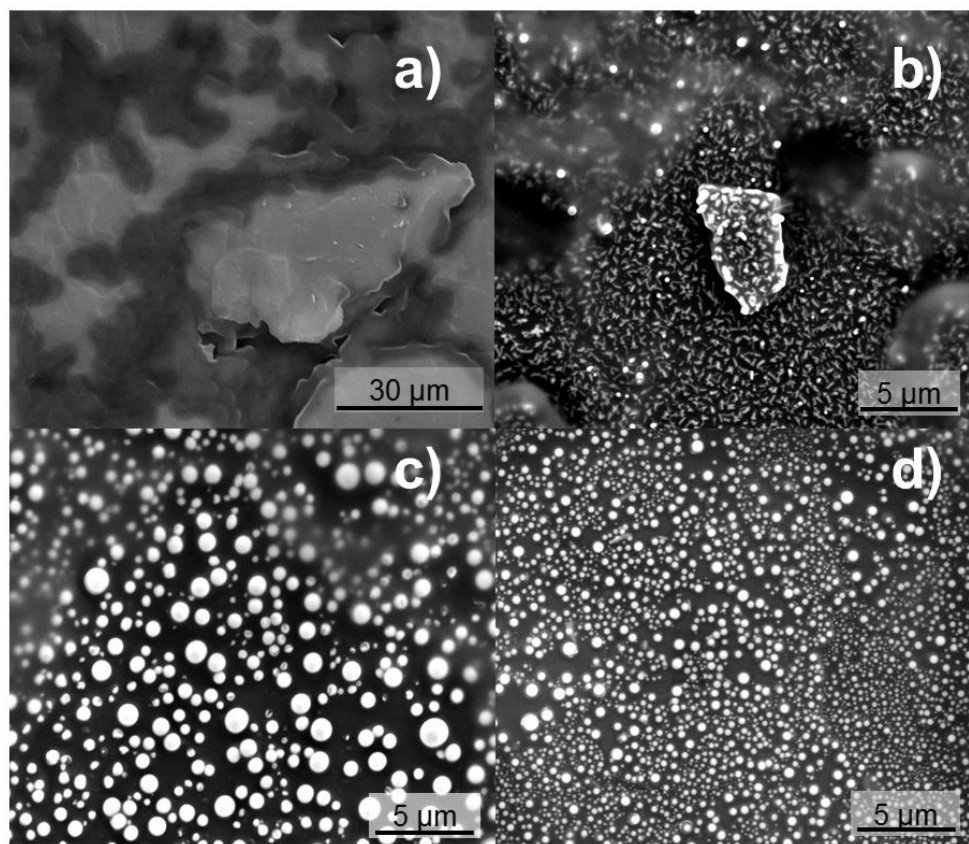
Etiqueta	Cu [ppm]	Zn [ppm]
C1	0.000	0.000
C2	0.062±0.006	0.000
C3	0.000	0.000
C3	0.030	0.000
C5	0.000	0.000
G1	0.238±0.022	0.017±0.023
G2	0.000	0.031±0.029
B	0.000	0.000

Las mediciones de AA no detectaron la presencia de Cd y Pb

#### 4.4 Remoción de mercurio de las soluciones analizadas

La ASV requiere la adición de  $\text{Hg}^{2+}$  para determinar los metales pesados, por lo que se generan residuos acuosos con este catión metálico. Por tanto, se estudiaron las condiciones para separar el mercurio (II) de la solución reduciéndolo sobre un electrodo de pasta de carbono. Este electrodo tiene la ventaja que la superficie donde es reducido el metal puede ser retirada empujando la pasta por la parte posterior. En la figura 9 se muestran las micrografías electrónicas de barrido de la

superficie del CPE y las amalgamas obtenidas a distintos tiempos de deposición. En la figura 9a se observan dos zonas regiones, una de las cuales (zona oscura) corresponde a una zona enriquecida con aceite de silicón.



