

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA DE QUÍMICA**



Trabajo de graduación:

Aplicación voltamperométrica con electrodo serigrafiado con bismuto pulverizado (ESBi-P) para la determinación de Pb(II) y Cd(II) en muestras naturales

Presentado por:

Iris Guadalupe Alvarenga Carranza

Para optar al grado de:

Licenciatura en Ciencias Químicas

Marzo de 2022

Ciudad Universitaria, El Salvador, Centro América

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA DE QUÍMICA**



Trabajo de graduación:

Aplicación voltamperométrica con electrodo serigrafiado con bismuto pulverizado (ESBi-P) para la determinación de Pb(II) y Cd(II) en muestras naturales

Presentado por:

Iris Guadalupe Alvarenga Carranza

Asesoras:

PhD. Velia Ruth Sosa Gómez

PhD. Núria Serrano Plana

Marzo de 2022

Ciudad Universitaria, El Salvador, Centro América

Autoridades universitarias

Msc. Roger Armando Arias

Rector

Ing. Francisco Antonio Alarcón Sandoval

Secretario general

Lic. Rafael Humberto Peña Marín

Fiscal general

Msc. Mauricio Hernán Lovo Córdova

Decano

Facultad de Ciencias Naturales y Matemática

Lic. Jaime Humberto Salinas Espinoza

Secretario

Facultad de Ciencias Naturales y Matemática

Lic. Nelson Mauricio Coto Mendoza

Director de Escuela de Química

Dedicatoria

*Con todo mi amor. A mis padres, hermano
y sobrina*

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia quiero agradecer a las entidades que brindaron su apoyo para poder realizar con éxito el presente trabajo: Al Laboratorio de Toxinas Marinas de la Universidad de El Salvador (LABTOX-UES) por brindarme los materiales de referencia certificados y así poder culminar la parte experimental del presente trabajo de graduación.

Le agradezco a Dios por brindarme la fortaleza necesaria y acompañarme en cada uno de los pasos que he dado para culminar con éxito esta etapa de mi vida.

A mi familia en general, a mis padres por todo el esfuerzo que han realizado a lo largo de mi vida para poder apoyarme y ser un pilar importante. Sin sus consejos, palabras de aliento, amor y comprensión no habría podido superar todos los obstáculos que he afrontado para culminar esta etapa y ser la persona que soy ahora. A mi hermano y su esposa por estar pendiente de mí y brindarme su apoyo y palabras de aliento cuando las necesito. A mis abuelos y mis tías por brindarme su amor y apoyo. Además de un agradecimiento especial a *Iris Valentina* mi pequeña sobrina por alegrarme mis días cuando sentía que ya no podía seguir y culminar esta etapa, por ser paciente y esperar a que tuviera un pequeño tiempo para jugar con ella, y sobre todo por brindarme todo su amor y cariño.

A mis compañeros y amigos los cuales me brindaron momentos inolvidables, por su ayuda a lo largo de mi formación académica y apoyo.

A cada uno de los docentes que fueron parte importante parte de mi formación académica y brindarme sus conocimientos.

Al Lic. Gerardo Ruiz por brindarme sus conocimientos, tiempo y paciencia para ayudarme en cada una de las dudas que iban surgiendo con respecto al procesamiento de los materiales de referencia certificados.

A mis asesoras PhD. Núria Serrano y PhD. Velia Sosa, por formar parte de este trabajo, brindarme su tiempo y conocimiento, realmente sin su ayuda no hubiera sido posible terminar este trabajo.

Contenido

Índice de figuras	i
Índice de tablas.....	iii
Resumen.....	v
Introducción	vii
Objetivos	4
Capítulo 1 . Marco teórico	5
1.1. Metales pesados.....	6
1.1.1. Plomo.....	7
1.1.2. Cadmio	8
1.1.3. Importancia del monitoreo de metales pesados.....	10
1.2. Técnicas voltamperométricas	13
1.2.1 Instrumentación voltamperométrica	14
1.2.2. Voltamperometría de redisolución anódica (ASV)	16
1.3. Electrodo de Bismuto.....	19
1.3.1. Electrodo serigrafado (SPEs)	21
1.4. Validación analítica del método	23
1.4.1 Sensibilidad	24
1.4.2. Linealidad	24
1.4.3. Exactitud.....	24

1.4.4. Precisión	24
1.4.5. Límite de detección (LOD)	25
1.4.6. Límite de cuantificación (LOQ)	26
1.5. Material de referencia certificado.....	26
1.5.1. Material de referencia certificado de algas (IAEA-413)	27
1.5.2. Material de referencia certificado de sedimentos marinos (IAEA-158).....	28
Capítulo 2 . Metodología	29
2.1. Equipo	29
2.2. Materiales	30
2.3. Reactivos	30
2.4. Proceso experimental	30
2.4.1. Etapa de Optimización del método.....	30
2.4.2. Validación del método.....	32
2.4.3. Determinación de Pb(II) y Cd(II) en MCR	34
2.4.4. Determinación de Pb(II) y Cd(II) en muestras de agua.....	36
Capítulo 3 . Análisis y resultados.....	39
3.1 Optimización del método	39
3.1.1. Establecimiento del potencial de deposición.....	39
3.1.2. Establecimiento del tiempo de deposición	40
3.1.3. Selección del medio de medida.	41

3.2. Validación del método.....	42
3.2.1. Linealidad y sensibilidad.....	43
3.2.2. Determinación de LOD y LOQ	44
3.2.3. Precisión	48
3.3. Determinación de Pb y Cd en MCR y exactitud del método.	48
3.4. Determinación de Pb(II) y Cd(II) en muestras de agua.....	52
Conclusiones	56
Recomendaciones.....	57
Bibliografía	58

Índice de figuras

Figura 1. Rango de detección de varias técnicas analíticas.	10
Figura 2. Equipo utilizado para análisis voltamperométrico.	15
Figura 3 Celda Electroquímica.....	15
Figura 4. Etapas de la redisolución anódica.....	17
Figura 5. Voltamperograma de redisolución para Cd(II) y Cu(II).....	19
Figura 6. Electrodo de carbono vítreo.....	20
Figura 7. Clasificación de los electrodos serigrafiados.....	21
Figura 8. Electrodo serigrafiado con bismuto pulverizado.	23
Figura 9. Proceso para preparación de muestra IAEA-158.....	34
Figura 10. Proceso para preparación de material IAEA-413.	35
Figura 11. Proceso para el análisis de muestras certificadas.	35
Figura 12. Puntos de muestreo en el Lago de Suchitlán.	36
Figura 13. Punto de muestreo en el Lago de Ilopango.....	37
Figura 14. Punto de muestreo en San Juan Opico a 650 mts de la ex fábrica.....	37
Figura 15. Proceso para recolección y almacenamiento de muestra.....	38
Figura 16. Proceso para análisis de muestras de agua.	38
Figura 17. Voltamperogramas obtenidos para potenciales de deposición de -1.2 a -1.0 V con tampón de ácido acético/acetato 0,1 mol L ⁻¹ a pH 4,5.	40
Figura 18. Voltamperogramas obtenidos para el establecimiento de t _d de 60 a 300 s, en tampón ácido acético/acetato 0,1 mol L ⁻¹ a pH 4,5.....	41

Figura 19. Comparación de voltamperogramas obtenidos para curvas de calibración para Cd(II) y Pb(II) en dos tampones	42
Figura 20. Resultados obtenidos por DPASV para el establecimiento de la linealidad y sensibilidad del método.....	44
Figura 22. Voltamperogramas y curva de adición estándar obtenidos para el MCR de sedimentos marinos.....	50
Figura 23. Voltamperogramas y curva de adición estándar obtenidos para MCR de algas.	51
Figura 23. Voltamperogramas y curva de adición estándar obtenidos para muestra de Lago Suchitlán punto 1.....	54
Figura 24. Voltamperogramas y curva de adición estándar obtenidos para muestra Lago de Ilopango.....	55
Figura 25. Voltamperogramas y curva de adición estándar obtenidos para muestra de pozo artesanal 2.....	55

Índice de tablas

Tabla 1. Valores de elementos reportados en el certificado para la muestra algas (IAEA-413).	27
Tabla 2. Valores de elementos reportados en el certificado para la muestra de sedimentos marinos (IAEA-158).	28
Tabla 3. Establecimiento del potencial de deposición.	39
Tabla 4. Establecimiento del tiempo de deposición.....	40
Tabla 5. Coeficiente de determinación R^2 , sensibilidad, rango lineal, LOD y LOQ para las curvas de calibración.....	44
Tabla 7. Comparación de rango lineal y LOD entre distintas modificaciones de electrodos de bismuto.	46
Tabla 8. Reproducibilidad y repetibilidad en términos de % RSD.	48
Tabla 9. Determinación de Pb(II) y Cd(II) por DPASV con ESBi-P en material de referencia certificado de sedimentos marinos utilizando el método de adición estándar, $E_d = -1,2V$ y $t_d = 120$ s, en tampón de ácido acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,5.	49
Tabla 10. Determinación de Pb(II) y Cd(II) por DPASV con ESBi-P en material certificado de algas por el método de adición estándar usando un $E_d = -1,2V$ y $t_d = 120$ s, en tampón de ácido acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 4,5.....	51
Tabla 11. Concentraciones de Pb(II) y Cd(II) determinadas en muestras de agua, por DPASV con ESBi-P, utilizando método de calibración por adición de estándar usando un $E_d = -1,2V$ y $t_d = 120$ s, en tampón de ácido acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 4,5.	53

Resumen

En el presente trabajo se utiliza la voltamperometría diferencial de impulsos con redisolución anódica (DPASV) utilizando un electrodo serigrafiado con bismuto pulverizado (ESBi-P), para la determinación de Pb(II) y Cd(II) en muestras naturales, centrándose específicamente en muestras de agua, sedimentos y alga. Para conseguir el objetivo planteado se realizaron diversos estudios como la optimización de los parámetros electroquímicos de la técnica, la validación del método y la determinación de Pb(II) y Cd(II) en las muestras seleccionadas.

Los parámetros electroquímicos seleccionados para la optimización de la técnica fueron el tiempo de deposición (t_d), el potencial de deposición (E_d) y la selección del tampón para realizar los análisis. Mientras que para la validación del método los parámetros seleccionados fueron: sensibilidad, linealidad, límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), precisión y exactitud. Para el cálculo de la exactitud se utilizaron dos materiales de referencia certificados (MCR), uno de sedimentos (IAEA-158) “Trace elements and methylmercury in marine sediment” y otro de algas (IAEA-413) “Major, minor and trace elements in algae”. Como complemento para este estudio se analizaron muestras de agua provenientes del Lago Suchitlán, Lago de Ilopango y del municipio de San Juan Opico todas ellas localidades de la República de El Salvador, con el objetivo de determinar la presencia de Pb(II) y Cd(II) utilizando la metodología validada.

