

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**Detección electroquímica de arsénico utilizando
electrodos de pasta de carbón modificados con
partículas de hierro**

Tesis que presenta

Eduardo Toral Sánchez

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias Ambientales

Director de la Tesis:

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz

San Luis Potosí, S.L.P., Septiembre de 2013



Constancia de aprobación de la tesis

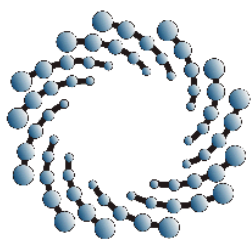
La tesis "***Detección electroquímica de arsénico utilizando electrodos de pasta de carbón modificados con partículas de hierro***" presentada para obtener el Grado de Maestro en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Eduardo Total Sánchez** y aprobada el **cinco de septiembre del dos mil trece** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Director de la tesis

Dra. Luz María Torres Rodríguez
Miembro del Comité Tutorial

Dr. José René Rangel Méndez
Miembro del Comité Tutorial

Dra. Nadia Valentín Martínez Villegas
Miembro del Comité Tutorial



INSTITUTO POTOSINO
DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.

IPICT

Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz.

Durante la realización del trabajo, el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-424240).

Este proyecto de investigación fue financiado por los proyectos SEP-CONACyT ciencia básica No. 169634 y 105920.

El autor de esta tesis recibió apoyo financiero por parte de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., para la divulgación de los resultados obtenidos en un congreso internacional.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 005 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 5 días del mes de septiembre del año 2013, se reunió a las 08:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. José René Rangel Méndez	Presidente	IPICYT
Dra. Luz María Torres Rodríguez	Secretario	UASLP
Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz	Sinodal	IPICYT
Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

sustentó el C.

Eduardo Toral Sánchez

sobre la Tesis intitulada:

Detección electroquímica de arsénico utilizando electrodos de pasta de carbón modificados con partículas de hierro

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 10:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 5 días del mes de septiembre de 2013.


Dr. Marcial Bonilla Marin
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Productos de la Tesis

El trabajo realizado en esta tesis, se presentó en los siguientes foros:

Presentación de cartel

Toral-Sánchez Eduardo, Rangel-Méndez J. René, Cházaro-Ruiz L. Felipe. *Detección electroquímica de arsénico(V) utilizando electrodos de pasta de carbón modificados con partículas de hierro*. Simposio Ángeles Paz Sandoval, CINVESTAV Zacatenco, México D.F. 26 de Abril de 2013.

Toral-Sánchez Eduardo, Rangel-Méndez J. René, Cházaro-Ruiz L. Felipe. *Detección electroquímica de arsénico(V) en solución acuosa utilizando materiales de carbón modificados*. 4° Simposio de avances de tesis del posgrado en Ciencias Ambientales, IPICT, San Luis Potosí, S.L.P. 2 y 3 de Mayo de 2013.

Toral-Sánchez Eduardo, Rangel-Méndez J. René, Cházaro-Ruiz L. Felipe. *Detección electroquímica de arsénico(V) utilizando electrodos de pasta de carbón modificados con partículas de hierro*. 3er. Congreso Young Water Professionals, IPICT, San Luis Potosí, S.L.P. 24 al 26 de Abril de 2013.

Toral-Sánchez Eduardo, Rangel-Méndez J. René, Cházaro-Ruiz L. Felipe. *Electrochemical detection of As(V) by using iron modified carbon paste electrodes*. 13th. Annual Conference on Carbon, Río de Janeiro, Brasil. 14-19 de Julio de 2013.

Toral-Sánchez Eduardo, Rangel-Méndez J. René, Cházaro-Ruiz L. Felipe. *Iron modified carbon paste electrodes for voltammetric detection of As(V)*. 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Santiago de Querétaro, México. 8-13 de Septiembre de 2013.

Resumen en extenso

Toral-Sánchez Eduardo, Rangel-Méndez J. René, Cházaro-Ruiz L. Felipe. *Electrochemical detection of As(V) by using iron modified carbon paste electrodes*. 13th. Annual Conference on Carbon, Río de Janeiro, Brasil. 14-19 de Julio de 2013.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 005 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 5 días del mes de septiembre del año 2013, se reunió a las 08:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. José René Rangel Méndez	Presidente	IPICYT
Dra. Luz María Torres Rodríguez	Secretario	UASLP
Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz	Sinodal	IPICYT
Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

sustentó el C.

Eduardo Toral Sánchez

sobre la Tesis intitulada:

Detección electroquímica de arsénico utilizando electrodos de pasta de carbón modificados con partículas de hierro

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 10:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 5 días del mes de septiembre de 2013.


Dr. Marcial Bonilla Marin
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dedicatoria

A mis padres Eduardo y Julieta por todo el apoyo, comprensión, amor y ejemplo que me han brindado, en especial en esta etapa de mi vida profesional y personal. Gracias por estar conmigo cuando he necesitado un consejo y una palabra de ánimo. Sin ustedes, no sería la persona que soy.

A mis hermanos Carolina y Jorge, y mis cuñados Hugo y Claudia por todo su cariño, protección y ayuda en los momentos más difíciles.

A mis sobrinos Hugo y Valentina por que la ilusión de verlos crecer me ha motivado a seguir adelante y mantenerme en pie.

Agradecimientos

A la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., por haberme dado la oportunidad de ingresar al posgrado y por la infraestructura facilitada para la realización de este trabajo.

Al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología por facilitarme el uso de sus instalaciones en la realización de este trabajo.

Al Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz por sus valiosísimos consejos y por haberme aceptado como su estudiante. Por todas las clases impartidas y conocimiento brindado. Sin duda alguna, un gran director y amigo.

Al Dr. José René Rangel Méndez por todas sus enseñanzas y motivación para dar lo mejor de mí. Por haberme acogido en su grupo de investigación y por su valiosa dirección.

A la Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas y a la Dra. Luz María Torres Rodríguez por sus apreciables comentarios para el enriquecimiento de esta tesis.

A los técnicos académicos de la División de Ciencias Ambientales del IPICYT M. en C. Juan Pablo Rodas, M. en C. Guillermo Vidriales y especialmente a la M. en C. Dulce Partida e I.Q. Ma. del Carmen Rocha por todo su apoyo técnico y amistad. De igual manera, se agradece el apoyo técnico a la M. en C. Beatriz Rivera de la División de Materiales Avanzados del IPICYT

A mis compañeros del grupo de adsorción e intercambio iónico: Esmeralda Vences, Emilia Ríos, Alejandra Colunga, Héctor Amézquita y en especial a Litza Velázquez y Javier Arcibar por todo su apoyo, consejos y amistad.

A mis demás amigos Rigo, Dody, Raúl, Jacobo, Meli, Charly, Areli, Mariana, Lupita, Rodo, Edgardo, Claudia y Jorge por los momentos vividos dentro y fuera del IPICYT.

A mis amigos fuera del IPICYT, Jair, Quique y Nubia por sus consejos, cariño y palabras de ánimo cuando me ganaba la tristeza.

A mi familia en San Luis Potosí, Josué, Laura, Lois y Aurora, por los momentos de felicidad y tristeza vividos en estos dos años. Por su valiosa amistad y por escucharme cuando más lo necesité.

Contenido

	<u>Páginas</u>
Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Productos de la tesis	iv
Acta de examen	vi
Dedicatoria	vii
Agradecimientos	viii
Lista de Tablas	xii
Lista de Figuras	xiii
Abreviaturas	xviii
Resumen	xxii
Abstract	xxiv
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	4
2.1. Arsénico y el medio ambiente	4
2.1.1. Contaminación del agua por arsénico, origen y contexto global	4
2.1.2. Química del arsénico	5
2.1.3. Toxicidad del arsénico	8
2.2. Sensores electroquímicos	10
2.3. Técnicas y sensores electroquímicos en la detección de arsénico	11
2.3.1. Técnicas electroquímicas en la detección de arsénico	12
2.3.2. Sensores electroquímicos en la detección de arsénico	17
2.3.3. Electroodos de pasta de carbón (EPC)	19
2.3.4. Electroodos de pasta de carbón modificados (EPCM)	20
2.4. Materiales adsorbentes utilizados en la remoción de arsénico	21
2.4.1. Óxidos de hierro	21
2.4.2. Adsorción de arsénico mediante materiales de base de carbón modificados con hidro(óxidos) de hierro	23
3. Justificación	29

4. Hipótesis	30
5. Objetivos	31
5.1. Objetivo general	31
5.2. Objetivos específicos	31
6. Materiales y Métodos	32
6.1. Materiales	32
6.2. Métodos	33
6.2.1. Modificación del polvo de grafito con partículas de hierro	33
6.2.2. Caracterización física y química del material modificado y sin modificar	33
6.2.2.1. Determinación del área específica y distribución del tamaño de poro	33
6.2.2.2. Determinación del punto de carga cero (PZC)	33
6.2.2.3. Titulaciones potenciométricas de grupos funcionales oxigenados	34
6.2.2.4. Caracterización mediante difracción de rayos X	34
6.2.3. Isotermas de adsorción	35
6.2.4. Preparación de los electrodos de pasta de carbón (EPC)	35
6.2.5. Análisis electroquímico	37
7. Resultados y Discusión	39
7.1. Caracterización del polvo de grafito con y sin partículas de hierro	39
7.1.1. Área específica y distribución del tamaño de poro	39
7.1.2. Difracción de rayos X	42
7.1.3. Grupos oxigenados presentes en el polvo de grafito	46
7.1.4. Punto de carga cero (PZC)	49
7.2. Isotermas de adsorción	50
7.3. Detección electroquímica de arsénico sobre electrodos de pasta de carbón modificados con partículas de hierro	55
7.3.1. Efecto del pH en la detección electroquímica del arsénico	68
7.3.2. Efecto de la fuerza iónica en la detección electroquímica del arsénico	70

7.3.3. Calibración de los electrodos de pasta de carbón modificados con partículas de hierro	72
8. Conclusiones	76
9. Referencias	77
10. Anexos	90

Lista de Tablas

	<u>Páginas</u>
Tabla 2.1 Óxidos de hierro	22
Tabla 6.1 Características de los reactivos empleados	32
Tabla 7.1 Parámetros texturales de los materiales de carbón	40
Tabla 7.2 Grupos funcionales oxigenados del polvo de grafito	48
Tabla 7.3 Puntos de carga cero (PZC) de los materiales de carbón	50
Tabla 7.4 Parámetros de Langmuir para la adsorción de As(V) en diferentes medios	51
Tabla 7.5 Valores de potencial e intensidad de corriente pico de diferentes electrodos inmersos en una solución de ferricianuro de potasio a pH 2.5.	56

Lista de Figuras

	<u>Páginas</u>
Fig. 2.1 Distribución global de acuíferos con elevadas concentraciones de arsénico.	6
Fig. 2.2 Diagrama Eh-pH para las especies de arsénico en solución acuosa en el sistema As-O ₂ -H ₂ O a 25 °C y 1 bar de presión	8
Fig. 2.3 Voltamperogramas cíclicos de un Pt RDE en 1 gL ⁻¹ de As(III) + 1 gL ⁻¹ de As(V) + 1 molL ⁻¹ de HCl. Velocidad de rotación del electrodo = 1000 rpm; ν = (a) 900 mVs ⁻¹ , (b) 500 mVs ⁻¹ , (c) 200 mVs ⁻¹ , (d) 100 mVs ⁻¹ y (e) 50 mVs ⁻¹	13
Fig. 2.4 Voltamperogramas de redisolución anódica a diferentes concentraciones de As(V): (1) 50 μ gL ⁻¹ , (2) 75 μ gL ⁻¹ y (3) 100 μ gL ⁻¹ . en medio electrolítico de 0.9 molL ⁻¹ HClO ₄ + 0.1 molL ⁻¹ HCl. Potencial de deposición: -0.3 V (vs Ag/AgCl). Tiempo de deposición: 10 min.	15
Fig. 2.5 Señal de redisolución anódica del arsénico en función del tiempo de electrodeposición en medio electrolítico 7 molL ⁻¹ de HCl. Potencial de reducción: -0.15 V (vs Ag/AgCl/ NaCl (sat)) y ν = 150 mVs ⁻¹ .	15
Fig. 2.6 Isotermas de adsorción de As(V) de diferentes materiales de carbón a pH 7.0 y 25 °C. Las isotermas muestran que los datos experimentales ajustaron al modelo de Langmuir	24
Fig. 2.7 Cinética de adsorción de diferentes aniones en el material de carbón F-400 modificado con partículas de hierro a pH 7.0 y 25 °C	24
Fig. 2.8 Voltamperogramas de redisolución anódica de As(V) en un electrodo modificado con polietileno y “carbon black” en 0.005 molL ⁻¹ de HCl (curva 1); 0.005 molL ⁻¹ HCl + 0.005 mgL ⁻¹ As(V) (curva 2); 0.005 molL ⁻¹ HCl + 0.005 mgL ⁻¹ As(V) + 0.5 mgL ⁻¹ Fe(III) (curva 3) y 0.005 molL ⁻¹ HCl + 0.01 mgL ⁻¹ As(V) + 0.5 mgL ⁻¹ Fe(III) (curva 4).	26

	Potencia de deposición: -2.3 V (vs Ag/AgCl 1M KCl). Tiempo de deposición: 40 s	
Fig. 2.9	Respuesta voltamperométrica de redisolución anódica del As(III) a diferentes concentraciones: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 70 μgL^{-1} en presencia de 192 μgL^{-1} de Cu(II) y medio electrolítico 0.1 molL^{-1} de un buffer de acetato (pH 5.0). Potencial de deposición de -0.5 V (vs Ag/AgCl 1M KCl) Tiempo de deposición: 120 s	26
Fig. 2.10	Respuestas voltamperométricas de onda cuadrada de As(III) y As(V) en solución a pH 0.0 y en medio electrolítico 1.0 molL^{-1} de HCl + 0.1 molL^{-1} de KNO_3 : (a) 50 μgL^{-1} de As(V), (b) 50 μgL^{-1} de As(III), (c) 50 μgL^{-1} de As(V) + 50 μgL^{-1} de As(III), (d) blanco. Potencial de deposición: -0.50 V por 180 s	27
Fig. 6.1	Esquema del electrodo de pasta de carbón	36
Fig. 6.2	Imagen del electrodo de pasta de carbón preparado	36
Fig. 6.3	Esquema de la celda triangular con arreglo de tres electrodos	38
Fig. 6.4	Diagrama de flujo de la metodología empleada en la detección de arsénico	38
Fig. 7.1	Isoterma de adsorción tipo III de N_2 a 77 K de los materiales de carbón: PG-SM y PGM-Fe al 4 %	39
Fig. 7.2	Distribución del tamaño de poro de los materiales PG-SM y PGM-Fe al 4 %: (A) acumulativo. (B) incremental	41
Fig. 7.3	Difractograma de la pasta de carbón modificada con partículas de hierro al 4 % (A) antes del pretratamiento, (B) después del pretratamiento y (C) pasta de carbón sin modificar y sin pre-tratamiento	43
Fig. 7.4	Difractograma de la región entre 40° y 90° 2 θ de la pasta de carbón modificada con partículas de hierro al 4 % (A) antes del pretratamiento y (B) después del pretratamiento.	43

Fig. 7.5	Mecanismo de condensación en solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a pH 2.0. (A) Estructura de los compuestos hexaaquos del hierro, (B) disociación de un ión H^+ del compuesto hexaaquo y (C) etapa de olación (Nieto-Delgado, 2010).	45
Fig. 7.6	Diagrama de especiación de los compuestos de coordinación de hierro en solución ($[\text{Fe}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{(6-h)}]^{(z-h)}$)	46
Fig. 7.7	Representación de una capa grafénica que contiene los grupos funcionales oxigenados más comunes.	47
Fig. 7.8	Estructura tipo pirona, $\text{pK}_a = 9.6$	49
Fig. 7.9	Isotermas de adsorción de As(V) en la PCM-Fe al 4 %, a 25 °C y pH 2.5.	51
Fig. 7.10	Estructura de los hidro(óxidos) de hierro: (A) Ferrihidrita y (B) Goethita	53
Fig. 7.11	Compuestos de coordinación de esfera interna entre las especies de hierro y los iones H_2AsO_4^- : (A) bidentado mononuclear, (B) bidentado binuclear y (C) monodentado	54
Fig. 7.12	Respuestas voltamperométricas del ferricianuro de potasio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) en un EPCM-Fe al 4 %, EPC-SM y ECV inmersos en una solución de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10 mmolL^{-1} + NaNO_3 0.1 molL^{-1} a pH 2.5. El barrido de potencial inició en un valor de 0.10 V (vs Ag/AgCl/KCl (sat)) en dirección anódica a una $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$, siendo los E_λ de 0.90 y -0.90 V y regresando al mismo valor. Las soluciones fueron saturadas de argón y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.	56
Fig. 7.13	(A) Respuesta voltamperométrica de As(V) en un EPCM-Fe y un EPC-SM inmerso en una solución de As(V) $1.7 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ + NaNO_3 0.1 molL^{-1} . (B) Respuesta voltamperométrica de un EPCM-Fe expuesto a una solución con y sin As(V) y un EPC-SM en As(V) $1.7 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ + NaNO_3 0.1 molL^{-1} . Potencial de reducción de As(V): -1.10V por 180 s. Barrido de potencial en dirección anódica: -0.70 a 0.70V (vs. Ag/AgCl/KCl (sat)), a $\nu = 50$	59

mVs⁻¹. Potencial de pretratamiento: -1.10 V por 5s. Las soluciones fueron saturadas de argón y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

- Fig. 7.14** Respuesta voltamperométrica de una solución de As(III) 1.7x10⁻⁴ molL⁻¹ y otra de una mezcla de As(III) y As(V), en donde ambas especies se encuentran a una concentración de 1.7x10⁻⁴ molL⁻¹, en medio electrolítico de NaNO₃ 0.1 molL⁻¹. Potencial de reducción: -1.10 V por 180 s. Barrido de potencial en dirección anódica de: -0.70 a 0.70 V (vs Ag/AgCl/KCl (sat)), a $\nu=50$ mVs⁻¹. Potencial de pretratamiento: -1.10 V por 5 s. Las soluciones se saturaron de argón y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. 61
- Fig. 7.15** Diagrama de especies: (A) arsénico(V), (B) arsénico (III). 62
- Fig. 7.16** Esquema del mecanismo de detección de arsénico. Etapa C: adsorción de iones H₂AsO₄⁻ en la superficie del electrodo, (1) electrodisolución de Fe(III) a Fe(II), (2) reducción química de As(V) a As(III) y (3) reducción electroquímica de As(III) a As(0) 64
- Fig. 7.17** Respuesta voltamperométrica de pulso diferencial a diferentes tiempos de electrodeposición sobre un **EPCM-Fe** al 4 % inmerso en una solución de As(V) 1.7x10⁻⁴ molL⁻¹ y NaNO₃ 0.1 molL⁻¹. Potencial de reducción de -1.10 V. Barrido de potencial en dirección anódica: -0.70 a 0.70 V (vs. Ag/AgCl/KCl (sat)), a $\nu=50$ mVs⁻¹. Potencial de pretratamiento: -1.10 V por 5 s. Las soluciones se saturaron de argón y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente 65
- Fig. 7.18** Dependencia de la deposición de arsénico (corriente pico) vs tiempo de electrodeposición sobre un **EPCM-Fe** al 4 % en una solución de As(V) 1.7x10⁻⁴ molL⁻¹ en NaNO₃ 0.1 molL⁻¹ a pH 2.5 y saturada de argón. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente 66

- Fig. 7.19** Respuesta voltamperométrica de pulso diferencial de cuatro barridos de potencial consecutivos en dirección anódica, sin renovar la superficie del electrodo, de As(V) $1.7 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ en 0.1 molL^{-1} de NaNO_3 a partir de -0.70 a 0.70 V (vs. Ag/AgCl/KCl (sat)) y $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$. Potencial de pretratamiento: -1.10 V por 5 s . Las soluciones se saturaron con argón y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. 67
- Fig. 7.20** Efecto del pH en la detección electroquímica del arsénico 69
- Fig. 7.21** Efecto de la fuerza iónica del medio electrolítico en la detección del arsénico 71
- Fig. 7.22** Calibración del **EPCM-Fe** al 4 y 6 % en la detección del arsénico 73
- Fig. 7.22** Respuesta voltamperométrica de una solución de As(V) $10 \mu\text{gL}^{-1}$ y $20 \mu\text{gL}^{-1}$ en $0.1 \text{ NaNO}_3 \text{ molL}^{-1}$ en los **EPCM-Fe** al 4 % y **EPC-SM**. Potencial de reducción: -1.10 V por 180 s . Barrido de potencial en dirección anódica: -0.70 a 0.70 V (vs. Ag/AgCl/KCl(sat)), a $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$. Potencial de pretratamiento: -1.10 V por 5 s . Las soluciones se saturaron de argón y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. 75

Abreviaturas

Å	Amstrong
AAS	Espectroscopía de absorción atómica (por sus siglas en inglés)
AES	Espectroscopía de emisión atómica (por sus siglas en inglés)
AFS	Espectroscopía de fluorescencia atómica (por sus siglas en inglés)
As	Arsénico
ASV	Voltamperometría de redisolución anódica (por sus siglas en inglés)
b	Constante de adsorción de Langmuir
BDDE	Electrodo de diamante dopado con boro (por sus siglas en inglés)
°C	Grados centígrados
cm	Centímetros
C_e	Concentración final o en el equilibrio
CE	Electroforesis capilar (por sus siglas en inglés)
C_{fin}	Concentración final de la solución neutralizante
C_{in}	Concentración inicial de la solución neutralizante
C_o	Concentración inicial del adsorbato
CV	Voltamperometría cíclica (por sus siglas en inglés)
CSA	Concentración de sitios activos
CSV	Voltamperometría de redisolución catódica (por sus siglas en inglés)
CT	Concentración de la solución titulante
CWES	Electrodo selectivo de alambre recubierto (por sus siglas en inglés)
DFT	Teoría funcional de la densidad (por sus siglas en inglés)
DP-CSV	Voltamperometría de redisolución catódica de pulso diferencia (por sus siglas en inglés)
DPV	Voltamperometría de pulso diferencial (por sus siglas en inglés)
E_λ	Potencial de inmersión de barrido de potencial
E_d	Potencia de reducción o deposición
E_f	Potencial final
E_h o E⁰	Potencial estándar de reducción

ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
E_o	Potencial de inicio
E_{pa}	Potencial de pico anódico
EPC	Electrodo de pasta de carbón
EPC-SM	Electrodo de pasta de carbón sin modificar
EPCM	Electrodo de pasta de carbón modificado
EPCM-Fe	Electrodo de pasta de carbón modificado con partículas de hierro
ET-AAS	Espectroscopía de absorción atómica electrotérmica con horno de grafito (por sus siglas en inglés)
EXAFS	Espectroscopía extendida de estructura fina por absorción de rayos X (por sus siglas en inglés)
F-400	Carbón Filtrasorb 400
Fe	Hierro
FETS	Transistor de efecto de campo
Fig	Figura
g	Gramos
GCE	Electrodo de carbón vítreo (por sus siglas en inglés)
HDME	Electrodo de gota de mercurio (por sus siglas en inglés)
HG-AAS	Espectroscopía de emisión atómica acoplada a generación de hidruros (por sus siglas en inglés)
HPLC	Cromatografía líquida a alta presión (por sus siglas en inglés)
I	Intensidad de corriente eléctrica
I	Fuerza iónica
I_{pa}	Corriente de pico anódico
ICP-AES	Espectroscopía de emisión atómica acoplada a plasma inductivamente (por sus siglas en inglés)
ICP-OES	Espectroscopía de emisión óptica acoplada a plasma inductivamente (por sus siglas en inglés)
IES	Electrodo de ión selectivo (por sus siglas en inglés)
j	Densidad de corriente
k	Constante de adsorción de Freundlich
K	Grados Kelvin
L	Litros

LOD	Límite de detección
μA	Microampere
μg	Microgramos
m	Metro
mg	Miligramos
min	Minutos
mL	Mililitros
mV	Milivolts
<i>n</i>	Constante de intensidad de adsorción de Freundlich
nm	Nanómetro
N	Normal
N₂	Nitrógeno
NaNO₃	Nitrato de sodio
NAA	Análisis de activación de neutrón (por sus siglas en inglés)
NOM	Norma Oficial Mexicana
P	Presión
PC-SM	Pasta de carbón sin modificar
PCM-Fe	Pasta de carbón modificada con partículas de hierro
PG-SM	Polvo de grafito sin modificar
PGM-Fe	Polvo de grafito modificado con partículas de hierro
pH	Potencial de hidrógeno
pKa	Constante de disociación ácida
Po	Presión atmosférica
Pt RDE	Electrodo de disco rotatorio de platino (por sus siglas en inglés)
PZC	Punto de carga cero
q_e	Capacidad de adsorción del soluto
q_{max}	Capacidad máxima de adsorción
rpm	Revoluciones por minuto
s	Segundos
STP	Presión y temperatura estándar (por sus siglas en inglés)
SW-CSV	Voltamperometría de redisolución catódica de onda cuadrada (por sus siglas en inglés)
t_d	Tiempo del pulso de reducción o deposición

USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (por sus siglas en inglés)
UV-Vis	Espectrofotometría ultravioleta-visible
v	Velocidad de barrido de potencial
V	Volts
V_{in}	Volumen inicial de la solución neutralizante
V_m	Volumen de la muestra de la solución titulante
VT	Volumen utilizado de la solución titulante
WHO	Organización Mundial de la Salud (por sus siglas en inglés)
XRF	Fluorescencia de rayos X (por sus siglas en inglés)

RESUMEN

Detección electroquímica de arsénico utilizando electrodos de pasta de carbón modificados con partículas de hierro

En nuestro país, particularmente en la región de San Luis Potosí, y en otras partes del mundo, la presencia de arsénico (As) en aguas subterráneas destinadas principalmente al consumo humano, es un problema que afecta a millones de personas debido a la exposición crónica de este contaminante a bajas concentraciones, ya que está asociado a diversos padecimientos como enfermedades de la piel, cardiovasculares y diversos tipos de cáncer. Entre las técnicas que se emplean para su detección se encuentran las electroanalíticas las cuales emplean sensores electroquímicos. Estos métodos ofrecen una alta sensibilidad y fácil operación, además de desarrollar dispositivos que permitan una detección rápida, selectiva y a un bajo costo.

Este trabajo de investigación se enfoca en la elaboración y estudio electroquímico de un sensor a base de pasta de carbón modificado con partículas de hierro (**EPCM-Fe**) para la detección de As en solución acuosa.

En la primera parte del estudio se realizó una caracterización del material de carbón con y sin modificación, la cual consistió en determinar el tipo de grupos funcionales oxigenados, carga superficial del material de acuerdo a su punto de carga cero (PZC) y el tipo de formas cristalinas de los compuestos de coordinación de hierro del tipo hidro(óxidos). Los resultados obtenidos mostraron que el material modificado tiene un PZC de 2.3 y que los grupos oxigenados mayormente presentes son los de tipo carbonilo, que bien pueden estar favoreciendo el proceso de transferencia de electrón. Las formas cristalinas identificadas fueron ferrihidrita y goethita, las cuales resultaron efectivas para preconcentrar al arsénico sobre la superficie del electrodo, debido a que es bien sabido que los hidro(óxidos) de hierro interactúan con especies de As(V) mediante enlaces covalentes, lo cual fue confirmado mediante isoterma de adsorción.

La detección de As sobre los **EPCM-Fe** se llevó a cabo mediante la técnica de voltamperometría de pulso diferencial, a pH 2.5 y en un medio electrolítico de NaNO_3 . Se encontró que el electrodo modificado con un 4 % de contenido de hierro, fue el ideal para este trabajo. Mediante la calibración de los electrodos

se confirmó que la respuesta voltamperométrica corresponde a procesos de redisolución del arsénico depositado en el electrodo. También se observó que aunque los aniones NO_3^- del medio electrolítico compiten por los sitios activos de adsorción con el As, esto no influyó en la detección del contaminante, es decir, no afecta la respuesta voltamperométrica del electrodo modificado. Con el objetivo de optimizar las condiciones experimentales de detección, se evaluaron parámetros como el pH y la fuerza iónica de la solución. Por otro lado, se observó que el electrodo fue capaz de detectar arsénico a bajas concentraciones (del orden de $10 \mu\text{gL}^{-1}$), por lo cual este electrodo podría ser potencialmente aplicado como sensor para la detección de este contaminante en muestras de agua real.

Palabras claves: Arsénico, pasta de carbón, electrodos modificados con partículas de hierro, voltamperometría de pulso diferencial, hidro(óxidos) de hierro.

ABSTRACT

Electrochemical detection of arsenic by using carbon paste electrodes modified with iron particles

In Mexico, particularly in the region of San Luis Potosi, and other parts of the world, the presence of arsenic (As) in groundwater, intended principally for human consumption, is a problem that affects millions of people because the chronic exposure to this contaminant even in low concentrations, is associated with various diseases such as skin and cardiovascular diseases and various kinds of cancer. Among the techniques used for arsenic detection are the electroanalytical methods, which use electrochemical sensors. These methods offer high sensitivity and easy operation, and offer the possibility to develop devices that allow rapid detection, selectivity and low cost of manufacture.

This project focuses on the preparation and electrochemical study of a sensor based on carbon paste modified with iron particles (**CPEM-Fe**) for the arsenic detection in water.

The first part of this study consisted of a characterization of the carbon material with and without modification. Boehm titrations results showed that the modified carbon material had a point zero charge (PZC) of 2.3 and a high concentration of carbonyl surface groups, which may be favoring the electron transfer process. The crystalline forms of iron hydroxide and oxide complexes identified were ferrihydrite and goethite, which were effective to preconcentrate arsenic at the electrode surface. It is well known that oxyanionic arsenic species adsorb at the iron hydroxide and oxide surfaces by forming complexes. This capacity was confirmed by adsorption isotherms with the modified carbon material in this study.

The electrode used in this research was modified with 4 % in iron content (**CPEM-Fe**) and the arsenic detection was carried out through the differential pulse voltammetry (DPV) technique in electrolytic medium of NaNO_3 at pH 2.5. The good linear fit of the electrode calibration as a function of the arsenic concentration confirmed that the voltammetric response corresponds to arsenic stripping processes after its electrodeposition at the electrode. In order to get maximum sensitivity of total arsenic at the **CPEM-Fe**, experimental conditions such as deposition potential, DPV parameters, pH and ionic strength of the

solution were evaluated. The last parameter considered the competition of the NO_3^- anions with the arsenic species through isotherm adsorptions.

The modified electrode exhibited good response towards total arsenic, with a limit of detection of around $10 \mu\text{gL}^{-1}$ which is the current EPA standard. Therefore this electrode could be potentially applied as a sensor for the detection of this pollutant in natural water samples.

Keyword: Arsenic, carbon paste modified electrodes, differential pulse voltammetry, electrochemical sensor, iron hydroxide and oxide complexes.

1. Introducción

En la actualidad, existe una grave problemática en materia de contaminación y calidad del agua debida a la presencia de metales pesados y metaloides tóxicos que a bajas concentraciones, tienen efectos adversos al medio ambiente y organismo vivos. Tal es el caso del arsénico (As), el cual es un elemento ampliamente distribuido en nuestro planeta, siendo el vigésimo más abundante en la naturaleza (Mohan y Pittman, 2007). Si bien, una gran cantidad de arsénico proviene de fuentes naturales, existe una importante contribución a partir de actividades antropogénicas. El arsénico es un oligoelemento esencial para el organismo humano en minúsculas cantidades, pero si se excede esta concentración, puede provocar ciertos problemas a la salud humana como pueden ser enfermedades de piel, diversos tipos de cáncer y padecimientos cardiacos (IARC, 2009).

La presencia de este contaminante en aguas subterráneas frecuentemente destinadas al consumo humano, es un problema que afecta a millones de personas alrededor del mundo. Debido a esto, organismos internacionales, como la Organización Mundial de la Salud y la Agencia de Protección Ambiental (WHO y EPA por sus siglas en inglés respectivamente), han establecido un límite máximo permisible el cual es de $10 \mu\text{gL}^{-1}$ (WHO, 2008; USEPA 2012). La toxicidad del arsénico en los humanos se detalla en la sección 2.1.3.

Como consecuencia a esto, muchos estudios y técnicas analíticas se han desarrollado para detectar arsénico a bajas concentraciones, entre las que destacan la espectroscopía de masa acoplada a plasma inductivamente (ICP-AES), espectroscopía de absorción atómica (AAS) y espectroscopía de fluorescencia atómica (AFS) (Mays y Hussam, 2009); sin embargo, estas suelen tener altos costos de equipamiento y operación, además de no permitir hacer mediciones en campo (Yamada et al, 2008). Las técnicas electroanalíticas sugieren una opción en la detección de este contaminante, ya que ofrecen una alta sensibilidad y equipamiento menos costoso y portátil, lo cual facilita el análisis y medición *in situ* (Sanllorenzo et al, 2009).

Uno de los principales problemas en la detección de arsénico se debe a su naturaleza electroquímicamente irreversible en la superficie del electrodo (Brusciotti y DUBY, 2007). Debido a esto, diversos agentes químicos en medios

fuertemente ácidos han sido utilizados para resolver este problema tales como: yoduro (Eguiarte et al, 1996), L-cisteína (He et al, 2007), sulfito de sodio (Feeney y Kounaves, 2002) , entre otros. Sin embargo, la disposición de estos residuos ocasiona problemas al medio ambiente. Por otro lado, se han utilizado diversos materiales en el desarrollo de sensores electroquímicos para la detección de este elemento, entre los que destaca el electrodo de gota de mercurio (HDME) (Li y Smart, 1996), oro (Salaun et al, 2007) y platino (Kao y Kuwana, 1984), siendo muy sensibles en la detección, pero altamente costosos, y en el caso de los electrodos de oro, estos además necesitan un riguroso procedimiento de limpieza (Cavicchioli et al, 2004)

Los electrodos de pasta de carbón (EPC) han atraído la atención en la detección de contaminantes debido a las ventajas que ofrecen, como lo son su fácil y económica construcción, poseen una amplia ventana de potencial de trabajo, así como la facilidad con la que pueden ser modificados con diversos materiales, aumentando la selectividad en la detección de metales en agua (Yoon et al, 2007).

Recientemente, se ha reportado la modificación de materiales a base de carbono con partículas de hierro (Fe) y su aplicación en la remoción de As(V) en agua. Varios estudios han demostrado la alta afinidad entre el arsénico y los óxidos/hidróxidos de algunos metales, como por ejemplo, con los hidro(óxidos) de hierro (Fe) (Gupta et al, 2008; Mohan y Pittman, 2007). Debido a la alta capacidad de adsorción, alta disponibilidad y bajo costo, los hidro(óxidos) de hierro han sido ampliamente utilizados en la remoción de este contaminante (Nieto y Rangel, 2012).

Estudios previos han reportado la detección de arsénico(III) y arsénico total usando EPC modificados con partículas de hierro (EPCM-Fe) en medio extremadamente ácido, mitigando el proceso de reducción irreversible de este elemento en la superficie del electrodo (Cepria et al, 2009). Sin embargo, no se ha considerado la importancia de la composición química del material carbonoso y de la forma cristalina de los compuestos de hierro en la detección de este contaminante, a las condiciones experimentales donde esta detección se lleva a cabo. Debido a esto, es fundamental una detallada caracterización del material del electrodo para un mejor entendimiento del proceso de detección de arsénico en agua.

Por tal motivo, el trabajo que se presenta a continuación se enfoca en el estudio electroquímico de un EPCM-Fe para la detección de arsénico, profundizándose en las características fisicoquímicas del material y su influencia en el proceso de detección para su posible aplicación como sensor. Dichos electrodos, proporcionaron importantes ventajas entre las que destacan su fácil y económica construcción, sencilla renovación de la superficie del electrodo y factible modificación con partículas de hierro, las cuales tienen bajos costos y alta afinidad por el arsénico. Es importante destacar que la detección se llevo a cabo sin adición de alguna sustancia química como agente reductor y en medio menos ácido en comparación con otros estudios.

