

Práctica 5

DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS POR VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN

1. Objetivo

El objetivo de esta práctica es la determinación del contenido de diversos metales (Zn, Cd, Pb, Cu) en el agua de grifo mediante la técnica denominada voltamperometría de redisolución anódica.

La determinación cuantitativa y especiación de metales pesados a bajos niveles de concentración en muestras de carácter ambiental son necesarias debido a su toxicidad, ya que, a diferencia de los residuos orgánicos, los metales no se degradan y se acumulan en los suelos y sedimentos, por lo que afectan a los ecosistemas de forma prolongada. El **mercurio**, el **plomo** y el **cadmio** se encuentran entre los metales pesados de mayor peligro ambiental, ya que se utilizan de forma masiva en procesos industriales y algunas de sus formas químicas poseen una elevada toxicidad. Al ser transportados en gran medida por el aire asociados a partículas sólidas, pueden encontrarse como contaminantes de aguas naturales de procedencia diversa y alejadas de los focos reales de contaminación. Los niveles de concentración máximos permitidos en aguas potables son típicamente:

Organismo	Metal	Hg	Pb	Cd	Zn	Cu
<i>Agencia Europea del Medio Ambiente (EAA)</i>		0.001 mg/L (1 ppb)	0.05 mg/L (50 ppb)	0.005 mg/L (5 ppb)	5 mg/L (5 ppm)	1 mg/L (1 ppm)
<i>United States Environmental Protection Agency (EPA)</i>		0.002 mg/L (2 ppb)	0.015 mg/L (15 ppb)	0.005 mg/L (5 ppb)	5 mg/L (5 ppm)	1.3 mg/L (1.3 ppm)

Como puede verse en la tabla, los niveles máximos para los metales pesados (Hg, Pb y Cd) son más estrictos, mientras que para metales más ligeros y menos tóxicos (Zn, Cu) son mucho más permisivos. Para más información:

EAA: http://europa.eu.int/agencias/eea/index_es.htm

EPA: <http://www.epa.gov/safewater/agua/estandares.html>

Revista *Ambientum*: http://www.ambientum.com/revista/2003_05/CALIDADAGUAS.htm

2. Metodología experimental

A. Fundamento

Las técnicas voltamperométricas se encuentran entre las técnicas experimentales más utilizadas para la detección específica de metales pesados en muestras ambientales. La **voltamperometría de redisolución**, en particular, resulta especialmente apropiada, por su alta sensibilidad, para la determinación de metales pesados en baja concentración en muestras acuosas. Adicionalmente, como las medidas electroquímicas son sensibles al estado de oxidación de los analitos, es posible realizar no sólo una **determinación cuantitativa** de los metales, sino además la **especiación** de éstos (aprovechando adecuadamente las diferencias entre los potenciales de reducción u oxidación de las distintas especies en la muestra).

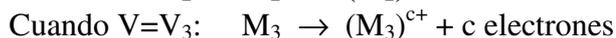
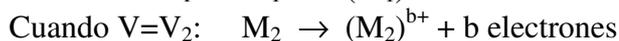
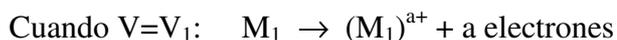
La técnica de redisolución que se va usar en esta práctica consta de dos pasos claramente diferenciados:

Paso 1. Preconcentración: Una parte de todos los cationes metálicos objeto de análisis $[(M_1)^{a+}, (M_2)^{b+}, (M_3)^{c+}]$, que están presentes en la disolución, se reducen indistintamente sobre uno de los electrodos (electrodo de trabajo) y quedan depositados en el mismo:



Esto se consigue aplicando, durante un cierto tiempo, un potencial eléctrico suficientemente negativo sobre el electrodo de trabajo.

Paso 2. Redisolución: Partiendo del potencial eléctrico aplicado en la primera etapa, se aplica un barrido de potencial creciente (hacia valores más positivos) sobre el electrodo de trabajo. De esta forma, los distintos metales se reoxidan al superarse su potencial de oxidación correspondiente (V_1, V_2, V_3 , etc), volviendo a la disolución de forma secuencial:



Así, cada oxidación produce un pico de corriente eléctrica (flujo de electrones) que permite obtener un voltamperograma (corriente eléctrica en función del potencial aplicado) donde la altura de cada pico es proporcional a la cantidad depositada de cada metal.