Los resultados obtenidos en la validación demuestran que el ESBi-P puede ser utilizado para la determinación de Pb(II) y Cd(II) en muestras de agua de consumo humano a niveles de $\mu\text{g L}^{-1}$ gracias a los bajos LOD y LOQ establecidos, pudiendo ser aplicado además en muestras de aguas superficiales, sedimentos y algas, con buena precisión y reproducibilidad; así como con buena exactitud, la cual fue determinada a partir de los resultados del análisis de los MCR analizados.

En cuanto a los resultados obtenidos en el análisis de las muestras de agua de los lagos de Suchitlán, de Ilopango y del municipio de San Juan Opico, la determinación de Pb(II) y Cd(II) fue exitosa de acuerdo a los valores de porcentajes de desviación estándar relativa (%RSD) obtenidos.

Introducción

El plomo y cadmio son metales tóxicos que al ingresar al cuerpo humano a través de diferentes vías producen daños al sistema nervioso, riñones, sistema óseo, entre otros (Londoño Franco et al., 2016). Sin embargo, la presencia de estos metales no solo afecta al ser humano, si no también afectan al medio que lo rodea (Bradl, 2005; Gupta et al., 2020). La contaminación por metales pesados proviene ya sea de fuentes naturales y/o antropogénicas, entre estas últimas figuran las descargas industriales, la minería, los pigmentos y las baterías (Bradl, 2005; Sabath & Robles Osorio, 2012; Tchounwou et al., 2012), las cuales han sido factores determinantes en el deterioro de la calidad del agua y el medio ambiente en general (Bradl, 2005; Gupta et al., 2020; OMS, 2006).

La concentración de metales en sedimentos generalmente es de tres a cinco veces mayor que los niveles presentes en agua, ya que por medio de la lixiviación estos metales ingresan al cuerpo de agua (Ávila et al., 2014). Es por ello que se dice que los sedimentos son la segunda fuente de contaminación de los cuerpos de agua (Herrera Núñez et al., 2013). Los metales también son acumulados en organismos como las algas, las cuales son ampliamente utilizadas como bioindicadores, por la capacidad que tienen para acumular concentraciones de compuestos tóxicos, sin afectar su actividad biológica (Tejada-Tovar et al., 2015). Así pues, la determinación de metales pesados en agua, sedimentos y organismos nos brinda un panorama completo en la evaluación de la contaminación ambiental del sistema acuático (Contreras Pérez et al., 2004).

Para el análisis de metales se pueden utilizar diversas técnicas espectrométricas como la espectrometría de absorción atómica (AAS), la espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), la fluorescencia de rayos-X (XRF) o la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), entre otros. Aunque estas técnicas presentan buena sensibilidad y selectividad, destacan por su elevado coste (Gala Morales, 2014). Por ello en este trabajo se proponen a las técnicas voltamperométricas como técnicas alternativas, ya que presentan la ventaja de ser sensibles y de tener un menor coste económico (Zuman, 2000).

En este trabajo se ha utilizado la voltamperometría diferencial de impulsos con redisolución anódica (DPASV) con un electrodo serigrafiado con bismuto pulverizado (ESBi-P), el cual presenta una buena precisión, permite determinar concentraciones del orden de $\mu\text{g L}^{-1}$, rapidez en el análisis y selectividad para la determinación de Pb(II) y Cd(II) en muestras acuosas (A Economou, 2005; Sosa et al., 2014a).

Objetivos

Objetivo general

El objetivo general de este proyecto es la determinación de la concentración de Pb(II) y Cd(II) en muestras naturales utilizando un ESBi-P.

Objetivos específicos

1. Optimizar el método de voltamperometría diferencial de impulsos con redisolución anódica (DPASV) utilizando un ESBi-P.
2. Validar la metodología para la determinación de Pb(II) y Cd(II) en muestras de agua de pozo y lagos
3. Determinar la concentración de Pb(II) y Cd(II) en muestras de agua de pozos y lagos.
4. Determinar la concentración de Pb(II) y Cd(II) en materiales certificados de referencia para sedimentos marinos y para algas.

Capítulo 1 . Marco teórico

La determinación de Pb(II) y Cd(II) es importante porque son metales no esenciales para el cuerpo humano, por lo tanto, no tienen función biológica, y pueden ingresar al cuerpo humano a través de los alimentos, el agua y el aire causando daños a la salud (Lawrence et al., 1998). En general pueden causar daño a los riñones, sistema respiratorio, sistema cardiovascular y sistema nervioso, y en algunos casos puede llegar a causar daños en el sistema reproductor (Londoño-Franco et al., 2016).

La determinación de metales se puede realizar mediante diferentes técnicas entre ellas la AAS, ICP-OES, XRF, ICP-MS y técnicas de redisolución como la voltamperometría de redisolución anódica (ASV) y cronopotenciometría de redisolución (SCP) (Quintana et al., 2011; Serrano, Díaz-Cruz, et al., 2010).

En particular, las técnicas de redisolución son utilizadas para determinar metales a niveles de trazas, en muestras ambientales y biológicas debido a sus bajos límites de detección, sensibilidad para determinar diferentes especies metálicas, capacidad multielemental y bajo coste en el mantenimiento del equipo electroquímico (Serrano, Díaz-Cruz, et al., 2010). Tradicionalmente, para la aplicación de las técnicas de redisolución para la determinación de metales en agua, se utilizaban los electrodos de gota colgante de mercurio (HMDE) y de película de mercurio (MFE), por la capacidad que tiene el mercurio para formar amalgamas con muchos de los metales pesados. Sin embargo, por los riesgos asociados con el uso, manipulación, almacenaje y eliminación de mercurio, así también por acuerdos como el “Convenio de Minamata sobre el mercurio” u otros similares, se fomenta el desarrollo de materiales electródicos alternativos al mercurio, que sean más amigables con el medio ambiente (A Economou, 2005; Kokkinos et al., 2008; Convenio de Minamata Sobre El Mercurio, 2017; Serrano, Díaz-Cruz, et al., 2010; Sosa et al., 2014a)

Entre los materiales alternativos al mercurio, el bismuto es uno de los materiales electródicos que presenta características adecuadas para la determinación voltamperométrica de metales pesados. Este material presenta una mejor estabilidad al

oxígeno disuelto, estabilidad mecánica, fácil acoplamiento con soportes de electrodos inertes, lo cual se complementa con otras ventajas analíticas relacionadas con la baja toxicidad, adaptabilidad económica a la miniaturización o combinación sencilla con nuevos desarrollos tecnológicos (de la Gala Morales et al., 2012).

1.1. Metales pesados

Los metales pesados son un grupo de metales o metaloides asociados a contaminación y toxicidad potencial. Entre los principales metales pesados tóxicos se encuentran el mercurio (Hg), plomo (Pb), cadmio (Cd), cromo (Cr) y arsénico (As), los cuales presentan mayores peligros ambientales y además son altamente tóxicos para los humanos (Baird & Cann, 2012; Manahan, 2002; Reyes-navarrete et al., 2007; Tchounwou et al., 2012). Se encuentran en muy bajas concentraciones en el ecosistema, no se pueden degradar ni destruir, pero pueden ser disueltos por agentes físicos y químicos y se pueden lixiviar. Algunos de éstos forman complejos solubles y son transportados y distribuidos a otros ecosistemas hasta incorporarse a la cadena trófica. Los iones de estos metales son altamente tóxicos ya sea en forma libre o unidos a cadenas cortas de carbono, tienden a bioacumularse y su acción tóxica ocurre cuando los cationes se involucran con las reacciones metabólicas críticas en el cuerpo humano, observando como consecuencia el deterioro en la salud humana (Baird & Cann, 2012; Manahan, 2002). Los metales tóxicos se pueden dividir en tres categorías:

- Los metales que mayormente forman compuestos tóxicos
- Los metales que forman iones muy tóxicos
- Los metales que son muy tóxicos en sus formas elementales

Debido a su alta toxicidad y a las graves consecuencias en la salud humana, el presente trabajo se centra en el estudio del Pb(II) y Cd(II) como analitos a determinar en muestras naturales (Baird & Cann, 2012; Londoño Franco et al., 2016; Morales Cruz & Estévez Cortez, 2016; Sabath & Robles Osorio, 2012).

1.1.1. Plomo

El plomo es un metal gris azulado natural en la corteza terrestre que se encuentra de manera nativa en pequeñas cantidades en forma de sales, óxidos y compuestos organometálicos. En la industria los compuestos más importantes son los óxidos y el tetraetilo de plomo, y las aleaciones con estaño, cobre, arsénico, bismuto y sodio. (Londoño-Franco et al., 2016; Tchounwou et al., 2012). El plomo tiene diferentes usos industriales, agrícolas y aplicaciones domésticas. Se ha utilizado en soldadura, aleaciones, baterías, agentes lubricantes y antidetonantes en la gasolina. Aunque desde 1970 se ha buscado disminuir el uso de este metal en diferentes productos por su alta toxicidad, aún sigue siendo un problema (Sabath & Robles Osorio, 2012; Tchounwou et al., 2012).

Efectos en el medio ambiente

Las concentraciones elevadas de Pb en el suelo reducen la actividad microbiana, población y diversidad, afectando la salud del suelo y causando que no sea apto para la agricultura. Las plantas absorben el Pb que se encuentra en el suelo por medio de las raíces lo que produce un cambio en el color de sus hojas y un retraso en el crecimiento (Gupta et al., 2020).

Principales formas de exposición y efectos en la salud humana

El Pb puede ser inhalado y absorbido a través del sistema respiratorio por medio de partículas de polvo contaminadas o aerosoles, o ingerido y absorbido por el tracto gastrointestinal; la absorción percutánea de los compuestos inorgánicos de plomo es mínima, pero el plomo orgánico se absorbe bien por esta vía. En el caso de los adultos pueden absorber entre 35-50% de Pb al ingerir agua contaminada, en cambio los niños podrían absorber más del 50% de Pb (Baird & Cann, 2012; Manahan, 2002; Tchounwou et al., 2012).

La absorción de Pb es un grave riesgo para la salud, puesto que provoca retraso del desarrollo mental e intelectual de los niños, y causa hipertensión y enfermedades

cardiovasculares en adultos. El 99% de plomo que entra en el sistema corre por el torrente sanguíneo llegando a los riñones, hígado, encéfalo y huesos. En los huesos es donde más se concentra por sus similitudes con el calcio, lo sustituye en las funciones donde interviene, inhibe la síntesis de hemoglobina y causa daño neurológico (Londoño Franco et al., 2016; Sabath & Robles Osorio, 2012).

Los efectos agudos que llega a causar en el sistema nervioso central consisten en parestesia, dolor y debilidad muscular, crisis hemolítica-anemia grave y hemoglobinuria. También se ha observado que afecta riñones con oliguria y albuminuria. Aunque la intoxicación aguda puede causar la muerte, es más frecuente que el paciente se recupere y presente intoxicación crónica con daño gastrointestinal, neuromuscular, nervioso, hematológico, renal y reproductivo (Londoño Franco et al., 2016).