2. Marco Teórico

A lo largo de esta sección se revisarán algunos antecedentes con el fin de poner en contexto este trabajo de investigación. Además, se describirán conceptos clave enfocados en el planteamiento del problema y en la revisión de estudios previos, los cuales sirvieron como fundamento para la propuesta y realización de este proyecto.

2.1. Arsénico y el medio ambiente.

2.1.1. Contaminación del agua con arsénico, origen y contexto global.

El arsénico con símbolo As, número atómico 33 y peso atómico 74.922 gmol⁻¹, es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, hidrósfera y biósfera (Mohan y Pittman, 2007). La contaminación por arsénico se debe principalmente a fuentes naturales como la meteorización, actividad biológica y emisiones volcánicas, aunado a esto, las actividades antropogénicas tales como la industria minera, fundición de metales, pesticidas y conservadores de madera, contribuyen a esta contaminación (Litter et al, 2009). Las principales fuentes de exposición de arsénico para la población humana son los alimentos, agua, suelo y aire (ATSDR, 2009). Su presencia en aguas subterráneas a altas concentraciones, ha generado preocupación por diversos organismos reguladores, debido a que es un elemento químico altamente tóxico y carcinogénico que afecta a la población mundial (Luo et al, 2012). Este elemento se pone en contacto con los acuíferos por vías geotérmicas, geohidrológicas y factores biogeoquímicos (Smedley y Kinniburgh, 2002).

La Organización Mundial de la Salud y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (WHO y USEPA por sus siglas en inglés respectivamente) establecen que el límite máximo permisible de arsénico en agua potable es de 10 µgL⁻¹ (WHO, 2008; USEPA 2012). Sin embargo, se estima que la población mundial expuesta a concentraciones que sobrepasan este límite es de aproximadamente 50 millones (Meliker y Nriagu, 2007). Su presencia es un tema de gran interés en países como Argentina, Chile, Brasil, Perú, Bolivia, México, Estados Unidos, Tailandia, China, India y Bangladesh en los cuales se han producido serios problemas de contaminación y salud pública

(Bocanegra y Álvarez, 2002; Rasul et al, 2002). En la Fig. 2.1 se muestra la ubicación de los acuíferos con elevada concentración de arsénico alrededor del mundo.

En la República Mexicana, se ha registrado la presencia de arsénico en acuíferos de los estados de Aguascalientes, Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas, los cuales superan el límite máximo permisible establecido por la NOM-127-SSAI-1994 el cual es de $25 \mu\text{gL}^{-1}$ (CONAGUA, 1999). En la comarca Lagunera, ubicada entre los estados de Coahuila y Durango, el intervalo de concentración de As reportado va de 8 a $624 \mu\text{gL}^{-1}$. En el valle del Guadiana, la concentración varía de 50 a $146 \mu\text{gL}^{-1}$. En la región de Delicias-Meoqui y Jiménez-Camargo, Chihuahua, la concentración de As en el agua varía entre 50 y $500 \mu\text{gL}^{-1}$ y en Zimapán, Hidalgo, se ha encontrado concentraciones elevadas que varían entre 320 y $720 \mu\text{gL}^{-1}$ (CONAGUA, 1999). En la comunidad de Cerrito Blanco, San Luis Potosí, el intervalo de concentración varía entre 4,800 y $7,000 \mu\text{gL}^{-1}$, además, un estudio realizado en Villa de la Paz, en este mismo estado, indicó que en 112 niños, el 70 % superó los $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de creatinina de arsénico en orina, demostrando la biodisponibilidad de este contaminante (Monroy et al, 2002).

2.1.2. Química del arsénico

Con respecto a la química del arsénico, éste es un metaloide el cual puede estar presente en distintos estados de oxidación (-3, 0, +3 y +5), en formas inorgánicas y orgánicas (Vaclavikoca et al, 2008). En aguas naturales, las formas inorgánicas del arsénico se encuentran generalmente como especies disueltas, formando oxianiones. Los estados de oxidación que predominan en el agua son As(III) y As(V) (Shin y Hong, 2010) y con menos frecuencia As(0) y As(-III) (Ravenscroft et al, 2009). Las especies químicas inorgánicas más importantes son el arseniato [aquellas que involucran al As(V)] y arsenito [As(III)], siendo la primera más difundida en el medio ambiente, tanto en aguas subterráneas como en suelos (Litter et al, 2009).

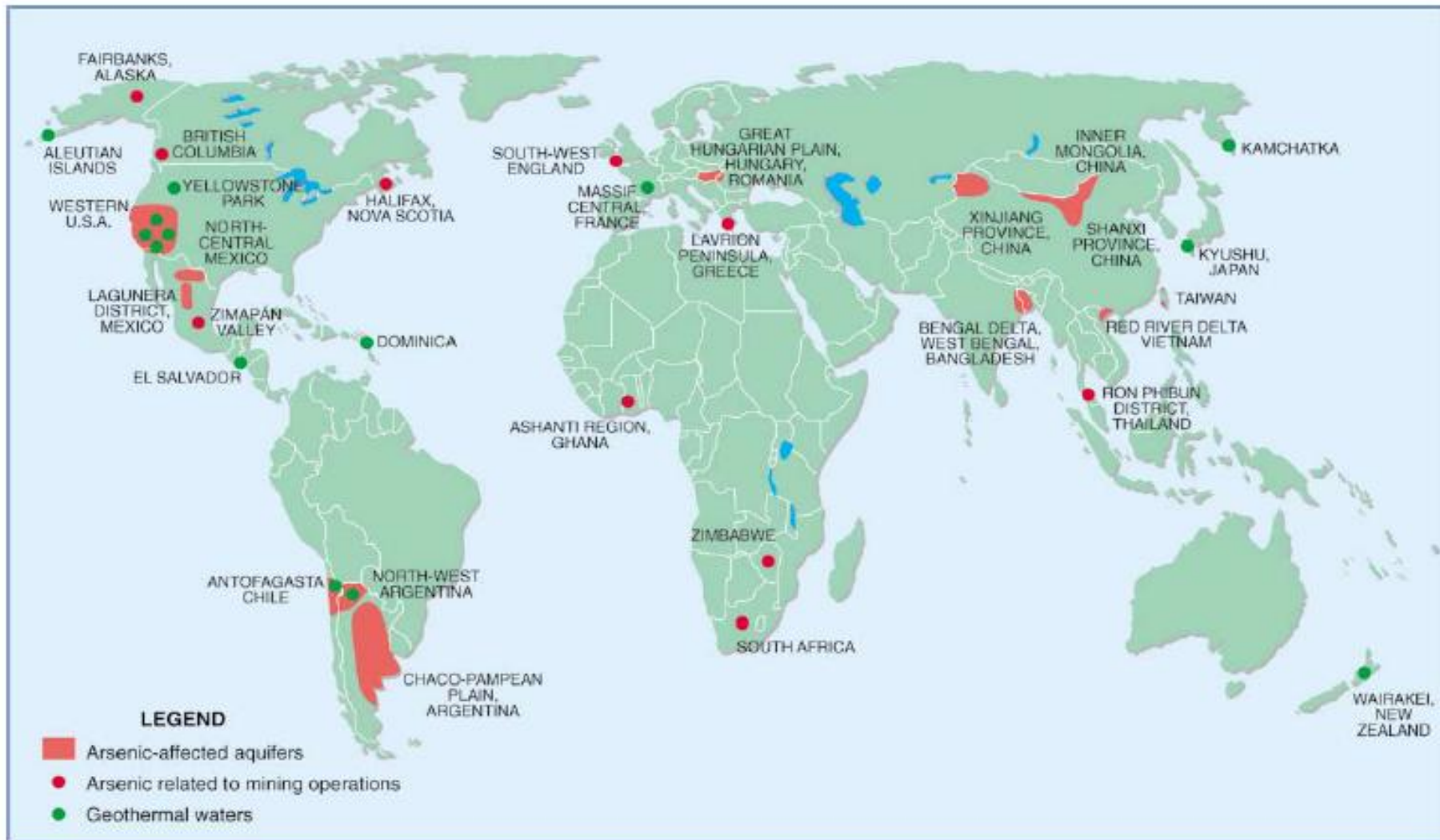


Figura 2.1. Distribución global de acuíferos con elevadas concentraciones de arsénico (Smedley y Kinniburgh, 2002)

Con respecto a las formas químicas, el As(V) puede encontrarse como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-}), mientras que el As(III) se presentan como H_3AsO_3 y sus correspondientes derivados protolíticos dependiendo del pH (H_4AsO_3^+ , $\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}$, HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-}) (Yan et al, 2000; Adriano, 2001; Smedley y Kinniburgh, 2002).

El estado de oxidación del arsénico y, por lo tanto, su movilidad, están controlados por dos factores fundamentalmente los cuales son el potencial redox (Eh) y el pH (Vaclavikoca et al, 2008). Existen otros factores que afectan la distribución y movilidad de este elemento como lo es la presencia de especies iónicas, actividad microbiana, reacciones con otros compuestos en el suelo y sedimento tales como: sulfuros de hierro, óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio y manganeso, y materia orgánica disuelta (Jang et al, 2008).

La Fig. 2.2 muestra el diagrama de Pourbaix o Eh-pH del arsénico en solución acuosa, en donde Eh nos indica el potencial de reducción estándar (vs ENH) y pe la actividad de electrones de forma análoga al pH (Manahan, 2000). En este diagrama se pueden apreciar las diferentes especies de arsénico en función del pH, siendo las especies H_3AsO_3 , H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} las que predominan en el intervalo de pH de aguas subterráneas, el cual va de 6.5 a 8.5 (Litter et al, 2009). En la sección 7.2 y 7.3 se discutirá con más detalle la importancia de estos factores en la adsorción y detección de este contaminante respectivamente.

Los compuestos orgánicos arsenicales contienen arsénico unido a un átomo de carbono por medio de uniones covalentes, pudiendo estar tanto en forma trivalente como pentavalente (Litter et al, 2009). Las reacciones de biometilación que ocurren por microorganismos convierten el arsenito y arseniato inorgánico en compuestos metilados de toxicidad moderada como el ácido monometilarsónico (MMA(V)), ácido monometilarsenoso (MMA(III)), entre otros (Hasegawa et al, 2001). Estos compuestos son precursores de formas orgánicas más complejas y prácticamente no tóxicas como los arsenolípidos y arsenoazúcares (Gebel, 2001).

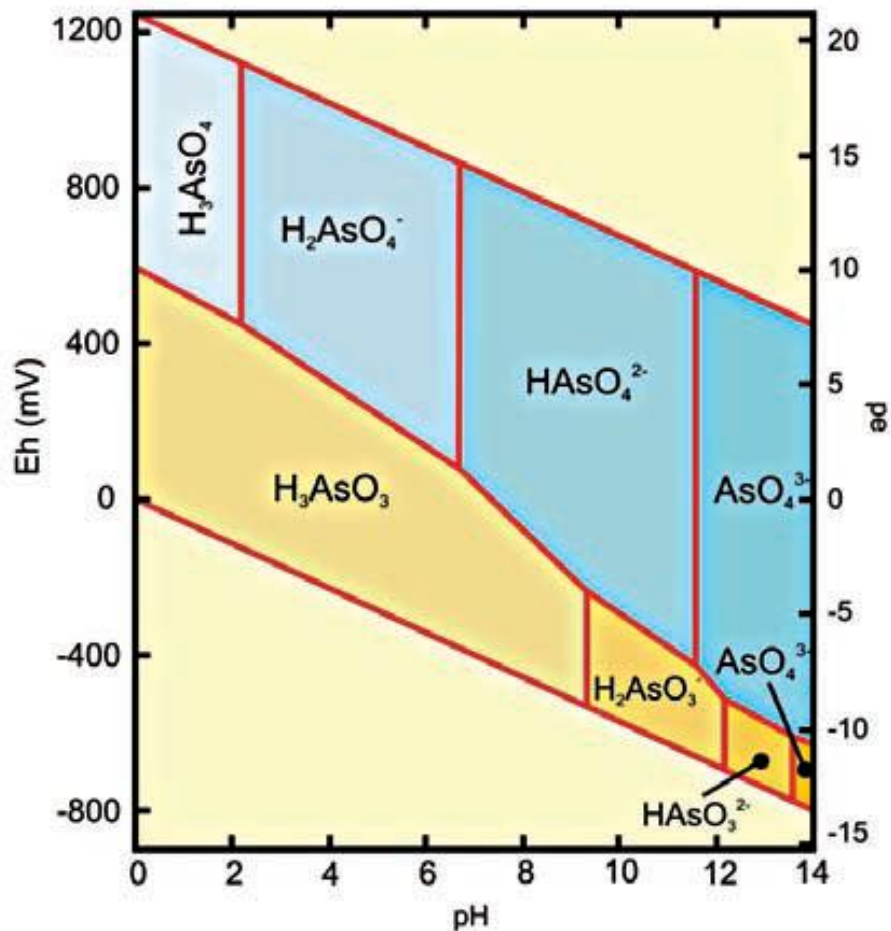


Figura 2.2. Diagrama Eh-pH para las especies de arsénico en solución acuosa en el sistema As-O₂-H₂O a 25°C y 1 bar de presión (Litter et al, 2009)

2.1.3. Toxicidad del arsénico.

El arsénico es un elemento químico altamente tóxico y su presencia en aguas subterráneas es un problema de interés mundial. La toxicidad del arsénico está determinada por su estado de oxidación, por lo tanto, el comportamiento del arsénico cambiará dependiendo de las condiciones bióticas y abióticas del agua (Meng et al, 2003). Generalmente, las formas inorgánicas son más tóxicas que las formas orgánicas de arsénico. Se ha reportado que el As(III) es de 4 a 10 veces más soluble en agua que el As(V) (Vaclavikoca et al, 2008). Biológicamente, el As(III) es considerado 60 veces más tóxico que el As(V) y a su vez, los compuestos inorgánicos son 100 veces más tóxicos que los compuestos orgánicos. La toxicidad de diferentes especies

de arsénico disminuye en el orden: arsenito > arseniato > monometilarsonato (MMA) > dimetilarsinato (DMA) (Jain y Ali, 2000).

El efecto tóxico del arsénico en el cuerpo humano se debe a que el arseniato actúa como un análogo del fosfato y puede desacoplar, a nivel sustrato, la fosforilación en la vía de la glucólisis; mientras que el arsenito posee una alta afinidad por los grupos sulfhídrico de aminoácidos como la cisteína, inactivando enzimas en el metabolismo intermedio (Hughes, 2002).

El arsénico contenido en el agua y los alimentos ingresa al organismo por vía bucal y su absorción depende de la liposolubilidad del compuesto y después de ser absorbido pasa al torrente sanguíneo y es distribuido en diferentes órganos como hígado, riñón, corazón, pulmón y piel (Bocanegra y Alvarez, 2002). La ingestión de arsénico en dosis altas que excedan los 60 mgL^{-1} es letal para el ser humano. La ingesta en niveles más bajos que oscilen entre 300 y $300,000 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ provoca irritación de estómago e intestinos, acompañado de dolor de estómago, náuseas, vómito y diarrea (ATSDR, 2007). La exposición en largos periodos de tiempo a concentraciones superiores de $50 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ tiene como consecuencia diversos padecimientos en la salud como por ejemplo, la arsenicosis (Hughes, 2002). El arsénico inorgánico es clasificado por la Agencia Internacional de Investigación en Cáncer como un agente cancerígeno, provocando cáncer de pulmón, hígado, vejiga, piel, órganos internos y próstata (IARC, 2009).

Como consecuencia a los problemas de salud mencionados anteriormente, numerosas técnicas de cuantificación de arsénico se han desarrollado a través de los años, con el objetivo de determinar concentraciones más bajas de este contaminante en agua. En especial, los sensores electroquímicos, han sido empleados para detectar arsénico en solución, con el fin de determinar si la presencia de este elemento tóxico se encuentra en concentraciones permisibles impuestas por normas ambientales nacionales y/o internacionales

2.2. Sensores electroquímicos.

Desde hace varios años, la tecnología de los sensores ha tomado gran importancia en la química analítica y en algunos otros campos de la investigación y desarrollo tecnológico debido a las necesidades actuales de disponer de más y mejor información analítica en condiciones no convencionales. En efecto, unas veces en complementariedad, otras en oposición al diseño o concepto que representan los grandes equipos analíticos (elevado costo, manipulación especializada y confinados en recintos acondicionados), los sensores representan una clase de instrumentación analítica, caracterizada por sus dimensiones pequeñas, utilización amigable y una generación de la información (idealmente) en tiempo real (Alegret et al, 2004)

En general, un sensor es un dispositivo que recibe y responde a una señal o estímulo. Una definición clásica de sensor es la de “pequeño dispositivo que como resultado de una interacción química entre el analito y el sensor, transforma información química tipo cuali o cuantitativa en una señal medible y útil analíticamente” (Stetter et al, 2003). Los sensores suelen clasificarse como físicos, biológicos y químicos, y entre estos últimos pueden localizarse los sensores electroquímicos (Cortés et al, 2006), los cuales idealmente proveen un cierto tipo de respuesta directamente relacionada a la cantidad de una especie química específica (Stradiotto et al, 2003)

Un sensor electroquímico es un dispositivo químico que responde a cambios en el potencial o en la corriente eléctrica como consecuencia de la presencia de una especie química que interactúa con él, siendo su característica principal, la determinación del analito a través de un electrolito líquido (Baeza, 2006).

Los sensores electroquímicos han sido clasificados como potenciométricos (medición de voltaje), amperométrico (medición de la corriente) y conductimétricos (medición de la conductividad o resistencia), siendo los primeros los más utilizados debido a su simplicidad, y bajos costos. Existen tres tipos básicos de electrodos potenciométricos: electrodos de ion selectivo (IES), electrodos de alambre recubierto (CWES) y transistores de efecto de campo (FETS), siendo el de ion selectivo un electrodo ampliamente

usado, capaz de medir selectivamente la actividad de una especie iónica particular (Stradiotto et al, 2003)

2.3. Técnicas y sensores electroquímicos en la detección de arsénico.

El amplio uso de compuestos de arsénico en la industria química y su presencia de forma natural, ha generado diversas magnitudes de contaminación en aguas subterráneas las cuales son principalmente destinadas al consumo humano. Por tal motivo, las técnicas analíticas deben detectar bajas concentraciones de arsénico en agua potable, además de proveer fiabilidad en sus mediciones.

Dentro de estas técnicas, se encuentran una amplia lista para la determinación de arsénico, de distinta complejidad y niveles de detección, entre las cuales se encuentran la espectroscopía de absorción atómica (AAS) principalmente acoplada a la generación de hidruros (HG-AAS), AAS electrotrémica con horno de grafito (ET-AAS), espectroscopía de fluorescencia atómica (AFS), espectrometría de emisión atómica (AES) generalmente con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), cromatografía líquida a alta presión (HPLC), fluorescencia de rayos-X (XRF), análisis de activación de neutrón (NAA), métodos espectrofotométricos UV-Vis y electroforesis capilar (CE) (Mays y Hussam, 2009; Litter et al, 2009). Sin embargo, las desventajas de usar estas técnicas es que requieren altos costos de instrumentación y operación (Yamada et al, 2008), además que el muestreo, almacenamiento y transporte requerido antes del análisis en el laboratorio, puede afectar la detección y determinación de este contaminante (Gallaghe et al, 2001), Recientemente, muchos estudios se han realizado utilizando técnicas electroanalíticas con sensores electroquímicos para solucionar este tipo de desventajas, debido a que estos brindan importantes bondades como lo es la alta sensibilidad, bajos límites de detección y costos, relativa simplicidad y equipo portátil capaz de determinar elementos traza en campo (Sanlloriente et al, 2009).

2.3.1. Técnicas electroquímicas en la detección de arsénico.

Dentro de las técnicas electroquímicas para la detección de arsénico, se encuentran las técnicas voltamperométricas, las cuales se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución que se desea analizar. En estas técnicas, se estudian los cambios de corriente como una función del potencial aplicado, dando como resultado, la electro reducción o electro oxidación de la especie electroactiva en solución (Ortiz et al, 2006). Las diferentes técnicas voltamperométricas se distinguen, esencialmente, por la diferente forma de variación del potencial aplicado (Litter et al, 2009).

La voltamperometría cíclica (CV por sus siglas en inglés), es tal vez la técnica más versátil para el estudio de especies electroactivas (Mabbott, 1983). Esta técnica nos brinda información cuantitativa acerca de los procesos redox que experimenta el analito en solución, ofreciendo una rápida localización del potencial redox de la especie a analizar. De forma general, la CV consiste en aplicar un barrido de potencial lineal a un electrodo de trabajo estacionario usando una diferencia de potencial en forma de onda triangular (Ortiz et al, 2006). En el contexto de este trabajo de investigación, esta técnica nos permitió explorar de forma cualitativa los procesos redox que sufrió el As(V) en solución, conociendo así, los valores de potencial donde ocurrió la oxidación y reducción de este contaminante al polarizarse el electrodo de trabajo.

Un ejemplo es el estudio voltamperométrico de la reducción y oxidación de arsénico en una solución de HCl, utilizando un electrodo de disco rotatorio de platino (Pt RDE). Este electrodo fue inmerso en una solución que contenía una mezcla de As(III) y As(V) en una misma concentración (1 gL^{-1}), y se realizaron voltamperometrías cíclicas para analizar el aumento o disminución de la intensidad de corriente de los picos anódico y catódico de este metaloide a diferentes velocidades de barrido, obteniéndose los voltamperogramas mostrados en la Fig. 2.3 en donde se observa un incremento de la intensidad de corriente de pico anódico (I_{pa}), sobre un valor de potencial $E \approx 0.25 \text{ V}$ (vs SCE) al aumentar la velocidad de barrido (ν) (Wei y Somasundaran, 2004).

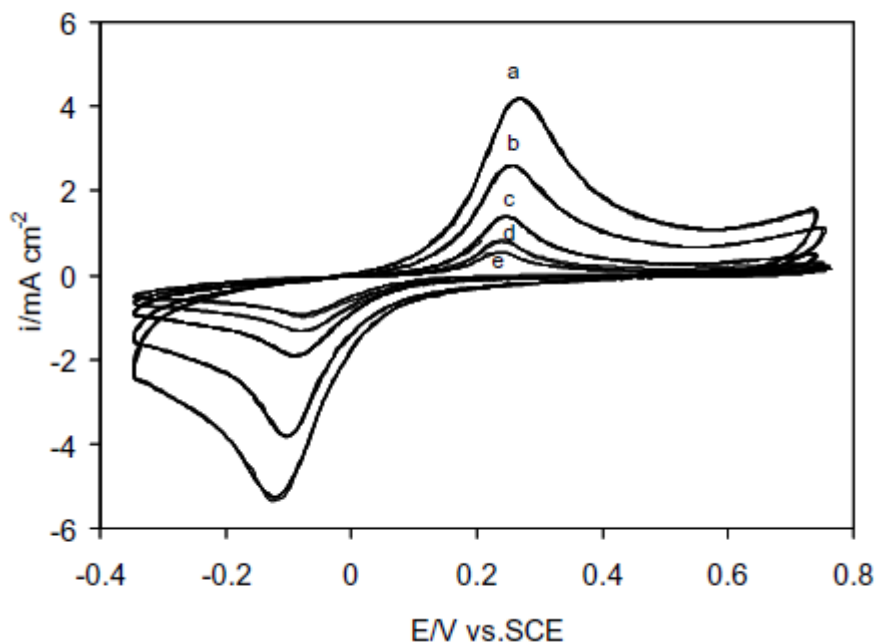


Figura 2.3. Voltamperogramas cíclicos de un Pt RDE en 1 gL^{-1} de As(III) + 1 gL^{-1} de As(V) + 1 molL^{-1} de HCl. Velocidad de rotación del electrodo = 1000 rpm; v = (a) 900 mVs^{-1} , (b) 500 mVs^{-1} , (c) 200 mVs^{-1} , (d) 100 mVs^{-1} y (e) 50 mVs^{-1} (Wei y Somasundaran, 2004).

Los procedimientos voltamperométricos para determinar arsénico en agua han existido desde hace tiempo (Gibbon-Walsh et al, 2011), tal es el caso de la polarografía usando un electrodo de gota de mercurio (HDME), la cual ha sido muy empleada para detectar este elemento (Shin y Hong, 2010). Otras técnicas muy utilizadas para la detección de arsénico son las técnicas de redisolución, las cuales se caracterizan por una gran selectividad hacia el arsénico, requieren de una preparación mínima de muestra, son altamente sensibles y pueden emplearse con bajos límites de detección (Mays y Hussam, 2009). Los límites de detección son generalmente del orden de 10^{-11} a $10^{-9} \text{ molL}^{-1}$ y en pocos casos de $10^{-12} \text{ molL}^{-1}$, siendo tres o cuatro órdenes de magnitud más sensibles que los métodos polarográficos.

Debido a los diferentes procedimientos de acumulación y determinación de la cantidad del analito inmovilizado en la superficie del electrodo, existe una amplia familia de técnicas de redisolución entre las que se encuentran la de redisolución anódica y catódica, de pulso diferencial u onda cuadrada (Thomas y Henze, 2001).

La voltamperometría de redisolución anódica (ASV por sus siglas en inglés), es una técnica muy popular debido a su capacidad de detección baja (del orden de partes por billón) y su operación simple (Yamada et al, 2008). Esta técnica se basa prácticamente en dos etapas, una de preconcentración del material en el cual la especie electroactiva alcanza su estado de oxidación cero sobre la superficie del electrodo de trabajo, y otra de redisolución del analito preconcentrado por la aplicación de un barrido de potencial inverso al de la primera etapa (Menolasina et al, 2003; Yamada et al. 2008). Esta técnica es la más común para la determinación de arsénico en agua y se ha establecido como líder en el análisis de este contaminante (Mays y Hussam, 2009).

Chadim et al, 2000 realizaron un estudio para determinar arsénico mediante la técnica de voltamperometría de redisolución anódica, utilizando un electrodo de pasta de carbón cubierto con una delgada película de oro. Para este estudio, el electrodo fue expuesto a diferentes concentraciones de As(V) durante diez minutos y posteriormente se realizó el análisis voltamperométrico mediante la técnica de redisolución antes mencionada. La Fig. 2.4 muestra estas respuestas voltamperométricas, observándose que la intensidad de corriente es directamente proporcional a la concentración de As(V) en solución.

Por otro lado, Davis et al, (1978) realizaron un estudio de determinación de arsénico total utilizando un electrodo de grafito pirolítico chapado con oro y utilizando la voltamperometría de redisolución anódica. Dentro de este estudio, analizaron la respuesta de diferentes concentraciones de arsénico en función del tiempo de electrodeposición, la cual se puede observar en la Fig. 2.5. En esta gráfica se aprecia un comportamiento asintótico después de los 5 minutos, sugiriendo que el tiempo de saturación del arsénico en la superficie de este electrodo es a los 7 minutos.

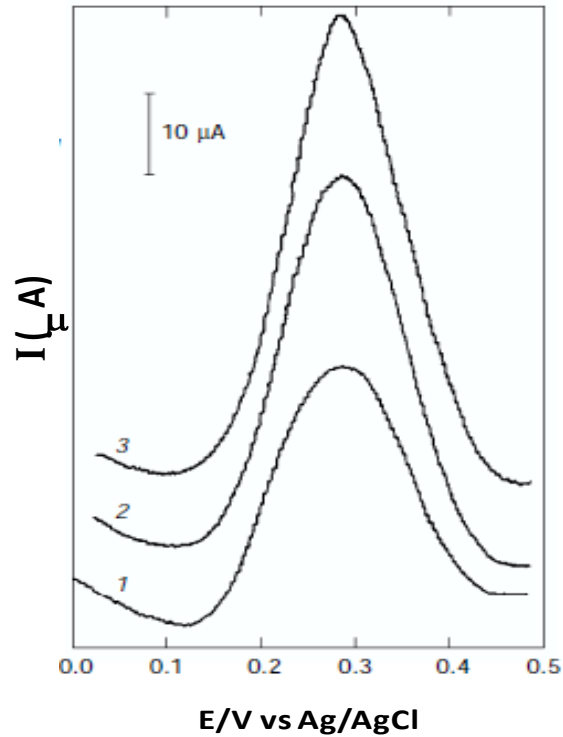


Figura 2.4. Voltamperogramas de redisolución anódica a diferentes concentraciones de As(V): (1) $50 \mu\text{gL}^{-1}$, (2) $75 \mu\text{gL}^{-1}$ y (3) $100 \mu\text{gL}^{-1}$. en medio electrolítico de $0.9 \text{ molL}^{-1} \text{ HClO}_4$ + $0.1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$. Potencial de deposición: -0.3 V (vs Ag/AgCl). Tiempo de deposición: 10 min (Chadim et al, 2000).

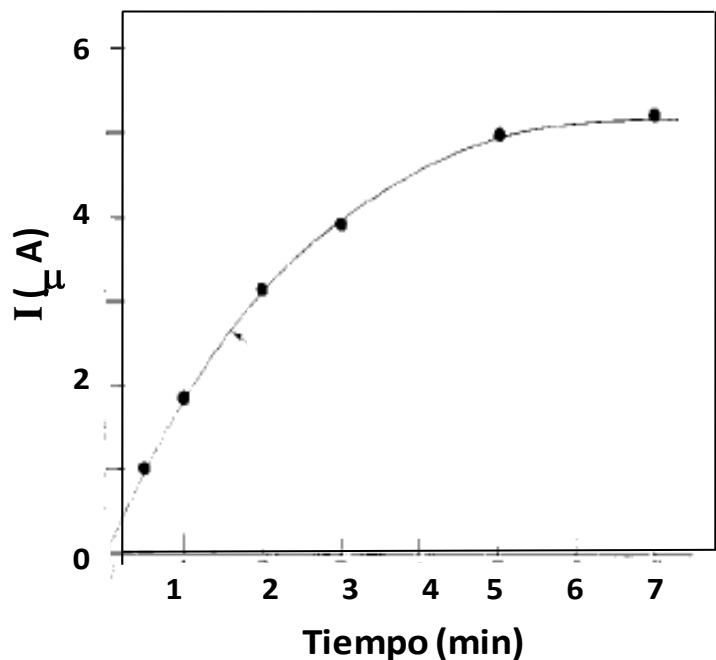


Figura 2.5. Señal de redisolución anódica del arsénico en función del tiempo de electrodeposición en medio electrolítico 7 molL^{-1} de HCl. Potencial de reducción: -0.15 V (vs Ag/AgCl/ NaCl (sat)) y $v = 150 \text{ mVs}^{-1}$. Editada de Davis et al, (1978).

En adición a la ASV, la voltamperometría de redisolución catódica (CSV) en HDME como electrodo de trabajo es una técnica clásica para el análisis de aniones (Mays y Hussam, 2009). Los métodos de CSV tienen una ventaja en la medida de As(III) ya que esta técnica es insensible a interferencias por oxígeno disuelto o cobre, y podría no requerir ningún reactivo (Gibbon-Walsh et al, 2011).

En combinación con las técnicas electroquímicas anteriormente mencionadas, se han reportado diversas estrategias para que se lleve a cabo la reducción de As(V) a As(III) en la superficie del electrodo, debido a la naturaleza irreversible que presenta este elemento en el proceso electroquímico (Brusciotti y DUBY, 2007).

Diferentes agentes químicos han sido usados para solucionar este problema. Eguiarte et al. (1996) utilizaron yoduro de potasio para reducir As(V) a As(III) en muestras de suelos utilizando CSV de pulso diferencial. Li y Smart, (1996) utilizaron cloruro de cobre para detectar As(III) en agua natural utilizando CSV de onda cuadrada y por su parte, Greulach y Henza, (1995) utilizaron una solución que contenía manitol y perclorato para reducir As(V) mediante CSV. Otras sustancias químicas utilizadas para facilitar esta reducción han sido L-Cisteína (He et al, 2007; Long y Nagaosa, 2008), catecol (Mc-Crory-Joy y Rosamilia, 1982), dicarbamato de pirrolidina (Zima y Van den Berg, 1994), solución de molibdato(IV) (Barrado et al, 1990), tiosulfato de sodio (Sanllorenzo et al, 2009), y sulfito de sodio (Feeney y Kounaves, 2002), siendo este uno de los más utilizados debido a la total reducción de As(V) a As(III) que se puede alcanzar al calentar una solución ácida (concentración ácida 1molL^{-1} y 80-100 °C por 20 o 30 min), y eliminar el exceso de agente como óxido de azufre volátil; sin embargo, el uso de estas sustancias genera residuos los cuales al ser confinados, traen como consecuencia un problema medio ambiental.

Aunado a esto, diferentes tipos de materiales han sido utilizados en las técnicas electroanalíticas con el fin de sensar este contaminante y simplificar el proceso redox en la superficie del electrodo.

2.3.2. Sensores electroquímicos en la detección de arsénico.

Actualmente se han desarrollado sensores que detectan selectivamente contaminantes en matrices complejas de analizar, como lo son las aguas naturales y marinas, suelo y aire. Con respecto a matrices acuosas, el empleo de electrodos se ha enfocado principalmente a la detección de metales pesados los cuales pueden ser dañinos a organismos vivos.

En la voltamperometría de redisolución de arsénico, diferentes tipos de materiales han sido utilizados con el fin de detectar de forma selectiva y a bajas concentraciones este contaminante. Dentro de los materiales destacan los de mercurio, oro, platino y a base de carbón.

Los HMDE han sido muy utilizados en la detección de arsénico en las últimas dos décadas. Zima y Van der Berg (1994) utilizaron un HMDE para determinar arsenito y arsénico total en agua marina, mediante la voltamperometría de redisolución catódica de pulso diferencial (DP-CSV) a un pH de 0.8, alcanzando un límite de detección (LOD) de 3 nmolL^{-1} . Li y Smart (1996) emplearon este mismo electrodo para detectar As(III) en agua natural, usando la CSV de onda cuadrada (SW-CSV) en un medio electrolítico de HCl 2 molL^{-1} y en presencia de CuCl_2 0.8 mmolL^{-1} , con un LOD de 0.06 nmolL^{-1} . Otros estudios realizados con este electrodo son los que reportaron Mc-Crory-Joy y Rosamilia, (1982), Sadana, (1983) y He et al, (2004), en donde se han llegado a detectar bajas concentraciones de arsénico, del orden de partes por billón. Sin embargo, se ha encontrado que el mercurio reacciona con el arsénico para formar una sal escasamente soluble, la cual se acumula en la superficie del electrodo (Thomas y Henze, 2001; Chadim et al, 2000). Además que su uso es complicado, se requieren más reactivos, una preparación cuidadosa de la muestra y se propicia la aparición de interferencias debido a la adsorción de materia orgánica contenida en muestras naturales (Mays y Hussam, 2009).

Por otro lado, los electrodos de oro han sido ampliamente utilizados debido a que el hidrógeno gaseoso que se forma como producto de la aplicación de potenciales negativos en un pH ácido, necesario para reducir As(III) a As(0), no es adsorbido en su superficie, evitando la interferencia en la detección de este contaminante. Huang y Dasgupta (1999) reportaron la reducción directa de As(V) y As(III) en un electrodo de oro aplicando un

potencial de -1.6 V (vs Ag/AgCl/HCl 1M) a pH 1.0, logrando un LOD de $0.5 \mu\text{gL}^{-1}$. Feeney y Kounaves (2000) estudiaron la detección de As(III) en una solución 2 molL^{-1} de HCl utilizando un microelectrodo de oro de $10 \mu\text{m}$ de diámetro, aplicando un potencial de deposición de -0.6 V (vs Ag/AgCl/1M HCl) y usando la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SW-ASV). De igual manera, Salaun et al, (2007) emplearon un microelectrodo de oro de $5 \mu\text{m}$ de diámetro en la detección de arsénico en agua marina, acidificando las soluciones a pH 1.0. Recientemente, Gibbon-Walsh et al, 2012 determinaron As(V) usando un microalambre de oro (diámetro de $10 \mu\text{m}$) recubierto con manganeso, el cual sirvió como mediador para que la reducción de As(V) a As(III) se llevara a cabo en la superficie del electrodo, previo a la aplicación de un potencial negativo para la reducción de As(III) a As(0).