En esta práctica utilizaremos un electrodo de trabajo de gota colgante de mercurio, lo que impide la detección de este elemento. Determinaremos las concentraciones de Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Cu(II) en agua de grifo. La determinación cuantitativa de los metales se llevará a cabo aplicando el método de adiciones estándar.

B. Voltamperometría

La **voltamperometría** es una técnica electroquímica que, en sus distintas variantes, se basa en medidas de potencial eléctrico y/o corriente eléctrica entre dos electrodos a través de una disolución conductora o electrolito. El flujo de corriente eléctrica se hace posible mediante **reacciones de oxidación-reducción** (redox) en la interfase entre los electrodos y la disolución de electrolito. El proceso se lleva a cabo en una celda electroquímica. A continuación se describen algunos conceptos básicos para una mejor comprensión de esta técnica.

B.1 Celdas electroquímicas

La configuración más elemental de una celda electroquímica es aquella compuesta por un sistema de dos electrodos inmersos en una disolución de electrolito y conectados a un circuito externo. La principal función del electrolito es la de constituir un soporte conductor entre los electrodos. A la disolución de electrolito se añade la especie que, a través de la reacción redox correspondiente, dará lugar a la interconversión de energía eléctrica y química.

Existen dos tipos de celdas electroquímicas: *célula galvánica* (pila), en donde una reacción espontánea genera energía eléctrica (ver ejemplo en el apéndice) y *célula electrolítica*, en la que se utiliza energía eléctrica para llevar a cabo una reacción no espontánea. Las técnicas electroquímicas de análisis (como la voltamperometría) se realizan en estas últimas.

Las reacciones redox que se producen en una celda electroquímica, se dividen en **dos semireacciones**:

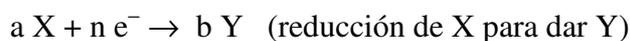
- de **reducción**, donde se consumen electrones.
- de **oxidación**, donde se producen electrones.

Cada una de las dos semireacciones se producen en su electrodo correspondiente, uno es el *cátodo* (reducción) y otro el *ánodo* (oxidación).

En la voltamperometría, el circuito externo esta conectado a un equipo que contiene un voltímetro capaz de establecer o medir una diferencia de potencial entre ambos electrodos. De esta forma, cuando se alcanza una diferencia de potencial suficiente, se provoca la reacción redox correspondiente (que no se produciría por si sola, no es espontánea) sobre la especie química objeto de análisis. Esta reacción tiene lugar en la interfase electrodo-disolución. La reacción tiene como consecuencia el tránsito de electrones a través del circuito externo. Esto es, produce una corriente eléctrica que es registrada por un amperímetro presente en el equipo.

B.2 Potencial redox

En general, el **potencial de reducción** E es característico del electrodo y la semirreacción redox correspondiente. La semirreacción se escribe, por convenio, en el sentido de reducción para definir el potencial:



El potencial de reducción depende de las *actividades* de reactivos a_X y productos a_Y , así como de la temperatura, tal y como lo expresa la **ecuación de Nernst**:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a_Y)^b}{(a_X)^a} \right) \quad (F = N_A \cdot e, \text{ es la carga eléctrica de 1 mol de electrones})$$

En condiciones estándar de reactivos y productos ($a_X = a_Y = 1$), o cuando $(a_X)^a = (a_Y)^b$, el potencial de electrodo es igual al potencial estándar: $E = E_0$.