1.1.2. Cadmio

El cadmio es un metal lustroso, blando, dúctil, de color blanco plateado. Pertenece a los metales de transición, forma hidróxidos e iones complejos con amoníaco y cianuro, además de una variedad de aminas orgánicas complejas, complejos de azufre, cloro complejos y quelatos. Precipita en forma de carbonatos, arseniatos, fosfatos, oxalatos y ferrocianuros, y es fácilmente soluble en ácido nítrico. De manera natural se encuentra asociado al zinc, y su único mineral es la greenockita (sulfuro de cadmio) (Bradl, 2005; Londoño Franco et al., 2016).

El cadmio ha sido utilizado en la industria para la producción del acero, pigmentos y baterías, se libera al medio ambiente en aguas residuales, y el uso de fertilizantes y la contaminación aérea local producen contaminación difusa. Al igual que el plomo, debido a los problemas ambientales y a su toxicidad se ha restringido su uso (Bradl, 2005; OMS, 2006).

Efectos en el medio ambiente

El Cd es tóxico para las plantas, así como para invertebrados y vertebrados en un grado mucho mayor y en concentraciones más bajas que el Pb (Bradl, 2005; Khan & Frankland, 1983). La fitotoxicidad del Cd depende de la especie y de la concentración de Cd en el medio. El Cd interfiere directamente con los procesos metabólicos en las plantas causando retraso del crecimiento de las raíces, interferencia con la absorción de nutrientes, reducción en el contenido de clorofila, e interferencia en la fotosíntesis. En el caso de los invertebrados se ha visto que milpiés, lombrices de tierra y piojos de madera, caracoles y babosas son hiperacumuladores de Cd. En general en los organismos de agua dulce el Cd también se acumula, pero no se biomagnifica (Bradl, 2005).

Principales formas de exposición y efectos en la salud humana

Actualmente la exposición de los humanos al Cd es a través del humo del tabaco, agua y alimentos como vegetales, cereales y moluscos; la acumulación de este metal en el organismo es gradual y se incrementa con la edad debido a su larga vida media la cual es mayor de 20 años (Sabath & Robles Osorio, 2012). Los seres humanos generalmente reciben solo una pequeña proporción de Cd directamente del agua potable o del aire, excepto las personas que viven cerca de minas y fundiciones (Baird & Cann, 2012). En general, el Cd se absorbe a través del tracto gastrointestinal, mediante un mecanismo que tiene lugar en el intestino delgado, donde actúa la proteína de unión al calcio de baja masa molecular CaBP, en la cual el Cd(II) toma el lugar del Ca(II). Los fumadores también están expuestos al cadmio debido a que las hojas de tabaco lo absorben del suelo y del agua de riego y luego se liberan en el humo de cigarrillo (Baird & Cann, 2012; Manahan, 2002).

La exposición crónica a este metal causa daños pulmonares como neumonitis por Cd, también se puede producir un enfisema. Los riñones son los órganos más sensibles a la intoxicación crónica por cadmio, debido a que la función de los tubos renales se ve afectada. También produce daños al sistema esquelético y cardiovascular. A parte de considerarse un metal carcinógeno (Baird & Cann, 2012).

1.1.3. Importancia del monitoreo de metales pesados

Debido a la toxicidad que presentan los metales pesados en el medio ambiente y en la salud humana, es necesario realizar un monitoreo constante de ellos; para lo cual se deben tomar en cuenta muestras de agua, sedimentos y alimentos entre estos las algas que tienen capacidad de absorber con facilidad estos contaminantes. Para la determinación de metales a bajos niveles de concentración, en este trabajo se han utilizado las técnicas voltamperométricas como la DPASV, la cual es económica y presenta muy buena sensibilidad. En la figura 1 se muestra el rango de detección que presentan las técnicas voltamperométricas en comparación con otras técnicas. En este trabajo se determinará Pb(II) y Cd(II) en muestras de agua proveniente del Lago Suchitlán, Lago de Ilopango y agua de pozo en el municipio de San Juan Opico. Así también, se analizarán dos materiales certificados, uno de sedimentos marinos y otro de algas.

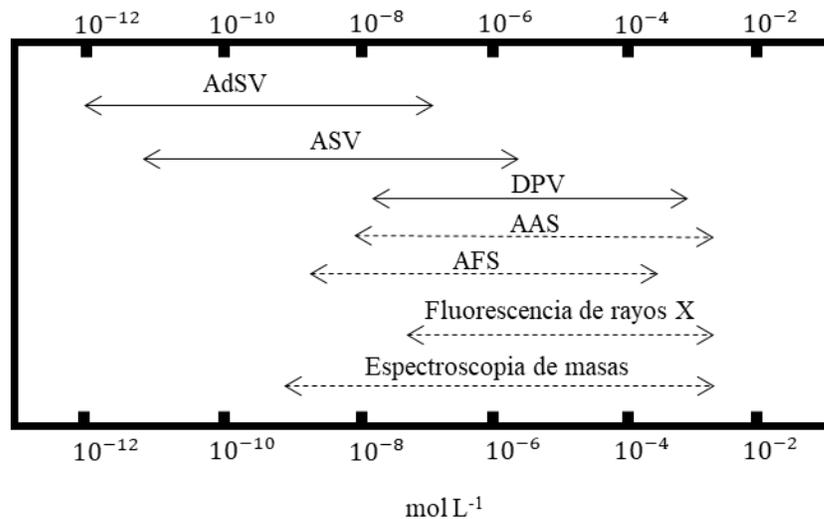


Figura 1. Rango de detección de varias técnicas analíticas.

El rango de concentración está dado en mol L⁻¹. AdSV= voltamperometría de redisolución por adsorción, ASV= voltamperometría de redisolución anódica, DPV= voltamperometría diferencial de impulsos, AAS= espectrometría de absorción atómica, AFS= espectrometría de fluorescencia atómica. Adaptado de *Polarography and Voltammetry at Mercury Electrodes* (p. 293), por J. Barek, et al. 2001.

Lago de Ilopango

Es de origen volcánico, actualmente es considerado uno de los puntos turísticos de El Salvador, este lago es utilizado para diferentes actividades algunas de ellas como cultivo de peces para consumo humano y riego de productos agrícolas. En el 2015 se realizó un estudio de la calidad del agua del lago (Mena, 2016) tomando ocho puntos de muestreo donde no se detectó Cd, pero se determinaron concentraciones de Pb que no superan los límites permisibles de acuerdo a la normativa para agua potable NSO 13.07.01:08, las concentraciones de Pb de algunos puntos muestreados para este estudio fueron entre 1,23 y 3,89 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Mena, 2016).

Sin embargo, en el año 2016 se realizó otro estudio (Colon-Ortiz, 2017) donde se reportaron niveles elevados de Pb y Cd en diferentes puntos de muestreo, en uno de los puntos se encontraron concentraciones de 1,10 mg L^{-1} para Pb y de 2,77 mg L^{-1} para Cd, niveles que superan los límites permisibles según a la Environmental Protection Agency (EPA) National Primary Drinking Water Regulation y la Norma Obligatoria Salvadoreña para agua potable NSO 13.07.01:08. Lamentablemente, en la actualidad no se ha encontrado evidencia de monitoreos de estos metales en este cuerpo de agua.

Lago Suchitlán

Es un lago artificial que de igual forma al anterior es considerado un atractivo turístico, y a pesar de que los visitantes no entran en contacto con el agua del lago para actividades recreativas, los lugareños sí utilizan este cuerpo de agua para realizar actividades cotidianas como: pesca artesanal y el riego de cultivos, exceptuando el consumo de agua (La Prensa Grafica, 2016).

En el 2006 se realizó una investigación (Cuadra Zelaya & Romero García, 2006) en la cual se encontró que el nivel de Pb en el músculo de Guapote tigre tenía un promedio de 2.29 mg de Pb Kg^{-1} de peso fresco, valor que sobrepasa el límite establecido en la norma obligatoria 67.32.01:03 para productos pesqueros, así también se ha determinado que en plantas como el Jacinto (planta acuática) que crecen en la zona, presentan

concentraciones de Pb que superaban el límite permisible dado por la Directiva del Consejo de la Unión Europea 1999/29/CE (CONSLEG, 2002).

En este lago no se realizan monitoreos de Pb y Cd en muestras de agua, algas, peces o sedimentos; por lo tanto, no se puede saber con seguridad cual es el estado de contaminación real de este cuerpo de agua.

San Juan Opico

En el 2005 los habitantes de cantón Sitio del Niño en San Juan Opico denunciaron que aproximadamente 7,250 personas que habitan en las comunidades de dicho cantón fueron afectadas por la contaminación generada en la fábrica de Baterías de El Salvador, S.A. de C.V, debido a que las materias primas utilizadas eran plomo y ácido (Alamanni de Carrillo, 2007). A partir de las denuncias realizadas en el 2007 la fábrica fue cerrada por órdenes del Ministerio de Salud de El Salvador. Sin embargo, fue hasta el año 2010 que el Ministerio de Medio Ambiente de El Salvador (MARN) declaró estado de emergencia ambiental por contaminación en un radio de 1,500 metros (AXDM, 2017).

Debido al gran impacto en la salud y medio ambiente que dejó este suceso, se han realizado algunas investigaciones para determinar plomo en la zona, analizando muestras de suelo, de agua de pozo y de leche (Medina Matus & Guillen Paredes, 2012; Ministerio de Medio Ambiente (MARN), 2015). En el año 2015 el MARN dio a conocer que los 40 pozos que se muestrearon no sobrepasaban el límite máximo permisible para Pb establecido en la Norma Salvadoreña Obligatoria para agua potable NSO 13.07.01:08. Sin embargo, en el año 2020 se reportó un incendio en las instalaciones de la ex fábrica, la cual contenía diferentes insumos, debido a ello fue necesario declarar estado de emergencia nuevamente (Ministerio de Medio Ambiente (MARN), 2020b). Al realizar análisis de plomo en material particulado en distintos puntos de la zona, se determinó que las concentraciones se mantenían sobre los 400 mg L⁻¹ (Ministerio de Medio Ambiente (MARN), 2020a). Por otro lado, actualmente no se ha presentado ningún informe oficial por parte del MARN, por lo que no se tiene conocimiento de la calidad del agua en esta zona.

1.2. Técnicas voltamperométricas

El campo de la voltamperometría evolucionó a partir de la polarografía inventada por Jaroslav Heyrosky en el año 1922 (Barek & Zima, 2003). La polarografía es una técnica útil para la determinación de metales en la que se utiliza como electrodo de trabajo el electrodo de gota de mercurio (DME). Esta técnica permitió el análisis de especies orgánicas e inorgánicas con concentraciones de 10^{-5} mol L⁻¹. A mediados de los años sesenta se realizaron cambios en las técnicas voltamperométricas clásicas, se introdujeron las técnicas de onda cuadrada y de impulsos, con las que se lograron analizar especies con concentraciones de 10^{-8} mol L⁻¹ (D. Skoog et al., 2008). Lastimosamente la sensibilidad de estas técnicas aún era insuficiente para el análisis de muestras biológicas y ambientales, por lo que posteriormente, se desarrollaron las técnicas de redisolución, permitiendo el análisis de ese tipo de muestras, además de poder detectar concentraciones de analito con órdenes de 10^{-10} a 10^{-11} mol L⁻¹ (Zuman, 2000).