El principal problema de usar los electrodos de oro es su alto costo y engorroso procedimiento de limpieza, el cual consiste principalmente en sumergirlo en una solución 0.5 molL^{-1} de H_2SO_4 y aplicar un potencial de -3.0 V durante 15 s, para generar hidrógeno y limpiar su superficie (Salaun et al, 2007).

Con el fin de mejorar la capacidad de detección de arsénico y evitar los problemas que conlleva el uso de electrodos de mercurio y oro, se ha implementado el uso de partículas metálicas inmovilizadas en electrodos a base de materiales de carbón, debido a las ventajas que proporcionan estas en el electroanálisis, como lo es una rápida transferencia de masa, incremento de la sensibilidad, efecto catalítico y aumento del área superficial (Hernández-Santos et al, 2002).

Diferentes modificaciones químicas en la superficie o en el material del electrodo a base de carbón se han llevado a cabo para detectar arsénico, por ejemplo, Shin y Hong, (2010) detectaron As(III) sobre un electrodo de carbón vítreo (GCE), el cual fue modificado con nanopartículas de platino (Pt) y hierro (Fe) (III) mediante una co-electrodeposición. Por su parte, Lan et al. (2012) modificaron este mismo tipo de electrodo con partículas bimetalicas de oro-paladio para la detección de As(III) a pH 4.5. Song y Swain (2007), utilizaron un electrodo de diamante dopado con boro (BDDE) recubierto con una película de oro para la detección de arsénico inorgánico total en una

muestra de agua real. Simm et al. (2005) hicieron una comparación de diferentes tipos de electrodos a base de carbón (EPC y electrodos de carbón epóxico) modificados con micro partículas de oro para la detección de As(III). De igual manera, Yamada et al. (2008) utilizaron un BDDE modificado con oro para detectar As(III) y As(V) a pH de 5.0. Otro tipo de partículas metálicas utilizadas en la modificación de electrodos a base de carbón son las de platino (Pt) (Sanllorrente et al, 2009), cobre (Cu) (Kamenev et al, 2001), iridio (Ir) (Ivandini, et al 2006), cobalto (Co) (Salimi et al, 2008), bismuto (Bi) (Long y Nagaosa, 2008) y nanotubos de carbono modificados con nanopartículas de oro (Xiao y Compton, 2008). Cabe mencionar que la mayoría de los estudios realizados con estos materiales modificados utilizaron la ASV como técnica de electroanálisis, y en combinación con estas partículas, lograron una mayor sensibilidad en la detección de arsénico; sin embargo, estas metodologías suelen tener costos elevados, además que la regeneración de la superficie de estos electrodos modificados puede ser complicada. Por tal motivo, la pasta de carbón sugiere una alternativa más económica y de fácil elaboración como material de electrodo en la detección de arsénico, lo cual es el propósito de este trabajo.

2.3.3. Electrodos de pasta de carbón (EPC)

En 1958, Ralph Norman Adams reportó un nuevo tipo de electrodo. El material apropiado de este sensor fue formado por una mezcla de polvo de grafito y un líquido aglomerante no conductor, llamándolo simplemente “pasta de carbón” (Švancara et al, 2001). Desde su introducción, se ha convertido en uno de los materiales más populares usado para la preparación de varios electrodos, sensores y detectores (Švancara et al, 2009). Debido a sus numerosas ventajas, propiedades y características, estos electrodos son ampliamente usados con las técnicas voltamperométricas, aunque también, este tipo de sensores han sido utilizados con la amperometría, coulometría y potenciometría (Švancaray Schachl, 1999).

La pasta de carbon es también conocida como un material de electrodo el cual es polarizable a altos valores de potencial, no mostrando corriente de fondo en todo el intervalo anódico. Con respecto a las mediciones anódicas, es especialmente ventajoso que la superficie del EPC pueda ser rápidamente

removida en comparación con la relativa dificultad de la regeneración de la superficie de los electrodos sólidos (Švancara et al, 1997), además que la velocidad de transferencia electrónica es comúnmente más alta que la observada en superficies metálicas (Sljuki et al, 2006).

Las propiedades fisicoquímicas de la pasta de carbón son siempre el reflejo del comportamiento electroquímico de estos electrodos, dando como resultados algunas características y beneficios especiales tal cómo: baja corriente de fondo, polarizabilidad individual, cinética de reacción específica y actividad del electrodo en la superficie de la pasta de carbon (Švancara et al, 2001).

Los EPC en combinación con técnicas electroquímicas adecuadas han mostrado una amplia aplicación en el análisis de metales pesados (Švancara et al, 2009). La ventaja de usar CPE's incluye el hecho de que no son costosos, fáciles de preparar, ofrecen una amplia ventana de potencial, superficie fácilmente renovable y nula toxicidad (Deng et al, 2008; Tashkhourian et al, 2011), además, se pueden modificar fácilmente con diferentes productos orgánicos, inorgánicos y biológicos (Flores-Álvarez et al, 2011).

2.3.4. Electrodo de pasta de carbón modificados (EPCM).

Desde los años 80's, la mezcla de pasta de carbón es usualmente dividida en dos categorías: no modificada y modificada química o biológicamente (Švancara et al, 2009).

Considerando las ventajas y flexibilidad que nos brinda la pasta de carbón, no es de sorprenderse que exista una gran cantidad de materiales usados en su modificación, siendo las partículas metálicas las más empleadas en los últimos años para su innovación.

Tal y como se mencionó en la sección 2.3.2, la modificación de un electrodo permite la preconcentración del analito de interés de forma selectiva. En materia de detección de arsénico, se han empleado EPCM's con compuestos de coordinación de hierro los cuales favorecen dicha preconcentración, aumentan la sensibilidad o favorecen las reacciones redox de este contaminante en la superficie del electrodo. Un ejemplo de ello es el estudio realizado por Cepria et al, (2009), el cual se detallará en la sección 2.4.2.

Debido a esto, en las siguientes secciones se describirán las propiedades de algunos materiales que se sabe, son buenos adsorbentes de arsénico en medio acuoso y por consiguiente, aptos para emplearse en la modificación de un electrodo.

2.4.- Materiales adsorbentes utilizados en la remoción de arsénico

Los materiales adsorbentes utilizados más comúnmente para la remoción de contaminantes son: carbón activado, zeolitas, resinas poliméricas, biosorbentes y nanotubos. Recientemente, se ha reportado la funcionalización de materiales a base de carbono con partículas de hierro (Fe) y su aplicación en la remoción de As(V) en agua. Varios estudios han demostrado la alta afinidad entre el arsénico y óxidos/hidróxidos de algunos metales como el hierro (Fe), zirconio (Zr), manganeso (Mn) y aluminio (Al) en solución acuosa (Gupta et al, 2008; Mohan y Pittman, 2007). Debido a la alta capacidad de adsorción, alta disponibilidad y bajo costo, los hidro(óxidos) han sido ampliamente utilizados en la remoción de este contaminante (Nieto y Rangel, 2012).

2.4.1. Óxidos/hidro(óxidos) de hierro.

El hierro, comúnmente está presente en dos estados de oxidación, Fe(II) y Fe(III) y se pueden encontrar en diferentes estructuras de óxidos e hidróxidos. Estos compuestos están ampliamente distribuidos en la naturaleza y son fácilmente sintetizados en el laboratorio. Existen 16 halótipos de hierro, sin embargo, los más relevantes son los que se muestran en la Tabla 2.1 debido a su abundancia en la naturaleza, siendo la ferrihidrita, akaganeita, goethita y lepidocrocita los que poseen una alta selectividad por el arsénico (Vitela-Rodríguez, 2011).

La estructura básica de los óxidos de hierro es octahédrica con un ión Fe(III)/Fe(II) central rodeado por oxígenos, grupos hidroxilos o moléculas de agua (Cornell y Schwertmann, 2003). Se ha encontrado que la alta selectividad de los óxidos de hierro por los oxianiones de arsénico, puede ser empleada como una ventaja para la eliminación de este contaminante mediante procesos de adsorción (Guo et al, 2010).

Tabla 2.1. Óxidos de hierro (Vitela-Rodríguez, 2011).

Óxido-hidróxidos e hidróxidos		Óxidos	
Goethita	$\alpha - \text{FeOOH}$	Hematita	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$
Akaganeita	$\beta - \text{FeOOH}$	Maghemita	$\beta - \text{Fe}_2\text{O}_3$
Lepidocrocita	$\gamma - \text{FeOOH}$	Magnetita	Fe_3O_4
Feroxihita	$\delta - \text{FeOOH}$		
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		

Los óxidos de hierro naturales y sintéticos, puros o en combinación con otros elementos, son los materiales que predominan para su uso en la eliminación de arsénico en solución, ya sea por coprecipitación con la adsorción simultánea de arsénico o por contacto directo (Giles et al, 2011).

La ferrihidrita es uno de los adsorbentes para arsénico más estudiado. Raven et al. (1998) y Jain et al. (1999), compararon el comportamiento de adsorción del arsenito y arseniato en ferrihidrita, concluyendo que la adsorción de arsénico fue casi completa en pocas horas a altas concentraciones y que el arsenito reacciona más rápido que el arseniato; sin embargo, la adsorción de arseniato fue más rápida a bajas concentraciones y pH's ácidos.

Giménez et al. (2007), estudiaron la adsorción de As(III) y As(V) en diferentes formas cristalinas de óxidos de hierro (hematita, magnetita y goetita). Los datos mostraron que el equilibrio se alcanzó en dos días y que la cinética fue más rápida para la goetita y magnetita que para la hematita. La adsorción más alta de As(III) se observó en la superficie de la hematita en todo el intervalo de pH comparado con la goetita y hematita.

Pocos estudios han sido reportados para la adsorción de As(V) en akaganeita. Solozhenkin et al. (2003) reportaron altas capacidades de adsorción (100-120 mg/g) al utilizar nanocristales de akaganeita. Así mismo, se propuso un mecanismo de adsorción de arsenito y arseniato en este mineral mediante espectroscopía extendida de estructura fina por absorción de rayos X (EXAFS). Ambos (arsenito y arseniato) fueron específicamente adsorbidos por los sitios activos de adsorción de la akaganeita (Guo et al, 2007).

2.4.2. Adsorción de arsénico mediante materiales a base de carbono modificados con hidro(óxidos) de hierro.

En la literatura se han reportado estudios donde materiales adsorbentes a base de carbono, son modificados con óxidos de hierro con el fin de desarrollar materiales que posean alta selectividad y capacidad de adsorción de arsénico. Chen et al, (2007) reportaron una remoción del 80 % de As(III) y As(V) mediante el uso de carbón activado impregnado con hidro(óxidos) de hierro. Jang et al. (2008) modificaron carbón activado granular con óxidos de hierro para remover As(III) y As(V) en un reactor de lecho fijo. Estudios recientes como el de Nieto y Rangel (2012), desarrollaron una metodología para anclar nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro en carbones activados, obteniendo un material con mayor área superficial activa y por ende, una mayor remoción de As(V). Por su parte, Arcibar et al, (2012) estudiaron el efecto de los iones fosfatos en el tamaño de partícula de los óxidos de hierro presentes en carbón activado, alcanzando un incremento del 40 % en la remoción de arsénico. Vitela y Rangel (2013), evaluaron las capacidades de adsorción de As(V) en diferentes carbones activados modificados con nanopartículas de hierro, mediante isoterma de adsorción las cuales se pueden observar en la Fig. 2.6. Además determinaron el efecto del pH, temperatura y presencia de aniones en las capacidades de remoción de este contaminante. Los resultados de este estudio mostraron que el material de carbón F-400 modificado con las nanopartículas de hierro fue el mejor material adsorbente al presentar una capacidad máxima de adsorción (q_{max}) de $1250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. También se observó un decremento del 32 % en la capacidad de adsorción de arsénico cuando el pH de la solución se incrementa de 6.0 a 8.0. Además, se concluyó que existe un efecto considerable en la capacidad de adsorción de arsénico debido a la competencia de aniones presentes en agua subterránea (tales como sulfatos, fluoruros y cloruros) por los sitios activos de adsorción como lo muestra la cinética de adsorción mostrada en la Fig. 2.7.

En este mismo estudio, los autores determinaron mediante difracción de rayos X que las formas cristalinas de hierro presentes en el material modificado fueron hematita y akaganeita, concluyendo que esta identificación es importante debido a que, la capacidad de adsorción de arsénico, dependerá de

las características termodinámicas de los compuestos de hierro presentes en el sistema.

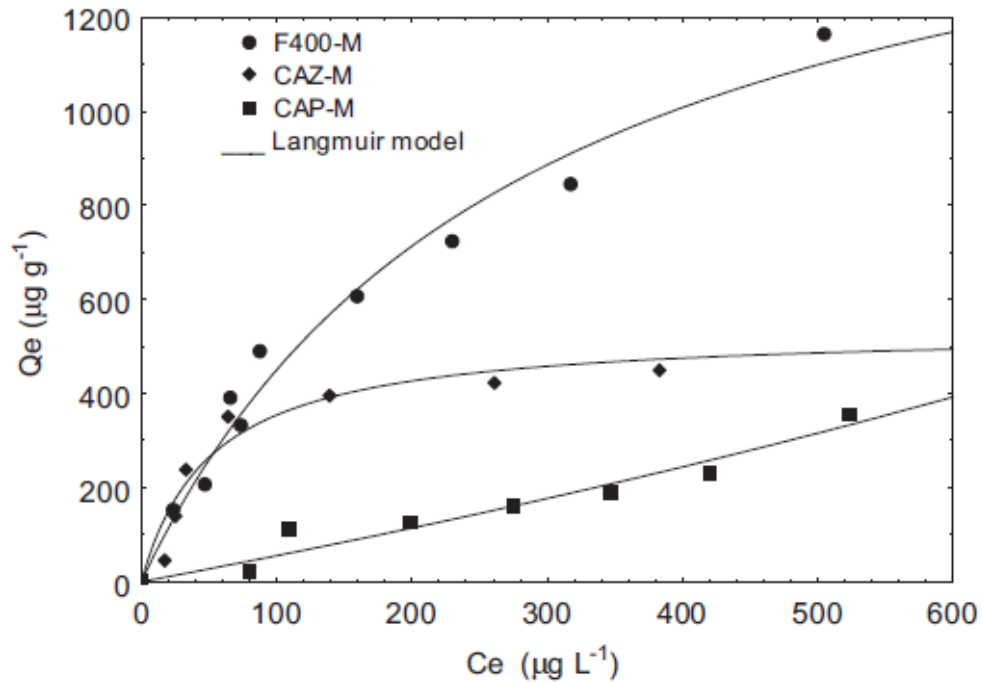


Figura 2.6. Isotermas de adsorción de As(V) de diferentes materiales de carbón a pH 7.0 y 25 °C. Las isotermas muestran que los datos experimentales ajustaron al modelo de Langmuir (Vitela y Rangel 2013).

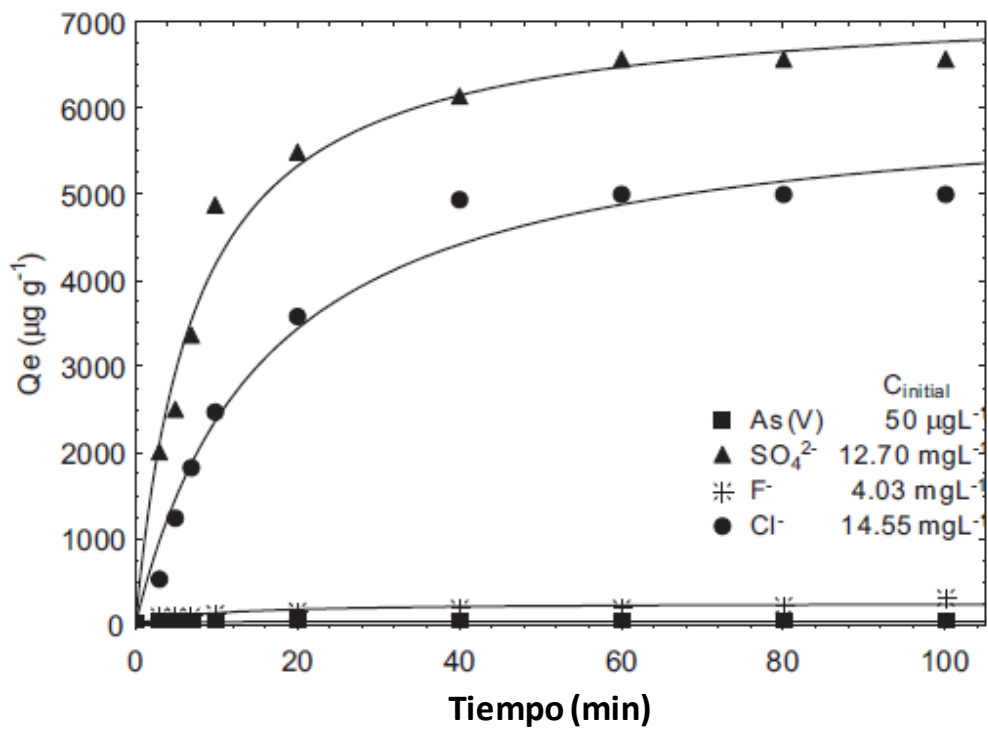


Figura 2.7. Cinética de adsorción de diferentes aniones en el material de carbón F-400 modificado con partículas de hierro a pH 7.0 y 25 °C. (Vitela y Rangel, 2013)

Como se pudo apreciar en los párrafos anteriores, varios estudios han demostrado la alta afinidad de los hidro(óxidos) de hierro hacia el arsénico, siendo este conocimiento aprovechado para proponerlos como modificadores de electrodos, los cuales pueden favorecer la preconcentración del arsénico en solución en la superficie de un sensor. A continuación se describen algunos estudios previos los cuales han explotado esta propiedad para facilitar la detección de este contaminante.

Noskova et al. (2012) propusieron un nuevo sensor el cual está basado en un electrodo a base de carbón modificado con hierro, el cual además contuvo 30 % de un composito formado por polietileno de alta presión y “carbon black”. La modificación con hierro se logró mediante la adición de iones Fe(II) o Fe(III) a la solución a partir de una solución estándar de 1 gL^{-1} respectivamente, para una posterior co-deposición de hierro con arsénico en la superficie del electrodo. Este sensor detectó As(III) y As(V) en medio electrolítico de HCl 0.005 molL^{-1} , logrando un LOD de 0.16 y $0.8 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ respectivamente. La Fig. 2.8 muestra los voltamperogramas de redisolución de As(V) en diferentes medios, pudiéndose observar la aparición de un pico alrededor de un valor de potencial $E = 0.6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl, 1M KCl), cuando la solución contiene Fe(III). Este comportamiento se debe, según lo reportado por los autores, a un efecto electro catalítico por parte del hierro co-depositado junto con el arsénico.

Por su parte, Gao et al, (2013) reportaron un electrodo libre de metales nobles como el oro para la detección electroquímica de As(III) en agua potable a un pH cercano a 7.0. El electrodo utilizado fue de un material a base de carbono serigrafeado modificado con un composito formado por microesferas de Fe_3O_4 y una mezcla de cuatro diferentes tipos de líquidos iónicos. Las microesferas de magnetita (Fe_2O_3) fueron sintetizadas por una sal precursora de FeCl_3 , con el fin de aprovechar la alta capacidad de adsorción de estos complejos de hierro hacia el As(III). Dentro de los estudios realizados por estos autores, se analizó la detección de As(III) en presencia de Cu(II), variando su concentración y determinando la sensibilidad del electrodo. En la Fig. 2.9 se observan las respuestas voltamperométricas del As(III) y en la parte superior

izquierda la curva de calibración del electrodo, en la cual se aprecia que el LOD fue de $10 \mu\text{gL}^{-1}$.

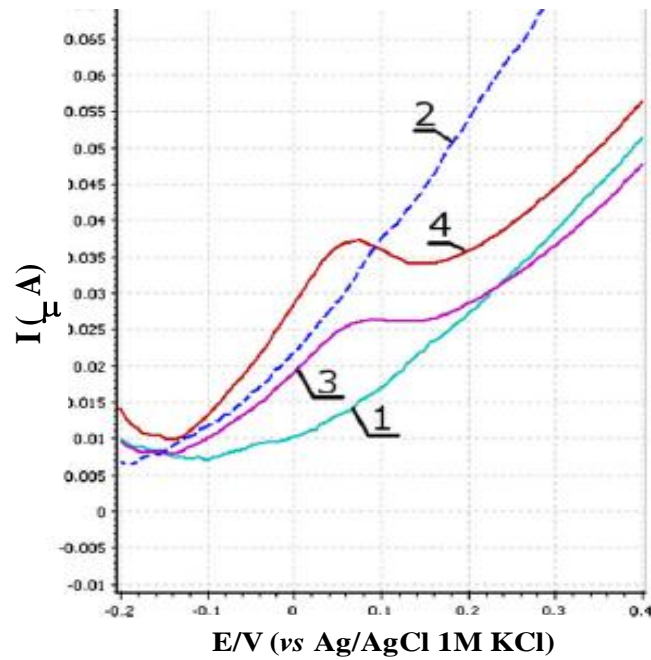


Figura 2.8. Voltamperogramas de redisolución anódica de As(V) en un electrodo modificado con polietileno y “carbon black” en 0.005 molL^{-1} de HCl (curva 1); 0.005 molL^{-1} HCl + 0.005 mgL^{-1} As(V) (curva 2); 0.005 molL^{-1} HCl + 0.005 mgL^{-1} As(V) + 0.5 mgL^{-1} Fe(III) (curva 3) y 0.005 molL^{-1} HCl + 0.01 mgL^{-1} As(V) + 0.5 mgL^{-1} Fe(III) (curva 4). Potencia de deposición: -2.3 V (vs Ag/AgCl 1M KCl). Tiempo de deposición: 40 s (Noskova et al, 2012).

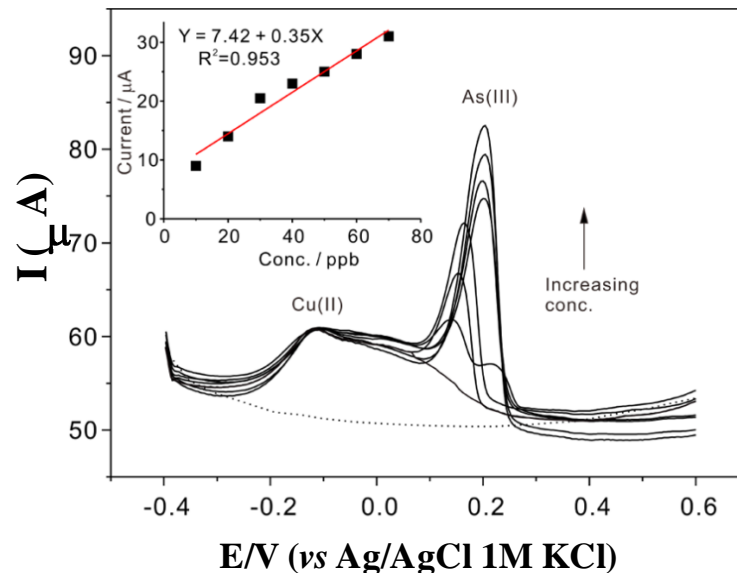


Figura 2.9. Respuesta voltamperométrica de redisolución anódica del As(III) a diferentes concentraciones: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 y $70 \mu\text{gL}^{-1}$ en presencia de $192 \mu\text{gL}^{-1}$ de Cu(II) y medio electrolítico 0.1 molL^{-1} de un buffer de acetato (pH 5.0). Potencial de deposición de -0.5 V (vs Ag/AgCl 1M KCl) Tiempo de deposición: 120 s (Gao et al, 2013)

Otro ejemplo de electrodos modificados para detectar este elemento es el de Cepria et al, (2009), en el cual utilizaron un electrodo de pasta de carbón modificado con hematita para la detección selectiva de As(III) y As total en un medio electrolítico de HCl 1.0 molL^{-1} a pH extremadamente ácido (pH de 0.0). Las respuestas voltamperométricas del As(III) y As(V) en solución referente a este estudio se muestran en la Fig. 2.10, pudiéndose observar en la curva c, dos picos anódicos los cuales corresponden a las reducción de As(0) a As(III) y As(III) a As(V). Cabe mencionar que el LOD de este estudio fue de $50 \mu\text{gL}^{-1}$ de As(III) y As(V), siendo un límite óptimo comparable con el límite establecido por la USEPA y WHO.

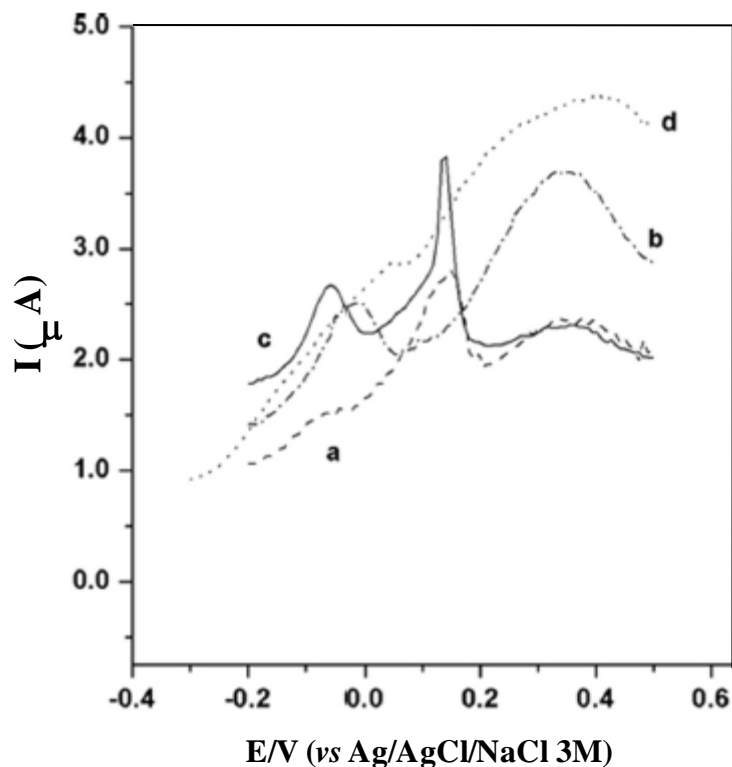


Figura 2.10. Respuestas voltamperométricas de onda cuadrada de As(III) y As(V) en solución a pH 0.0 y en medio electrolítico 1.0 molL^{-1} de HCl + 0.1 molL^{-1} de KNO_3 : (a) $50 \mu\text{gL}^{-1}$ de As(V), (b) $50 \mu\text{gL}^{-1}$ de As(III), (c) $50 \mu\text{gL}^{-1}$ de As(V) + $50 \mu\text{gL}^{-1}$ de As(III), (d) blanco. Potencial de deposición: -0.50 V por 180 s (Cepria et al, 2009).

Como se pudo apreciar en el párrafo anterior, los autores lograron detectar arsénico a bajas concentraciones utilizando EPCM's con formas cristalinas de hidro(óxidos) de hierro (hematita), lo cual es relevante en materia

de determinación de este contaminante. Sin embargo, no realizaron una caracterización detallada del material modificado y sin modificar, a las condiciones experimentales, siendo esta caracterización un factor importante en el diseño y optimización de un sensor de este tipo en un futuro.

Por tal motivo, este estudio abarca una caracterización física y química detallada del material modificado, ampliando el estudio mencionado anteriormente, con el objetivo de detectar a este contaminante en solución, y contribuyendo al conocimiento de las propiedades del material para el futuro diseño de un sensor aplicable a muestras de agua natural.

3. Justificación

La grave problemática que genera la presencia de este contaminante en la calidad del agua, su alta toxicidad, los problemas de salud pública que provoca el consumo de agua contaminada por este elemento, las elevadas concentraciones en mantos freáticos localizados alrededor del mundo y la necesidad de cumplir con la normatividad mexicana, es motivo para contribuir en el mejoramiento de técnicas eficientes y económicas en la detección de este contaminante. De igual manera, el estudio electroquímico de la detección de arsénico en solución acuosa y su relación con las características fisicoquímicas del material modificado con partículas de hierro, es de suma importancia para un mejor entendimiento de este proceso, además de contribuir al conocimiento en esta área.

Por tal motivo, este trabajo comprende el estudio electroquímico de un electrodo de pasta de carbón modificado con partículas de hierro en la detección de arsénico y su posible aplicación como sensor.

El entendimiento de este proceso de detección se basa en una detallada caracterización fisicoquímica del material modificado y en estudios previos referentes a la adsorción de As(V) en materiales de carbón modificados con partículas de hidro(óxidos) de hierro.

4. Hipótesis

La integración de partículas de hierro al polvo de grafito generará un material modificado para la elaboración de un electrodo de pasta de carbón, el cual detectará arsénico en solución acuosa modelo a bajas concentraciones, debido a la afinidad que presenta este elemento por los complejos de hierro.

5. Objetivos

5.1. Objetivo general

Elaborar un electrodo de pasta de carbón modificado con partículas de hierro (EPCM-Fe) capaz de detectar arsénico en solución acuosa modelo mediante técnicas electroanalíticas.

5.2. Objetivos específicos

- Evaluar las características fisicoquímicas de los materiales en el proceso de detección de arsénico.
- Determinar las isotermas de adsorción de arsénico en sistemas en lote.
- Establecer el efecto del medio electrolítico en la capacidad de adsorción de arsénico.
- Evaluar electroquímicamente la detección de arsénico en los EPCM-Fe sin adición de agentes químicos.
- Evaluar el efecto del pH y concentración del electrolito soporte en la señal voltamperométrica del arsénico en solución.

6. Materiales y Métodos

6.1. Materiales

El polvo de grafito utilizado para la elaboración de los electrodos es de la marca Sigma-Aldrich (diámetro de partícula < 20 μm) y el aglomerante, aceite de parafina ($\rho=0.86 \text{ g cm}^{-3}$) utilizado para la elaboración de la pasta de carbón es de la marca Fluka. Se preparó una solución 1 molL^{-1} de hierro utilizando cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para su posterior uso en la modificación del material. Soluciones diluidas de As(V) fueron preparadas diariamente a partir de una solución stock de 205 mgL^{-1} de arseniato dibásico de sodio ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). La solución de As(III) se preparó con un estándar de 1000 mgL^{-1} de trióxido de arsénico (As_2O_3) en solución ácida de 3% de HNO_3 . Se empleó agua desionizada ($18.1 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) en la preparación de todas las soluciones. La Tabla 6.1 presenta los reactivos empleados en esta investigación.

Tabla 6.1. Características de los reactivos empleados

Reactivo	Grado	Fabricante
Cloruro Férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Reactivo	Fermont
Arseniato dibásico de sodio ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	Reactivo	Sigma- Aldrich
Nitrato de sodio (NaNO_3)	Reactivo	Fermont
Solución valorada de HNO_3 0.1N	Analítico	J.T. Baker
Solución valorada de NaOH 0.1N	Analítico	J.T. Baker
Solución de NaCl 0.1N	Reactivo	Fermont
Solución valorada de Na_2CO_3 0.1N	Analítico	HYCEL
Solución valorada de NaHCO_3 0.1N	Analítico	HYCEL
Solución valorada de $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 0.1N	Analítico	HYCEL
Estándar de As_2O_3 1000 ppm	Analítico	Fermont
Hidróxido de sodio (NaOH)	Reactivo	Fermont
Ácido nítrico concentrado	Reactivo	Fermont

6.2. Métodos

6.2.1. Modificación del polvo de grafito con partículas de hierro.

Las partículas de hierro fueron inmobilizadas en el polvo de grafito mediante un método mecánico o también llamado método “slurry”. En tubos cónicos de polipropileno de 50 mL de capacidad, se colocaron 5 g de polvo de grafito y se adicionaron 3.73 mL, 5.72 mL, 9.95 mL, 15.80 mL y 22.38 mL de una solución 1 molL^{-1} de cloruro férrico a pH 2.0, para obtener una proporción de 4, 6, 10, 15 y 20 % en hierro respectivamente. Posteriormente, se agitaron los tubos en un vortex durante 15 s para homogeneizar la mezcla y estas se colocaron en cápsulas de porcelana para su posterior secado a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 72 horas. El pH de la solución de cloruro férrico se ajustó con una solución de hidróxido de sodio 2 molL^{-1} en agitación constante.

6.2.2. Caracterización física y química del material modificado y sin modificar

6.2.2.1. Determinación del área específica y distribución del tamaño del poro

El área específica y la distribución del tamaño del poro del polvo de grafito antes y después de la modificación, se determinó mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K utilizando el analizador ASAP 2020 Micromeritics. El área específica se calculó empleando la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poro se obtuvo mediante el cálculo de la teoría funcional de la densidad (DFT). Cabe mencionar que en la distribución del tamaño de poro, se determina el volumen de los microporos (diámetro de poro $< 20 \text{ \AA}$), mesoporos (diámetro de poro entre 20 \AA a 500 \AA) y macroporos (diámetro de poro $> 500 \text{ \AA}$).

6.2.2.2. Determinación del punto de carga cero (PZC)

El punto de carga cero (PZC) del material modificado y sin modificar, se determinó mediante la siguiente metodología: en un vaso para tituladora de 100 mL de capacidad, se colocaron 0.1 g del material modificado o sin modificar y se adicionó 50 mL de una solución de NaCl 0.01 N, la cual se

mantuvo en agitación durante 24 horas. Al término de este tiempo, la muestra se tituló con una solución valorada de NaOH 0.1N en una tituladora automática METTLER TOLEDO T70. La distribución de carga y pKa's del material se determinó mediante el software SAIEUS-pK-Dist program © 1994 Jacek Jagiello.

El PZC de la pasta de carbón se determinó mediante el método llamado slurry pH. En tubos de vidrio de 20 mL de capacidad se agregaron diferentes cantidades de pasta de carbón (0.01 g a 1.25 g) y se le adicionaron 10 mL de agua desionizada. Las soluciones se desoxigenaron mediante un burbujeo constante de N₂ por 5 minutos, se sellaron y se mantuvieron en agitación constante durante 72 hrs a 25 °C. Posteriormente se midió el pH de cada tubo y estos valores se graficaron en función de la cantidad de pasta utilizada. La parte asintótica de la gráfica corresponde a un valor de pH, siendo este valor el PZC del material (ver sección V del anexo).

6.2.2.3. Titulaciones potenciométricas de grupos funcionales oxigenados

Los grupos oxigenados próticos presentes en el polvo de grafito se cuantificaron mediante la técnica de Boehm. En 4 tubos cónicos de polipropileno de 50 mL, se colocaron 0.1 g del polvo de grafito y en cada uno se adicionó 25 mL de una solución valorada con diferentes grados de basicidad: Na₂CO₃, NaHCO₃, NaOH o C₂H₅ONa 0.1 N. Los tubos se sellaron y se dejaron en agitación constante durante 5 días a 25 °C. Posteriormente, las soluciones se titularon con una solución valorada de HCl 0.1 N empleando la misma tituladora que se utilizó para la determinación del PZC. Durante la titulación, las soluciones se mantuvieron bajo una atmósfera de N₂ para evitar interferencias con el CO₂. La determinación de los grupos oxigenados se realizó mediante la resolución de ecuaciones las cuales se pueden consultar en la sección I de los anexos.

6.2.2.4. Caracterización mediante difracción de rayos X

Las fases cristalinas de las partículas de los hidro(óxidos) de hierro presentes en la pasta de carbón modificada, se analizaron mediante un difractómetro de rayos X de polvos BRUKER D8 ADVANCE utilizando un

tamaño de paso de 0.02°, un tiempo en cada paso de 10 s y un barrido de 10 a 90 2θ.