*Figura 9 .* Micrografías electrónicas de barrido obtenidas para la superficie de electrodos de pasta de carbono a diferentes tiempos de reducción a) 0 s b) 60 s c) 300 s d) 600 s. Solución electrolítica: 1ppm de los metales pesados, Zn, Cd, Pb y Cu; electrolito soporte: 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; potencial de reducción: -1.4 V; agitación de la solución con una barra magnética: 250 rpm.

Después de 1 min de reducir las especies metálicas se observan depósitos con formas aciculares principalmente, a mayores tiempos las amalgamas tienen forma esférica con diferentes diámetros, lo que sugiere un crecimiento de tipo progresivo (Palomar-Pardavé, Oropeza, González, Serruya,

& Scharifker, 1996) . Es importante mencionar que las micro amalgamas obtenidas a los 10 min son de menor tamaño que aquellas obtenidas a los 5 min, siendo los tamaños de las primeras menores que 1  $\mu\text{m}$ , además, a simple vista la película formada a los 10 min es más brillante y a simple vista el color es uniforme; por tanto, se demuestra que el mercurio puede ser recuperado de la solución sobre un electrodo de pasta de carbono.

## 5. Conclusiones

Con la finalidad de determinar si el agua potable de los bebederos de la Universidad Industrial de Santander, ubicados en las sedes del área metropolitana, cumple con la normatividad de la concentración de metales en agua, se eligieron cuatro metales para ser analizados y que pueden ser potencialmente tóxicos para el ser humano:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Se determinó que para asegurar la precisión y exactitud de las determinaciones electroquímicas por ASV, con película de mercurio, es necesario usar un electrodo de carbón vítreo en lugar de uno de pasta de carbono.

Aunque se encontraron condiciones experimentales para la determinación de metales pesados por ASV, y la técnica es sencilla ya que solo requiere agregar a la muestra electrolito soporte y  $10^{-3} \text{ M HgCl}_2$ , la presencia de posibles agentes complejantes (por ejemplo, iones cloruro o materia orgánica) ocasionó desplazamientos en los potenciales de pico, lo que puede influir en la determinación. A pesar de que fue posible estimar la concentración de metales a niveles traza en el orden las partes por billón (ppb), los análisis electroquímicos aquí presentados son de tipo semicuantitativo, debido a que no se esperaba que la sensibilidad del método con los recursos empleados fuera tan alta y, por tanto, las determinaciones realizadas quedaron por fuera de la curva de calibración.

La voltamperometría de redisolución anódica es una alternativa viable, económica y sencilla para la vigilancia de contaminantes metálicos en las sedes del área metropolitana de la UIS; sin embargo, en el caso del Cd y Pb es necesario elaborar curvas de calibración a concentraciones más bajas que las realizadas en este trabajo.

Todas las muestras analizadas de los bebederos se encuentran por debajo de los límites establecidos por el Ministerio de Ambiente. Es importante señalar que en el bebedero C1, que es

el bebedero de mayor antigüedad, se detectó la presencia de los elementos potencialmente tóxicos  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , y por otra parte, en el bebedero G1 la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  fue mayor que la determinada en el agua de un laboratorio que se encuentra en el mismo edificio; además, se encontró en el bebedero G1 la presencia de coliformes (Quintero, 2019). Por tanto, es muy recomendable comenzar con un plan de vigilancia de la calidad del agua de los bebederos que consume la comunidad universitaria.

## 6. Recomendaciones

Con la finalidad de mejorar la determinación de metales pesados en los bebederos de las sedes del área metropolitana de la Universidad Industrial de Santander, se sugiere utilizar la voltamperometría de redisolución anódica por pulso diferencial o por onda cuadrada, ya que en este trabajo se utilizó la voltamperometría de barrido lineal convencional.