Comparado con los métodos espectroscópicos introducidos en los años cincuenta, los métodos electroanalíticos tienen varias ventajas, siendo las principales (Zuman, 2000):

- Análisis rápidos, el tiempo estimado para un análisis es de fracciones de segundo a 5 minutos, punto muy útil para el análisis de muestras que se pueden deteriorar o variar con el tiempo.
- Selectividad, estos métodos pueden determinar formas oxidadas en presencia de formas reducidas o viceversa, además que si se realiza el tratamiento necesario se puede realizar la cuantificación de la concentración total. Sumado a esto se pueden analizar muestras multicomponentes siempre y cuando los potenciales redox estén suficientemente separados.
- Sensibilidad, la sensibilidad de los métodos electroanalíticos es bastante buena puesto que la polarografía de impulsos diferencial y de onda cuadrada presentan límites bajos de 10^{-8} mol L⁻¹, mientras que las técnicas de redisolución pueden realizar determinaciones a niveles de concentración de 10^{-11} mol L⁻¹.

- Especiación, en este caso los métodos electroanalíticos no solo ofrecen información acerca del estado de oxidación del analito, sino que también pueden dar información sobre la forma química en la que se encuentran. Como lo es en presencia de agentes complejantes en el cual es posible determinar el metal libre y el metal complejado en la muestra, además de poder diferenciar entre complejos lábiles e inertes.
- Análisis de mezclas, permiten el análisis de mezclas heterogéneas conteniendo material biológico, proteínas, surfactantes, así como los coloides o partículas ligeramente solubles. En muchas de las soluciones o suspensiones es posible realizar el análisis directamente sin preparación.
- Menor coste, el coste de la instrumentación electroquímica es usualmente menor que el de los instrumentos utilizados para las determinaciones mediante AAS, ICP-OES, XRF, ICP-MS.

1.2.1 Instrumentación voltamperométrica

La instrumentación utilizada para el análisis de metales con técnicas voltamperométricas comprende: una celda electroquímica, un potencióstato, un stand (soporte para conectar los electrodos con el potencióstato) y una computadora (figura 2). La celda electroquímica se muestra en la figura 3, está compuesta por tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar o contra electrodo; estos están sumergidos en una solución que contiene el analito y el electrolito soporte. Con el potencióstato se aplica un potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo y se mide la intensidad de corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. (Skoog et al., 2008).

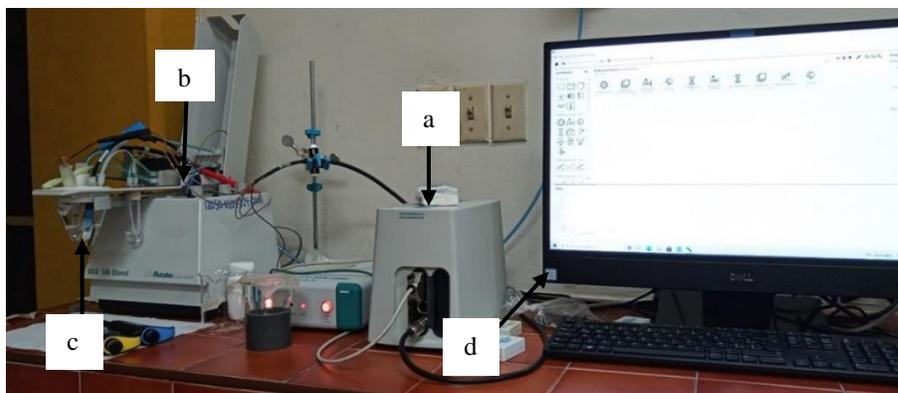


Figura 2. Equipo utilizado para análisis voltamperométrico.

a) Potenciostato AUTOLAB PGSTAT 204 (EcoChemie, The Netherlands) b) STAND METROHM 633 VA (Metrohm, Switzerland), c) Celda electroquímica y d) Computadora con el software NOVA 2.1 (EcoChemie).

- **Electrodo de trabajo**

En este electrodo ocurre la reacción de interés. Los electrodos de trabajo pueden ser de diferentes materiales, algunos que son utilizados comúnmente en DPASV para la determinación de metales serán descritos posteriormente. Sus dimensiones se conservan de tamaño reducido con el objetivo de intensificar su tendencia a ser polarizado. (D. Skoog et al., 2008).

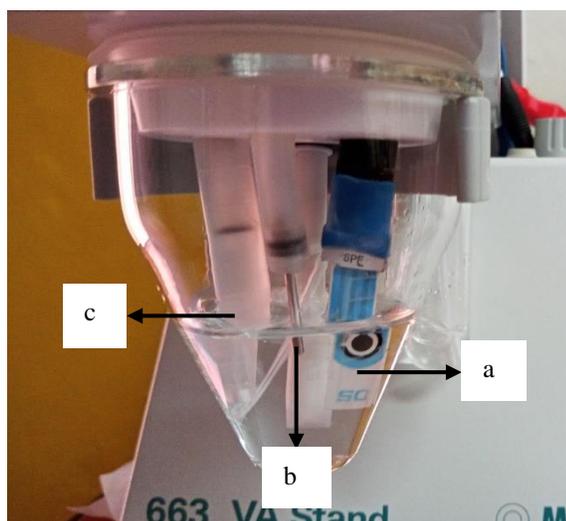


Figura 3 Celda Electroquímica.

a) Electrodo de trabajo: ESBi-P, b) Electrodo auxiliar de platino, c) Electrodo de referencia de Ag/AgCl.

- **Electrodo de referencia**

El potencial de este electrodo permanece constante durante todo el experimento, casi siempre se utiliza un electrodo de calomelanos saturado o un electrodo de plata-cloruro de plata. (D. Skoog et al., 2008).

- **Electrodo auxiliar o contraelectrodo**

Éste es de un material inerte, generalmente puede ser de platino o de carbono, su función es conducir la electricidad desde la fuente de la señal, a través de la solución, hasta el electrodo de trabajo (D. Skoog et al., 2008).

Para la determinación de Pb(II) y Cd(II) en muestras naturales se pueden utilizar diferentes técnicas voltamperométricas. En particular, en este trabajo se utilizará la técnica de voltamperometría diferencial de impulsos con redisolución anódica (DPASV).

1.2.2. Voltamperometría de redisolución anódica (ASV)

La ASV se utiliza ampliamente para la determinación de trazas de metales y tiene un LOD en el rango de $\mu\text{g L}^{-1}$. Este LOD bajo se combina con la capacidad de determinar simultáneamente de cuatro a seis metales traza utilizando instrumentación relativamente económica (Barbooti, 2015). Esta técnica se realiza en tres etapas las cuales se observan en la figura 4.

Etapa de preconcentración o electrodeposición

Se da mediante una deposición catódica (potencial negativo) a un tiempo y potencial controlado (Barbooti, 2015; Wang, 2000). El potencial de deposición (E_d) es usualmente de 0.3 a 0.5 V más negativo que el potencial del ion metálico que sea más difícil de reducir en la muestra. Los iones metálicos llegan al electrodo por difusión y convección mediante la agitación de la solución, donde son reducidos y concentrados en forma de amalgamas sobre el electrodo de acuerdo a la ecuación 1 (Wang, 2000):



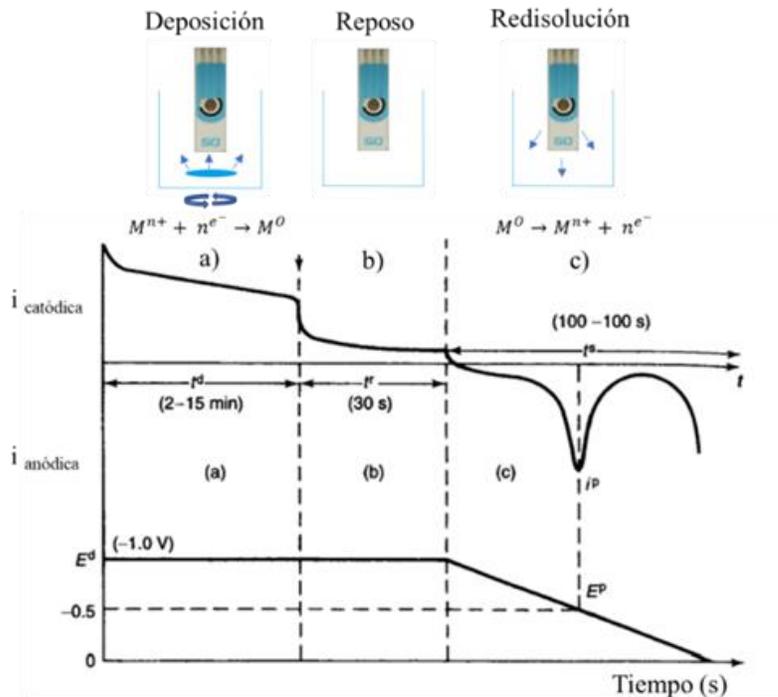


Figura 4. Etapas de la redisolución anódica.

a) Preconcentración a un potencial de deposición (E_d), y un tiempo de deposición (t_d), b) Periodo de espera, sin agitación, durante un tiempo de reposo (t_r), c) etapa de redisolución mediante barrido anódico. Etapas de la redisolución anódica [Ilustración]. Modificado de *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*, (p.186) por P. Monk, 2005, WILEY

La duración del tiempo de deposición (t_d) es seleccionado de acuerdo a la concentración del ion metálico de interés, desde 0.5 min para concentraciones de 10^{-7} mol L^{-1} hasta 20 min para concentraciones con niveles de 10^{-10} mol L^{-1} .

Etapa de reposo

Es un corto tiempo de reposo (t_r), en el que se continúa aplicando el mismo E_d , pero se detiene la agitación de la solución o el electrodo, eliminando de esta forma la convección; esto permite que la disolución se quede en reposo y que la concentración del metal en la amalgama llegue a ser uniforme (Carrazon Pingarrón & Batanero Sánchez, 1999; Rojas León, 2007).

Etapa de redisolución

Al finalizar la etapa de reposo, se aplica un barrido de potencial hacia valores positivos (anódicos), ya sea aplicando un barrido de potencial lineal, o uno más sensible como onda cuadrada o de impulso diferencial (Barbooti, 2015; Wang, 2000). En este trabajo se aplicará un barrido de potencial de impulsos diferencial.

En el barrido de impulsos diferencial, la forma de onda potencial aplicada durante el experimento se puede describir como una onda de pulsos superpuestos en una escalera. En el barrido de impulsos diferencial se realiza dos mediciones de corriente de manera alternada, una antes del pulso de la corriente directa y otra al final del pulso. La diferencia de las corrientes se registra en función del voltaje de excitación que aumenta de manera lineal obteniendo voltamperogramas como se muestran en la figura 5. El tiempo de duración del pulso es 10 veces más corto que el periodo de la forma de onda de escalera (Compton & Banks, 2018).