6.2.3. Isotermas de adsorción

Para determinar la cantidad de arsénico capaz de adsorberse en el material modificado, se realizaron isotermas de adsorción de la siguiente manera: 20 mL de una solución de As(V) a diferentes concentraciones (de 60 μgL^{-1} a 1500 μgL^{-1}), se añadieron a tubos cónicos de polipropileno de 50 mL, los cuales contuvieron 15 mg de la pasta de carbón modificada con partículas de hierro. Dos isotermas de adsorción se realizaron con este material, la primera que evaluó la capacidad de adsorción de arsénico a diferentes concentraciones y la segunda que determinó el efecto que tiene la presencia de NaNO_3 0.1 molL^{-1} en solución, en la capacidad de adsorción de este contaminante. El NaNO_3 es el compuesto que se empleó como electrolito soporte en los experimentos electroquímicos, de allí que surgió la necesidad de realizar experimentos de competitividad de iones por los sitios activos de adsorción. Las muestras se mantuvieron en agitación y temperatura constante (25 °C). El pH de las muestras se ajustó diariamente con soluciones valoradas de NaOH y/o HNO_3 0.1 N, según fue el caso, hasta que se alcanzó el equilibrio. La concentración final de arsénico en la solución se determinó por espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente, ICP-OES (varian 730-ES) a una longitud de onda de 188.98 nm. La capacidad de adsorción de los materiales se calculó mediante un balance de masa y los datos se ajustaron al modelo de Langmuir o Freundlich. La expresión matemática para el balance de masa y los modelos de adsorción se pueden consultar en la sección II de los anexos.

6.2.4. Preparación de los electrodos de pasta de carbón (EPC)

La pasta de carbón se preparó mezclando polvo de grafito sin modificar (blanco) o modificado con aceite de parafina (55:45 w/w), en un mortero de ágata para tratar de obtener una mezcla homogénea. La pasta de carbón se empacó dentro de un tubo de polipropileno de 7 cm de longitud y diámetro interno de 1 cm hasta la mitad de la capacidad de este, presionándose con un émbolo en una superficie plana para su compactación. La pasta quedó

expuesta en la punta del tubo en forma de un disco con diámetro interno de 0.24 cm. Posteriormente, un alambre de cobre desnudo calibre 12 AWG (diámetro externo de 2.053 mm) se insertó en el interior de la pasta empacada en el tubo, sirviendo como conexión eléctrica con el potencióstato (Ver Fig. 6.1). La superficie del electrodo se renovó después de cada experimento voltamperométrico, empujando ligeramente el alambre de cobre y removiendo aproximadamente 0.1 cm de la pasta de carbón que sobresalió de la punta del tubo. Una imagen del electrodo preparado se muestra en la Fig. 6.2.

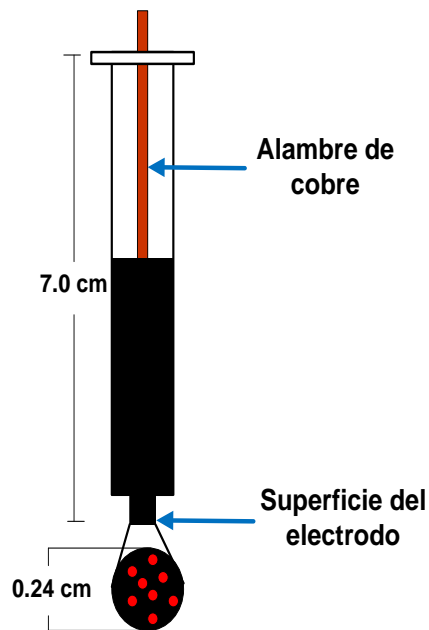


Figura 6.1. Esquema del electrodo de pasta de carbón.



Figura 6.2. Imagen del electrodo de pasta de carbón preparado.

6.2.5. Análisis electroquímico

La evaluación electroquímica para la detección de arsénico se llevó a cabo empleando un equipo potenciostato/galvanostato de la marca Biologic SAS modelo VSP controlado por el software EC-Lab V 10.23 y el análisis de resultados se realizó mediante el software Origin 6.0. Los experimentos se realizaron en una celda con arreglo de tres electrodos conformada por un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl (sat), una barra de grafito como electrodo auxiliar y un electrodo de pasta de carbón modificado y sin modificar como electrodo de trabajo (Ver Fig. 6.2). El electrodo de referencia se colocó dentro de un contenedor electrolítico que contenía la misma solución electrolítica de NaNO₃ 0.1 molL⁻¹ sin analito, para evitar su contaminación. Las soluciones de arsénico se prepararon como se mencionó en el apartado 6.1. La solución electrolítica de NaNO₃ 0.1 molL⁻¹ fue saturada con argón por un tiempo de 5 minutos antes y durante los experimentos electroanalíticos.

Las técnicas electroquímicas empleadas para la detección del arsénico fueron la voltamperometría cíclica y la voltamperometría de pulso diferencial (DPV por sus siglas en inglés). En la voltamperometría cíclica, el potencial se varía linealmente desde un potencial de inicio (E_o) hasta un potencial final (E_f), cuando se ha alcanzado este valor, el sentido del barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_o, así, completando un ciclo. La voltamperometría de pulso diferencial consiste en la aplicación de potencial mediante una serie de impulsos a manera de escalera, donde el potencial va aumentando gradualmente en pequeños intervalos (Ortiz et al, 2006). Las condiciones óptimas experimentales de la DPV son: aplicación de potencial de reducción de As(V) de -1.10 V por 180 s, siendo el intervalo del barrido en dirección anódica de -0.70 a 0.70 V (vs Ag/AgCl/KCl(sat)), alto y ancho del pulso de 100 mV y 2 ms respectivamente y velocidad de barrido de potencial (ν) de 50 mVs⁻¹. Antes de empezar los experimentos voltamperométricos, se aplicó un potencial de pretratamiento de -1.00 V por 5 s. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. En la Fig. 6.3 se resume la metodología empleada en la detección de arsénico, la cual se basó en en estrategias reportadas anteriormente (Cepria et al, 2007; Noskova et al, 2012)

Los criterios para seleccionar las condiciones experimentales y las características de las técnicas electroanalíticas utilizadas en esta investigación, se detallan en la sección III de los anexos.

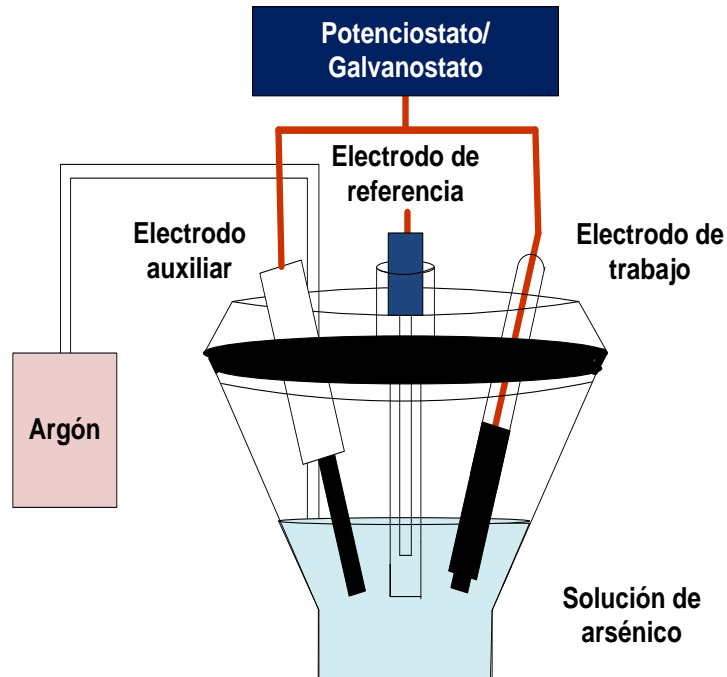


Figura 6.3. Esquema de la celda electroquímica con arreglo de tres electrodos

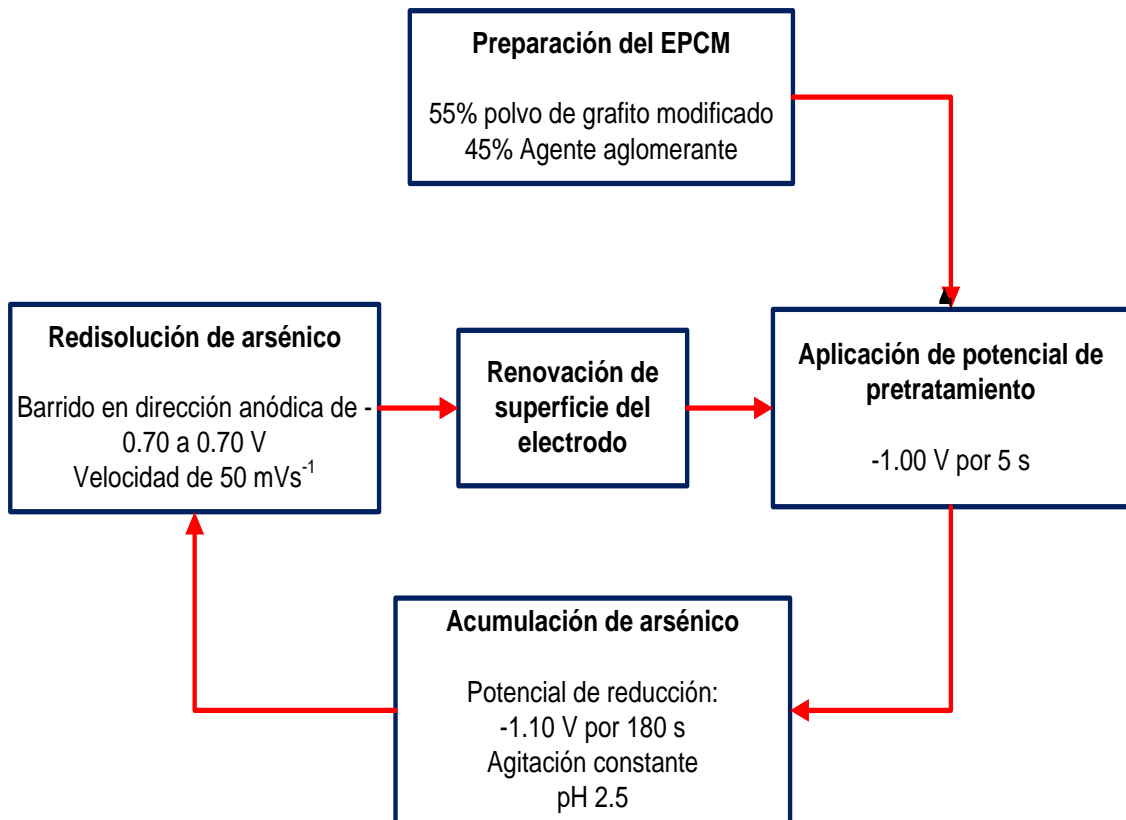


Figura 6.4. Diagrama de flujo de la metodología empleada en la detección de arsénico

7. Resultados y Discusión

7.1. Caracterización del polvo de grafito con y sin partículas de hierro

7.1.1. Área específica y distribución del tamaño del poro

El área específica y distribución del tamaño del poro del polvo de grafito se determinó mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K empleándose la ecuación de BET y los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) respectivamente. La Fig. 7.1 muestra la isoterma de adsorción del polvo de grafito sin modificar (PG-SM) y modificado con partículas de hierro (PGM-Fe) al 4 %, observándose que las isothermas resultantes son del tipo III. Este tipo de isothermas son convexas respecto al eje de la presión relativa (P/P^0) en todo el rango de la presión, siendo esta una característica indicativa de interacciones muy débiles entre el gas (adsorbato) y el sólido (adsorbente). Las isothermas de tipo III corresponden a un sólido no poroso o macroporoso. (Gregg y Sing, 1982).

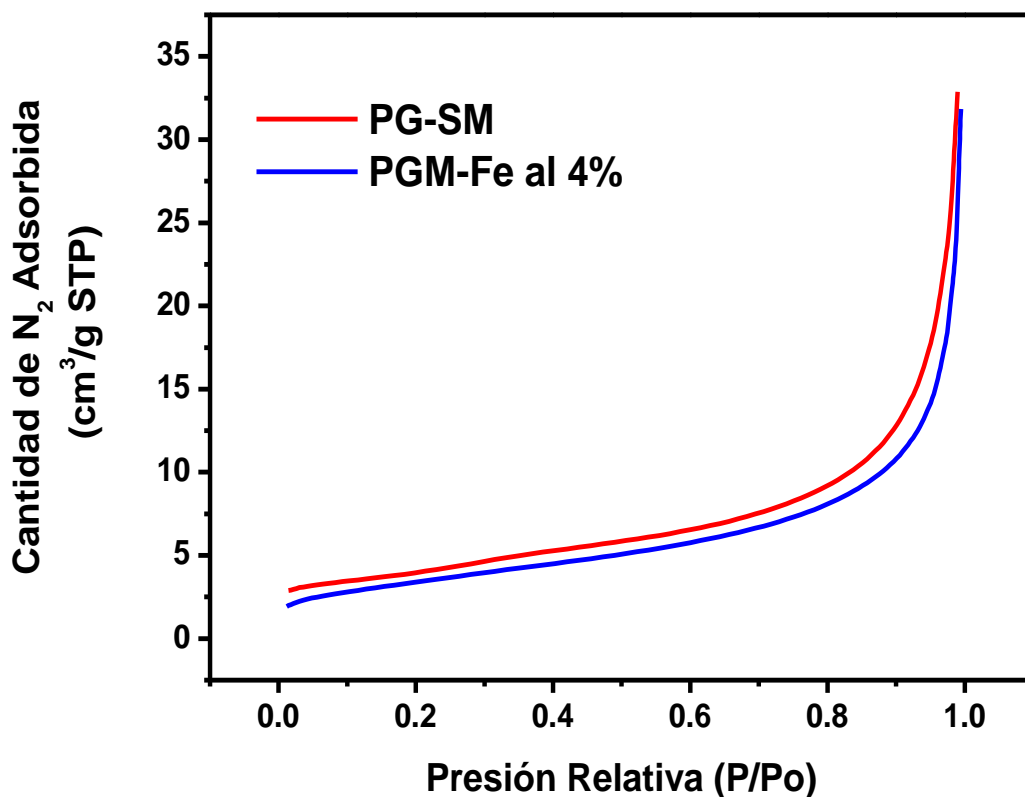


Fig. 7.1. Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K de los materiales de carbón: PG-SM y PGM-Fe al 4 %

La Tabla 7.1 muestra los valores de área específica y promedio del volumen del tamaño del poro, correspondiente a cada uno de los materiales, indicando que el material, tanto modificado con partículas de hierro al 4 % y sin modificar, tiene meso y macroporos, careciendo de microporos. Se observa que el área específica disminuye ligeramente después de la modificación con las partículas de hierro de $13.95 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $12.32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. De igual manera, la densidad del volumen de mesoporos disminuye de $0.026 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ a $0.011 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y de macroporos de $0.016 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ a $0.015 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, perdiendo 55.4 % y 6.3 % en volumen respectivamente (Tabla 7.1 y Fig. 7.2 A). Esta reducción en mesoporos sugiere que el tamaño de las partículas de hidro(óxidos) de hierro inmovilizadas en el polvo de grafito oscilan entre 20 y 500 Å. En la Fig. 7.2 B se observa una disminución en el volumen incremental en la parte de mesoporos del material modificado, indicando que las partículas de hierro podrían estar bloqueando la entrada de los mismos.

En las dos gráficas de la Fig. 7.2 se muestran tres zonas las cuales indican el intervalo del diámetro de poro. La zona I hace referencia a los microporos (diámetro de poro $< 20 \text{ Å}$), la zona II a los mesoporos (diámetro de poro entre 20 Å y 500 Å) y la zona III a los macroporos (diámetro de poro $> 500 \text{ Å}$).

Tabla 7.1. Parámetros texturales de los materiales de carbón

Material	Área específica BET (m^2g^{-1})	Volumen micro (cm^3g^{-1})	Volumen meso (cm^3g^{-1})	Volumen macro (cm^3g^{-1})	Volumen total (cm^3g^{-1})
PG-SM	13.95	0.0	0.026	0.016	0.042
PGM-Fe al 4 %	12.32	0.0	0.011	0.015	0.026

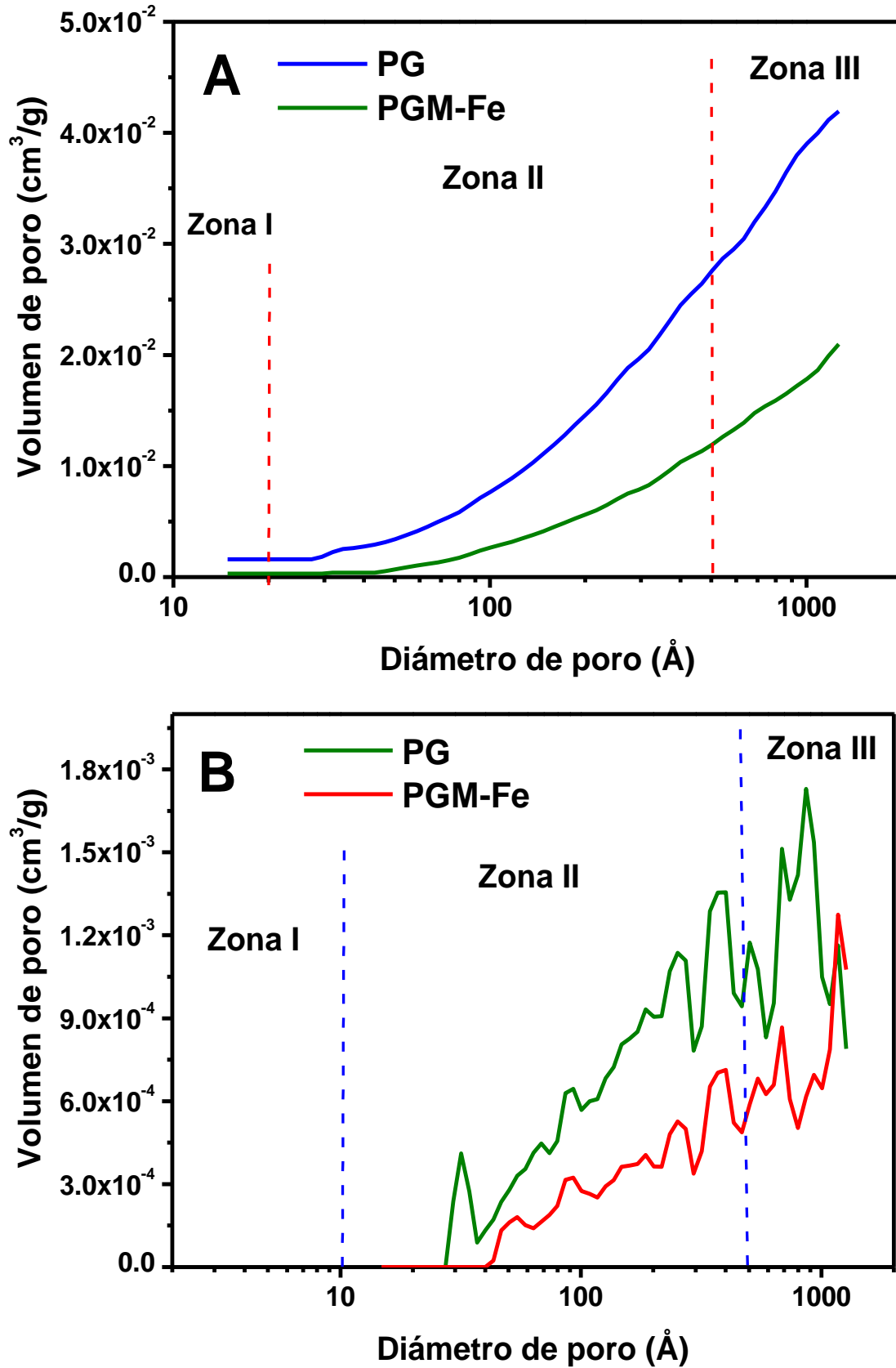


Figura 7.2. Distribución del tamaño de poro de los materiales PG-SM y PGM-Fe al 4 %:
(A) acumulativo y (B) incremental.

7.1.2. Difracción de rayos X

Para obtener información acerca del estado sólido cristalino de los hidro(óxidos) de hierro formados en la pasta de carbón modificada con partículas de hierro (PCM-Fe) al 4 % utilizada en la detección de arsénico, se hicieron análisis de difracción de rayos X. En la Fig. 7.3 A y B se muestran los difractogramas obtenidos de la PCM-Fe al 4 % antes y después de un pretratamiento respectivamente. El pretratamiento consistió en aplicar un potencial de -1.0 V sobre los electrodos sumergidos en solución electrolítica 0.1 molL^{-1} de NaNO_3 durante 5 s antes de iniciarse el experimento voltamperométrico para la detección del arsénico con el material modificado. De igual manera, en la Fig. 7.3 C se puede visualizar el difractograma de la pasta de carbón sin modificar (PC-SM) y sin pretratamiento.

Para los tres casos se observan picos característicos del grafito alrededor de 27° , 54.5° y 86.5° (Patrón PDF 120212). Para la PCM-Fe sin pretratamiento (Fig. 7.3 A), se pueden observar picos de baja intensidad en 32° , 42.5° y 44.5° , los cuales son referentes a la ferrihidrita (Chukhrov et al, 1977; Karim, 1984) y de igual manera, se aprecian picos en 45.5° , 56.5° , 59° , 75° , 77° y 84° , los cuales están muy próximos a los de la goethita (Patrón PDF 020282). En el difractograma de la PCM-Fe con pretratamiento (Fig. 7.3 B), se pueden observar dos picos a 32° y 45.5° , referentes a la ferrihidrita y goethita respectivamente, además, se visualiza una disminución de la intensidad de los picos en la región alrededor de 40° a 90° (picos relacionados a la goethita y ferrihidrita). Para observarse de mejor manera los picos referentes a estas dos estructuras cristalinas de hierro y la disminución de su intensidad, la Fig. 7.4 muestra una ampliación de la región entre 40° y 90° 2θ de la PCM-Fe con y sin pretratamiento.

Gryjar (1995) realizó una investigación cronoamperométrica y voltamperométrica de la cinética de disolución de hidro(óxidos) de hierro naturales y sintéticos mediante voltamperometría de redisolución abrasiva, concluyendo que estos compuestos pueden sufrir un proceso de electrodisolución en la superficie del electrodo al aplicarse potenciales de reducción en el electrodo de trabajo. Por tal motivo, se puede decir que la disminución de la intensidad de los picos observada en la Fig. 7.3 B, es debida

a una posible electrodisolución de estos compuestos cristalinos de hierro, producto del potencial de reducción aplicado durante el pretratamiento.

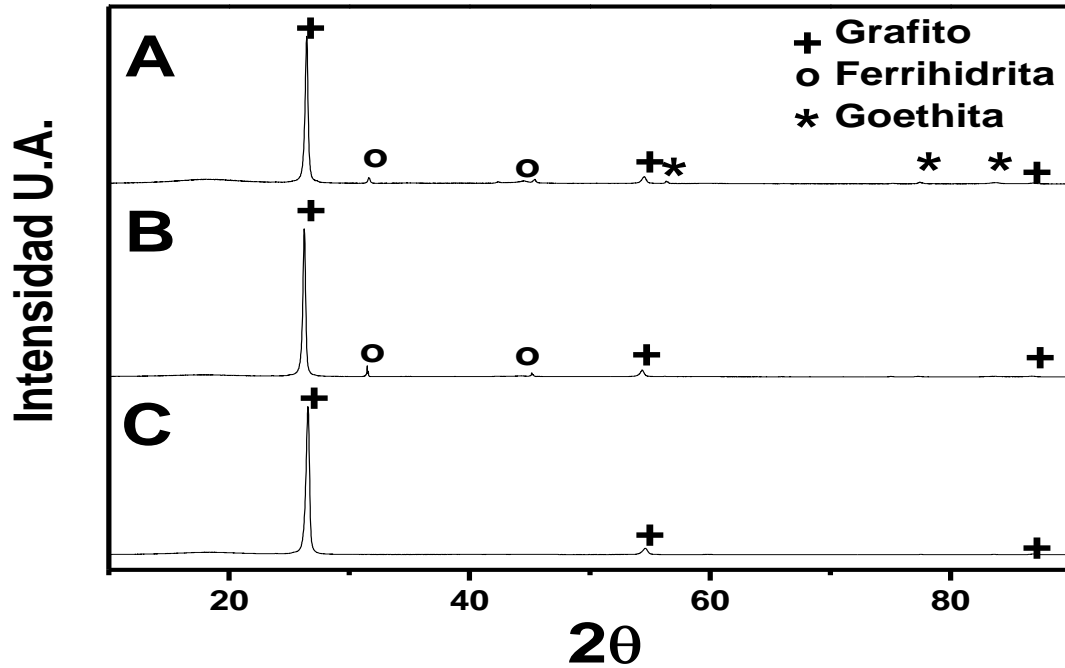


Figura 7.3. Difractograma de la pasta de carbón modificada con partículas de hierro al 4 % (A) antes del pretratamiento, (B) después del pretratamiento y (C) pasta de carbón sin modificar y sin pretratamiento

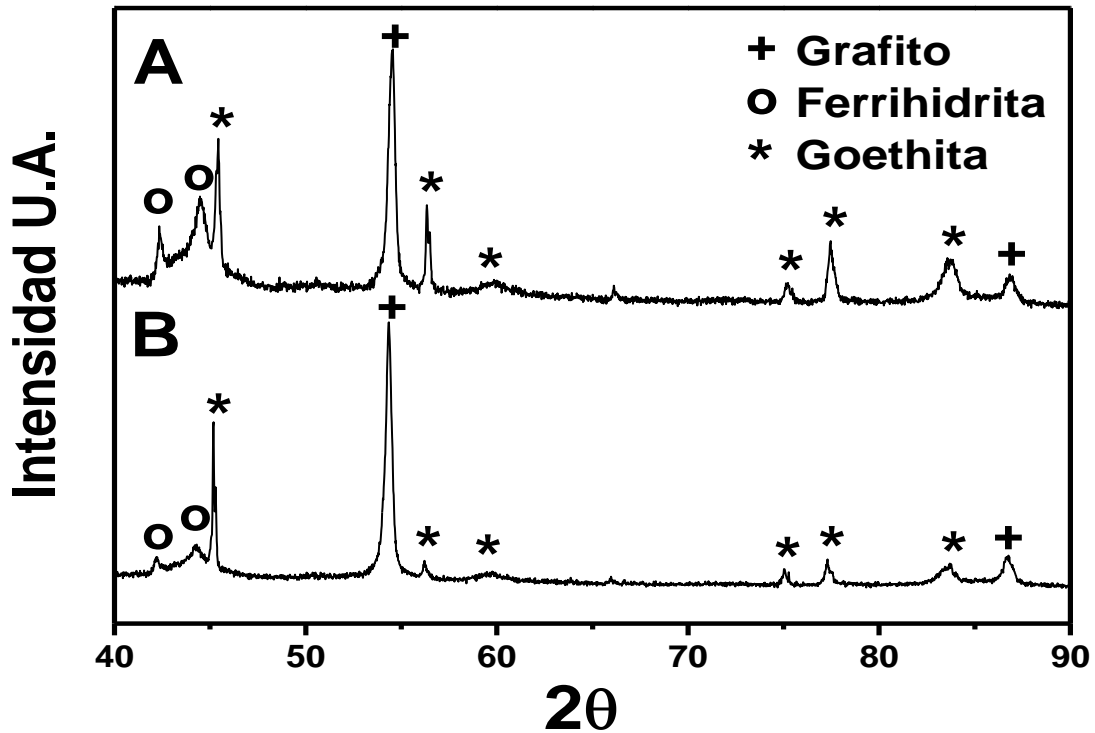


Figura 7.4. Difractograma de la región entre 40° y 90° 2θ de la pasta de carbón modificada con partículas de hierro al 4 % (A) antes del pretratamiento y (B) después del pretratamiento.

Cabe mencionar que la reactividad de las fases cristalinas de hierro depende de su grado de organización, lo cual implica que una estructura amorfa, como la ferrihidrita, exhibe una mayor cinética de disolución en comparación con un arreglo cristalino más ordenado (Cepriá et al, 2007).

Los resultados obtenidos en esta parte del estudio son similares a los reportados por Berrones y Lascano (2009), donde sintetizaron partículas de ferrihidrita y hematita mediante el método de precipitación controlada y variando la temperatura, titulando una solución precursora de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentración 1 molL^{-1} con hidróxido de sodio 6 molL^{-1} . Así mismo, Jolivet et al, (2004) indicaron que la hidroxilación de los iones Fe^{3+} mediante la adición de una base en solución a temperatura ambiente y pH ácido, conlleva a la formación de ferrihidrita, y al solubilizarse a pH's menores a 4.0 o mayores a 8.0, se puede transformar fácilmente a goethita.

La presencia de estas formas cristalinas en los materiales modificados se debe principalmente a los compuestos de coordinación de hierro formados en solución acuosa, los cuales se inmovilizan en el material. Esta inmovilización se debe posiblemente a la formación de un complejo de esfera interna en el cual los grupos oxigenados superficiales del polvo de grafito, sustituyen a un grupo hidroxilo o una molécula de agua los cuales están coordinados al hierro en solución (Calvero, 2003), de acuerdo a lo que se describe a continuación.

Como muchos elementos en agua, los cationes de hierro forman compuestos de coordinación con esta sustancia, es decir, se hidrolizan fuertemente (Flynn, 1984), permitiendo la formación de especies con fórmula general $[\text{Fe}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(z-h)}$ en las cuales, se tiene bien establecido un número de coordinación 6 con geometría octaédrica, y en donde la polarización de las moléculas de agua depende de la carga formal (estado de oxidación) y del tamaño del catión. Sin embargo, estos compuestos no son estables como especies monómeras, tendiendo a condensarse mediante un mecanismo de oligomerización, el cual se muestra en la Fig. 7.5. Este mecanismo consiste en la disociación de un ión H^+ de la especie $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3+}$ para obtener una estructura $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ (ver ec. 7.1.). En la siguiente etapa ocurre el proceso de dimerización vía adición nucleofílica del grupo OH^- de la especie

$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ sobre el Fe(III) de otra molécula de $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3+}$, eliminando agua y formando puentes hidroxilo, lo que da lugar a una especie $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\mu\text{-OH})\text{Fe}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$ (Jolivet et al, 2004).

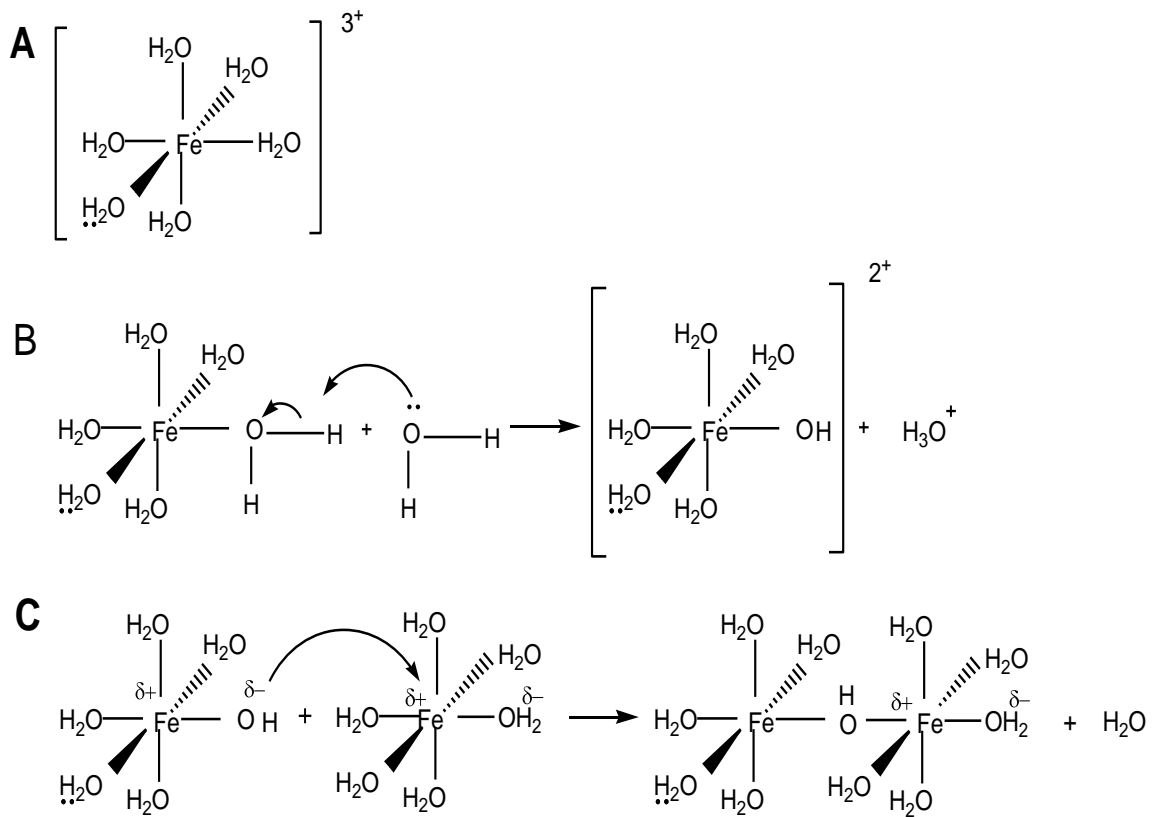
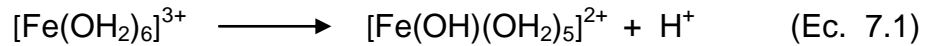


Figura 7.5. Mecanismo de condensación en solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a pH 2.0. (A) Estructura de los compuestos hexaaquos del hierro, (B) disociación de un ión H^+ del compuesto hexaaquo y (C) etapa de olación (Nieto-Delgado, 2010).

La formación de este tipo de compuestos de coordinación de hierro ocurre gracias a que la condensación se lleva a cabo en medios fuertemente ácidos ($\text{pH} \leq 1.0$) donde las especies de Fe(III) se ven favorecidas, mientras que para el caso en el que las especies de Fe(II) se ven involucradas, la reacción de condensación ocurre a $\text{pH} > 6.0$ (Jolivet et al, 2004).

Por lo tanto, los iones de Fe(III) contenidos en la solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a pH 2.0 utilizada en la modificación del polvo de grafito de este trabajo, reaccionan a través del mecanismo de reacción antes planteado (Fig. 7.5),

siendo el $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ la especie precursora de las formas cristalinas identificadas en la caracterización del material, mediante difracción de rayos X. Por otro lado, en el diagrama de especiación de los compuestos de coordinación de hierro, cuya fórmula general es $[\text{Fe}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(z-h)}$ (donde h es el número de ligantes y z la carga del ión), en función del pH mostrado en la Fig. 7.6, se puede apreciar que la especie predominante al pH de trabajo es precisamente $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$.

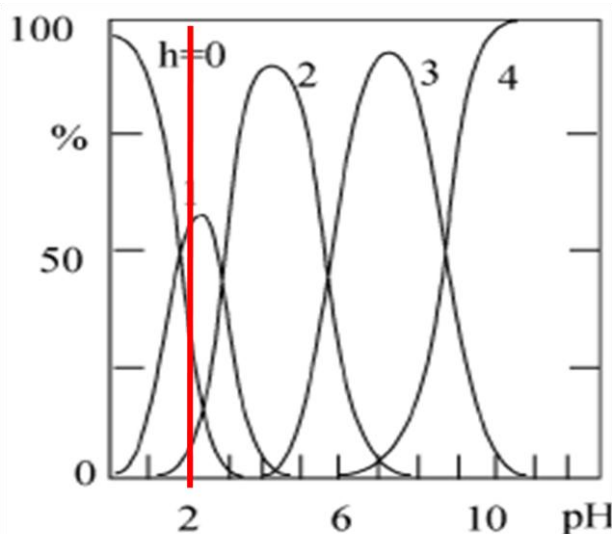


Figura 7.6. Diagrama de especiación de los compuestos de coordinación de hierro en solución. $([\text{Fe}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{(6-h)}]^{(z-h)})$ (Jolivet et al, 2004).

Una vez que se lleva a cabo el mecanismo de condensación de las especies monómeras, los compuestos de hierro pueden precipitar, lo cual se puede ver favorecido por la coordinación de estas especies con grupos funcionales oxigenados del polvo de grafito, cuya presencia se confirmó de acuerdo a los resultados que se describen en la siguiente sección.