El **potencial global entre dos electrodos** E (es decir, la diferencia de potencial entre ambos) viene entonces dado por la diferencia entre los *potenciales de reducción* del electrodo que hace de **cátodo** E_{cat} (en este electrodo tiene lugar la semirreacción de reducción) y el que hace de **ánodo** E_{an} (en este electrodo tiene lugar la semirreacción de oxidación):

$$E = E_{cat} - E_{an}$$

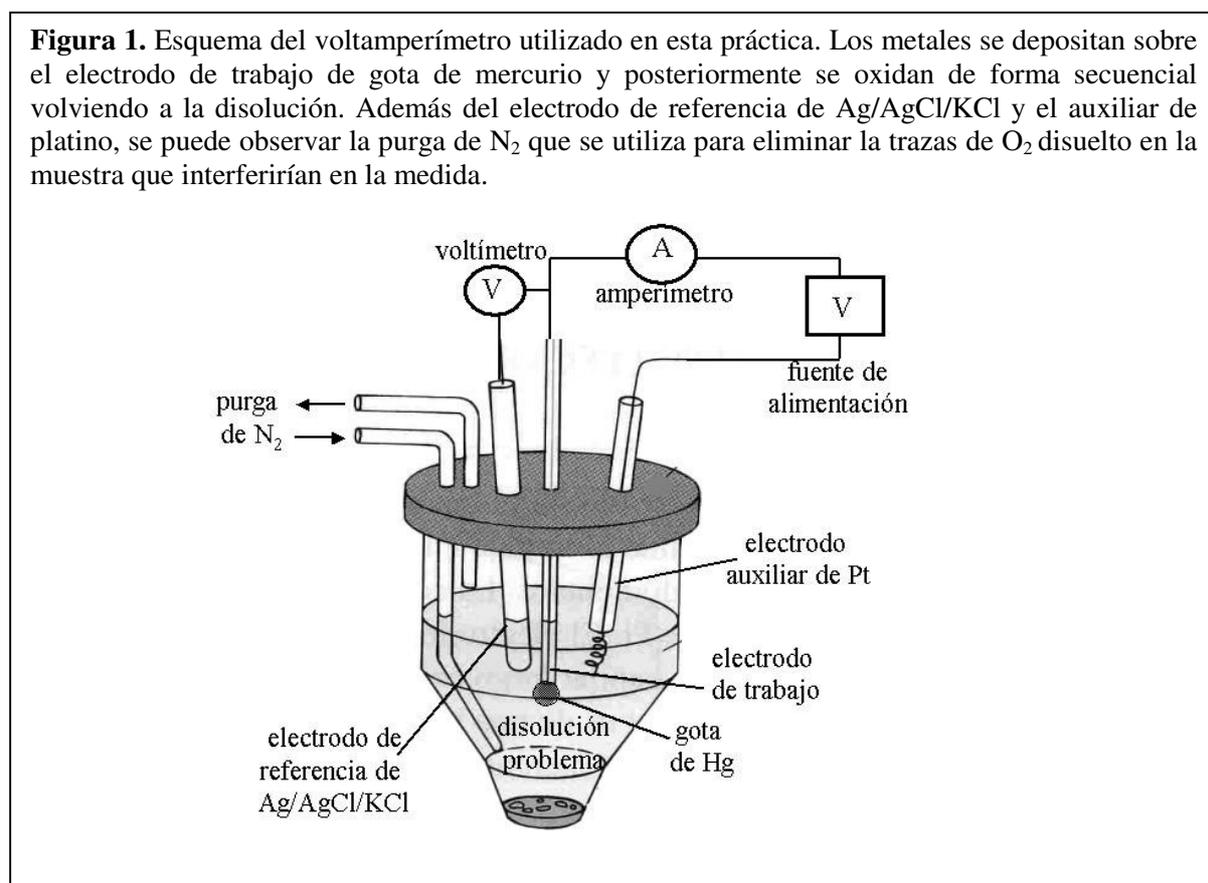
De hecho, es la **diferencia de potencial entre dos electrodos en lugar del potencial de cada electrodo lo que tiene sentido físico**. En realidad, el potencial estándar de electrodo se define, por convenio, como la diferencia de potencial entre el electrodo y el **electrodo estándar de hidrógeno** (electrodo de referencia), al que se le asigna arbitrariamente un

potencial estándar nulo. En el apéndice se encuentra una descripción detallada del electrodo de hidrógeno.

En general denominaremos electrodo de trabajo al electrodo sobre el que queremos llevar a cabo la reducción u oxidación de la especie objeto de estudio. Para ello, aplicaremos sobre este electrodo una determinada diferencia de potencial con respecto a un segundo electrodo, que es el electrodo de referencia (además del electrodo de hidrógeno existen otros electrodos de referencia).