Durante este barrido de potencial positivo, la amalgama de metales se reoxida, redisolviéndose a partir de la superficie del electrodo en función de cada potencial estándar del metal y la corriente fluye de acuerdo a la ecuación 2 (Wang, 2000):



Se obtiene una señal en forma de pico voltamperométrico (figura 5) que refleja el gradiente de concentración del metal en la película del electrodo dependiente del tiempo durante el barrido del potencial. El potencial de pico sirve para identificar al metal en la muestra, la corriente de pico depende de varios parámetros relacionados con las etapas de deposición y de redisolución, también de las características del ion metálico y de la geometría del electrodo (Wang, 2000).

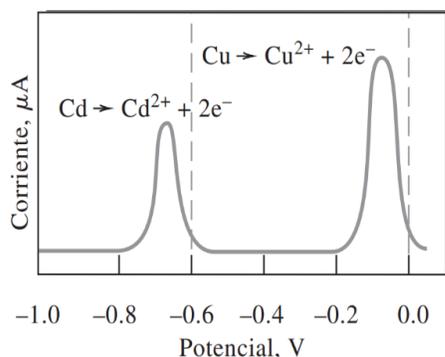


Figura 5. Voltamperograma de redisolución para Cd(II) y Cu(II).
 Señal producida después de la etapa de preconcentración de los metales a -1.0 V. Adaptado de *Principios de análisis instrumental*, (p. 748) por D. Skoog, et al. 2008

Los mayores tipos de interferencia en la ASV son la superposición de los picos causados por una similitud en los potenciales de oxidación; por ejemplo, para el grupo Pb, Tl, Cd, Sn o para el grupo Bi, Cu, Sb; la presencia de compuestos orgánicos tensoactivos que se absorben en el electrodo e inhiben la deposición del metal, y la formación de compuestos intermetálicos por ejemplo Cu-Zn, los cuales afectan el tamaño y la posición del pico (Wang, 2000). Esta técnica es idónea para la determinación de metales pesados por las ventajas que presenta, como: buenos límites de detección y cuantificación, análisis rápidos y de bajo coste (Serrano, Díaz-Cruz, et al., 2010). Comúnmente para este tipo de análisis eran utilizados los electrodos de mercurio, pero debido a su toxicidad se buscaron alternativas como bismuto, oro, plata y carbono (Palisoc et al., 2018). Entre estos materiales, el bismuto ha demostrado ser una buena alternativa para la determinación de algunos metales como Cd(II) y Pb(II); entre estos electrodos se encuentra el ESBi-P que será utilizado en este trabajo (Sosa et al., 2014a).

1.3. Electrodos de Bismuto

En el año 2000 Joseph Wang introdujo los electrodos modificados con película de bismuto (BiFE) para la determinación de metales pesados (Wang, 2005). Éstos consistían en la deposición electroquímica de bismuto sobre un sustrato de fibra de carbono o de carbono vítreo (figura 6).



Figura 6. Electrodo de carbono vítreo.

Adaptado de Carbono vítreo electrodo de trabajo (3mm) [Fotografía], de Mafe-in-China, n.d. (https://es.made-in-china.com/co_corrtest/product_Glassy-Carbon-Working-Electrode-3mm-_rhieygong.html).

El método más utilizado para la preparación de los BiFE es mediante la electrodeposición, que generalmente se realiza de forma potenciostática, vía *ex-situ* o *in-situ*. La deposición del bismuto es un punto crítico ya que de ello dependen los resultados satisfactorios. En ambos casos se utiliza una disolución estándar de Bi(III) para la formación de la película (A Economou, 2005; Wang, 2005).

Estos electrodos también pueden prepararse utilizando otros métodos para la generación de la película de bismuto, incluyendo la modificación del electrodo con compuestos de bismuto o precursores de bismuto (Bi_2O_3 o BiPO_4), aleaciones enriquecidas con bismuto y formación de película facilitada con ultrasonido (Kokkinos et al., 2007).

El uso del BiFE combinado con las técnicas de redisolución ha dado lugar a resultados tan buenos como los obtenidos con electrodos de mercurio. Algunas características que presenta el BiFE son: señales bien definidas con buena resolución entre picos, bajo ruido de fondo y amplio intervalo de linealidad (A Economou, 2005; Kokkinos et al., 2007). Sin embargo, el BiFE presenta varias desventajas como su corta vida útil, la poca resistencia al desgaste de la película, además de su baja reproducibilidad y repetibilidad debido los cambios en la capa superficial por la polarización, deposición de los productos de la reacción del electrodo y la adsorción de contaminantes en la superficie activa. Además, antes de su uso el electrodo de carbono debe de ser pulido hasta tener una superficie limpia y uniforme (Kefala et al., 2003; Krystian, 2018).

1.3.1. Electroodos serigrafiados (SPEs)

Aunque se siguen utilizando los BiFE, el desarrollo de la tecnología de serigrafía permitió la introducción de electrodos serigrafiados (SPEs) debido a la necesidad de análisis *in situ* (Renedo et al., 2007). Los electrodos SPEs generalmente constan de una configuración de tres electrodos (de trabajo, de referencia y auxiliar) impresos en diferentes tipos de sustratos de plástico o cerámica (Renedo et al., 2007; Taleat et al., 2014). Para la impresión de electrodos, las tintas más utilizadas son la plata y el carbono. Las tintas de plata se utilizan como pistas conductoras, mientras que los electrodos de trabajo se imprimen principalmente con tintas de grafito, pero también se pueden utilizar otras tintas a base de oro, platino o plata, dependiendo del tipo metal a determinar; lo que determinará la selectividad y sensibilidad de cada análisis (Taleat et al., 2014). Los SPEs se pueden modificar fácilmente según los propósitos para los que se necesiten, estas modificaciones permiten que los SPE tengan características aptas para diversas aplicaciones (Li et al., 2012; Renedo et al., 2007; Taleat et al., 2014).

Las modificaciones de este tipo de electrodos se pueden clasificar como, se muestran en la figura 7 (Renedo et al., 2007).

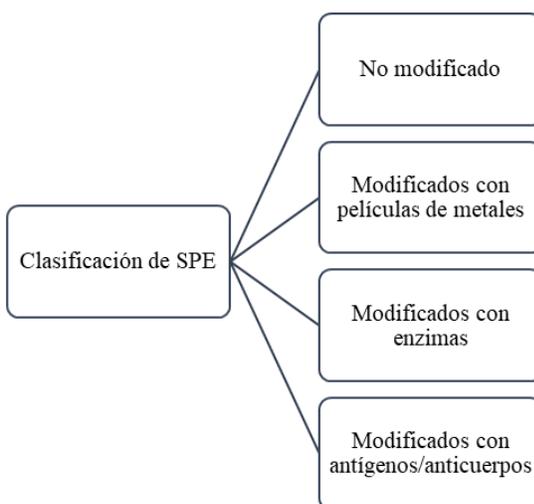


Figura 7. Clasificación de los electrodos serigrafiados.

La composición de las tintas utilizadas para los SPEs se puede variar por adición de sustancias tales como metales, enzimas, polímeros, etc. Además, también se puede

modificar por medio de la deposición de sustancias sobre su superficie (Renedo et al., 2007; Serrano, Diaz-Cruz, et al., 2010; Sosa et al., 2014a).

Los SPEs pueden ser modificados con bismuto por diferentes métodos:

- *In-situ*

En el método *in-situ*, la modificación de un electrodo serigrafiado de carbono (SPCEs) se produce en la misma solución de la muestra. Se agrega Bi(III) directamente a la solución de la muestra, se aplica un potencial adecuado para que se dé la formación de la película de Bi en el electrodo, durante el análisis (Serrano et al., 2013).

- *Ex-situ:*

En este método el SPCEs se somete a un pretratamiento para depositar la película de Bi. El SPCE se sumerge en una solución que contiene Bi(III), se le aplica un potencial adecuado durante un tiempo con el cual el Bi(III) se reduce y se deposita en la superficie del electrodo, al finalizar con este proceso el electrodo se enjuaga con agua ultrapura y se sumerge en la solución de la muestra (Serrano et al., 2013; Serrano, Diaz-Cruz, et al., 2010).

- *A partir de un precursor metálico:*

Para este método la modificación de la superficie del electrodo se da durante el proceso de fabricación del electrodo, en el que se incorpora al sustrato un precursor del metal; este puede ser óxido de bismuto (III), citrato de bismuto (III) o aluminato de bismuto (III). Donde al aplicar un potencial apropiado según sea el precursor este se reduce a bismuto metálico en la superficie del electrodo (Lezi et al., 2012).

- *Pulverización catódica:*

Este método consiste en preparar un electrodo depositando directamente el Bi metálico. Para su fabricación se utilizan placas de silicio o cerámica las cuales son limpiadas previamente para eliminar impurezas. Luego se cubren con una capa de SiO₂ para que la película de bismuto tenga una mejor adherencia y para tener un aislamiento eléctrico completo del metal. Luego el Bi es pulverizado hasta obtener una capa fina,

finalmente se aplica una capa de aislante a la mitad del electrodo (Kokkinos et al., 2007). En este trabajo se utiliza un ESBi-P obtenido comercialmente.

ESBi-P mostrado en la figura 8, corresponden a la categoría de SPE basados en películas de metales. Los electrodos obtenidos con esta técnica presentan ciertas ventajas sobre los electrodos obtenidos con las otras técnicas: evita el uso de sales de Bi(III), simplifica el procedimiento experimental y los parámetros de fabricación (geometría del electrodo y espesor de la película de bismuto) se pueden controlar con precisión (Kokkinos et al., 2008).

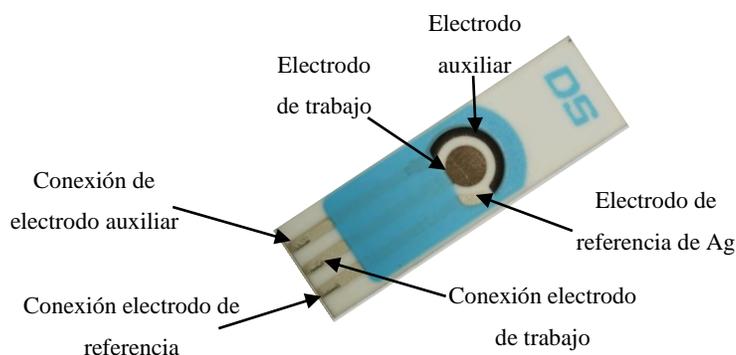


Figura 8. Electrodo serigrafiado con bismuto pulverizado.
Partes de ESBi-P, comercializado por METROHM.