7.1.3. Grupos oxigenados presentes en el polvo de grafito

Dentro de la rama electroquímica, se ha visto a los materiales carbonosos como electrodos cuya superficie contiene sitios funcionales donde reacciones redox pueden llevarse a cabo (León y León y Radovic, 1994). En general, los carbones pueden ser utilizados como materiales de electrodos, debido a que exhiben actividad redox cuando son inmersos en electrolitos apropiados, presentando potenciales electroquímicos que pueden estar

relacionados a los grupos funcionales presentes en la capa externa del material (Montes-Moran et al, 2004). Por tal motivo, se determinaron los grupos funcionales oxigenados presentes en el polvo de grafito, tales como carboxílicos, lactónicos, fenólicos y carbonilos mediante la técnica de Boehm descrita en la sección 6.2.2.3.

Los grupos superficiales más ampliamente estudiados en los materiales de carbón son las especies oxigenadas, aunque también existen especies nitrogenadas, halogenadas, fosforadas y azufradas (López-Ramón et al, 1999). En la Fig. 7.7 se recogen los tipos de grupos funcionales oxigenados más comunes. Maldonado-Hódar et al, (2011) mencionan que los grupos oxigenados ácidos superficiales son los carboxílicos, anhídridos, hidroxilos o lactonas, mientras que el carácter básico ha sido asociado a grupos de tipo cromeno, pirona y quinona.

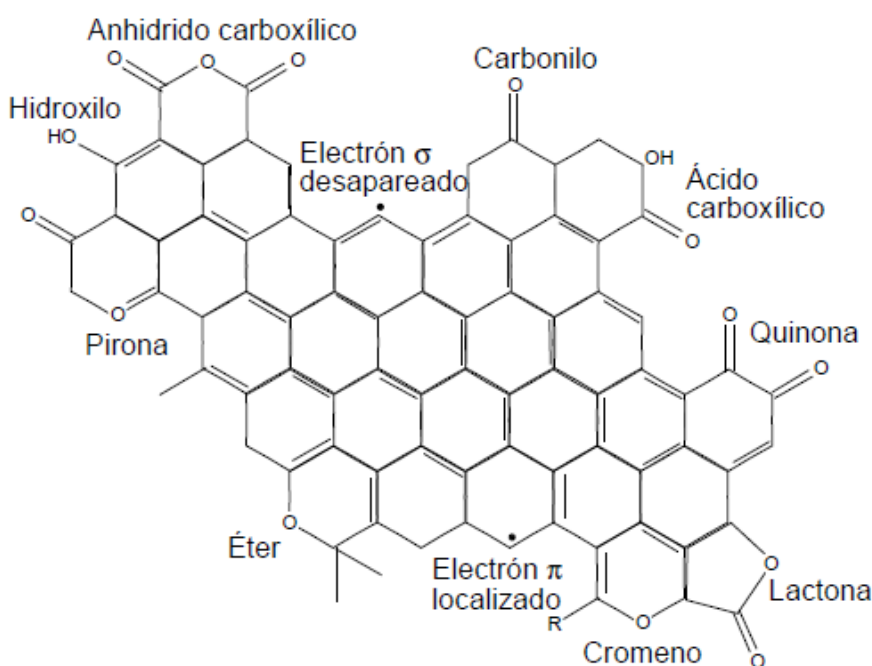


Figura 7.7. Representación de una capa grafénica que contiene los grupos funcionales oxigenados más comunes (Maldonado-Hódar et al, 2011)

En la Tabla 7.2 se presentan las concentraciones obtenidas de los grupos funcionales oxigenados mediante la técnica ya mencionada, observándose que los carbonilos (estructura de carbono-oxígeno unidos por un doble enlace) son los que se encuentran en mayor proporción en el polvo de grafito que se utilizó para fabricar el electrodo de trabajo.

Tabla 7.2. Grupos funcionales oxigenados del polvo de grafito

Grupos Funcionales	Estructura	Cantidad (meqg ⁻¹)
Carboxílicos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	0.03125
Lactónicos	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{R} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array}$	0.23500
Fenólicos	$\text{R} - \text{OH}$	0.38990
Carbonilos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} - \text{R} \end{array}$	1.43600

Montes-Morán et al, (2004) identificaron los grupos pirona como los grupos funcionales oxigenados de naturaleza básica más importantes. Estos compuestos son estructuras formadas por una combinación de grupos carbonilos no-vecinos y átomos de oxígeno en los bordes de una capa grafénica (Voll y Boehm, 1971), las cuales son diferentes dependiendo de su pKa y mostrando que tienen un carácter básico substancialmente más alto que otros óxidos superficiales (Montes-Morán et al, 2004).

Una distribución de pKa mediante titulaciones potenciométricas y utilizando el software SAIEUS-pK-Dist program © 1994 Jacek Jagiello, nos arrojó que el pKa de los grupos funcionales mayoritariamente presentes en la superficie del material es de 10.9. La gráfica de distribución de pKa's se puede apreciar en la sección IV de los anexos.

Este último valor de pKa permite proponer que la estructura de tipo pirona observada en la Fig. 7.8, es la que más se asemeja a los grupos oxigenados de tipo carbonilo presentes en el polvo de grafito, debido a que el pKa de esta pirona (9.6) se aproxima al que se obtuvo del análisis mediante el software SAEIUS (10.9). Cabe mencionar que la diferencia de estos pKa's se debe a la posibles presencia de otros grupos funcionales oxigenados ubicados de forma vecinal a los oxígenos del grupo carbonilo situados en la superficie del material.

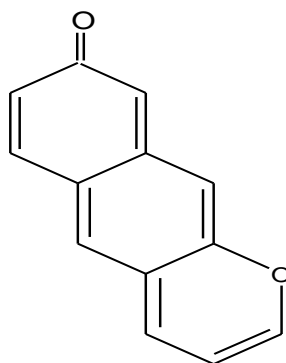


Figura 7.8. Estructura tipo pirona, pKa = 9.6. (Fuente et al, 2003)

Los átomos de oxígeno ubicados en los bordes de las capas gráficas, por ejemplo, el de la pirona, explican satisfactoriamente el comportamiento redox del material de carbón, ya que se conoce el papel importante que juegan estas especies para catalizar reacciones que involucran la transferencia de electrones entre especies redox participantes, es decir, pueden comportarse como mediadores redox (Montes-Morán et al, 2004).

En este tipo de reacciones, la superficie del carbón es capaz de donar o retirar electrones desde o hacia radicales iónicos que se esperaría existieran como especies estables dentro de las capas gráficas (León y León y Radovic, 1994).

Otro parámetro importante que bien puede influir en las propiedades electroquímicas de los materiales del electrodo, es la carga superficial del mismo, como se describe en la siguiente sección.

7.1.4. Punto de carga cero (PZC)

El punto de carga cero es el pH en el cual las cargas positivas y negativas de una material están balanceadas. De forma genérica: si el pH del medio es mayor que el PZC del carbón, se tendrá un predominio de las cargas negativas en la superficie del carbón, por el contrario, si el pH es menor que el PZC, se tendrá una superficie cargada positivamente (Manual del Carbón Activado, 2012).

El PZC fue determinado para el PG-SM, PGM-Fe al 4 % y para la pasta de carbón modificada con partículas de hierro (PCM-Fe) al 4 %. En la Tabla 7.3 se muestran los valores del PZC para cada material, observándose que el PZC del PGM-Fe y el de la PCM-Fe es menor que el del PG-SM. Estos cambios en

el PZC de los materiales sugieren que el proceso de adsorción de arsénico se verá afectado debido a las interacciones electrostáticas de la pasta de carbón con las especies aniónicas H_2AsO_4^- , las cuales predominan a pH 2.5 en el cual se realizan los experimentos electroquímicos con electrodos modificados. Las gráficas de distribución de carga del PG-SM y PGM-Fe y el slurry pH de la PCM-Fe se pueden observar en la sección V de los anexos.

Tabla 7.3. Puntos de carga cero (PZC) de los materiales de carbón

Material	PZC
PG-SM	7.3
PGM-Fe al 4 %	1.9
PCM-Fe al 4 %	2.3

Como se puede observar en la Tabla 7.3, el PZC del material disminuyó drásticamente al ser modificado con las partículas de hierro. Esto se puede deber a la metodología que se utilizó para la modificación del polvo de grafito, la cual consistió en el empleo de una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a pH 2.0 para impregnar al material, el cual después del secado no se lavó (sección 6.2.1). En consecuencia, la acidez remanente del polvo modificado, influyó en el resultado de la titulación potenciométrica durante la determinación de la carga superficial del material.

7.2. Isotermas de adsorción

Experimentos de adsorción se realizaron para determinar la afinidad existente entre la PCM-Fe y el arsénico en solución. Debido a que se confirmó que la detección de arsénico ocurre en medio ácido como se ha reportado en estudios previos (Yamada, et al, 2007; Cepriá et al, 2009; Shing y Hong, 2010; Lan et al, 2012; Noskova et al, 2012), los experimentos de adsorción se realizaron a pH 2.5 y 25 °C. La Fig. 7.9 muestra las isotermas de adsorción de la pasta de carbón modificada en una solución de arsénico (PCM-Fe + As(V)) y otra que contenía la misma solución más la sal de NaNO_3 0.1 molL^{-1} , que se utilizó como electrolito soporte durante los experimentos electroquímicos (PCM-Fe + As(V) + NaNO_3). También se muestra un punto adicional comparativo de color verde el cual representa al PG-SM en solución de arsénico

(PG-SM + As(V)). Los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de Langmuir, indicando que los centros activos de adsorción fueron capaces de adsorber solamente un anión de arseniato en la superficie del material, es decir, la adsorción se dio en monocapa (Martín-Martínez, 1990). Sin embargo, cabe mencionar que los modelos de adsorción no describen de forma contundente este proceso, ya que la adsorción involucra diferentes factores que determinan el mecanismo por el cual el adsorbato interactúa con el adsorbente. Los parámetros del modelo y los coeficientes de correlación se muestran en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4. Parámetros de Langmuir para la adsorción de As(V) en diferentes medios.

Isoterma	b (L μg^{-1})	q_{max} ($\mu\text{g g}^{-1}$)	R ²
PCM-Fe + As(V)	7.25×10^{-3}	612.7	0.99
PCM-Fe + As(V) + NaNO ₃	3.39×10^{-3}	459.6	0.97

Se observa (en la Fig. 7.9) que la capacidad de adsorción de arsénico disminuyó 25%, de $612.7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a $459.6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ en presencia del medio electrolítico.

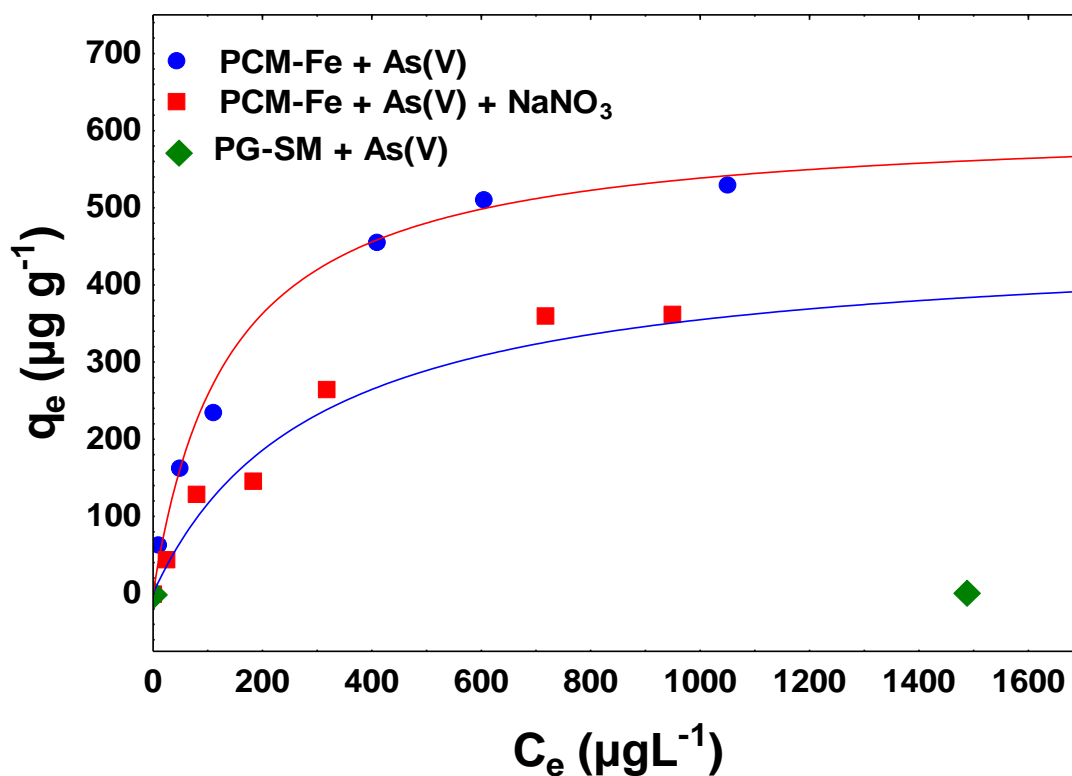


Figura 7.9. Isotermas de adsorción de As(V) en la PCM-Fe al 4 %, a 25°C y pH 2.5.

Negrea et al, (2010) estudiaron el efecto de especies aniónicas en la adsorción de arsénico en materiales que contienen hierro, concluyendo que la influencia de estas especies es negativa debido a la competencia por los sitios activos del material adsorbente, disminuyendo de la siguiente manera: $\text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^-$. Jia et al. (2005) mostró que existe un efecto significativo en el proceso de adsorción de especies de As(V) en precipitados de ferrihidrita desde una solución de NO_3^- y SO_4^{2-} , concluyendo que el NO_3^- disminuye mayormente la capacidad de adsorción del arseniato en comparación con el SO_4^{2-} . Asimismo, en el estudio de Cortina y colaboradores (2010), se menciona que la adsorción de arsénico por el hierro sufrió grandes interferencias debido a la presencia de aniones como PO_4^{3-} , SiO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , SO_4^{2-} y NO_3^- . Por consiguiente, la disminución en la capacidad de adsorción de arsénico en la PCM-Fe al 4 % se puede atribuir a la competitividad de los iones NO_3^- con los aniones H_2AsO_4^- por los sitios activos de adsorción. Otros estudios han establecido que el NO_3^- es un anión adsorbente no específico, el cual interacciona con la superficie de los hidro(óxidos) mediante complejos de esfera externa (Jia y Demopoulos, 2005).

Por otro lado, el punto representativo del PG-SM muestra una baja capacidad de adsorción del anión H_2AsO_4^- de $1.91 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (equivalente a un 0.3%) en comparación con la PCM-Fe al 4 % sin medio electrolítico, pudiéndose inferir que las partículas de hierro favorecen la adsorción de este contaminante y comprobándose que existe una alta selectividad entre el hierro y el arsénico, siendo esta afinidad el principio fundamental y un factor importante por el cual los EPCM-Fe puedan detectar electroquímicamente al arsénico en solución.

Como se mostró en el análisis por difracción de rayos X, las formas cristalinas de hidro(óxidos) de hierro presentes en el material fueron la ferrihidrita y la goethita. La ferrihidrita es uno de los adsorbentes más utilizados en la remoción de arsénico, al cual se le atribuye la fórmula $\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, teniendo una organización estructural amorfa. Por otro lado, la estructura cristalina de la goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) presenta bandas dobles de FeO(OH) octaédricas que comparten los bordes y las esquinas para formar túneles octaédricos parcialmente unidos por un puente de hidrógeno (Giles et al, 2011).

En la Fig. 7.10 se pueden observar las estructuras de estos dos hidro(óxidos) de hierro.

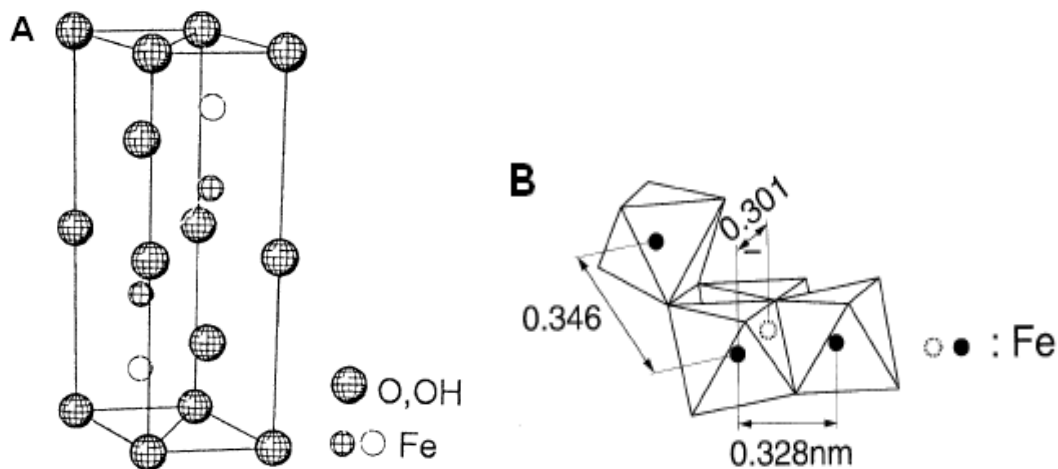


Figura 7.10. Estructura de los hidro(óxidos) de hierro: (A) Ferrihidrita y (B) Goethita
(Cornell y Schwertmann, 2003)

Raven et al. (1998) y Jain et al. (1999), compararon la adsorción de arsenito y arseniato en ferrihidrita, siendo la adsorción para el segundo anión casi completa en muy poco tiempo. De forma general, el arsenito y el arseniato mostraron una fuerte afinidad por la ferrihidrita, favoreciéndose la adsorción de arsenito a pH por arriba de 7.5. Lenoble et al. (2002) estudiaron la adsorción de arsenito y arseniato contra pH en ferrihidrita, goethita y montmorilonita, concluyendo que la máxima adsorción de arseniato es favorecida en medio ácido, mientras que la del arsenito fue favorecida en el intervalo de pH de 4.0 a 9.0. Sahoo et al. (2006) estudiaron la adsorción de As(V) en goethita de tamaño nanométrico sintetizada mediante un método de precipitación, alcanzando una capacidad de adsorción de $7.24 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Jia y Demopoulos (2005), estudiaron la adsorción de arseniato en ferrihidrita y su influencia en la variación de pH, concluyendo que la capacidad de adsorción es favorecida a pH's entre 3.0 y 8.0, mostrando una adsorción de 99.9%. Además, propusieron de forma detallada un mecanismo por el cual los aniones de As(V) son adsorbidos por los compuestos de coordinación del hierro.

Diversos autores han realizado estudios de EXAFS, los cuales han aportado información acerca del mecanismo de adsorción de arsénico en hidro(óxidos) de hierro (Sherman y Randall, 2003; Ona-nguema et al, 2005; Guo et al, 2007). Se ha propuesto que el arsénico puede formar compuestos de

esfera interna como los que se ilustran en la Fig. 7.11, los cuales pueden ser de tipo monodentados, bidentados mononuclear y bidentados binuclear. La adsorción mediante la coordinación de esfera interna involucra el enlace directo del anión (en este caso los aniones arseniato) a los átomos superficiales del sorbente (en este caso los átomos de hierro) por el intercambio de los ligantes hidroxilos del hierro (Jia y Demopoulos, 2005). El estudio realizado por Waychunas et al, (1993) sugiere que los aniones arseniato predominantemente forman compuestos de coordinación de esfera interna bidentados con la goethita y ferrihidrita.

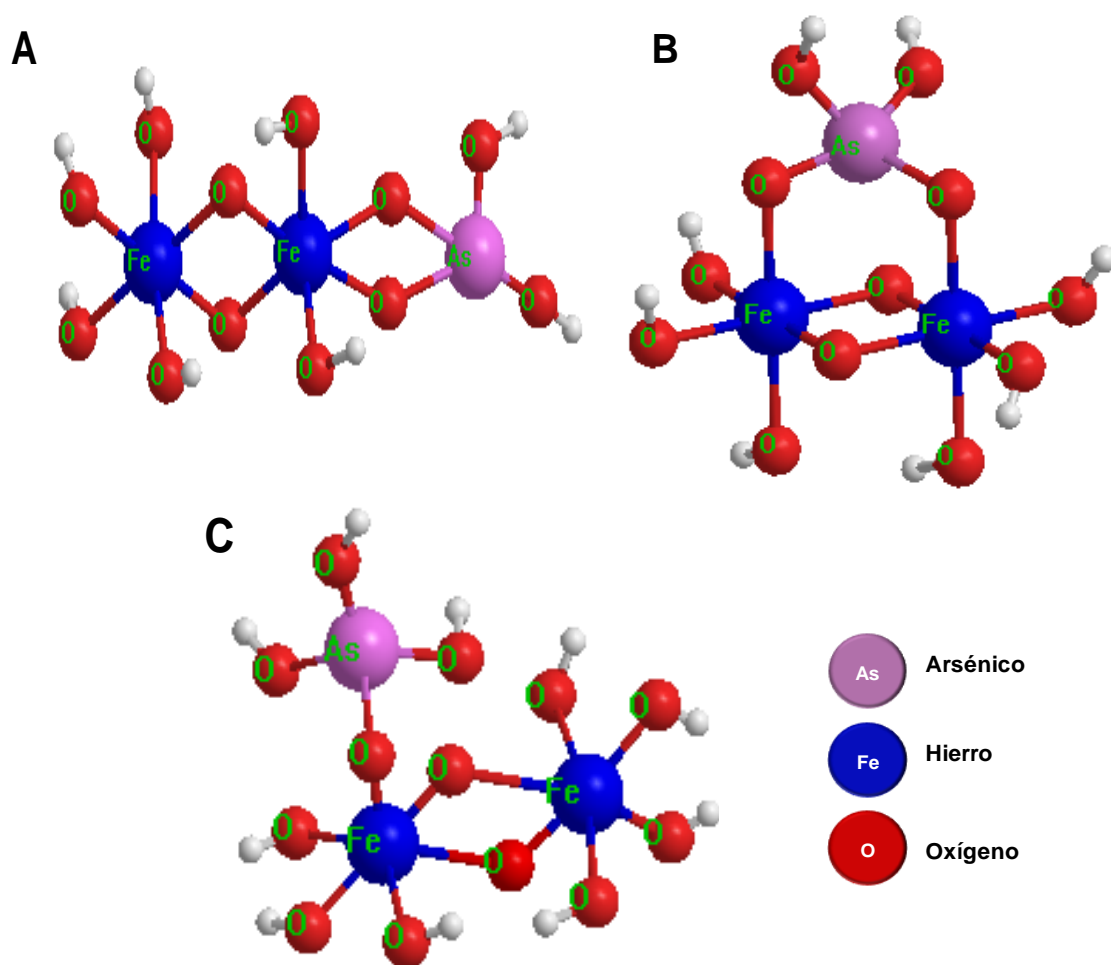


Figura 7.11. Compuestos de coordinación de esfera interna entre las especies de hierro y los iones H_2AsO_4^- : (A) bidentado mononuclear, (B) bidentado binuclear y (C) monodentado. Tomada de Vitela-Rodríguez, 2011.

En la detección electroquímica, el proceso de adsorción puede ser ventajoso debido a que proporciona una mejora en la respuesta electroanalítica mediante la preconcentración de un analito sobre un material adsorbente. Además, la adsorción puede proporcionar una medida del área microscópica activa, la cual puede ser significativamente más grande que la del área proyectada por el electrodo (Mc Creery y Cline, 1996).

7.3. Detección electroquímica de arsénico sobre electrodos de pasta de carbón modificados con partículas de hierro

Para una mejor respuesta en la detección de este contaminante, fue necesario evaluar el porcentaje de hierro óptimo en la pasta de carbón mediante voltamperometría de pulso diferencial (DPV). Los electrodos de pasta de carbón modificados con partículas de hierro (**EPCM-Fe**) al 4 y 6 % mostraron una respuesta voltamperométrica de arsénico mejor definida, siendo el electrodo modificado al 4 % el elegido como ejemplo representativo para realizar los experimentos electroquímicos de este trabajo de investigación. Para evaluar el desempeño que este electrodo nos brinda en el análisis electroquímico, se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica de una solución que contenía 10 mmolL^{-1} de ferricianuro de potasio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) y 0.1 molL^{-1} de NaNO_3 a pH 2.5. El ferricianuro de potasio es utilizado como un estándar electroquímico ya que presenta un comportamiento de transferencia monoelectrónica y reversible. La Fig. 7.12 muestra los voltamperogramas del **EPCM-Fe** al 4 %, un electrodo de pasta de carbón sin modificar (**EPC-SM**) y un electrodo de carbón vítreo (GCE por sus siglas en inglés) inmersos en la solución antes mencionada.

Se puede observar en la Tabla 7.5 que el valor de ΔE_p del **EPC-SM** se aleja del valor teórico reportado de 59 mV para una transferencia monoelectrónica reversible rápida, como la que experimenta el ferricianuro, indicando que el proceso de transferencia de electrón para este electrodo es lento. De igual manera, el **EPCM-Fe** al 4 % se aleja del valor teórico reportado; sin embargo, la diferencia del ΔE_p es menor que la del electrodo sin modificar, sugiriendo que el electrodo modificado tiene una transferencia de electrón más rápida debido a las partículas de hierro presentes en la superficie del electrodo.

Por otro lado, se aprecia en la Fig. 7.12 un ligero incremento de la intensidad de corriente en los picos anódico y catódico del **EPCM-Fe** al 4 % en contraste con el **EPC-SM**, lo cual puede ser atribuido a la conductividad de las partículas de hierro inmovilizadas en el material (Gao et al, 2013). Cabe mencionar que este experimento confirmó que la relación que se utilizó de polvo de grafito modificado y aglomerante en la elaboración de la pasta de carbón es la adecuada, ya que se pueden observar respuestas voltamperométricas bien definidas del ferricianuro de potasio.

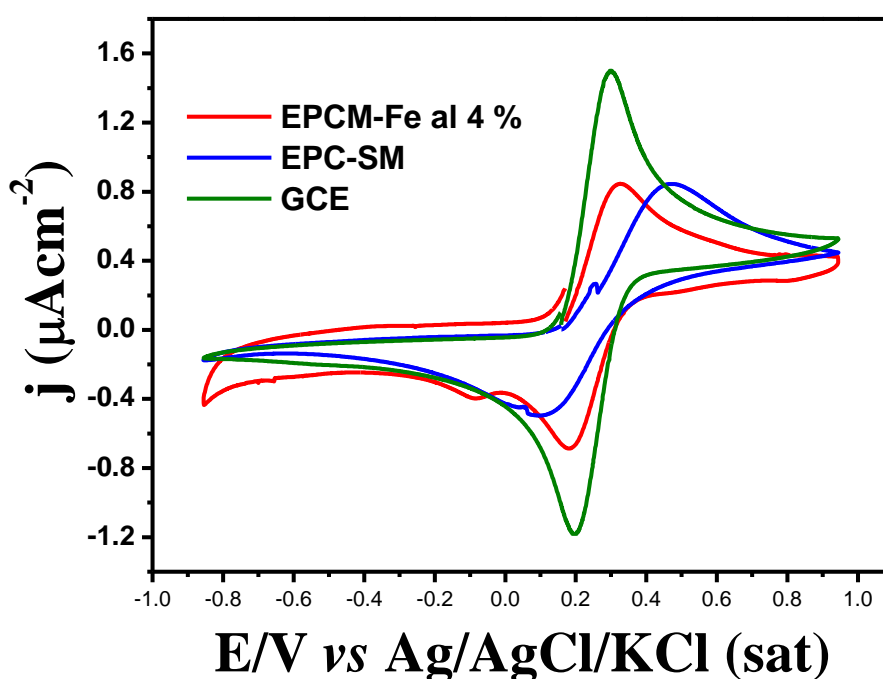


Figura 7.12. Respuestas voltamperométricas del ferricianuro de potasio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) en un EPCM-Fe al 4 %, EPC-SM y ECV inmersos en una solución de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10 mmolL^{-1} + NaNO_3 0.1 molL^{-1} a pH 2.5. El barrido de potencial inició en un valor de 0.10 V (vs Ag/AgCl/KCl (sat)) en dirección anódica a una $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, siendo los E_λ de 0.90 y -0.90 V y regresando al valor inicial. Las soluciones fueron saturadas de argón y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

Tabla 7.5. Valores de potencial e intensidad de corriente pico de diferentes electrodos inmersos en una solución de ferricianuro de potasio a pH 2.5.

Electrodo	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	j_{pa} (μAcm^{-2})	j_{pc} (μAcm^{-2})	$j_{pa}/j_{pc} \approx 1.0$
GCE	0.29	0.20	0.09	1.46	1.44	1.01
EPCM-Fe	0.32	0.18	0.14	0.79	0.81	0.97
EPC-SM	0.47	0.09	0.38	0.56	0.62	0.90

Se observó que la detección de arsénico en los electrodos modificados se llevó a cabo a pH's menores a 2.5, confirmando que la detección de este contaminante se favorece en medio ácido como ya lo han mencionado estudios previos (Yamada, et al, 2007; Cepriá et al, 2009; Shing y Hong, 2010; Lan et al, 2012; Noskova et al, 2012).

La razón de este comportamiento se ha propuesto por Brusciotti y Duby (2007), quienes realizaron un estudio voltamperométrico del arsénico en solución ácida de H_2SO_4 a pH 1.2, concluyendo que el principal problema con la electroquímica del As(V) es su naturaleza electroquímicamente irreversible en el proceso de reducción llevado a cabo en la superficie del electrodo. Debido a esto, es necesario el uso de medios ácidos para que se pueda efectuar el proceso de reducción de As(V) a As(III) y de As(III) a As(0) en la superficie del electrodo. La irreversibilidad electroquímica de este contaminante se debe a que al ser reducido hasta arsénico cerovalente, una pequeña fracción se deposita en la superficie del electrodo y al ser cubierto completamente con este metaloide, este no se deposita electroquímicamente sobre sí mismo debido a la naturaleza no conductora de este elemento (Davis et al, 1978).

La respuesta voltamperométrica del arsénico sobre el electrodo modificado se obtuvo mediante DPV a las condiciones experimentales mencionadas en el apartado 6.2.5. La optimización de estas condiciones se llevo a cabo mediante la variación de parámetros que influyen en la señal de detección de este contaminante, como lo es el tiempo del pulso de reducción o deposición de arsénico (t_d), potencial de reducción o deposición de arsénico (E_d) y velocidad de barrido de potencial (ν).

Con respecto al t_d , este se varió en un intervalo de 10 s a 3600 s, manteniéndose fijos los valores de E_d y ν . Se observó que a partir de los 180 s, la intensidad de corriente de pico anódico (I_{pa}) no variaba, y a tiempos menores, esta intensidad disminuía y no era reproducible. Al determinarse el t_d óptimo, se procedió a variar el E_d y se mantuvieron fijos los valores de t_d y ν . Este potencial se varió en -0.70 V, -0.90 V y -1.10 V (vs Ag/AgCl/KCl (sat)), observándose que al aplicarse un $E_d = -1.10$ V, la I_{pa} era mayor en comparación con la del $E_d = -0.90$ V. Cuando se aplicó un $E_d = -0.70$ V, la señal de detección

fue nula. Del mismo modo, la ν se varió en 30, 50 y 100 mVs^{-1} , manteniéndose fijos los valores de t_d y E_d . Para este parámetro, se determinó que una $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ era adecuada para realizarse la detección de arsénico, debido a que los voltamperogramas de pulso diferencial mostraron una mayor reproducibilidad en comparación con las otras dos velocidades.

Otros parámetros importantes que se evaluaron en la de detección del arsénico con el fin de optimizar su señal, son el pH y la fuerza iónica. La sección 7.3.1 y 7.3.2 de este escrito muestra el análisis de estos dos parámetros respectivamente.

La respuesta voltamperométrica del arsénico sobre el electrodo modificado se muestra en la Fig. 7.13 A. En esta se visualiza un pico I alrededor de $E_{pa} \approx 0.05 \text{ V}$ y una corriente pico $I_{pa} \approx 42.12 \mu\text{A}$, lo cual se puede asociar al proceso de oxidación de As(III) a As(V). En cambio, con un electrodo de pasta de carbón sin modificar (**EPC-SM**) no se aprecia un pico definido, si no picos muy anchos y poco intensos, lo cual sugiere que las partículas de hierro mejoran la detección de este contaminante. En esta misma figura, se puede ver un segundo pico ancho y menos intenso (pico II), alrededor de $E_{pa} \approx -0.24 \text{ V}$ y con una corriente pico de $I_{pa} \approx 30.3 \mu\text{A}$, el cual puede corresponder al proceso de oxidación de As(0) a As(III). Más adelante se profundizará en el proceso de oxidación de este pico dentro de esta misma sección.

Por otro lado, en la Fig. 7.13 B se pueden apreciar las mismas respuestas voltamperométricas de la figura 7.13 A, incluyendo la respuesta del **EPCM-Fe** en solución de NaNO_3 0.1 molL^{-1} y en ausencia de As(V) (curva c). Esta respuesta presenta picos muy anchos y una alta intensidad de corriente de aproximadamente $156.25 \mu\text{A}$, desde donde inicia el barrido en dirección anódica. Esta respuesta está asociada a procesos de oxidación de las partículas de hierro inmovilizadas en el material carbonoso, indicando que existe una contribución por parte de dicho proceso de oxidación en la detección de arsénico.