B.3 Descripción del aparato de voltamperometría

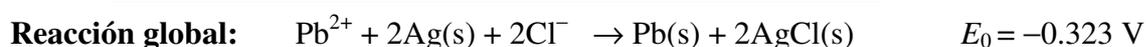
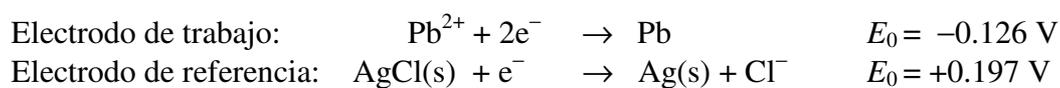
En esta práctica utilizaremos un sistema algo más complejo para realizar medidas de voltamperometría de redisolución. La figura 1 muestra un esquema del aparato que utilizaremos, donde se puede observar que el voltaje aplicado sobre el **electrodo de trabajo de gota colgante de mercurio** se mide respecto de un **electrodo de referencia** de Ag/AgCl/KCl (cuyo fundamento se describe más abajo), mientras que la corriente se mide respecto de un tercer **electrodo auxiliar** de Pt.



El **electrodo de trabajo** utiliza una válvula controlada electrónicamente para formar una gota de mercurio, que se mantiene suspendida en la base de un capilar. Las medidas de voltaje y corriente se pueden realizar opcionalmente sobre una misma gota (tal y como haremos en esta práctica), o bien renovando la gota entre medida y medida. Se utiliza electrodo de gota de mercurio porque su superficie (renovada con la formación de cada nueva

gota) tiene un comportamiento reproducible. Esto no ocurre con los electrodos sólidos, cuyo comportamiento depende del estado de su superficie.

El **electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl** se utiliza en lugar del electrodo estándar de hidrógeno por conveniencia y consiste básicamente en un electrodo de plata sólida recubierto parcialmente por una capa de sal AgCl y sumergido en una disolución saturada de KCl, tal y como se ilustra en la figura 4 del apéndice. Cuando este electrodo actúa como ánodo, se oxida Ag(s) para formar AgCl sólido sobre el electrodo. El potencial *de reducción estándar* (que recordemos se refiere por convenio a la reacción de electrodo escrita en el sentido de reducción: $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$) de este electrodo respecto del electrodo estándar de hidrógeno es de **+ 0.197 V**. Por ejemplo, cuando el plomo de nuestra muestra se reduce ($\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}$), el par de reacciones redox que (escritas ambas en el sentido de reducción) tienen lugar son, por tanto:



B.4 Medida de voltamperogramas

El potencial de reducción estándar de los metales que vamos a detectar en esta práctica (Zn, Cd, Pb, Cu) se recoge en la tabla 1. Los potenciales de interés en nuestras medidas serán los referidos al electrodo de referencia de Ag/AgCl que vamos a utilizar (columna de la derecha en la tabla). La detección de los metales se realizará siguiendo el esquema descrito en el apartado 2.A: un primer paso de preconcentración de los metales sobre la gota de mercurio del electrodo de trabajo y un segundo paso de redisolución, en el que los metales se oxidan secuencialmente y vuelven a la disolución. Para este segundo paso, utilizaremos la modalidad de *voltametría diferencial de pulsos* (descrita con más detalle en la figura 5 del apéndice).

Tabla 1: Potenciales de reducción estándar de Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Cu(II), respecto del electrodo de hidrógeno y respecto del electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl utilizado en esta práctica.

reacción	respecto electrodo hidrógeno	respecto electrodo Ag/AgCl
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn(s)}$	-0,763 V	-0,960 V
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cd(s)}$	-0,402 V	-0,599 V
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb(s)}$	-0,126 V	-0,323 V
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu(s)}$	+0,337 V	+0,140 V

3. Aparatos y material

Material

Para compartir entre todos:

5 matraces de 100 mL 5 vasos de precipitados de 50 mL micropipeta 200 μ L

Para cada pareja:

1 matraz aforado de 25 ml y 100 mL pipetas de 1.0 mL y 5 mL

Reactivos

Nitrato de plomo: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Nitrato de cadmio: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Nitrato de cinc: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Sulfato de cobre: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Ácidos bórico, fosfórico y acético NaOH 1M