1.4. Validación analítica del método

La validación de un método es un proceso por el cual se establece si un método analítico es apropiado para el uso propuesto. Los parámetros que deben de ser realizados para la validación de un método son: sensibilidad, selectividad, linealidad, exactitud, precisión, LOD, LOQ, robustez e incertidumbre (Eurolab et al., 2016; Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA), 2017).

En este trabajo, para validar el método se determinarán los siguientes parámetros: sensibilidad, linealidad, exactitud, precisión, LOD y LOQ; a continuación, se proporciona una breve descripción de cada uno de los parámetros.

1.4.1 Sensibilidad

Se refiere a la capacidad de distinguir entre pequeñas variaciones de concentración de analito y se determina a partir de la pendiente de la curva de calibración (Eurolab et al., 2016; D. A. Skoog et al., 2015).

1.4.2. Linealidad

La linealidad se evalúa con la determinación del intervalo lineal o intervalo de trabajo. El extremo inferior está determinado por el LOQ. En el intervalo lineal la respuesta (intensidad) es directamente proporcional a la concentración del analito en un intervalo de concentración determinado, utilizando soluciones estándar. Para este estudio se tomará en cuenta el coeficiente de determinación (R^2), en el cual si hay un valor de $R^2 > 0.998$ es un indicador que los datos obtenidos tienen un ajuste aceptable a la línea de regresión. (Gary D., 2009; Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA), 2017).

1.4.3. Exactitud

La exactitud es la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado. Este estudio se puede realizar analizando un material de referencia certificado, calculando el error relativo porcentual mediante la ecuación 3:

$$b(\%) = \frac{X_{ref} - \bar{X}}{X_{ref}} \times 100 \quad \text{Ec (3)}$$

Donde $b(\%)$ = error relativo porcentual, \bar{X} = valor promedio y X_{ref} = valor de referencia (Gary D., 2009; Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA), 2017). En este estudio, para verificar la exactitud del método, se analizan dos tipos de material de referencia certificados, los cuales se describen en la sección posterior.

1.4.4. Precisión

Se mide que tan cerca están los resultados obtenidos entre si bajo condiciones estipuladas. Se presenta en términos de repetibilidad, reproducibilidad y precisión intermedia. (Gary D., 2009; Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA), 2017). En este trabajo se determina la repetibilidad y reproducibilidad.

- ***Repetibilidad***

Se estudia que tanto varía el método al realizar varios análisis de una muestra en las mismas condiciones (Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA), 2017). El resultado de este estudio se presenta en función de la desviación estándar relativa porcentual (RSD (%)), calculada mediante la ecuación 4:

$$RSD (\%) = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100 \quad \text{Ec (4)}$$

Donde σ = desviación estándar y \bar{X} = valor promedio. (Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA), 2017; Tapia et al., 2020)

- ***Reproducibilidad***

Estudia la variabilidad del método en diferentes días/electrodos (Eurolab et al., 2016; D. A. Skoog & Crouch, 2008). Para calcular este parámetro se realiza la curva de calibración por triplicado, utilizando un electrodo diferente en cada curva de calibrado, tomando el valor de cada una de las pendientes para presentar el resultado en función de RSD (%). (Tapia et al., 2020)

1.4.5. Límite de detección (LOD)

Es la menor concentración de analito que se puede detectar en la muestra con el método en estudio (Gary D., 2009), pero que no se puede cuantificar bajo las condiciones establecidas (D. A. Skoog et al., 2015). Ésta se calcula como tres veces la desviación estándar de la intercepción sobre la pendiente de la curva de calibración, como se presenta en la ecuación 5:

$$LOD = \frac{3 \times \sigma_b}{m} \quad \text{Ec (5)}$$

Donde σ_b = desviación estándar de la intercepción y m = pendiente de curva de calibración. (Gary D., 2009; Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA), 2017; Tapia et al., 2020)

1.4.6. Límite de cuantificación (LOQ)

Es la concentración más baja de analito que un método analítico puede cuantificar con un nivel aceptable de exactitud y precisión (Eurolab et al., 2016). Se calcula como diez veces la desviación estándar del intercepto sobre la pendiente de la curva de calibración (Ec 6) (Gary D., 2009; Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA), 2017; Tapia et al., 2020).

$$LOQ = \frac{10 \times \sigma_b}{m} \quad \text{Ec (6)}$$

1.5. Material de referencia certificado

El material de referencia certificado (MCR), es un material de referencia acompañado de un certificado, en el cual se certifican uno o más valores de sus elementos por un procedimiento que establece trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza (Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA), 2017). Un material de referencia puede encontrarse en forma de un gas, un líquido o un sólido, puro o compuesto.

Este tipo de materiales es utilizado para la validación de un método, además permite verificar si el método es sensible para diferentes tipos de matrices. En el presente trabajo se analizarán dos materiales certificados de diferentes matrices: uno de sedimentos marinos (IAEA-158) y uno de algas (IAEA-413) con dos objetivos, el primero validar el método y el segundo demostrar la aplicabilidad del ESBi-P en la determinación de Pb(II) y Cd(II) en este tipo de muestras.

1.5.1. Material de referencia certificado de algas (IAEA-413)

El material de referencia certificado fue estudiado para diferentes metales basado en el peso seco, en la tabla 1 se muestran los valores reportados de Pb y Cd en la muestra.

Tabla 1. Valores de elementos reportados en el certificado para la muestra algas (IAEA-413).

Elemento	Concentración (mg kg⁻¹)	Desviación estándar (mg kg⁻¹)
Arsénico	127	6,6
Calcio	3143	112
Cadmio	204	8,5
Cobalto	4,24	0,25
Cromo	377	14
Hierro	1370	39
Potasio	10740	270
Magnesio	4058	117
Manganeso	158	3,4
Sodio	375	20
Níquel	113	4,9
Plomo	242	7
Zinc	169	3,3
Cobre	11,1	0,5
Mercurio	53,2	4,0

1.5.2. Material de referencia certificado de sedimentos marinos (IAEA-158)

A continuación, se muestran los valores del certificado para el Pb y Cd, en esta muestra.

Tabla 2. Valores de elementos reportados en el certificado para la muestra de sedimentos marinos (IAEA-158).

Elemento	Concentración (mg kg⁻¹)	Desviación estándar (mg kg⁻¹)
Plata	0,180	0,033
Arsénico	11,5	1,2
Cadmio	0,372	0,039
Cerio	61,1	2,4
Cobalto	9,2	1,1
Cromo	74,4	5,8
Cesio	3,73	0,34
Cobre	48,3	4,2
Europio	1,079	0,061
Lantano	30,2	2,2
Manganeso	356	24
Níquel	30,3	2,9
Plomo	39,6	4,7
Rubidio	82	10
Antimonio	1,34	0,18
Samario	4,94	0,32
Estaño	5,84	0,82
Estroncio	473	25
Uranio	2,42	0,28
Vanadio	73,0	3,7
Zinc	140,6	9,5

Capítulo 2 . Metodología

La parte experimental se dividió en cuatro etapas:

1. Optimización del método con el fin de seleccionar los parámetros idóneos para la determinación de Pb(II) y Cd(II) en muestras de agua y MCR de sedimentos y algas.
2. Validación de la metodología para determinar los metales muestras de agua.
3. Análisis de los materiales de referencia IAEA-158 y IAEA-413 como parámetro para la validación del método y para demostrar la aplicabilidad del método propuesto con este tipo de muestras.
4. Análisis de muestras de aguas recolectadas en el Lago Suchitlán, Lago de Ilopango y muestras de pozos del municipio de San Juan Opico todas localidades El Salvador.

2.1. Equipo

Las medidas de todos los experimentos se llevaron a cabo con un potenciostato compacto AUTOLAB PGSTAT 204 (EcoChemie, The Netherlands) acoplado a un STAND METROHM 663 VA (Metrohm, Switzerland) y a una computadora con el software NOVA 2.1 (EcoChemie). Además, se utilizaron otros equipos como: equipo de agua ultrapura Thermo Scientific™ Barnstead™ Smart2Pure™, Balanza analítica (OHAUS), pHmetro (Melter-Toledo) para la verificación del pH en las muestras y hotplate (CORNING) para el procesamiento de los materiales de referencia certificados.

La celda electroquímica estaba compuesta por el electrodo de trabajo ESBi-P de película de bismuto pulverizado de 4 mm de diámetro, electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl (3 mol L⁻¹), electrodo auxiliar de Pt.

Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y sin purgar

2.2. Materiales

- Balones volumétricos de 50 y 500 mL
- Beakers de 50, 100 y 250 mL
- Crisol de 30 mL
- Micropipetas ajustables de: 10, 100, 1,000 y 10,000 μ L
- Celda de vidrio cónica
- Micro espátula de doble punta
- Bomba de Teflón
- Filtro de jeringa Whatman de nylon de 0,45 μ L
- Pipeta graduada de 10 mL
- Buretas de 50 y 25 mL
- Soporte universal
- Pinzas y nuez
- Pinza para bureta
- Barrilla de vidrio
- Jeringas de 30 mL
- Embudo de vidrio
- Papel filtro
- ESBi-P

2.3. Reactivos

Nombre	Formula	Marca
Acetato de sodio trihidratado	$C_2H_3CO_2Na \cdot 3H_2O$	Merck
Ácido acético	$C_2H_4CO_2$	Merck
Ácido maleico	$C_4H_4O_4$	ACROS Organics
Ácido nítrico	HNO_3 al 65%	Merk
Hidróxido de potasio	KOH	Merk
Solución patrón de Cadmio 1000 mg/L	$Cd(NO_3)_2$	Merk
Solución patrón de Plomo 1000 mg/L	$Pb(NO_3)_2$	Merk
Material de referencia certificado IAEA-158		IAEA
Material de referencia certificado IAEA-413		IAEA

2.4. Proceso experimental

2.4.1. Etapa de Optimización del método

2.4.1.1 Establecimiento del potencial de deposición.

Para determinar el potencial de deposición adecuado para la cuantificación de Pb(II) y Cd(II) se realizaron pruebas considerando que el potencial de deposición debe de ser 0.5 V más negativo que el potencial de reducción del metal que sea más difícil de reducir se seleccionaron los siguientes potenciales de deposición: -1,3 V, -1,2 V y -1,0 V. Dejando de manera fija los siguientes parámetros:

- Tiempo de deposición (t_d): 360 s
- Tiempo de reposo (t_r): 5s

Este análisis se realizó para las dos soluciones tampón seleccionadas que se describirán en una sección posterior. Primeramente, se analizó un blanco el cual consistió en 25 mL de solución tampón de ácido acético/acetato 0,1 M a pH 4,5 o una solución tampón de ácido maleico/maleato 0,01 M a pH 6,0. Posteriormente se añadió Pb(II) y Cd(II) hasta alcanzar una concentración en celda de $14,68 \mu\text{g L}^{-1}$ y $8,85 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente,) y se registraron las medidas. Finalmente, se seleccionó el potencial que brindó las mejores señales cuantificables para Pb(II) y Cd(II).