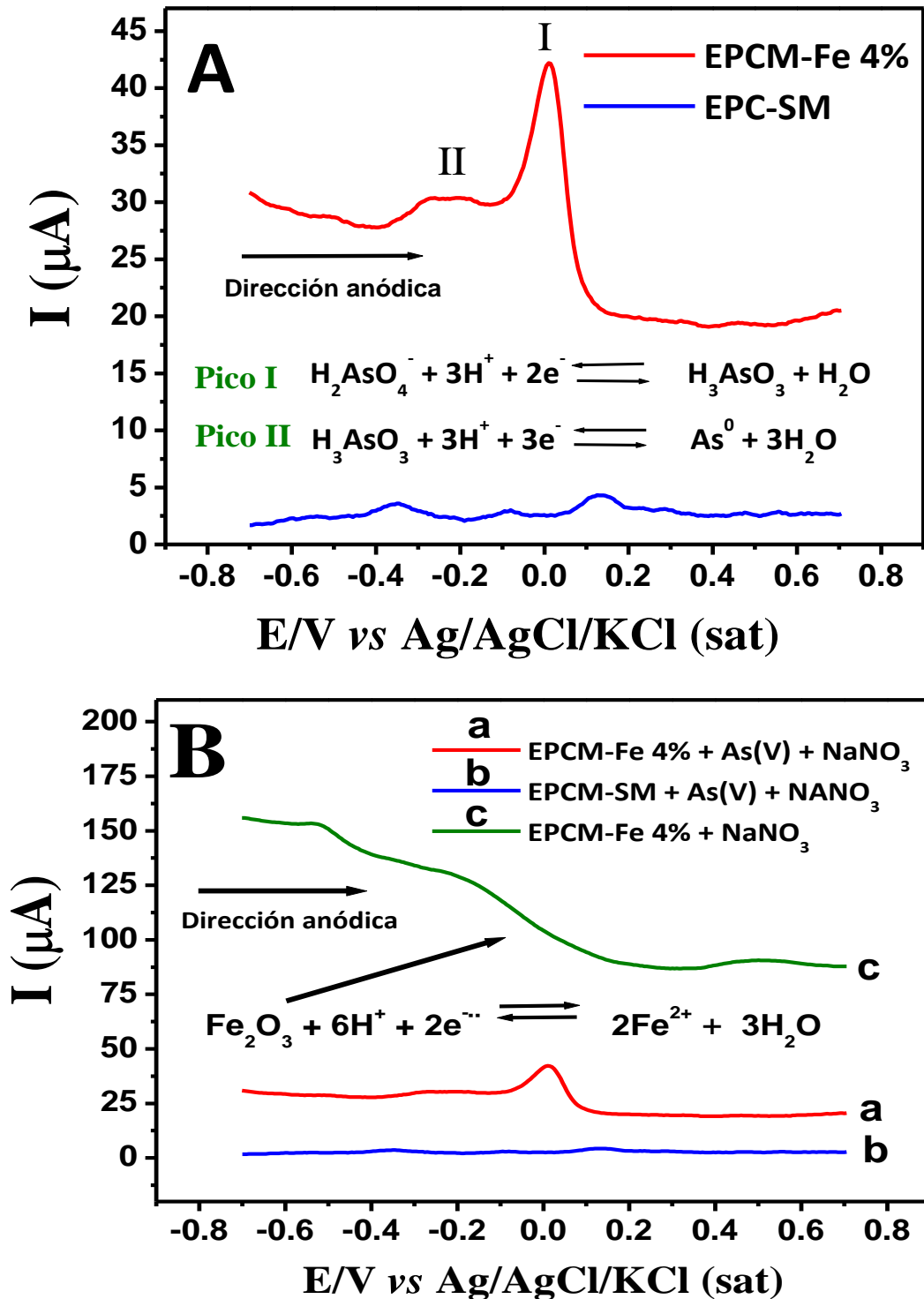


Figura 7.13. (A) Respuesta voltamperométrica de As(V) en un EPCM-Fe y un EPC-SM inmerso en una solución de As(V) $1.7 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ + NaNO_3 0.1 molL^{-1} . (B) Respuesta voltamperométrica de un EPCM-Fe expuesto a una solución con y sin As(V) y un EPC-SM en As(V) $1.7 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ + NaNO_3 0.1 molL^{-1} . Potencial de reducción de As(V): -1.10 V por 180 s. Barrido de potencial en dirección anódica: -0.70 a 0.70 V (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (sat)), a $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$. Potencial de pretratamiento: -1.10 V por 5s. Las soluciones fueron saturadas de argón y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

Para identificar el pico II de la Fig. 7.13 A, se realizaron experimentos de detección de As(III) $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ con el **EPCM-Fe** al 4 % mediante DPV. Además, se realizaron experimentos de DPV en una solución que contenía una misma mezcla de As(III) y As(V) ambas a la misma concentración, para evaluar el efecto de la presencia de As(III) en el proceso de reducción de As(V). La Fig. 7.14 muestra las respuesta voltamperométricas del As(III) y As(III) + As(V) sobre un **EPCM-Fe** al 4 %. El pico I a -0.32 V de la curva a en solución de As(III), corresponde al proceso de oxidación de As(0) a As(III). Además se puede observar un pico apenas perceptible en un valor de $E_{pa} \approx 0.01 \text{ V}$, el cual puede estar relacionado con el proceso de oxidación de As(III) a As(V).

La respuesta voltamperométrica de la mezcla de As(III) y As(V) (curva b) mostró al pico I con un ligero desplazamiento a potenciales más positivos, indicando una posible interacción diferente entre las especies H_3AsO_3 en solución y las formas cristalinas de hierro presentes en la superficie del electrodo. Por otro lado, se aprecian dos picos consecutivos parcialmente traslapados alrededor de 0.01 V más intensos que el de la curva a, el cual es un valor cercano al del pico I en la Fig. 7.13 A, atribuyéndose al proceso de oxidación de As(III) a As(V). El aumento en la intensidad de este último proceso redox en la curva b, se puede deber a que, al existir una mayor concentración de As(III) en solución, este se deposita en mayor cantidad en la superficie del electrodo, y por consiguiente, existe una mayor oxidación de esta especie para obtener As(V).

Melitas et al, (2002) realizaron estudios electroquímicos del anión arseniato adsorbido en hierro, mostrando que existe una relación entre los valores de los potenciales estándar redox de ambos pares $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y $\text{As}^{3+}/\text{As}^{2+}$, tal que el del primer par redox es mayor que el del segundo ($E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 \text{ V}$ y $E^\circ_{\text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}} = 0.56 \text{ V vs ENH}$) (Manahan, 2000; Noskova et al, 2012). Se ha observado que el Fe(III) puede oxidar As(III) a As(V) y que el Fe(II) es capaz de reducir As(V) a As(III), si hay una alta concentración de As(V) en la solución y si se trabaja a pH's ácidos.

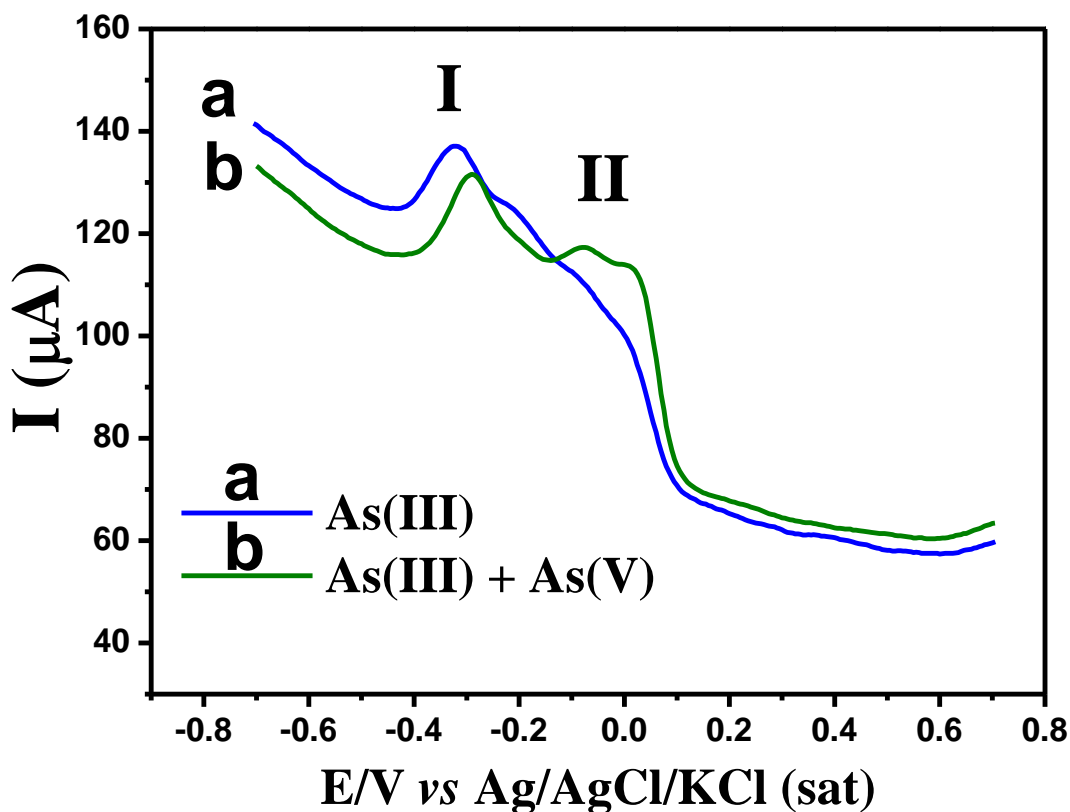


Figura 7.14. Respuesta voltamperométrica de una solución de As(III) $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y otra de una mezcla de As(III) y As(V), en donde ambas especies se encuentran a una concentración de $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, en medio electrolítico de $\text{NaNO}_3 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial de reducción: -1.10 V por 180 s. Barrido de potencial en dirección anódica de: -0.70 a 0.70 V (vs. Ag/AgCl/KCl (sat)), a $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$. Potencial de pretratamiento: -1.10 V por 5 s. Las soluciones se saturaron de argón y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

Grygar (1995) realizó una investigación voltamperométrica de la cinética de disolución de hidro(óxidos) de hierro naturales y sintéticos, concluyendo que estos compuestos pueden sufrir un proceso de electrodisolución en la superficie del electrodo al aplicarles potenciales de reducción. Por consiguiente, durante el pretratamiento electroquímico del electrodo, los óxidos de hierro presentes en su superficie pueden llevar a cabo dicho proceso, generando especies de Fe(II) en la interface del electrodo, producto de la reducción electroquímica de Fe(III) a Fe(II).

Un análisis de la solución donde se llevaron a cabo los experimentos electroquímicos mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) a una longitud de onda de 188.98 nm , nos arrojó una nula detección de hierro total en la solución, indicando que los

compuestos de hierro en la superficie del material están fuertemente inmovilizados o que su electrodisolución se mantiene en la interfase del electrodo sin que estas lleguen al seno del líquido.

De acuerdo al diagrama de especiación del As(V) en la Fig. 7.15 A, las especies predominantes en el pH de trabajo (2.5, indicado por la línea verde) son H_2AsO_4^- y H_3AsO_4 , por consiguiente, estas especies son las que participan en el proceso de adsorción y reducción a As(III) en la interface del electrodo. Por otro lado, el diagrama de especiación de As(III) nos indica que la especie predominante en el mismo pH de trabajo es H_3AsO_3 (Fig. 7.15 B), la cual es reducida electroquímicamente a As(0) en la superficie del electrodo.

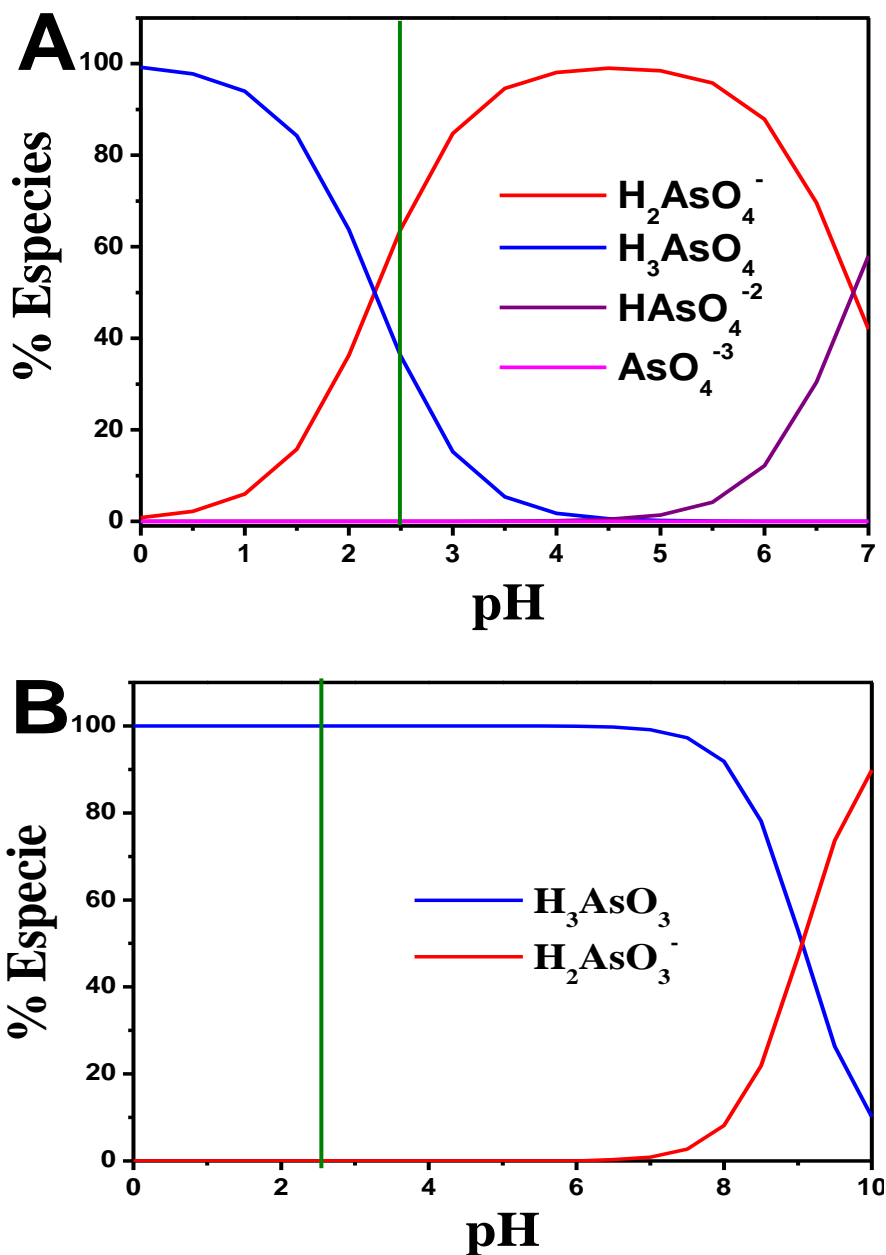


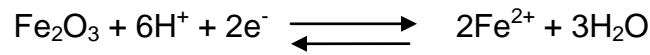
Figura 7.15. Diagrama de especies. (A) arsénico(V), (B) arsénico(III)

Como se pudo observar en los voltamperogramas de las Fig. 7.13 y 7.14, existen dos picos anódicos asociados con la oxidación del arsénico. Este comportamiento sugiere la existencia de un mecanismo de reacción el cual involucra reacciones químicas y electroquímicas. Una reacción electroquímica se puede definir como una reacción óxido-reducción en la que el intercambio de electrones tiene lugar en un electrodo, siendo heterogénea ya que se lleva a cabo en la interfase entre el electrodo y una especie electroactiva (Faulkner, 1983). Para designar estas dos etapas (reacciones químicas y electroquímicas), se emplea una notación mundialmente aceptada, en la cual el proceso electroquímico se identifica con la letra E y la reacción química con la letra C (Cházaro-Ruiz, 2006). La etapa C se puede referir a una reacción química superficial la cual involucra especies adsorbidas en la superficie del electrodo (reacciones heterogéneas o superficiales) o a una reacción que puede llevarse a cabo en solución entre reactivos que difunden (reacciones homogéneas) (Evans, 1990). Así, un mecanismo de reacción global está en función del tipo de combinación de las etapas E y C que lo conforman.

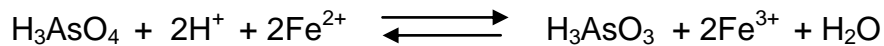
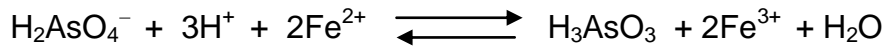
Debido a esto, se puede proponer que el mecanismo de reacción por el cual se lleva a cabo la detección de arsénico, inicia con una etapa C, en la cual las especies H_2AsO_4^- y H_3AsO_4 son adsorbidas por las formas cristalinas de hierro presentes en la superficie del electrodo mediante la formación de compuestos de coordinación de esfera interna bidentados (Sección 7.2). Esta adsorción se puede llevar a cabo al sumergir el electrodo en la solución de As(V) y esperar a que el sistema llegue a su potencial de equilibrio electroquímico. Después, estas especies son reducidas químicamente a H_3AsO_3 por el Fe(II) generado durante el pretratamiento en la interface del electrodo. En seguida, una etapa E puede llevarse a cabo, en la cual la especie H_3AsO_3 es reducida en la superficie del electrodo a As(0) durante su electrodeposición a -1.10 V. Este último es reoxidado durante el barrido de potencial en dirección anódica, (Noskova, 2012).

A continuación se escriben de forma resumida las reacciones redox que se llevan a cabo en el proceso de detección de este contaminante. Además en la Fig. 7.16 se muestra de forma esquemática el mecanismo mencionado anteriormente.

1. Electrodisolución de Fe(III) a Fe(II) en la superficie del electrodo durante el pretratamiento.



2. Reducción química de As(V) a As(III) en la interface del electrodo.



3. Reducción electroquímica de As(III) a As(0) en la superficie del electrodo.

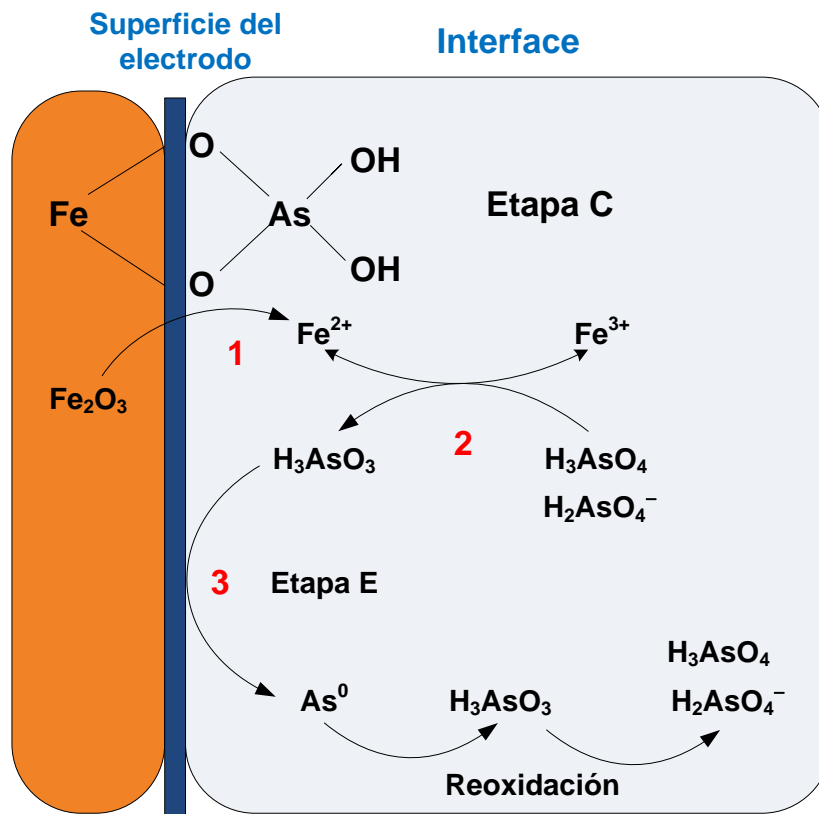
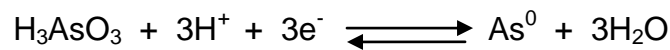


Figura 7.16. Esquema del mecanismo de detección de arsénico. Etapa C: adsorción de iones H₂AsO₄⁻ en la superficie del electrodo, (1) electrodisolución de Fe(III) a Fe(II), (2) reducción química de As(V) a As(III) y (3) reducción electroquímica de As(III) a As(0).

Como parte de los experimentos electroquímicos realizados, se evaluó el tiempo de reducción ó preconcentración del arsénico en la superficie del electrodo modificado. La Fig. 7.17 muestra el comportamiento voltamperométrico del arsénico a diferentes tiempos de electrodeposición. En estas señales se puede observar un incremento en la intensidad de corriente en el valor de $E_{pa} \approx 0.05$ V, a medida que aumenta el tiempo de exposición del electrodo en la solución electrolítica, lo cual puede estar asociado a un incremento en la cantidad de As(0) depositado en el electrodo (Cepria et al, 2009). Cabe mencionar que la intensidad de corriente guarda una relacion proporcional con la concentración de la especie electroactiva, por tal motivo, al aumentar la cantidad de arsénico adsorbido en el electrodo, el pico refleja un incremento en corriente eléctrica.

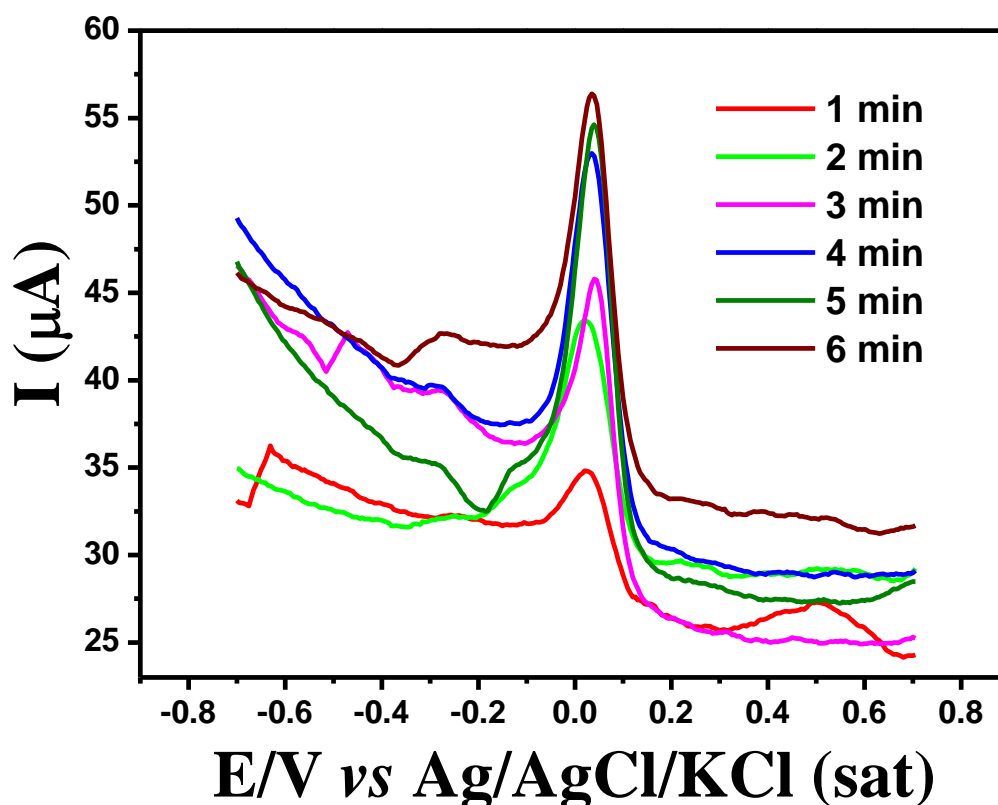


Figura 7.17. Respuesta voltamperométrica de pulso diferencial a diferentes tiempos de electrodeposición sobre un **EPCM-Fe** al 4 % inmerso en una solución de As(V) 1.7×10^{-4} molL⁻¹ y NaNO₃ 0.1 molL⁻¹. Potencial de reducción de -1.10 V. Barrido de potencial en dirección anódica: -0.70 a 0.70 V (vs. Ag/AgCl/KCl (sat)), a $v = 50$ mVs⁻¹. Potencial de pretratamiento: -1.10 V por 5 s. Las soluciones se saturaron de argón y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

En la Fig. 7.18 se observa la corriente asociada con la cantidad de arsénico depositada en la superficie del electrodo modificado a lo largo del tiempo, lo que permite apreciar si se ha alcanzado niveles de saturación de este contaminante en función del tiempo de electrodeposición. Es importante señalar que la corriente graficada fue corregida al restarse la contribución eléctrica de la línea base menos el valor de la intensidad de corriente del pico anódico, tal como se muestra en la sección VI de los anexos. Se puede observar (en la Fig. 7.18) que el **EPCM-Fe** al 4 % presenta un comportamiento asintótico después de los 4 minutos, observándose que se ha llegado a un tiempo de saturación del arsénico en la superficie del electrodo a los 6 minutos.

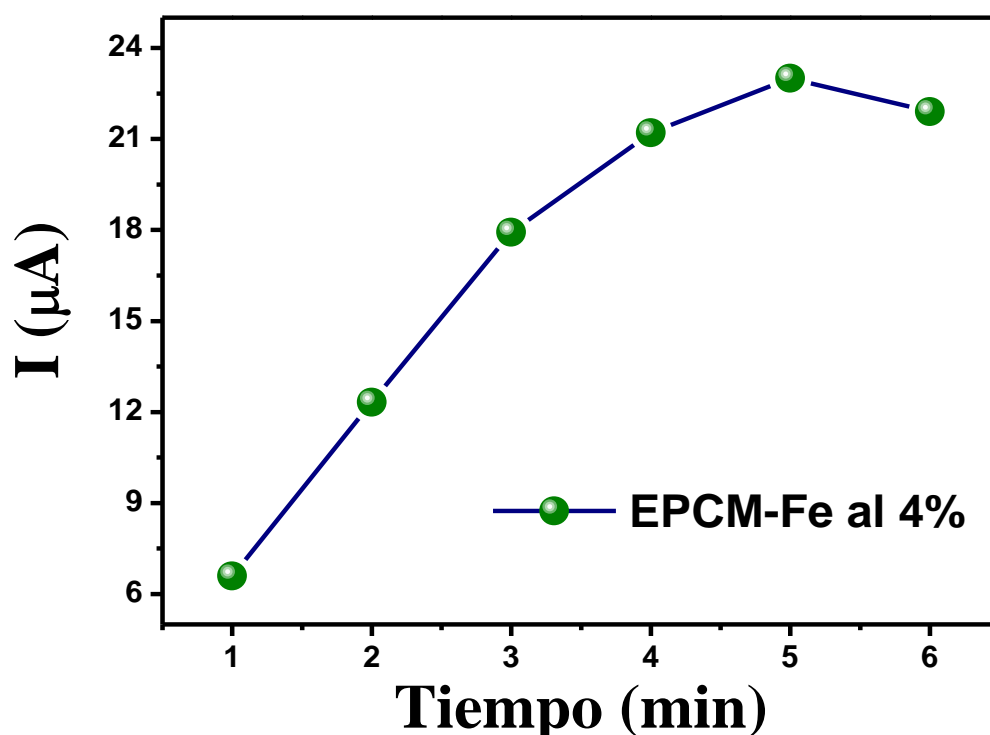


Figura 7.18. Dependencia de la deposición de arsénico (corriente pico) vs tiempo de electrodeposición sobre un EPCM-Fe al 4 % en una solución de As(V) $1.7 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ en NaNO_3 0.1 molL^{-1} a pH 2.5 y saturada de argón. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. La corriente fue corregida al restarse la contribución eléctrica de la línea base menos la intensidad de corriente del pico anódico.

En la Fig. 7.19 se muestran cuatro respuestas voltamperométricas correspondientes a la detección de arsénico en el **EPCM-Fe** al 4 % en las condiciones experimentales mencionadas con anterioridad y de forma consecutiva, sin renovar la superficie del electrodo y reduciendo solo una vez al

arsénico en solución. En las respuestas subsecuentes, correspondientes al segundo, tercer y cuarto barrido de potencial en dirección anódica, se puede observar una clara disminución en la intensidad de corriente pico alrededor de los valores de potencial de -0.31 y 0.002 V, indicando que el arsénico reducido en la superficie del electrodo se reoxida y redisuelve considerablemente en la segunda voltamperometría de pulso diferencial y casi en su totalidad al realizarse cuatro voltamperometrías consecutivas. Este experimento confirma que una cantidad importante del arsénico depositado en el electrodo puede ser detectado, aumentando las expectativas de reutilizar este electrodo renovando solamente su superficie.

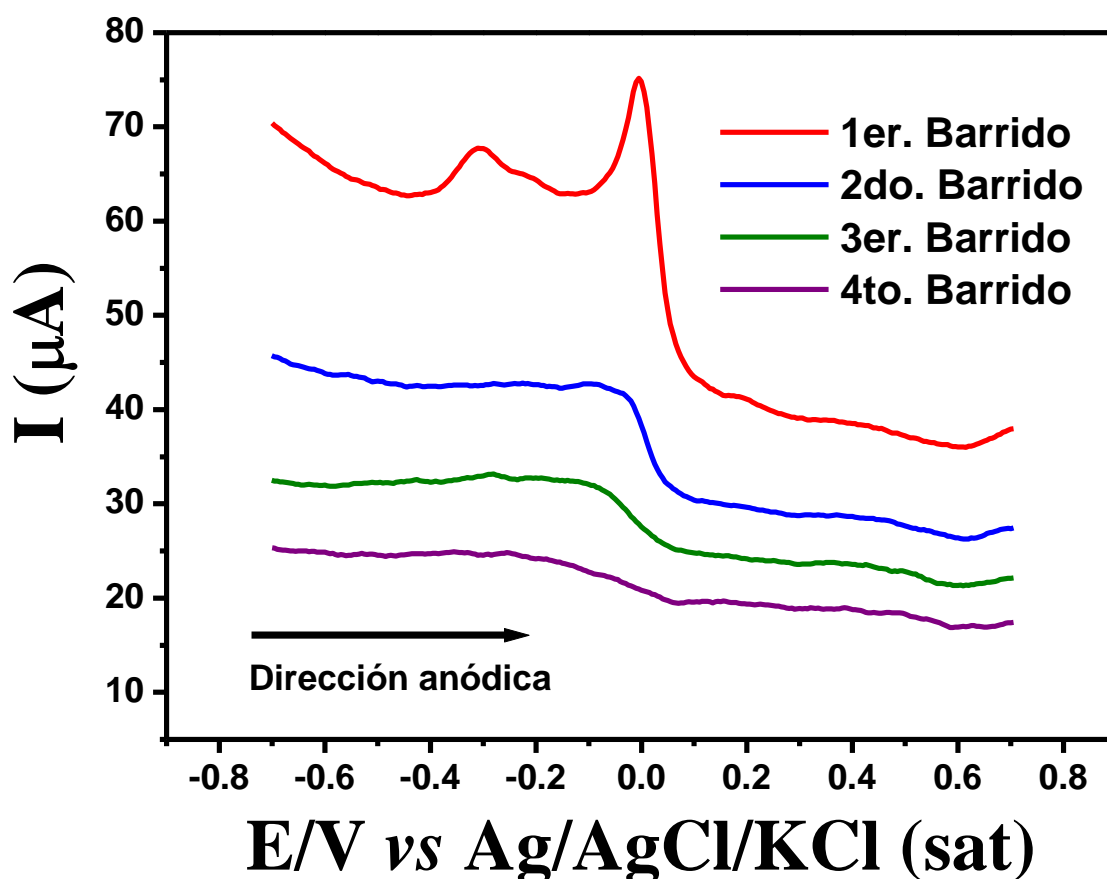


Figura 7.19. Respuesta voltamperométrica de pulso diferencial de cuatro barridos de potencial consecutivos en dirección anódica, sin renovar la superficie del electrodo, de As(V) $1.7 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ en 0.1 molL^{-1} de NaNO_3 a partir de -0.70 a 0.70 V (vs. Ag/AgCl/KCl(sat)) y $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$. Potencial de pretratamiento: -1.10 V por 5 s. Las soluciones se saturaron con argón y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

Con el objetivo de optimizar las condiciones experimentales en la respuesta voltamperométrica del arsénico, se evaluaron parámetros como el pH y la fuerza iónica de la solución. En las siguientes dos secciones se analiza la influencia de estos parámetros en la señal de detección de este contaminante.

7.3.1. Efecto del pH en la detección electroquímica del arsénico

Para evaluar el efecto del pH en la detección del arsénico, se realizaron experimentos de DPV a las condiciones experimentales mencionadas anteriormente utilizando el **EPCM-Fe** al 4 % y variando el pH en un intervalo de 1.0 a 3.0 dividido en cinco puntos con una separación de 0.5 (1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0). Se seleccionó este intervalo de pH por que es el que se ha empleado en estudios previos. El pH se ajustó con una solución concentrada de HNO₃ y/o NaOH. La solución tuvo una concentración de As(V) $1.7 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ y electrolito soporte de NaNO₃ 0.1 molL^{-1} .

Se puede observar en la Fig. 7.20 que la intensidad de corriente producto de la detección de arsénico aumenta conforme el pH de la solución es más elevado en el intervalo de 1.0 a 2.0, teniendo un valor mínimo de $8.34 \mu\text{A}$ a pH 1.0 y llegando a un valor máximo de $25.31 \mu\text{A}$ a pH 2.0. Estos resultados indican que existe un efecto del pH sobre la detección de arsénico, presentándose un aumento en corriente de 34.35 %. Cabe mencionar que la detección de las especies H_2AsO_4^- a pH 3.0 no fue favorable, es decir, fue indetectable, sugiriendo que a este valor de pH, el arsénico tiene problemas de irreversibilidad en el proceso de reducción llevado a cabo en la superficie del electrodo.

Analizando la detección del arsénico en función de la carga superficial del material, se puede deducir que debido a que el intervalo de pH en el cual se está llevando a cabo esta detección (1.0 a 2.0), es menor al PZC de la PCM-Fe al 4 % expuesta en la superficie del electrodo (2.3, ver sección 7.1.4), el material se carga positivamente, siendo más positivo a pH 1.0 y disminuyendo conforme aumenta el pH. Esto implica que existe una mayor atracción electrostática de los aniones H_2AsO_4^- a la superficie del material, la cual decrece conforme aumenta el pH, debido al incremento de las repulsiones

electrostáticas que se producen, lo cual afecta el proceso de adsorción de este contaminante. Por tal motivo, se esperaría que la intensidad de corriente (en respuesta a la detección de arsénico) disminuyera conforme el pH de la solución se incrementara; sin embargo, se da de manera inversa, sugiriendo que los proceso redox que ocurren en la solución por parte de las especies electroactivas, los cuales se mencionaron en la sección 7.3, son los que determinan este comportamiento.

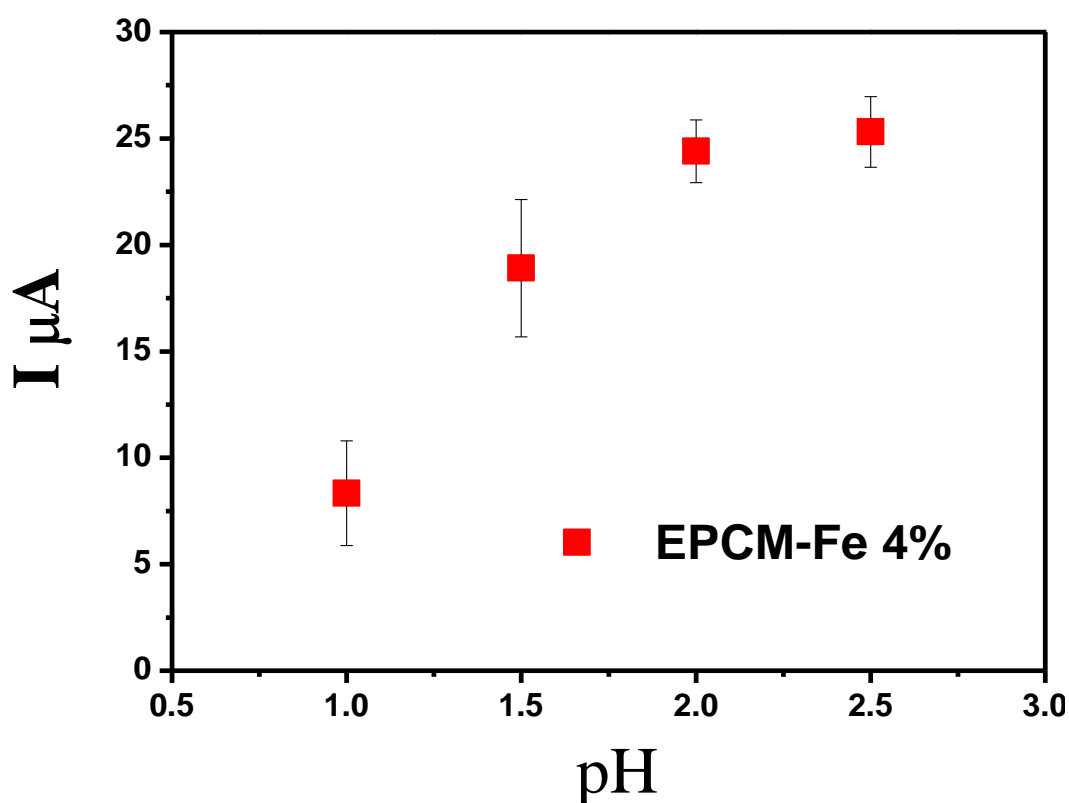
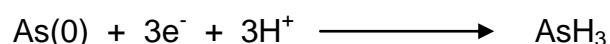


Figura 7.20. Efecto del pH en la detección electroquímica del arsénico

Melitas et al, (2002) y Yamada et al, (2008) coincidieron en sus respectivos estudios electroquímicos, en que la reducción de las especies de As(V) en solución se lleva a cabo a potenciales negativos alrededor de -1.0 V (vs Ag/AgCl/KCl (sat)), aunado a esto, observaron que la aplicación de estos potenciales genera gas hidrógeno en la solución, el cual puede interferir en la detección de este metaloide al bloquear los sitios activos de adsorción de As(0), dando como respuesta, una disminución en intensidad de corriente en la detección de este contaminante. Por otro lado, Wei y Somasundaran (2004) concluyeron que la reducción de As(III) a As(0) se logra a pH extremadamente

ácido (pH inferior a 1.0) y aplicando un potencial de reducción de -1.0 V (vs SCE), favoreciendo la generación de hidrógeno en la solución y formando gas arsina (AsH_3). Debido a esto, la disminución en la intensidad de corriente anódica del arsénico a pH's más ácidos, se debe posiblemente a la generación de AsH_3 en la superficie del electrodo durante la reducción de H_3AsO_3 a $\text{As}(0)$, lo cual es favorecido a altas concentraciones de iones H^+ . De forma similar, la disminución en la corriente anódica del arsénico a pH's bajos se puede deber al bloqueo de sitios activos de adsorción por parte de los iones H^+ , los cuales se encuentran en mayor concentración conforme el pH es más ácido (Melitas et al, 2002)

Bajo las condiciones de reducción en la cual se realizaron los experimentos de detección de arsénico y el pH del medio, es factible proponer que se forma arsina a través de la siguiente reacción:



7.3.2. Efecto de la fuerza iónica en la detección electroquímica del arsénico

Para evaluar el efecto de la fuerza iónica en la detección de arsénico, se analizó la respuesta voltamperométrica mediante la intensidad de la corriente pico, variando la concentración de la sal de NaNO_3 , la cual fungió como electrolito soporte en los experimentos electroquímicos. Para esto, se utilizó también la técnica DPV a las condiciones experimentales ya antes mencionadas, pH 2.5, concentración de As(V) $1.7 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ y utilizando el **EPCM-Fe** al 4 %. La concentración del electrolito soporte se varió en 0.01, 0.025, 0.05, 0.1 y 0.2 molL^{-1} . Las intensidades de corriente de los picos anódicos del arsénico en función de la concentración del electrolito soporte, se muestran en la Fig. 7.21.