5. Procedimiento experimental

A. Preparación de reactivos

Disoluciones patrón concentradas de metales (en una concentración aproximada de 100 mg/L, o 100 ppm en cada caso) y disolución reguladora de pH. Todas estas disoluciones se comparten entre todos los grupos:

1. Disolución patrón de Pb(II): Se prepara a partir de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pesando **16 mg** del producto y diluyendo con unos 50 mL de agua destilada y 1 mL de ácido nítrico concentrado. Se enrasa finalmente en un matraz aforado de 100 mL.
2. Disolución patrón de Cd(II): Pesar **27 mg** de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y diluir con unos 50 mL de agua destilada. Se enrasa finalmente en un matraz aforado de 100 mL.
3. Disolución patrón de Zn(II): Pesar **45 mg** de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, diluir con agua destilada y enrasar finalmente en un matraz aforado de 100 mL.
4. Disolución patrón de Cu(II): Pesar **39.3 mg** de sulfato de cobre pentahidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, diluir en agua destilada y enrasar en un matraz aforado de 100 mL.

A la vista de las medidas obtenidas en la balanza de precisión, **calcular la concentración real** de metal en cada disolución patrón (en mg/L).

5. Disolución reguladora de pH Britton-Robinson: Preparar 100 mL de una disolución de **ácido bórico, ácido acético y ácido fosfórico**, cada uno de ellos 0.1 M. Para ello pesar las cantidades adecuadas y disolverlas en un vaso de precipitado con unos 70 mL de agua destilada. Adicionar gotas de NaOH 1 ó 2 M hasta obtener **pH 5** (medir con el PH-metro). Finalmente, pasar la disolución al matraz aforado de 100 mL y enrasar con agua destilada.

Disolución patrón diluida para adiciones estándar y muestra problema, a preparar por cada pareja:

6. Disolución de trabajo para las adiciones estándar de los metales: Se transfieren en un mismo matraz de 100 mL, los siguientes volúmenes de cada disolución patrón: 1 mL de Pb(II), 1 mL de Cd(II), 5 mL de Zn(II), 5 mL de Cu(II) y se enrasa con agua destilada. Calcular la concentración de cada metal en esta disolución (en mg/L).

7. Preparación de la muestra de agua para analizar: Con una pipeta se transfieren 10 mL de disolución reguladora Britton-Robinson pH 5 a un matraz de 25 mL. El matraz se enrasa con la muestra de agua (agua de grifo en nuestro caso).

B. Determinación voltamperométrica de los metales

La manipulación del aparato de voltamperometría se realizará bajo la supervisión del profesor.

- 1) **Limpieza de los electrodos**: Utilizar una disolución de nítrico al 10% para limpiar el sistema de electrodos en modo de agitación. Finalmente enjuagar de la misma manera con agua ultrapura.
- 2) Transferir los 25 mL de la muestra tamponada al soporte del instrumento de medida
- 3) Introducir los parámetros para la ejecución de la secuencia de la medida:
 - a) Desoxigenación de la muestra: **200 segundos** mediante burbujeo de N₂.
 - b) Acumulación de metales: Se prepara una **gota de mercurio de superficie 0.52 mm²** (gota **tamaño 7** en el programa) y se aplica el **potencial de acumulación de -1.15 V** durante un **tiempo de acumulación de 90 s**
 - c) Reposo: El agitador del electrolito se para y se mantiene el sistema durante un **tiempo de reposo de 10 s**
 - d) Redisolución (medida del voltamperograma): Se registra el voltamperograma diferencial de impulsos barriendo desde **-1.15 V** hasta **0.15 V** con los siguientes parámetros:

<u>Voltage step</u> : 0.005 V	<u>Pulse amplitude</u> : 0.05V
<u>Pulse time</u> : 0.04 s	<u>Voltage step time</u> : 0.1 s
 - e) Adiciones estándar: se realizarán medidas de la muestra y de **3 adiciones de 100 µL** de disolución de metales (midiendo después de cada adición).
 - f) Introducir en el programa la **concentración de cada metal en la disolución patrón de adición**, el volumen de las adiciones (**0.1 mL**), así como los **potenciales estándar** de reducción respecto del electrodo de referencia de Ag/AgCl (Tabla 1).
- 4) Ejecutar el comando de comienzo de medida. Se realizará la secuencia voltamperométrica de acuerdo con los parámetros introducidos en el punto anterior. Las adiciones estándar se llevarán a cabo según lo pida el instrumento. Después de la primera medida, corregir, si es necesario, los potenciales de reducción de los metales que no hayan sido identificados en el voltamperograma.
- 5) Realizar, de nuevo, una limpieza del sistema con nítrico al 10% y un enjuague con agua ultrapura.
- 6 Exportar los resultados proporcionados por el programa de medida:
 - a) **informe** de medidas y análisis de datos
 - b) **gráfica** del voltamperograma registrado en dos versiones: una con la escala automática del aparato (tal y como se observa en la pantalla) y otra de una ampliación sobre los picos de Pb y Cd.
 - c) **Gráficas de calibrado** (por adiciones estándar) para cada metal
- 7) Discutir los resultados obtenidos

6. Gestión de residuos:

Las disoluciones patrón concentradas de metales se echan en el contenedor de "Metales pesados". La muestra problema con la que se ha realizado el experimento, al llevar mercurio

se recogen las gotas de mercurio en el fondo con el recogedor a este efecto (normalmente esta operación la realizará el profesor), y la disolución se desecha en el contenedor "Mercurio y sus derivados". La disolución tampón de Britton-Robinson y la disolución patrón diluida se pueden desecha en el fregadero.

7. Bibliografía

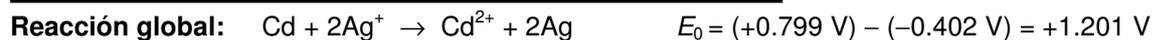
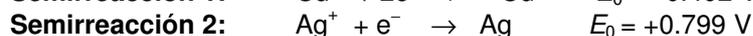
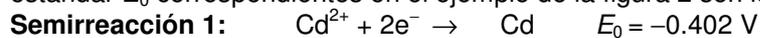
D.C. Harris, **Análisis Químico Cuantitativo** 2ª ed., Ed. Reverté. **Capítulos 14 al 18**