2.4.1.2. Establecimiento del tiempo de deposición

Seguidamente se analizó cual era el tiempo de deposición apropiado para poder cuantificar bajas concentraciones de Pb(II) y Cd(II), menores que los límites permisibles según la Normativa Obligatoria Salvadoreña para agua potable NSO 13.07.01:08. La concentración de metales utilizada en un volumen final de 25 mL fue de $14,68 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) y $8,85 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II), utilizando una solución tampón de ácido acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 4,5 o una solución tampón de ácido maleico/maleato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 6,0. Se procedió a realizar el análisis voltamperométrico aplicando diferentes t_d : 60, 120, 180, 240 y 300 s. Finalmente, se seleccionó el t_d que brindó las mejores señales para el Cd y Pb en un tiempo razonable.

2.4.1.3. Selección de medio de medida

Se realizaron curvas de calibración con dos soluciones tampón: ácido acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 4,5 y una solución tampón de ácido maleico/maleato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 6,0. Para ello se aplicó el E_d y el t_d ya establecidos seleccionando el tampón que brindó las mejores señales voltamperométricas y que facilitarían la cuantificación simultánea de los metales considerados en las muestras (Sosa et al., 2014a; Tapia et al., 2020).

2.4.2. Validación del método

Para validar el método analítico se analizaron los parámetros de sensibilidad, linealidad, exactitud, precisión, LOD y LOQ. Teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- Los blancos se realizaron con 25 mL de solución tampón.
- La determinación de Pb(II) y Cd(II) se realiza simultáneamente, para ello se preparó un patrón conteniendo los metales y se hicieron adiciones de estándar a un volumen conocido de la solución tampón seleccionada.
- Los análisis de todas las muestras se realizaron por triplicado utilizando el método de adición de estándar.
- Se realizó la limpieza de los electrodos de referencia y auxiliar aproximadamente 10 veces con mezcla de ácido nítrico y agua ultrapura.
- Los estándares para las curvas de calibración se prepararon diariamente
- Se utilizaron materiales de referencia certificados IAEA-158 (Trace Elements and Methylmercury in marine sediment) y IAEA-413 (Major, Minor and Trace elements in algae) para el establecimiento de la exactitud.

2.4.2.1. Sensibilidad

Se preparó una curva de calibración con 11 adiciones de estándar, considerando un intervalo de concentración de 0,37 a 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) y Cd(II). Las medidas se realizaron por triplicado. Se representó el área de los picos correspondientes de cada metal obtenidos en el voltamperograma respecto la concentración y se calcularon las pendientes de las curvas de calibración.

2.4.2.2. Linealidad del método

Para establecer la linealidad del método se realizaron tres curvas de calibración con 11 adiciones de estándar tomando un rango de concentraciones de 0,37 a 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) y Cd(II). Se presentó el área de los picos correspondientes de cada metal

obtenidos en el voltamperograma respecto concentración. y se calculó el coeficiente de determinación R^2 .(Gary D., 2009; Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA), 2017; Tapia et al., 2020)

2.4.2.3. Límite de detección (LOD) y Límite de cuantificación (LOQ)

Para el establecimiento de los LOD y LOQ se realizaron curvas de calibración por triplicado tomando en cuenta un rango de concentraciones de 0,37 a 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) y Cd(II). Se presentó el área de los picos correspondientes de cada metal obtenidos en el voltamperograma respecto concentración. y se calculó el coeficiente de determinación R^2 y se calculó el LOD y LOQ con las ecuaciones 5 y 6.

2.4.2.4. Precisión

Se estableció en términos de repetibilidad y reproducibilidad

- **Repetibilidad**

Para establecer la repetibilidad, primero se analizó el blanco, seguidamente se determinó cinco veces una concentración conocida de 20,67 y 20,57 $\mu\text{g L}^{-1}$, para Pb(II) y Cd(II) respectivamente utilizando el mismo dispositivo ESBi-P. Finalmente el resultado se calculó en forma de RSD (%) considerando como aceptables valores de % RSD < 5% (Palomo-Marín et al., 2017; Tapia et al., 2020; Yang et al., 2014).

- **Reproducibilidad**

Las curvas de calibración se realizaron por triplicado utilizando un nuevo dispositivo ESBi-P para cada réplica, posteriormente se calculó el % RSD de las pendientes de las curvas de calibración obtenidas (Sosa et al., 2014a; Tapia et al., 2020).

2.4.2.5. Exactitud

Para este parámetro se analizaron los materiales de referencia IAEA-158 (Trace Elements and Methylmercury in marine sediment) y IAEA-413 (Major, Minor and Trace elements in algae) por triplicado y con los datos obtenidos se calculó el porcentaje de error relativo. (Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA), 2017; Tapia et al., 2020).

2.4.3. Determinación de Pb(II) y Cd(II) en MCR

Habiendo determinado los parámetros electroanalíticos se procedió al análisis de dos tipos de muestras certificadas con dos finalidades: como parte de la validación del método y para demostrar la aplicabilidad de los electrodos ESBi-P en este tipo de muestras.

2.4.3.1. Preparación de la muestra

- Preparación del material de referencia de sedimentos marinos IAEA-158

La preparación de la muestra para este material se dividió en cuatro etapas (Figura 9), para ello se utilizaron 4,0097 gr de muestra. Previo al análisis, las muestras fueron filtradas nuevamente utilizando un filtro de jeringa Whatman de nylon de 0,45 µm.

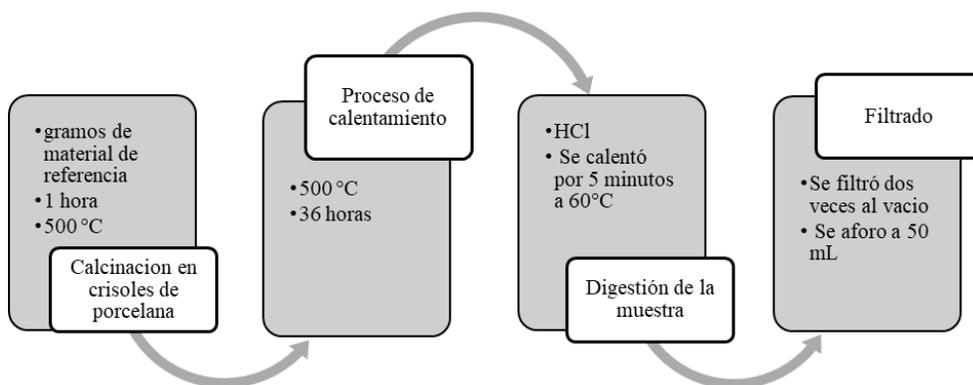


Figura 9. Proceso para preparación de muestra IAEA-158.

Esquema de proceso para la preparación de la muestra según el certificado.

- Preparación del MCR de algas IAEA-413

Para la preparación de la muestra se necesitaron cuatro etapas (Figura 10) en las cuales se utilizó 200 mg de la muestra.

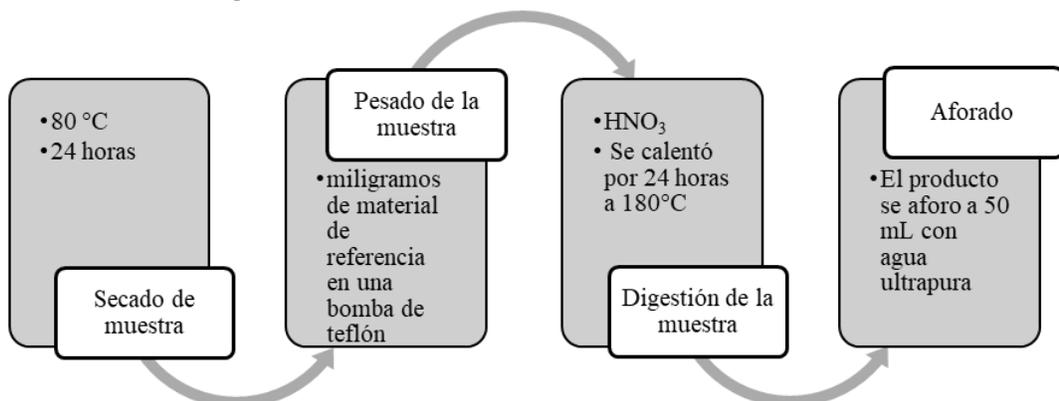


Figura 10. Proceso para preparación de material IAEA-413.
Esquema de proceso para la preparación de la muestra según certificado.

2.4.3.2. Análisis de MCR

El análisis de las muestras se llevó a cabo tal y como se indica en la Figura

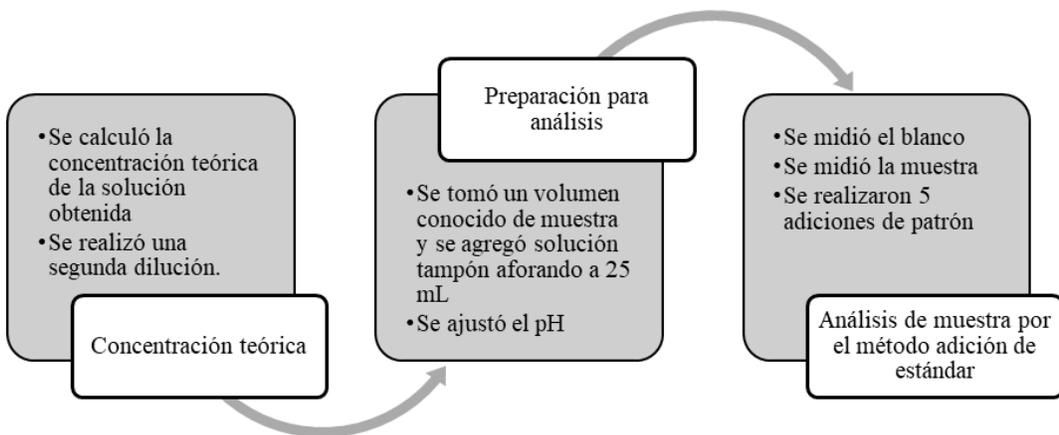


Figura 11. Proceso para el análisis de muestras certificadas.
Esquema del proceso para el análisis luego de haber establecido los parámetros de la optimización.

2.4.4. Determinación de Pb(II) y Cd(II) en muestras de agua

Para finalizar el estudio sobre la aplicación de los ESBi-P, se analizaron muestras de agua recolectadas de manera estratégica en los sitios donde de acuerdo con la bibliografía, se sospecha que se encuentran contaminados por estos metales y podrían causar daño a la salud humana y otros seres vivos. Las zonas de muestreo seleccionadas son el Lago Suchitlán en el municipio de Suchitoto, departamento de Cuscatlán, Lago de Ilopango en el municipio de Ilopango, departamento de San Salvador y en el Municipio de San Juan Opico, todas localidades de El Salvador.

En el Lago Suchitlán se tomaron dos muestras de agua superficial en zonas donde se realiza pesca artesanal, el mayor afluente en estas zonas es el río Lempa. Se muestreó en el mes de noviembre (inicio del verano) y se observó que había mucha presencia de ninfas y microalgas en los dos puntos de muestreo. En la figura 12 se muestran los puntos y coordenadas exactas de las zonas donde se extrajo la muestra.