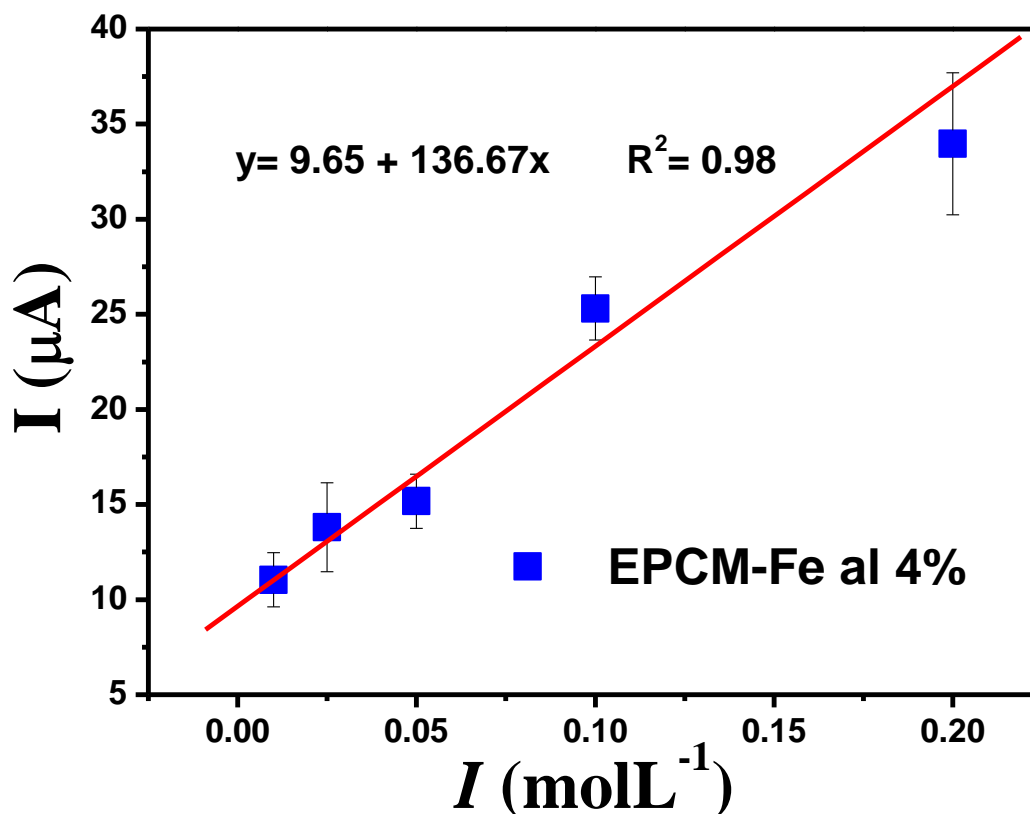


Figura 7.21. Efecto de la fuerza iónica del medio electrolítico en la detección del arsénico.

En esta gráfica se puede observar una tendencia lineal con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.98$. De forma general, se puede deducir que la intensidad de corriente anódica en la detección del arsénico es directamente proporcional a la concentración del electrolito soporte presente en la solución, es decir, la intensidad de corriente aumenta conforme la concentración de NaNO_3 es mayor.

Como se ha mencionado anteriormente, la respuesta voltamperométrica de especies electroactivas a estudiar, depende de la conductividad eléctrica del medio, la cual es proporcionada por el electrolito soporte. Por tal motivo, al aumentar la concentración del NaNO_3 en la solución, la conductividad eléctrica del medio aumenta y por consiguiente, se puede apreciar una mejor respuesta voltamperométrica en la detección del arsénico, la cual se ve reflejada en el aumento de la intensidad de corriente.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos de las isotermas de adsorción analizadas en el apartado 7.2, se observó que existe una competitividad entre los iones NO_3^- y H_2AsO_4^- por los sitios activos de

adsorción en el material modificado. Por tal motivo, se esperaría que la detección de arsénico resultara afectada conforme aumentara la concentración de los iones NO_3^- debido a la competitividad de estos aniones por los sitios activos de adsorción en la superficie del electrodo, dando como resultado una disminución en la intensidad de corriente anódica. Sin embargo, se observa un comportamiento inverso, lo cual puede ser atribuido a las condiciones experimentales electroquímicas, las cuales pueden variar y optimizarse según sea la concentración del electrolito soporte en el medio. Además, el imponer un potencial sobre el electrodo de trabajo, posiblemente puede provocar que la cinética de adsorción de los iones NO_3^- sea más lenta (Su y Puls, 2001)

Cabe mencionar que los iones nitrato son la forma más usual y estable en que el nitrógeno está presente en las aguas subterráneas. Su concentración en acuíferos no contaminados varía ampliamente, aunque no suele sobrepasar los 10 mgL^{-1} lo cual equivale a $1.6 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ (Pacheco y Cabrera, 2003).

La menor concentración de NaNO_3 utilizada en estos experimentos electroquímicos sobrepasa aproximadamente 100 veces la concentración de iones NO_3^- presentes en aguas subterráneas; sin embargo, al utilizarse una concentración tan pequeña de electrolito soporte, esta no nos proporcionaría una buena conductividad eléctrica en el medio, con lo cual los experimentos electroquímicos no se hubieran podido llevar a cabo.

7.3.3. Calibración de los electrodos de pasta de carbón modificados con partículas de hierro

Con la finalidad de confirmar que el pico II de la Fig. 7.13 A corresponde al proceso de oxidación del As(III) a As(V) y determinar la sensibilidad de los **EPCM-Fe**, se hicieron experimentos de DPV variando la concentración de la sal de As(V), a pH 2.5 y usando los parámetros experimentales óptimos seleccionados anteriormente. La calibración se llevó a cabo para los **EPCM-Fe** al 4 % y 6 %. La Fig. 7.22 muestra las corrientes de pico anódicas obtenidas en función de la variación de la concentración de esta sal.

Para el **EPCM-Fe** al 4 %, la respuesta es lineal hasta $1.78 \times 10^4 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, y el límite de detección es de $5.76 \times 10^3 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$. La pendiente de la gráfica es de $1.0 \times 10^{-3} \text{ } \mu\text{A}/\mu\text{gL}^{-1}$ teniendo un coeficiente de correlación lineal de 0.99. Para

el **EPCM-Fe** al 6 %, la respuesta fue lineal hasta $1.84 \times 10^4 \mu\text{gL}^{-1}$, y el límite de detección es de $5.92 \times 10^3 \mu\text{gL}^{-1}$. La pendiente de la gráfica es de $2.7 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\mu\text{gL}^{-1}$ y el coeficiente de correlación de 0.97.

Como se puede observar, la sensibilidad en la detección de este contaminante por parte de los electrodos modificados con partículas de hierro, es muy elevada, sobrepasando por mucho el límite máximo permisible establecido por normas nacionales e internacionales ($25 \mu\text{gL}^{-1}$ y $10 \mu\text{gL}^{-1}$ respectivamente). Para confirmar que el sensor es capaz de medir arsénico en valores alrededor de los límites permisibles, se decidió hacer experimentos de detección electroquímica con el **EPCM-Fe** al 4 %, bajando drásticamente la concentración de arsénico hasta valores los cuales coincidieran con las normas oficiales ambientales, en un intervalo entre $10 \mu\text{gL}^{-1}$ y $200 \mu\text{gL}^{-1}$

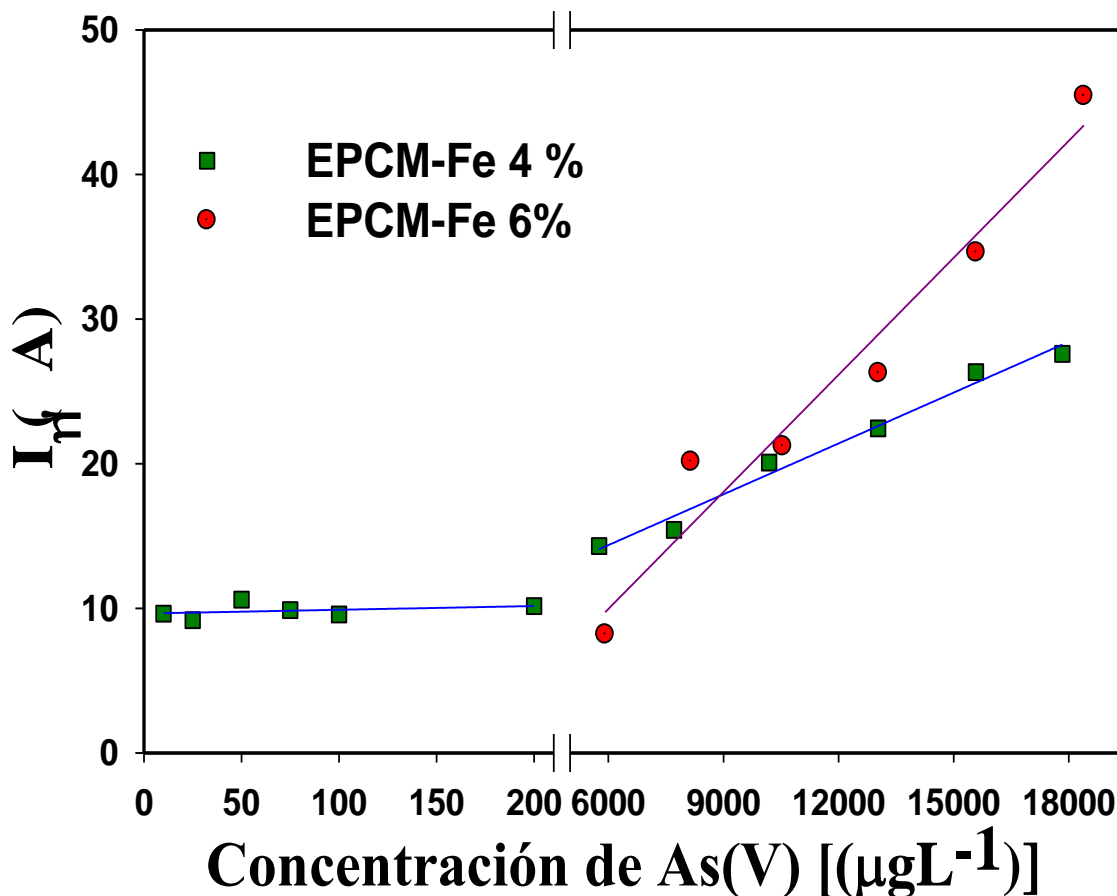


Figura 7.22. Calibración del EPCM-Fe al 4 % y 6 % en la detección del arsénico.

En la Fig. 7.23 se presentan las respuestas voltamperométricas del arsénico a concentraciones de $10 \mu\text{gL}^{-1}$ y $25 \mu\text{gL}^{-1}$ sobre el **EPCM-Fe** al 4 % y se compara con la respuesta de un **EPC-SM**. En el pico A de esta gráfica, se puede ver que es muy ancho, lo cual puede deberse a picos traslapados en un valor de potencial de alrededor $E_{pa} \approx -0.21 \text{ V}$ y $I_{pa} \approx 111.42 \mu\text{A}$, cuando la concentración de As(V) es de $10 \mu\text{gL}^{-1}$. De igual manera, se observa un pico poco definido (pico B) a un valor de potencial de $E_{pa} \approx -0.21 \text{ V}$ y $I_{pa} \approx 75.54 \mu\text{A}$ cuando la concentración de As(V) es de $25 \mu\text{gL}^{-1}$. Estos dos picos pueden estar asociados al proceso de oxidación de As(0) a H_3AsO_3 , el cual se discutió en secciones pasadas, ya que el valor se aproxima al del pico II de la Fig. 7.13 A. Por otro lado, se visualizan unos picos traslapados en las dos gráficas (C) a un valor aproximado de $E_{pa} = -0.05 \text{ V}$ que coincide con los del pico I de la Fig. 7.13 A, por lo que pueden ser atribuidos a la reducción de H_3AsO_3 a H_2AsO_4^- , siendo poco definidos, debido posiblemente a las bajas concentraciones de los aniones de As(V) en la solución. Además, la adsorción del anión H_2AsO_4^- a bajas concentraciones, se ve perjudicada por la competencia de los aniones NO_3^- debido a que se encuentra en mayor concentración.

En esta misma gráfica se muestra una respuesta voltamperométrica del As(V) a una concentración de $10 \mu\text{gL}^{-1}$ sobre un **EPC-SM**, observándose picos poco intensos apenas perceptibles, es decir, una casi nula detección de este contaminante, por el contrario, al realizarse este mismo experimento en un **EPCM-Fe**, se observaron los picos traslapados A, B y C poco definidos del arsénico en solución, lo cual nos vuelve a sugerir que las partículas de hierro mejoran la detección de este contaminante, debido a la alta afinidad que existe entre este y el hierro.

En la Fig. 7.22 se visualiza la calibración del **EPCM-Fe** al 4 % a bajas concentraciones de arsénico, esto con el fin de establecer la sensibilidad de este electrodo en un intervalo de 10 a $200 \mu\text{gL}^{-1}$. Como se puede observar, el coeficiente de correlación lineal de esta calibración es de 0.13, indicando que no existe este tipo de relación. Este comportamiento sugiere que a bajas concentraciones de arsénico, se esté modificando el mecanismo de reacción y que alguna de las etapas que era determinante en la reacción a altas concentraciones, ahora no lo sea. Por consiguiente, es necesario evaluar

nuevos parámetros electroquímicos y optimizar las condiciones experimentales para amplificar la señal de detección de este contaminante. Sin embargo, es importante destacar que se logró detectar arsénico a bajas concentraciones, indicando que este electrodo podría ser potencialmente aplicado como un sensor en la detección de arsénico en muestras de agua real.

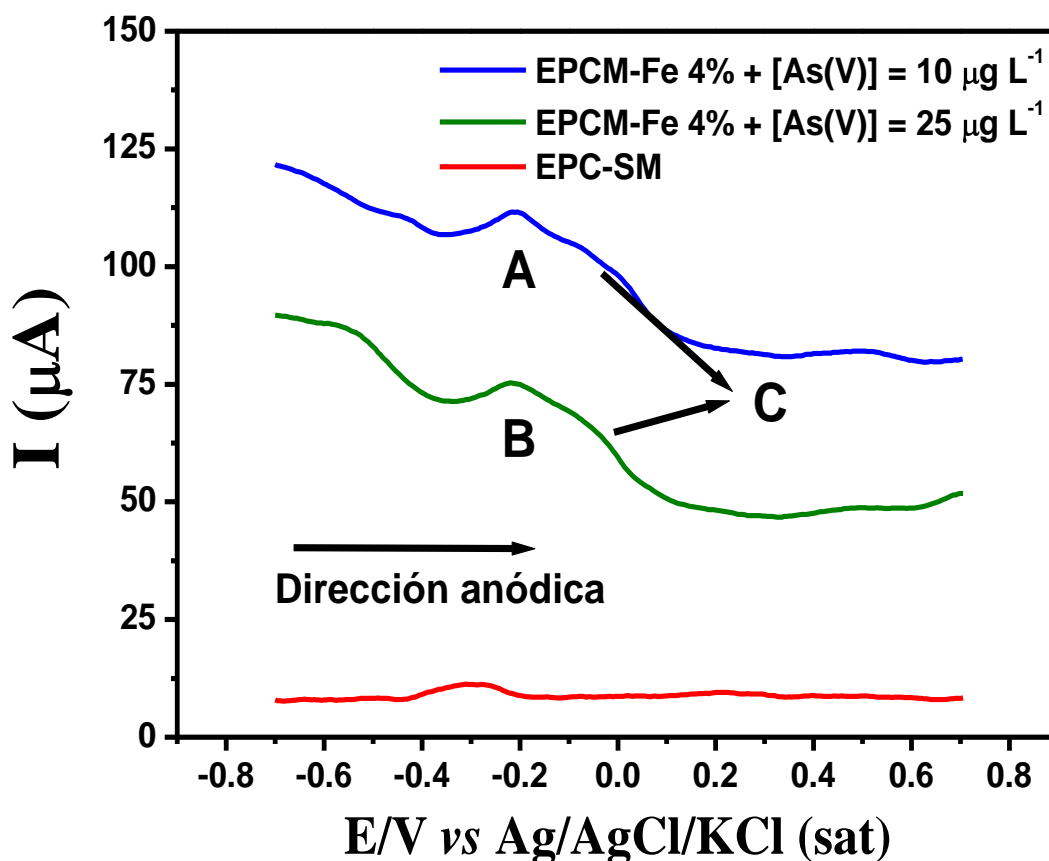


Figura 7.23. Respuesta voltamperométrica de una solución de As(V) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ y 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ en 0.1 $\text{NaNO}_3 \text{ mol L}^{-1}$ en los EPCM-Fe al 4 % y EPC-SM. Potencial de reducción: -1.10 V por 180 s. Barrido de potencial en dirección anódica: -0.70 a 0.70 V (vs. Ag/AgCl/KCl(sat)), a $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$. Potencial de pretratamiento: -1.10 V por 5 s. Las soluciones se saturaron de argón y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

8. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación, se concluye lo siguiente:

- El medio electrolítico disminuyó significativamente la capacidad de adsorción de As(V).
- La respuesta voltamperométrica de arsénico es mejor definida en un EPCM en comparación con un EPC-SM, debido a la presencia de las formas cristalinas de hierro en la superficie del electrodo.
- La disminución en corriente eléctrica en la señal de detección de arsénico a pH's más ácidos, se debió al bloqueo de sitios activos por parte de los iones H^+ y por la generación de arsina en la superficie del electrodo.
- La señal de detección de arsénico fue lineal conforme aumentó la concentración del electrolito soporte ($NaNO_3$), debido a una mejor conductividad eléctrica en el medio proporcionada por esta sal.
- Se pudo detectar arsénico sin adicionar alguna sustancia química como agente reductor.
- La detección de este contaminante se llevó a cabo en un medio menos ácido (pH 2.5) en comparación con otros estudios.
- La reducción química de As(V) a As(III) ocurre debido a las especies electro disueltas de los hidro(óxidos), seguido de una reducción electroquímica de As(III) a As(0) en la superficie del electrodo.
- El EPCM-Fe detectó arsénico a bajas concentraciones (del orden de $10 \mu gL^{-1}$), por lo cual, este electrodo podría ser potencialmente aplicado como sensor para la detección de este contaminante en muestras de agua real.

9. Referencias

- Adriano, D. (2001). Arsenic. En *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals* (págs. 220-256). Berlín, Alemania.: Springer-Verlag.
- Alegret, S., Del valle, M., & Merkoci, A. (2004). *Sensores Electroquímicos*. Barcelos, España: Servicio de publicaciones. Universidad Autónoma de Barcelona.
- Arcibar, J. A., Ávalos, M., & Rangel, J. (2012). Effect of Phosphate on the Particle Size of Ferric Oxyhydroxides Anchored onto Activated Carbon: As(V) Removal from Water. *Environmental Science and Technology* 46 , 9577-9583.
- ATSDR, A. f. (1 de Octubre de 2009). *Case Studies in Environmental Health and Medicine Education*. Recuperado el 13 de Junio de 2012, de Arsenic Toxicity: <http://www.atsdr.cdc.gov/csem/arsenic/docs/arsenic.pdf>
- ATSDR, A. p. (Agosto de 2007). *División de Toxicología y Medicina Ambiental*. Recuperado el 14 de Junio de 2012, de Resumen de Salud Pública de Arsénico: http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs2.pdf
- Baeza, A. (2006). *Sensores y biosensores electroquímicos*. México: Depto. Química Analítica. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Barrado, E., Castrillejo, Y., Del real, E., Pardo, R., & Sanchez, P. (1990). Indirect polarographic determination of arsenic. *Talanta* 37 , 325-327.
- Berrones, M., & Lascano, L. (2009). Síntesis de nanopartículas de hematita por el método de precipitación controlada. *Revista Politécnica* 30 , 91-99.
- Bocanegra, O., & Alvarez, A. (2002). Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud. *Groundwater and Human Development* , 21-27.
- Brett, C., & Oliveira, A. (1994). *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. New York, U.S.A.: Oxford University Press.
- Brusciotti, F., & Duby, P. (2007). Cyclic voltammetry study of arsenic in acid solutions . *Electrochimica Acta* 52 , 6644-6649.

- Calvero, R. (2003). *Estudio del comportamiento del hexaclorociclohexano en el sistema suelo-planta para su aplicación en técnicas de fitocorrección: Tesis Doctoral*. Santiago de Compostela, España: Universidad de Santiago de Compostela.
- Cavicchioli, A., La-Scala, M., & Gutz, I. (2004). Analysis and speciation of traces of arsenic in environmental, food and industrial samples by voltammetry: a review. *Electroanalysis* 9 , 697-711.
- Cepria, G., Hamida, S., Laborda, F., & Castillo, J. (2007). Direct reduction of As(V) physically attached to a graphite electrode mediated by Fe(III). *Journal Apply Electrochemistry* 37 , 1171-1176.
- Cepria, G., Hamida, S., Laborda, F., & Catillo, J. (2009). Electroanalytical determination of arsenic(III) and total arsenic in 1mol L⁻¹ HCL using a carbonaceous electrode without a reducing agent. *Analytical Letters* 42 , 1971-1985.
- Chadim, P., Svancara, I., Pihlar, B., & Vytras, K. (2000). Gold-plated carbon paste electrodes for anodic stripping determination of arsenic. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 65 , 1035-1046.
- Cházaro-Ruiz, L. (2006). *Activación electroquímica de rutenos con ligantes heterodienilo*. México, D.F.: Tesis de Doctorado: Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.
- Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F., & Dempsey, B. (2007). Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research* 41 , 1851-1858.
- Chukhrov, F., Zvyagin, B., Gorshkon, A., Yermilova, L., & et, a. (1977). Feroxyhyte, a new modification of FeOOH. *International Geology Review* 19 , 873-890.
- CONAGUA, C. N. (1999). Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos Mexicanos . *Gerencia de Saneamiento y Calidad del Agua*.

- Cornell, R., & Schwertmann, U. (2003). The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. *Wiley-VCH*, 1-39.
- Cortés, M., Otero, T., Méndez, M., Suárez, M., Díaz, M., & Vera, E. (2006). Desarrollo de sensores electroquímicos. *Revista Colombiana de Física* 38, 1355-1358.
- Cortina, J., Fiúza, A., Silva, A., & Litter, M. (2010). Tecnologías de tratamiento in-situ de aguas subterráneas. En M. Litter, A. Sancha, & A. Ingallinella, *IBEROARSEN Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas* (págs. 111-142). Argentina: CYTED.
- Davis, P., Dulude, G., Griffin, R., Matson, R., & Zink, E. (1978). Determination of total arsenic at the nanogram level by high-speed anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry* 50, 137-143.
- Deng, P., Fei, J., Zhang, J., & Li, J. (2008). Trace determination of zirconium using anodic adsorptive voltammetry at a carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. *Chinese Science Bulletin* 53, 1665-1670.
- Eguiarte, L., Alonso, R., & Jiménez, R. (1996). Determination of total arsenic in soils by differential-pulse cathodic stripping voltammetry. *Analyst* 121, 1835-1838.
- Evans, D. (1990). Solution electron-transfer reactions in organic and organometallic electrochemistry. *Chemical Reviews* 90, 739-751.
- Faulkner, L. (1983). Understanding electrochemistry: some distinctive concepts. *Journal of Chemical Education* 60, 262-264.
- Feeney, R., & Kounaves, S. (2000). On-site analysis of arsenic in groundwater using a microfabricated gold ultramicroelectrode array. *Analytical Chemistry* 72, 2222-2228.
- Feeney, R., & Kounaves, S. (2002). Voltammetric measurement of arsenic in natural water. *Talanta* 58, 23-31.
- Flores-Álvarez, J., González, I., García-de la Rosa, L., Mancilla-Peña, F., & Reyes-Gómez, J. (2011). Carbon paste electrodes modified with biosolids, soils and biocomposites utilized to study the interaction between organic matter and copper. *Journal of Environmental Management* 92, 448-456.

- Flynn, C. M. (1984). Hydrolysis of inorganic iron(III) salts. *Chemical Reviews Journal* 84 , 31-41.
- Fuente, E., Menéndez, J., & Montes-Morán, M. (2003). Basic surface oxides on carbon materials: A global review. *Langmuir* 107 , 6350-6359.
- Gallagher, P., Schwegel, C., Wei, X., & Creed, J. (2001). Speciation and preservation of inorganic arsenic in drinking water sources using EDTA with IC separation and ICP-MS detection. *Journal of Environmental Monitoring* 3 , 371-376.
- Gao, C., Yu, X., Xiong, S., Liu, J., & Huang, X. (2013). Electrochemical detection of arsenic(III) completely free from noble Metal: Fe₃O₄ microspheres-room temperature ionic liquid composite showing better performance than gold. *Analytical Chemistry* , 2673-2680.
- Gebel, T. (2001). Genotoxicity of arsenical compounds. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 203 , 249-262.
- Gibbon-Walsh, K., Salaun, P., & Van der Verg, C. (2012). Determination of arsenate in natural pH seawater using a manganese-coated gold microwire electrode. *Analitica Chimica Acta* 710 , 5057.
- Gibbon-Walsh, K., Salaun, P., Kalle-Uroic, M., Feldmann, J., McArthur, J., & Van den Berg, C. (2011). Voltammetric determination of arsenic in high iron and manganese groundwaters. *Talanta* 85 , 1404-1411.
- Giles, D., Mohapatra, M., Issa, T., Anand, S., & Singh, P. (2011). Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of Environmental Management* (92) , 3011-3022.
- Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., & Duro, L. (2007). Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal Hazardous Material* (3) , 575-580.
- González, I., & Oropeza, M. (13 de Octubre de 2009). EMC=COSMO. *La Enciclopedia de las Ciencias y Tecnología en México*. Recuperado el 6 de Junio de 2013, de <http://www.izt.uam.mx/cosmosecm/ELECTROQUIMICA.html>
- Greulach, U., & Henza, G. (1995). Analysis of arsenic(V) by cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* 306 , 217-223.

- Grygar, T. (1995). Kinetics of electrochemical reductive dissolution of iron(III) hydroxy-oxides. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 60 , 1261-1273.
- Guo, H., Li, Y., & Zhao, K. (2010). Arsenate removal from aqueous solution using synthetic siderite. *Journal of Hazardous Materials* 176 , 174-180.
- Guo, X., Du, Y., Chen, F., Park, H., & Xie, Y. (2007). Mechanism of removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide (β -FeOOH): EXAFS study. *Journal of Colloid and Interface Science* (314) , 427-433.
- Gupta, K., Biswas, K., & Ghosh, U. (2008). Nanostructure iron(III)-zirconium(IV) binary mixed oxide: synthesis, characterization, and physicochemical aspects of arsenic(III) sorption from the aqueous solution. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47 , 9903-9912.
- Hasegawa, H., Sohrin, Y., Seki, K., & et, a. (2001). Biosynthesis and release of methylarsenic compounds during the growth of freshwater algae. *Chemosphere* 43 , 265-272.
- He, Y., Zheng, Y., & Locke, D. (2007). Cathodic stripping voltammetric analysis of arsenic species in environmental water samples. *Microchemical Journal* 85 , 265-269.
- He, Y., Zheng, Y., Ramnaraine, M., & Locke, D. (2004). Differential pulse cathodic stripping voltammetric speciation of trace level inorganic arsenic compounds in natural water samples. *Analytica Chimica Acta* 51 , 55-61.
- Hernández-Santos, D., González-García, M., & Costa, A. (2002). Metal-nanoparticles based electroanalysis. *Electroanalysis* 14 , 1225-1235.
- Huang, H., & Dasgupta, P. (1999). A field-deployable instrument for the measurement and speciation of arsenic in potable water. *Analytical Chimica Acta* 380 , 27-37.
- Hughes, M. (2002). Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters* 133 , 1-16.
- IARC, I. A. (2009). A review of Human Carcinogens. Arsenic and arsenic compounds. En WHO., *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 100 (págs. 41-85). Lyon, France .

- Jain, A., & Ali, I. (2000). Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research* 34 , 4304-4312.
- Jain, A., Raven, K., & Loeppert, R. (1999). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environmental Science Technology* (33) , 1179-1184.
- Jang, M., Chen, W., & Cannon, F. (2008). Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal. *Environmental Science and Technology* 42 , 3369-3374.
- Jia, Y., & Demopoulos, G. (2005). Adsorption of arsenate onto ferrihydrite from aqueous solution: influence of media (sulfate vs nitrate), added gypsum, and pH alteration. *Environmental Science Technology* 39 , 9523-9527.
- Jolivet, J., Corinne, C., & Tronc, E. (2004). Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. *The Royal Society of Chemistry* 5 , 481-487.
- Kamenev, A., Orlov, S., & Lyakhov, B. (2001). electrochemical preconcentration of arsenic (III) in its determination by stripping voltammetry at graphite electrodes modified with gold and copper. *Journal of Analytical Chemistry* 56 , 850-855.
- Kao, W., & Kuwana, T. (1984). Electrochemical oxidation of arsenious acid at a platinum electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 169 , 167-179.
- Karim, Z. (1984). Characteristics of ferrihydrites formed by oxidation of FeCl₂ solutions containing different amounts of silica. *Clays and Clay Minerals* 32 , 181-184.
- Lan, Y., Luo, H., Ren, X., Wang, Y., & Liu, Y. (2012). Anodic stripping voltammetric determination of arsenic(III) using a glassy carbon electrode modified with gold-palladium bimetallic nanoparticles. *Microchim Acta* 178 , 153-161.
- Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B., & Bollinger, J. (2002). Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *Journal Colloid Interface Science* 255 , 52-58.

- León y León, C., & Radovic, L. (1994). Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces. En *Chemistry and Physics of Carbon* (págs. 227-405). New York: Marcel Dekker.
- Li, H., & Smart, R. (1996). Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic(III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* 325 , 25-32.
- Litter, M., Armienta, M., & Farías, S. (2009). *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. Argentina: CYTED.
- Long, J., & Nagaosa, Y. (2008). Determination of trace arsenic(III) by differential-pulse anodic stripping voltammetry with in-situ plated bismuth-film electrode. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 88 , 51-60.
- López-Ramón, M., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., & Carrasco-Marín, F. (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon* 37 , 1215-1221.
- Luo, X., Wang, C., Luo, S., & et, a. (2012). Adsorption of As (III) and As (V) from water using magnetite Fe₃O₄-reduced graphite oxide-MnO₂ nanocomposites. *Chemical Engineering Journal* 187 , 45-52.
- Mabbott, G. (1983). An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* 60 , 697-702.
- Maldonado-Hódar, F., Morales-Torres, S., Pérez-Cardenas, A., & Carrasco-Marín, F. (2011). Química superficial de los materiales de carbón. *Boletín del Grupo Español Carbón* 20 , 10-15.
- Manahan, S. E. (2000). Oxidation-Reduction. En *Environmental Chemistry* (págs. 116-136). New York: LEWIS PUBLISHERS.
- Martínez, C. (2012). *Estudio cinético y al equilibrio de la acumulación de Cd²⁺ y Zn²⁺ en raíces de Typha latifolia y Eichornia Crassipes a partir de sistemas simples y multicomponente empleando técnicas electroquímicas*. San Luis Potosí, Mex.: Tesis para Maestría: Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

- Martín-Martínez, J. (1990). *Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones*. Alicante, España: Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante.
- Mays, D. E., & Hussam, A. (2009). Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment - A review. *Analytica Chimica Acta* 646 , 6-16.
- Mc Creery, R., & Cline, K. (1996). Carbon Electrodes. En P. Kissinger, & W. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry 2a. Edición* (págs. 293-332). New York: Marcel Dekker .
- Mc-Crory-Joy, C., & Rosamilia, J. (1982). Differential pulse polarography of germanium (IV), titanium(IV), arsenic(V), antimony(V), selenium(IV) and tellurium(VI) at the static mercury drop electrode in catechol-perchlorate media. *Analytica Chimica Acta* 142 , 231-238.
- Meliker, J., & Nriagu, J. (2007). Arsenic in drinking water and bladder cancer: review of epidemiological evidence. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment* 9 , 551-584.
- Melitas, N., Conklin, M., & Farrell, J. (2002). Electrochemical study of arsenate and water reduction on iron media used for arsenic removal from potable water. *Environmental Science and Technology* 36 , 3188-3193.
- Meng, X., Jing, C., & Korfiatis, G. (2003). A review of redox transformation of arsenic in aquatic environment. . En Y. Cai, & O. Braids, *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements* (págs. 70-83). ACS Symposium series 835.
- Menolasina, S., Olarte, S., Barreto, S., & Díaz, L. (2003). Construcción y caracterización de un sensor electroquímico de interés médico y farmacológico. *Revista de la Facultad de Medicina. Universidad de los Andes*. 45 , 54-60.
- Mohan, D., & Pittman, C. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- a critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142 , 1-53.

- Monroy, M., Díaz-Barriga, F., Razo, I., & Carrizales, L. (2002). *Evaluación de la contaminación por arsénico y metales pesados (Pb, Cu, Zn) y análisis de riesgo en salud en Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P.* San Luis Potosí: Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Montes-Morán, M., Suárez, D., Menéndez, J., & Fuente, E. (2004). On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon* 42 , 1219-1225.
- Negrea, A., Muntean, C., Lupa, L., Lazau, R., Ciopec, M., & Negrea, P. (2010). Arsenite adsorption on some materials containing iron. Effect of anionic species. *Chemical Bulletin of "POLITEHNICA" University of Timisoara, ROMANIA* 55 , 46-50.
- Nieto, C., & Rangel, J. (2012). Anchorage of iron hydro(oxide) nanoparticles onto activated carbon to remove As(V) from water. *Water Research* 30 , 1-10.
- Noskova, G., Zakharova, E., Kolpakova, N., & Kabakaev, A. (2012). Electrodeposition and stripping voltammetry of arsenic (III) and arsenic (V) on a carbon black-polyethylene composite electrode in the presence of iron ions. *Journal Solid State Electrochemistry* 16 , 2459-2472.
- Ortiz, R., Martínez, Y., & Hernández, R. (2006). *Técnicas electroanalíticas parte II: Voltamperometría*. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes.
- Pacheco, J., & Cabrera, A. (2003). Fuentes principales de nitrógeno y de nitratos en aguas subterráneas. *Ingeniería, Revista de Divulgación* 7 , 47-54.
- Rasul, S., Munir, A., Hossain, Z., Khan, A., Alauddin, M., & Hussam, A. (2002). Electrochemical measurement and speciation of inorganic arsenic in groundwater of Bangladesh. *Talanta* 58 , 33-43.
- Raven, K., Jain, A., & Loeppert, R. (1998). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science Technology* 32 , 344-349.
- Ravenscroft, P., Brammer, H., & Richards, K. (2009). *Arsenic pollution: a global synthesis*. United Kingdom: WILEY-BLACKWELL.