C. Baird, **Química Ambiental**, Ed. Reverté 2001. **Capítulo 9**

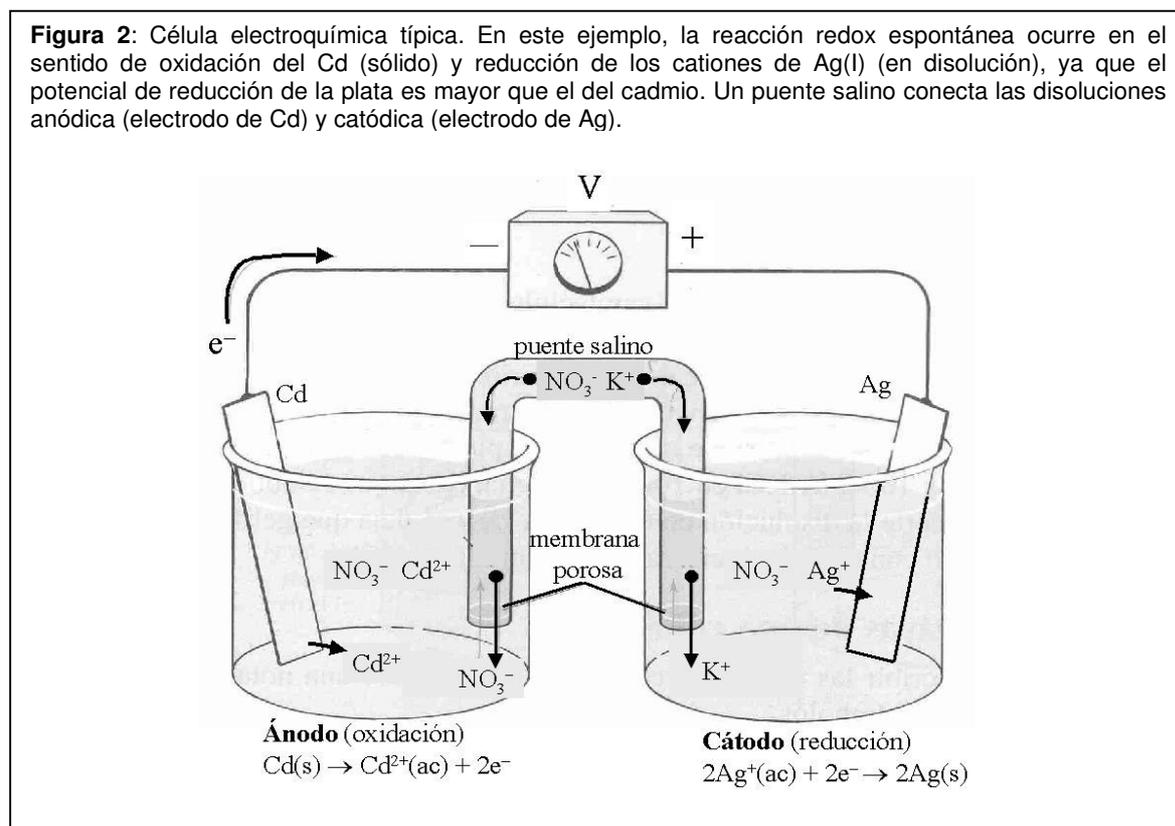
APÉNDICE

1. Ejemplo de celda galvánica.

La Figura 2 ilustra el funcionamiento de una celda galvánica típica. En condiciones estándar, la reacción redox espontánea ocurre en el sentido de oxidación del Cd (sólido) y reducción de los cationes de Ag(I) (en disolución), ya que el **potencial estándar** de reducción de la plata es mayor que el del cadmio. Las semirreacciones escritas ambas en el sentido de reducción y los potenciales estándar E_0 correspondientes en el ejemplo de la figura 2 son los siguientes:



Un potencial estándar positivo indica que la reacción es espontánea en condiciones estándar.

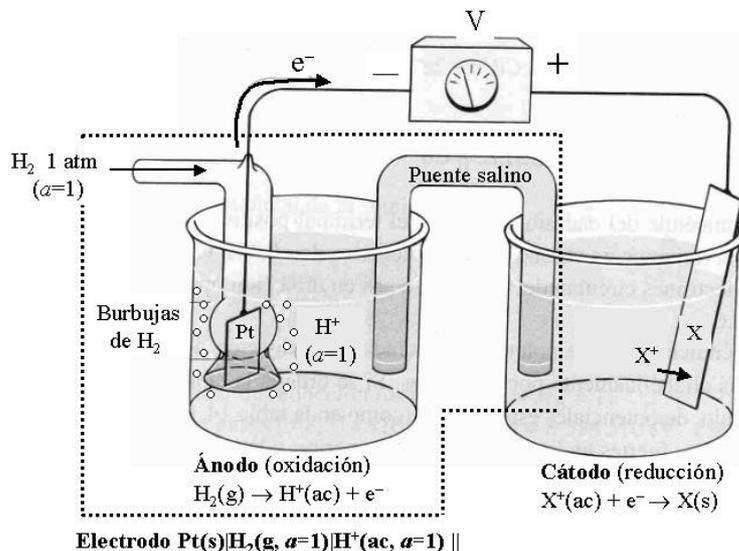


El **puente salino** (ver la figura 2) evita el contacto directo entre los iones Ag^+ de la disolución y el ánodo de Cd sólido, ya que en ese caso tendría lugar la reacción $\text{Cd} + 2\text{Ag}^+$ (que es espontánea) sin necesidad de flujo de electrones por el circuito. Un puente salino está formado por una disolución salina concentrada (KNO_3 en este ejemplo) separada de las disoluciones de cada electrodo a través de una membrana porosa. Los poros son suficientemente pequeños como para evitar la difusión efectiva de los iones de las disoluciones electródicas hacia el interior del puente. Los poros permiten, sin embargo, que los cationes y aniones de la disolución salina (cuya concentración es mucho mayor) migren hacia los compartimentos catódico y anódico, respectivamente, cuando la célula está en funcionamiento (es decir, cuando circula corriente).