Con la finalidad de realizar determinaciones con mayor exactitud, se recomienda realizar curvas de calibración con patrones comerciales de absorción atómica en un intervalo de concentraciones menor a las utilizadas en este trabajo.

Para eliminar las posibles interferencias en la medición se recomienda: 1) acidificar las muestras con ácido nítrico como pretratamiento para eliminar la posible presencia de materia orgánica, 2) si el contenido de iones cloruro afecta la determinación agregar nitrato de plata para precipitarlo.

Debido a que la vigilancia de la calidad del agua involucra otros iones es importante incluirlos, pero sobre todo determinar las bacterias coliformes, coliformes fecales y *Escherichia coli*, ya que son parámetros muy importantes para la determinar la potabilidad del agua.

### Referencias Bibliográficas

- Copeland, T. R., & Skogerboe, R. K. (1974). Anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*, 1257-1268.
- Flórez, M. A. (2019). Codeposición electroquímica de La(III) a través de la modificación de la composición de soluciones acuosas usando glicina y alguno de los elementos del grupo del hierro: Ni(II) y Co(II). Bucaramanga, Colombia.
- Gonzalo, J., Olivera, E., Rey, G., & Nava, T. (2011). *Programa de Vigilancia por Laboratorio de la Calidad de Agua*. Bogotá.
- Guía de orientación en saneamiento básico*. (15 de Mayo de 2019). Obtenido de <http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/guialcalde/2sas/2-6sas.htm>
- Guzmán, B., Nava, G., & Bevilacqua, P. (2016). Vigilancia de la calidad del agua para consumo humano en Colombia: desafíos para la salud ambiental. *Revista Facultad Nacional de Salud Pública*, 181-182.
- Hwang, G., Han, W., Park, J., & Kang, S. (2008). Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. *Talanta*, 301-308.
- Janger, D. (1982). Potentiometric stripping analysis. A review. *Analyst*, 593-599.
- Li, J., Guo, S., Zhai, Y., & Wnag, E. (2009). Nafion-graphene nanocomposite film as enhanced sensing platform for ultrasensitive determination of cadmium. *Electrochemistry Communications*, 1085-1088.
- Minsalud. (15 de Mayo de 2019). *Instituto Nacional de Salud: SIVICAP*. Obtenido de <https://www.ins.gov.co/sivicap/Paginas/sivicap.aspx>

- Ouyang, R., Zhu, Z., Tatum, C., Chambers, J., & Xue, Z. (2011). Simultaneous stripping detection of Zn (II), Cd (II) and Pb (II) using a bimetallic Hg-Bi/single-walled carbon nanotubes electrode. *Journal of electroanalytical chemistry*, 78-84.
- Palacios, D., & Lozano, J. (2007). Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. *Ministerio de la protección social, Ministerio de Ambiente y Desarrollo Territorial*, 3-5. Colombia.
- Palomar-Pardavé, M., Oropeza, M. T., González, I., Serruya, A., & Scharifker, B. R. (1996). Silver electrocrystallization on vitreous carbon from ammonium hydroxide solutions. *J. Electrochem*, 1551.
- Pauliukaitė, R., & Brett, C. (2005). Characterization and application of bismuth-film modified carbon film electrodes. *Electroanalysis. An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 1354-1359.
- Quintero, Y., comunicación personal 11 de mayo de 2019.
- Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Lagos, M., & Jimenez, E. (2016). Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Ingeniería investigación y desarrollo*, 67-69.
- Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, F. J. (1997). *Fundamentos de química analítica* (Vol. 2). Reverté.
- Švancara, I., & Schachl, K. (1999). Testing of unmodified carbon paste electrodes. *Chemický listy*, 490-499.
- Wang, J. (2006). *Analytical electrochemistry*. Hoboken: John Wiley & Sons.

Wang, J., Fariasa, P., & Mahmoud, J. (1985). Trace determination of lanthanum, cerium, and praseodymium based on adsorptive stripping voltammetry. *Analytica Chemica Acta*, 215-223.