- Sadana, R. (183). Determination of Arsenic in the Presence of Copper by Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry at a Hanging Mercury Drop Electrode . *Analytical Chemistry* 55 , 304-307.
- Sahoo, S., Mohapatra, M., Anand, S., & Das, R. (2006). As(V) adsorption on nanosized goethite synthesized by emulsion precipitation route. *Indian Journal Environmental Protection* 26 , 70-75.
- Salaun, P., Planer-Friwdrich, B., & Van den Berg, C. (2007). Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode. *Analytica Chimica Acta* 585 , 312-322.
- Sanlloriente, S., Domínguez, O., & Arcos, J. (2009). Determination of arsenic(III) using platinum nanoparticle-modified screen-printed carbon-based electrodes. *Electroanalysis* 21 , 635-639.
- Sherman, D., & Randall, S. (2003). Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 , 4223-4230.
- Shin, S., & Hong, H. (2010). Anodic stripping voltammetric detection of arsenic (III) at platinum-iron(III) nanoparticles modified carbon nanotubes on glassy carbon electrode. *Bull. Korean Chem. Soc.* 31 , 3077-3083.
- Simm, A., Banks, C., & Wilkins, S. (2005). A comparison of different types of gold-carbon composite electrode for detection of arsenic (III). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 381 , 979-985.
- Slijkic, B., Banks, C., Crossley, A., & Compton, R. (2006). Iron (III) oxide graphite composite electrodes: application to the electroanalytical detection of hydrazine and hydrogen peroxide. *Electroanalysis* 18 , 1757-1762.
- Smedley, P., & Kinniburgh, D. (2002). A review of the sources, behavior and distribution of arsenic in natural water. *Applied Geochemistry* 17 , 517-568.
- Solozhenkin, P., Deliyanni, E., Bakoyannakis, V. Z., & Matis, K. (2003). Removal of As(V) ion from solution by akaganeite bgr-FeO(OH) nanocrystals. *Journal of Mining Science* 39 , 287-296.

- Song, Y., & Swain, G. (2007). Total inorganic arsenic detection in real water samples using anodic stripping voltammetry and a gold-coated diamond thin-film electrode. *Analytica Chimica Acta* 593 , 7-12.
- Stetter, J., Penrose, W., & Yao, S. (2003). Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors and ECS. *Journal of the Electrochemical Society* 150 , S11-S16.
- Stradiotto, N., Yamanaka, H., & Zanoni, M. (2003). Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14 , 159-173.
- Su, C., & Puls, R. (2001). Arsenate and arsenite removal by zerovalente iron: effects of phosphates, silicate, carbonate, borate, sulfate, chromate, molybdate, and nitrate, relative to chloride. *Environmental Sciences and Technology* 35 , 4562-4568.
- Svancara, I., & Schachl, K. (1999). Testing of unmodified carbon paste electrodes. *Chemické Listy* 93 , 490-499.
- Svancara, I., Matousek, M., Sikora, E., Schachl, K., Kalcher, K., & Vytras, K. (1997). Carbon paste electrodes plated with a gold film for the voltammetric determination of mercury (II). *Electroanalysis* 9 , 827-833.
- Svancara, I., Vytras, K., Barek, J., & Zima, J. (2001). Carbon paste electrodes in modern electroanalysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 31 , 311-3445.
- Svancara, I., Vytras, K., & Bobrowski, A. (2002). Determination of arsenic at a gold-plated carbon paste electrode using constant current stripping analysis. *Talanta* 58 , 45-55.
- Svancara, 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 , 7-28.
- Tashkhourian, J., Javadi, S., & Ana, F. (2011). Anodic stripping voltammetric determination of silver ion at a carbon paste electrode modified with carbon nanotubes. *Microchimica Acta* 173 , 79-84.

- Thomas, F., & Henze, G. (2001). Stripping analysis. En *Introduction to Voltammetric Analysis. Theory and Practice*. (págs. 58-89). Australia: CSIRO.
- USEPA 2012, E. P. (s.f.). *Arsenic in drinking water*. Recuperado el 12 de Junio de 2012, de <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/index.cfm>
- Vaclavikoca, M., Gallios, G. H., & Jakabsky, S. (2008). Removal of arsenic from water stream: an overview of available techniques. *Clean Techn Environ Policy* 10 , 89-95.
- Vitela, A., & Rangel, J. (2013). Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro(oxide) nanoparticles. *Journal of Environmental Management* 114 , 225-231.
- Vitela-Rodríguez, A. (2011). *Remoción de arsénico por medio de carbón activado modificado con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro*. San Luis Potosí, SLP.: Tesis de Maestría. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C.
- Voll, M., & Boehm, H. (1971). Basic surface oxides on carbons IV. Chemical reactions for the identification of surface groups. *Carbon* 9 , 481-488.
- Waychunas, G., Rea, B., Fuller, C., & Davis, J. (1993). Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 , 2251-2269.
- Wei, Z., & Somasundaran, P. (2004). Cyclic voltammetric study of arsenic reduction and oxidation in hydrochloric acid using a Pt RDE. *Journal of Applied Electrochemistry* 34 , 241-244.
- WHO, W. H. (2008). *Guidelines for Drinking-Water Quality 3a. Edition*. Recuperado el 12 de Junio de 2012, de http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/arsenicsum.pdf
- Xiao, L., Wildgoose, G. G., & Compton, R. G. (2008). Sensitive electrochemical detection of arsenic (III) using gold nanoparticle modified carbon nanotubes via anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* 620 , 44-49.

- Yamada, D., Ivandini, T., Komatsu, M., & et, a. (2008). Anodic stripping voltammetry of inorganic species of As³⁺ and As⁵⁺ at gold-modified boron doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 615 , 145-153.
- Yan, X., Kerrich, R., & Hendry, M. (2000). Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 , 2637-2648.
- Yoon, J., Muthutaman, G., Yang, J., & et, a. (2007). Pt-nanoparticles incorporated carbon paste electrode for the determination of Cu(II) ion by anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis* 19 , 1160-1166.
- Zima, J., & M.G van den Berg, C. (1994). Determination of arsenic in sea water by cathodic stripping voltammetry in the presence of pyrrolidine dithiocarbamate. *Analytica Chimica Acta* 289 , 291-298.

ANEXOS

Sección I. Determinación de sitios activos

Los sitios activos del grafito se cuantificaron mediante la técnica de Boehm. Para esta técnica se pesan 0.1 g del material y se adicionan 25 mL de una solución neutralizante con diferente grado de basicidad y con concentración valorada de 0.1 N. Las soluciones neutralizantes son cuatro y se utilizan para determinar un grupo funcional específico. A continuación se muestran las cuatro soluciones y sus respectivas ecuaciones para poder cuantificar los sitios oxigenados presentes en el material:

NaHCO ₃	$C_{SC} = C_{SC}$
Na ₂ CO ₃	$C_{SCL} = C_{SC} + C_{SL}$
NaOH	$C_{SCLF} = C_{SC} + C_{SL} + C_{SF}$
NaOC ₂ H ₂	$C_{SAT} = C_{SC} + C_{SL} + C_{SF} + C_{SCa}$

Donde:

C_{SC} = Concentración de grupos carboxilos (meqg⁻¹).

C_{SCL} = Concentración de grupos carboxilos y lactónicos (meqg⁻¹).

C_{SL} = Concentración de grupos lactónicos (meqg⁻¹).

C_{SCLF} = Concentración de grupos carboxilos, lactónicos y fenólicos (meqg⁻¹).

C_{SF} = Concentración de grupos fenólicos (meqg⁻¹).

C_{SAT} = Concentración de grupos ácidos totales (meqg⁻¹).

C_{SCa} = Concentración de grupos carbonilos (meqg⁻¹).

La concentración de los grupos oxigenados presentes en la superficie del material en meqg⁻¹ se calcula con la siguiente expresión matemática:

$$CSA = \frac{V_{in}(C_{in} - C_{fin})}{m} \times 1000$$

Donde:

CSA = Concentración de sitios activos (meqg⁻¹).

V_{in} = Volumen inicial de la solución neutralizante (L).

C_{in} = Concentración inicial de la solución neutralizante (eqL^{-1}).

C_{fin} = Concentración final de la solución neutralizante (eqL^{-1}).

m = masa del material (g).

La concentración final (C_{fin}) de la solución neutralizante se determina con los datos de la titulación y utilizando la siguiente ecuación:

$$C_{fin} = \frac{VT \times CT}{Vm}$$

Donde:

C_{fin} = Concentración final de la muestra (eqL^{-1}).

CT = Concentración de la solución titulante (eqL^{-1}).

VT = Volumen utilizado de la solución titulante (mL).

Vm = Volumen de la muestra de la solución titulante (mL).

El volumen utilizado de la solución titulante (HCl 0.1N) se identifica de los datos de la gráfica pH vs Volumen gastado, a través de la segunda derivada. Al valor más negativo de la segunda derivada le corresponde un valor de pH y un valor de volumen gastado, el cual es el que se utiliza para los cálculos como VT.

Sección II. Equilibrio de adsorción

La adsorción es un proceso de transferencia de masa en el cual una o más sustancias (adsorbatos) presentes en un fluido, ya sea líquido o gas, se acumulan en una fase sólida (adsorbente) y son removidas del fluido (Vitela-Rodríguez, 2011). La adsorción puede clasificarse en fisisorción y quimisorción dependiendo de la naturaleza de las fuerzas que interactúan entre el adsorbato y el adsorbente, siendo la fisisorción la que involucra fuerzas electrostáticas, mientras que la quimisorción involucra enlaces químicos (Crittenden, 2005).

En el proceso de adsorción, las moléculas del adsorbato comienzan a adsorberse en la superficie del sólido a una cierta velocidad, mientras que otras moléculas ya adsorbidas comienzan a liberarse, llegando así a un equilibrio. Una vez alcanzado este equilibrio, la concentración de la fase acuosa del

adsorbato es medida y la capacidad de adsorción es calculada utilizando el siguiente balance de masa:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del soluto (mg adsorbato/ g de adsorbente), C_o es la concentración inicial del adsorbato (mgL^{-1}), C_e es la concentración en el equilibrio (o concentración final) en mgL^{-1} , m es la masa del adsorbente (g) y V es el volumen de la solución (L). Para describir la capacidad de adsorción en el equilibrio, se han desarrollado diferentes modelos matemáticos, con los cuales se pueden ajustar los datos experimentales. Entre estos destaca el modelo de Langmuir y el de Freundlich (Crittenden, 2005).

Modelo de Langmuir

La isoterma de Langmuir o ecuación de adsorción de Langmuir relaciona la adsorción de moléculas en una superficie sólida con la concentración de un medio que se encuentre encima de la superficie sólida a una temperatura constante. Este modelo supone que: la adsorción se da en monocapa, el calor de adsorción es constante, los sitios del adsorbente son capaces de adsorber al menos una molécula y las interacciones entre las moléculas adsorbidas son despreciables. Esta isoterma puede representar mediante la siguiente expresión matemática:

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1 + bC_e}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del soluto (mg adsorbato/ g de adsorbente), C_e es la concentración en el equilibrio (mgL^{-1}), q_{max} es la máxima capacidad de adsorción (mg adsorbato/ g de adsorbente) y b es la constante de adsorción de Langmuir (Lmg^{-1}) (Crittenden, 2005).

Modelo de Freundlich

Este modelo describe el equilibrio en superficies heterogéneas y no supone que la adsorción se da en monocapas, si no a través de multicapas ya que existen interacciones entre las moléculas adsorbidas adyacentes. Las isothermas de este modelo describen la siguiente expresión matemática:

$$q_e = kC_e^{1/n}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del soluto (mg adsorbato/ g de adsorbente), C_e es la concentración en el equilibrio (mgL^{-1}), k y n son las constantes de Freundlich para la capacidad de adsorción e intensidad de adsorción respectivamente (Crittenden, 2005).

Sección III. Técnicas electroanalíticas

Como se mencionó en el marco teórico, las técnicas electroquímicas han resultado una buena alternativa para el estudio de metales pesados o metaloides en solución acuosa. La electroquímica es una parte de la química que se dedica al estudio de los procesos y factores que afectan el transporte de carga a través de la interfase formada por dos fases, generalmente un electrodo y una disolución en contacto con él (González y Oropeza, 2009). Una reacción electroquímica se puede definir como una reacción óxido-reducción en la que el intercambio de electrones tiene lugar en un electrodo, siendo heterogénea ya que se lleva a cabo en la interfase entre el electrodo y un conductor iónico (electrolito soporte) (Faulkner, 1983).

Por lo general, este tipo de reacciones se llevan a cabo en celdas con arreglo de tres electrodos, los cuales tienen funciones y características diferentes. Cuando se aplica un potencial por medio de un potencióstato, la carga se transporta por el flujo de electrones a través del electrodo de trabajo, mientras que en el electrolito soporte, la carga se transporta por el movimiento de los iones. Las especies electroactivas, o analito, son los iones disueltos en el electrolito soporte, los cuales pueden oxidarse o reducirse en la superficie del electrodo de trabajo. El electrodo auxiliar o contra electrodo, tiene la función de cerrar el circuito eléctrico y permitir el flujo de la corriente a través de la

solución, ya que en él, se realiza la semireacción opuesta a la que ocurre en la superficie del electrodo de trabajo. Por su parte, el electrodo de referencia tiene un potencial conocido y constante, el cual permite medir el potencial del electrodo de trabajo (Martínez, 2012). La Fig. 1 muestra una celda electroquímica con este tipo de arreglo.

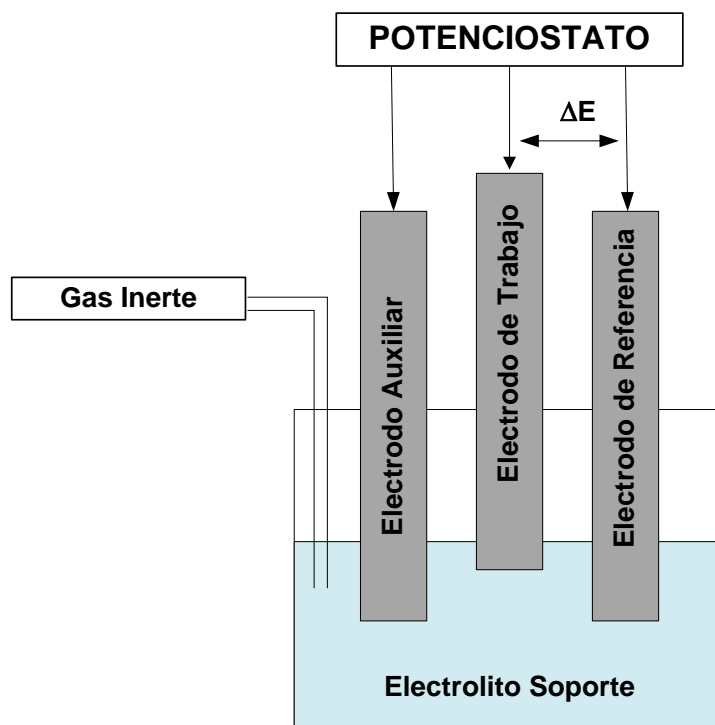


Figura 1. Celda electroquímica con arreglo de tres electrodos (Martínez, 2012).

Voltamperometría cíclica

Esta técnica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, etc. No tiene igual relevancia para determinaciones cuantitativas, sin embargo mediante ensayos relativamente sencillos y rápidos es posible obtener un importante conjunto de informaciones.

La voltamperometría cíclica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir, realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial, como lo muestra la Fig. 2. Este barrido de potencial se inicia en un valor inicial E_0 hasta un valor de corte denominado E_f . En este tipo de perturbación, la pendiente de la variación del potencial se conoce como velocidad de barrido (Ortiz et al, 2006).

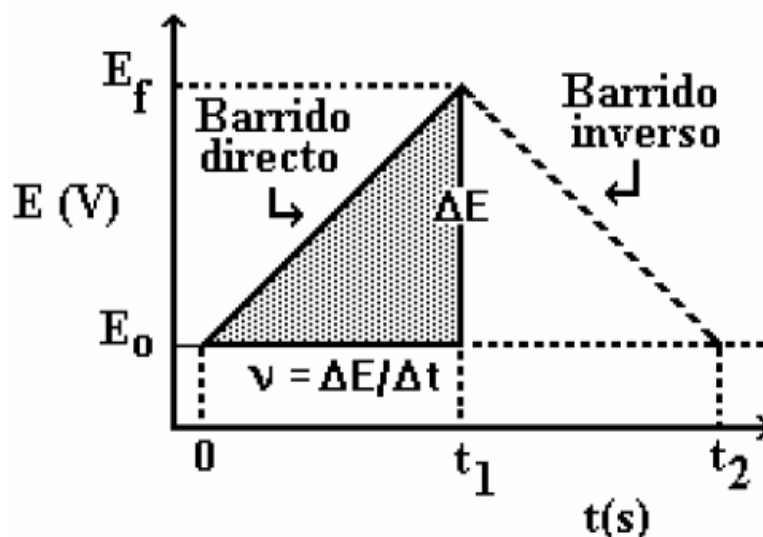


Figura 2. Señal de excitación en la voltamperometría cíclica (Ortiz et al, 2007).

Para un sistema reversible, la respuesta corriente-potencial que se obtiene es similar a la presentada en la Fig. 3. Considerando que el barrido se inicia en el sentido anódico, se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Dado que la especie que reacciona es consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que se aumenta el potencial. Una vez alcanzado el valor de potencial de inmersión (E_{λ}), el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial (Vázquez, 2007).

Voltamperometría de Pulso Diferencial

La voltamperometría de pulso diferencial (o DPV por sus siglas en inglés), es una de las técnicas electroanalíticas que alcanzó una gran popularidad a partir de los años 70's. En esta técnica, la forma de la onda en la señal de excitación, consiste en una serie de pulsos a manera de escalera donde el potencial de base aumenta gradualmente en pequeños intervalos entre 10 y 100 mV (ancho de pulso = ΔE_s). La amplitud del pulso ΔE_p , se mantiene constante respecto al potencial de base. En la Fig. 4 se puede apreciar la señal de excitación aplicada en la DPV.

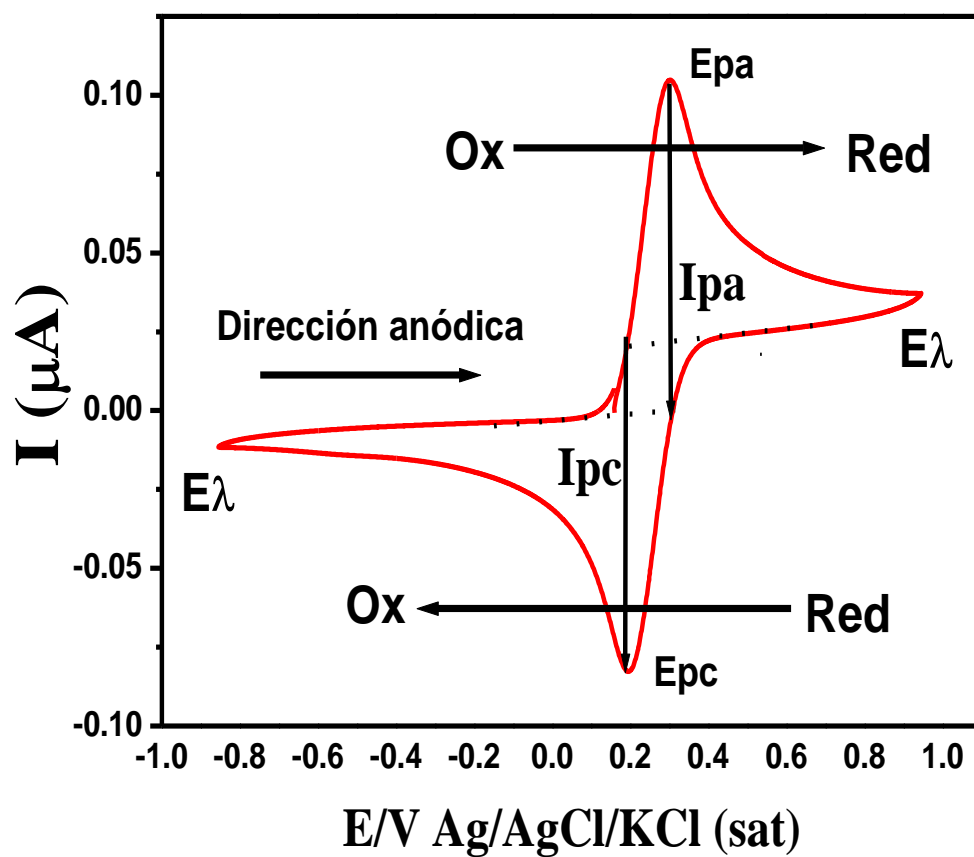


Figura 3. Voltamperograma cíclico para una reacción reversible

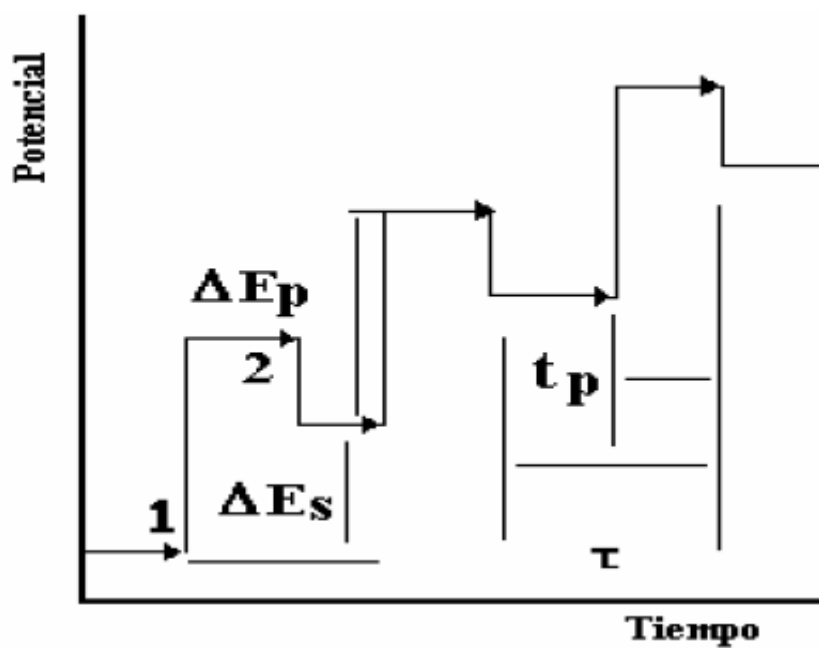


Figura 4. Señal de excitación aplicada en la DPV

La corriente resultante del proceso electródico se mide justo antes de la aplicación del pulso (1) y al final de la aplicación del mismo (2), de esta manera al graficar la diferencia de corrientes obtenidas ($I_1 - I_2$) en función del potencial aplicado (usualmente el potencial aplicado en 1), se obtienen respuestas típicas como la mostrada en la Fig. 5, donde la intensidad máxima de corriente (I_p) es proporcional a la concentración de especies reactantes (Ortiz et al 2006).

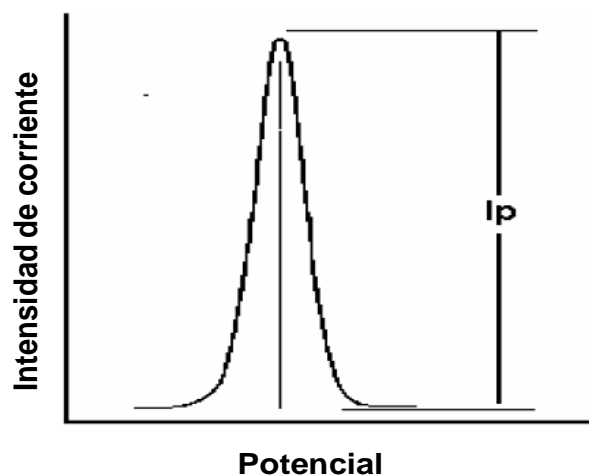


Figura 5. Respuesta típica de una DPV (Ortiz et al, 2006)

Sección IV. Distribución de pKa's del polvo de grafito

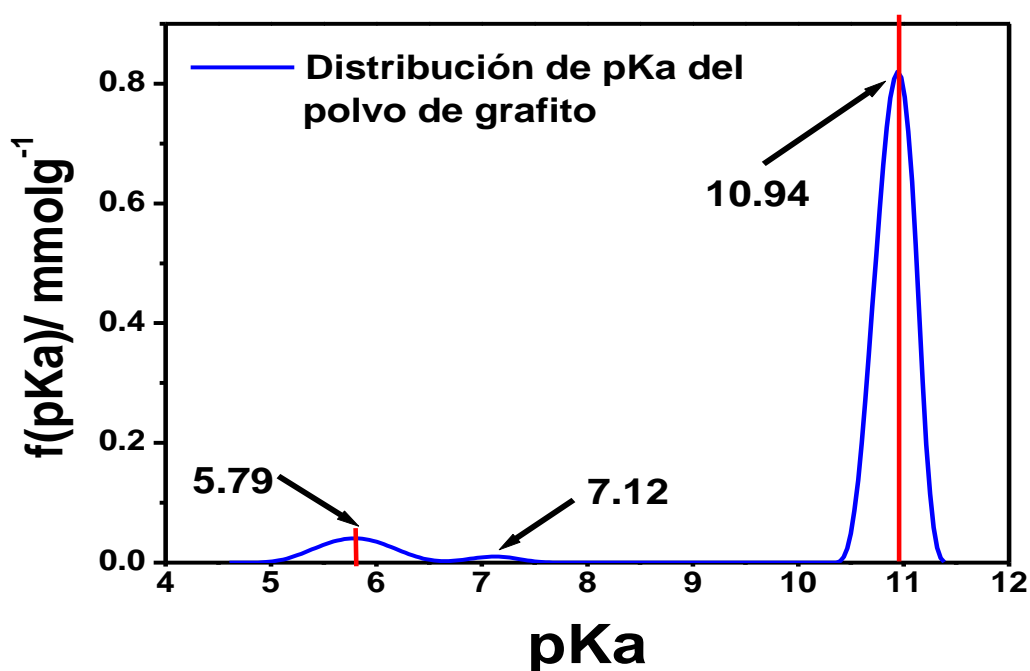


Figura 6. Distribución de pKa's del polvo de grafito mediante el software SAIEUS-pK-Dist program © 1994 Jacek Jagiello,

Sección V. Punto de carga cero (PZC) de los materiales

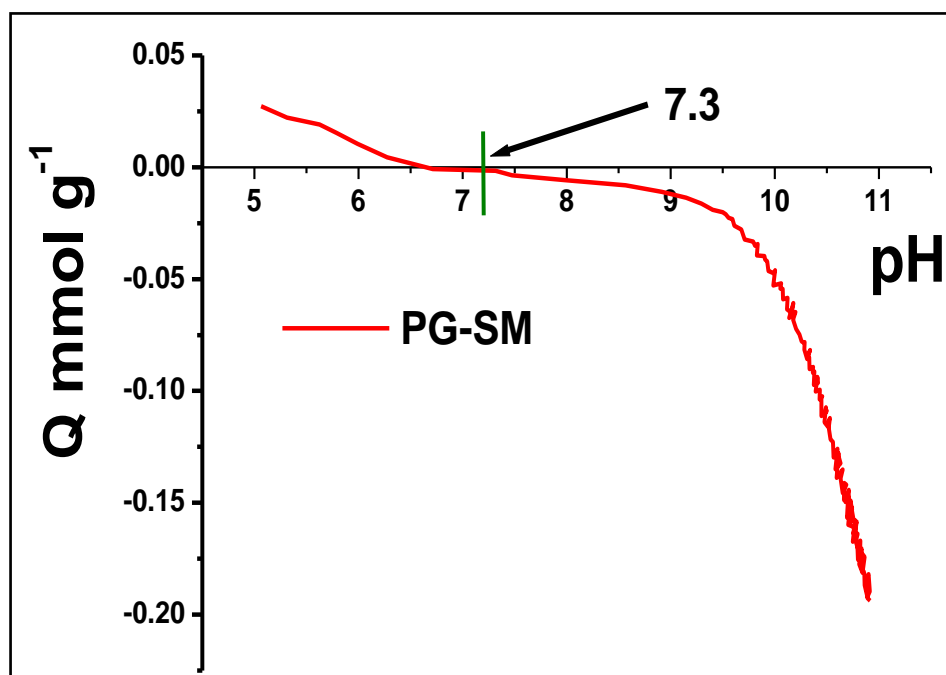


Figura 7. Distribución de carga del polvo de grafito sin modificar (PG-SM)

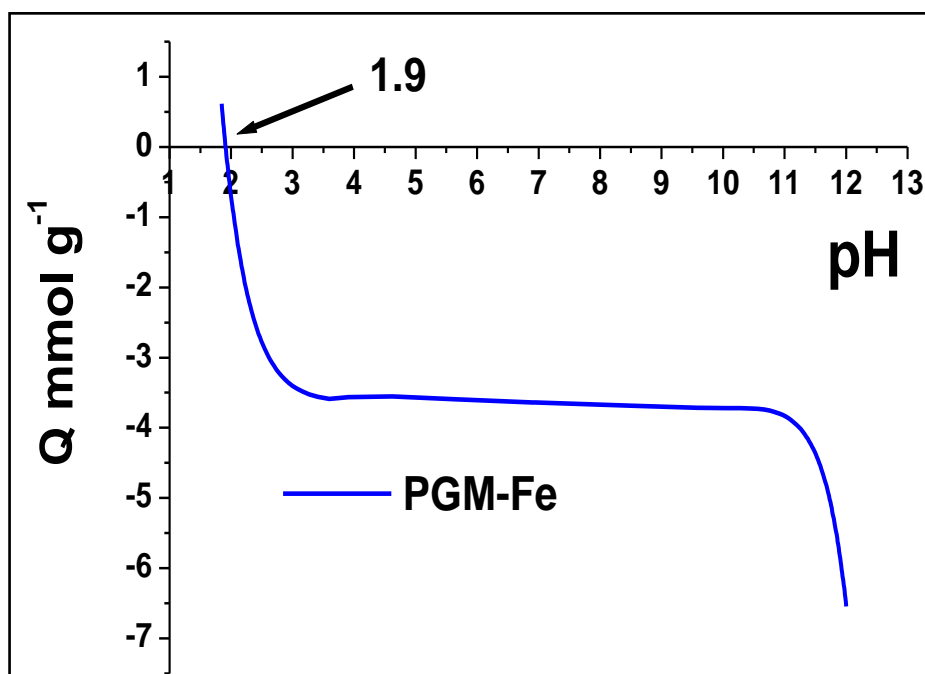


Figura 8. Distribución de carga del polvo de grafito modificado con partículas de hierro (PGM-Fe)

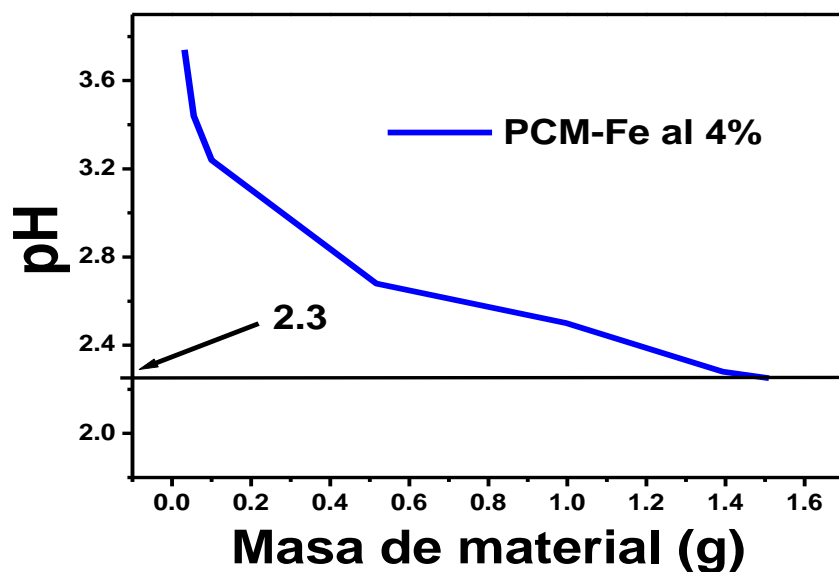


Figura 9. Slurry pH de la pasta de carbón modificada con partículas de hierro (PCM-Fe) al 4 %.

Sección VI. Intensidad de corriente eléctrica corregida

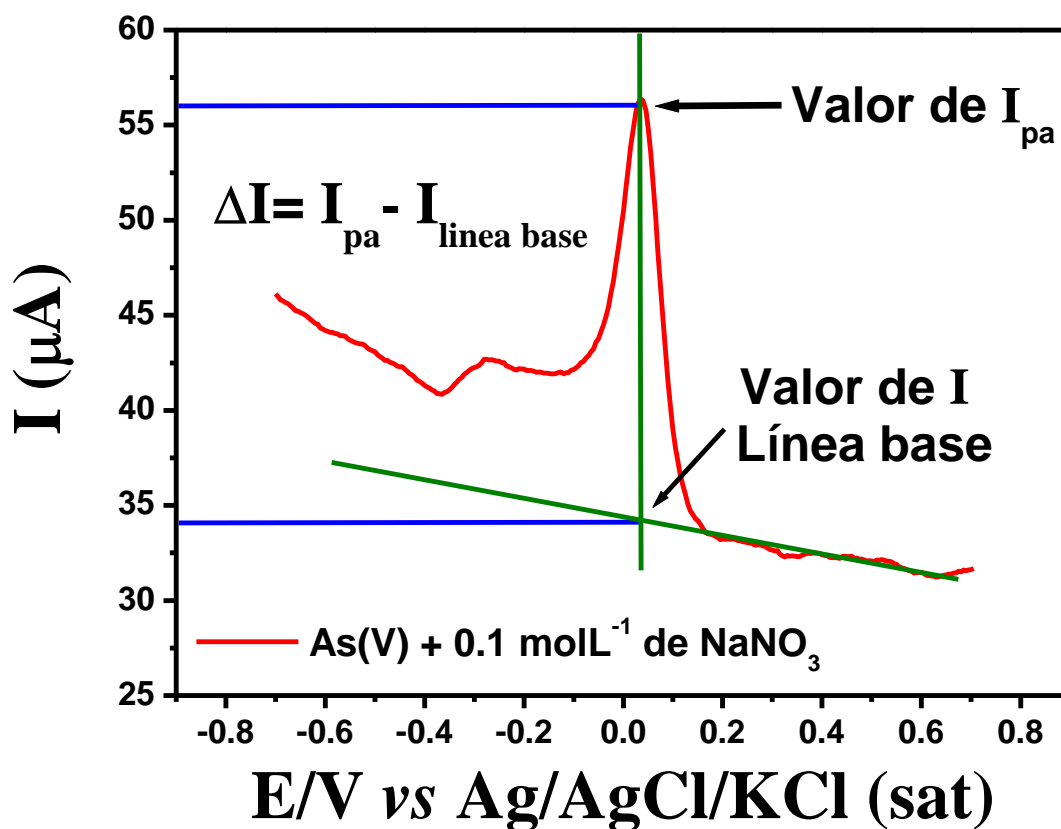


Figura 10. Respuesta voltamperométrica de pulso diferencial sobre un EPCM-Fe al 4 % inmerso en una solución de As(V) $1.7 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ + NaNO_3 0.1 molL^{-1} . Potencial de reducción de -1.10 V por 3600 s. Barrido de potencial en dirección anódica: -0.70 a 0.70 V (vs. Ag/AgCl/KCl (sat)), a $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. Potencial de pretratamiento: -1.10 V por 5 s. La solución se saturó de argón y el experimento se realizó a temperatura ambiente