2. El electrodo estándar de hidrógeno.

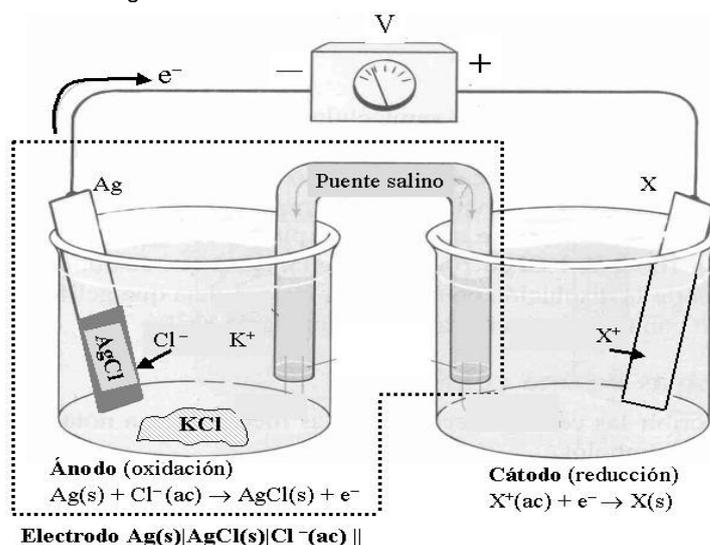
La figura 3 muestra un esquema del electrodo estándar de hidrógeno. Cuando actúa como ánodo, el H_2 gaseoso inyectado en el electrodo se oxida a H^+ sobre la superficie de platino, que hace de catalizador. El funcionamiento como electrodo estándar es en condiciones de actividad $a=1$ para el $\text{H}_2(\text{g})$ y el $\text{H}^+(\text{ac})$.

Figura 3: Esquema del electrodo estándar de hidrógeno (ánodo en la figura). Cuando actúa como ánodo, el H_2 gaseoso se oxida a H^+ sobre la superficie de platino, que hace de catalizador. La conexión con el electrodo de trabajo tiene lugar a través de un puente salino. Por convenio, el potencial de reducción estándar de este electrodo es de 0.000 V. El funcionamiento como electrodo estándar se lleva a cabo en condiciones de actividad $a=1$ para el $\text{H}_2(\text{g})$ y el $\text{H}^+(\text{ac})$.



3. Ilustración del electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl.

Figura 4: Esquema del electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl (ánodo en la figura). El electrodo de plata está sumergido en una disolución saturada de KCl. Cuando actúa como ánodo, se oxida Ag sólida para formar AgCl sólido sobre el electrodo. La conexión con el electrodo de trabajo tiene lugar a través de un puente salino. El potencial de reducción estándar de este electrodo respecto del electrodo estándar de hidrógeno es de + 0.197 V.



4. Voltametría diferencial de pulsos.

Figura 5: Medidas de corriente eléctrica frente a voltaje aplicado en un experimento de voltametría diferencial de pulso. En un experimento de barrido continuo (figura B) la corriente aumenta rápidamente al alcanzarse el potencial de reducción/oxidación de la especie de interés. El voltamperograma (corriente vs. potencial) tiene forma de escalón como se aprecia en la figura B. En un experimento de voltametría diferencial de pulso el voltaje se va incrementando en pulsos y se mide la intensidad de corriente antes y después de la aplicación de cada pulso (I_1 e I_2 en la figura A). Si se registra sólo I_2 se obtiene un voltamperograma normal como el de la figura B. Por otra parte, la medida de la diferencia $I_2 - I_1$, es equivalente a medir la primera derivada del voltamperograma normal. De esta manera, en un voltamperograma diferencial de pulso (figura C) se observa un pico con un máximo en el punto de máxima pendiente del voltamperograma normal (figura B). Dicho punto coincide con el potencial de reducción/oxidación de la especie detectada. La denominación en inglés de los parámetros indicados en la figura A (*pulse amplitude*, *pulse time*, *voltage step time*, *voltage step*) se corresponde con la utilizada en el programa de ordenador que usaremos en las medidas de práctica.