Figura 12. Puntos de muestreo en el Lago de Suchitlán.

Punto 1) Latitud 13°56'37.22244 N, longitud 89°0'48.987 O, punto 2) Latitud 13°55'38.49276 N, longitud 89°0'23.41008 O. Imágenes tomadas de Google Maps

En el Lago de Ilopango solo se tomó una muestra de agua superficial en el mes de diciembre (verano) en un punto que se encuentra a 600 mts del río Guilapa, cercano al turicentro de Apulo, en los alrededores de esta zona hay estanques de cultivo de tilapia. En la figura 13 se muestra el punto exacto de muestreo.

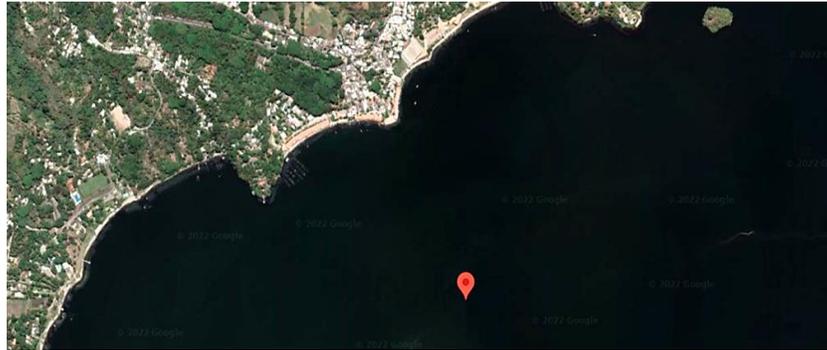


Figura 13. Punto de muestreo en el Lago de Ilopango.
Punto muestreado Latitud 13° 41' 36.33" N, Longitud 89° 4' 34.13" O. Imagen tomada de Google Maps

En el municipio de San Juan Opico se tomaron dos muestras de agua de pozo en diferentes puntos, uno de ellos se encuentra en una zona lejana al punto de contaminación por plomo producido por la fábrica de baterías Record y el segundo se encuentra a 650 m. de la exfábrica (Figura 14).

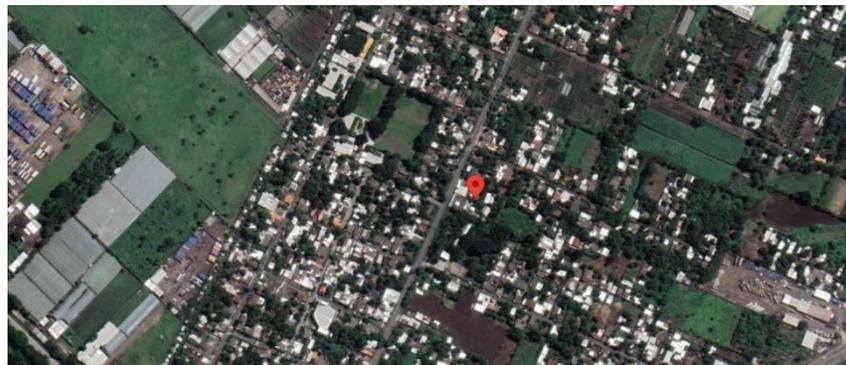


Figura 14. Punto de muestreo en San Juan Opico a 650 mts de la ex fábrica.
Punto muestreado Latitud 13° 47' 10.92" N, Longitud 89° 22' 13.50" O. Imagen tomada de Google Maps

2.4.4.1. Pretratamiento de muestras de agua

El muestreo, transporte y almacenamiento de las muestras se realizó siguiendo los pasos que se presentan en la Figura 15. (Centro de Investigaciones en Geografía Ambiental & Instituto de Geografía, 2011; El Salvador & Ministerio de salud, 2009)

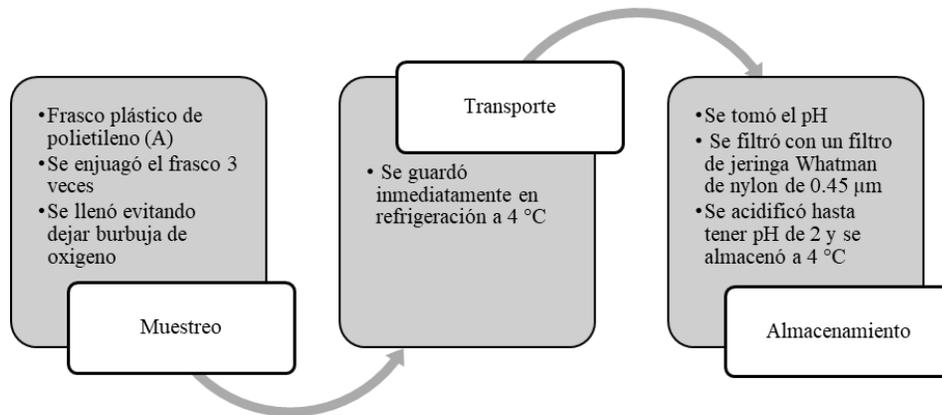


Figura 15. Proceso para recolección y almacenamiento de muestra.

Esquema para proceso de muestreo, transporte y almacenamiento para muestras de agua superficial y agua de pozo.

2.4.4.2. Procedimiento para el análisis de la muestra

El análisis de las muestras se realizó en la misma semana del muestreo (Figura 16) (Serrano, Diaz-Cruz, et al., 2010; Sosa et al., 2014a; Tapia et al., 2020). Antes de cada medida se lavaron 10 veces los electrodos auxiliar y referencia con una mezcla de ácido nítrico y agua, luego se lavó 3 veces con agua ultrapura. Seguidamente se realizó el análisis por DPASV

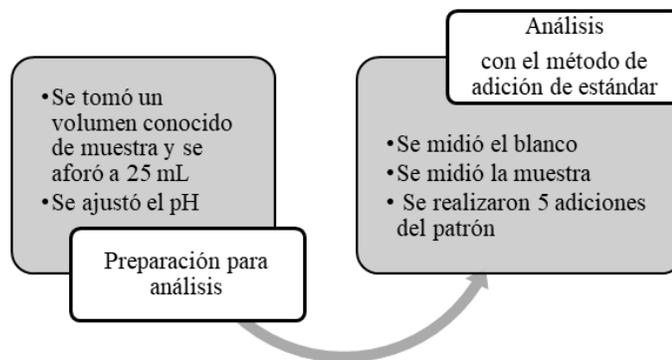


Figura 16. Proceso para análisis de muestras de agua.

Esquema del proceso para el análisis de las muestras, el volumen de la muestra para el análisis se tomará según el tipo de agua a analizar.

Capítulo 3 . Análisis y resultados

3.1 Optimización del método

3.1.1. Establecimiento del potencial de deposición

El potencial de deposición idóneo para la determinación voltamperométrica de Pb(II) y Cd(II) se determinó mediante la comparación de las áreas obtenidas con el proceso descrito en la sección 2.4.1.1. Se utilizó una solución con una concentración de 14,68 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) y 8,85 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II) utilizando como medio un tampón de ácido acético/ acetato 0.1 mol L⁻¹ (pH 4,5) o uno de ácido maleico/maleato 0,01 mol L⁻¹ (pH 6,0). El potencial de deposición se estudió entre -1,3 y -1,0 V.

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos, además en la figura 17 se muestran los voltamperogramas obtenidos para la determinación de este parámetro con el tampón ácido acético/acetato 0,1 mol L⁻¹ a pH 4,5.

Tabla 3. Establecimiento del potencial de deposición.

Ed	Tampón ácido acético/ acetato 0,1 mol L ⁻¹ , pH 4.5		Tampón ácido maleico/maleato 0,01 mol L ⁻¹ , pH 6,0	
	Pb(II) área (u.a.) *10 ⁹	Cd(II) area (u.a.) *10 ⁹	Pb(II) área (u.a.) *10 ⁹	Cd(II) área (u.a.) *10 ⁹
-1.3	24,61	21,17	21,61	27,29
-1.2	26,13	26,02	30,32	29,77
-1.1	25,20	11,20	25,03	22,21
-1.0	25,00	9,62	23,27	11,26

Al realizar la comparación de las áreas de los picos de Cd(II) y Pb(II) obtenidas para cada potencial se determinó que el potencial de deposición idóneo para la determinación de Pb(II) y Cd(II) en ambas soluciones tampón es el de -1,20 V. El voltamperograma obtenido para este potencial se muestra figura 17 en color rojo.

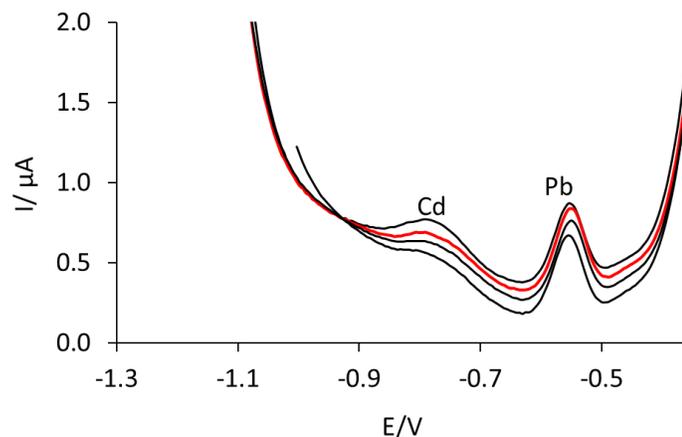


Figura 17. Voltamperogramas obtenidos para potenciales de deposición de -1,2 a -1,0 V con tampón de ácido acético/acetato 0,1 mol L⁻¹ a pH 4,5.

3.1.2. Establecimiento del tiempo de deposición

Una vez determinado que el potencial de deposición idóneo para los análisis es de -1,2 V se procedió con la optimización del tiempo de deposición realizando una comparación de las áreas obtenidas según el proceso descrito en la sección 2.4.1.2. Utilizando las mismas consideraciones que la sección anterior referidas a las soluciones tampón y concentración de metales.

Como se puede observar en la tabla 4, al aumentar el t_d aumenta el área del voltamperograma para ambos analitos y para ambas soluciones tampón.

Tabla 4. Establecimiento del tiempo de deposición.

Ed	Tampón ácido acético/ acetato		Tampón ácido maleico/maleato	
	Pb(II) área (u.a.) *10 ⁹	Cd(II) área (u.a.) * 10 ⁹	Pb(II) área (u.a.) *10 ⁹	Cd(II) área (u.a.) * 10 ⁹
60	26,07	13,19	30,32	29,77
120	46,96	22,66	44,93	41,38
180	74,15	32,64	47,83	44,43
240	119,29	40,65	48,22	47,00
300	133,51	49,65	65,09	51,19

De acuerdo a los resultado se eligió un tiempo de deposición que permitiera obtener una señal de Cd(II) y Pb(II) fácilmente medible pero con un tiempo de análisis razonable. Así pues, se escogió un $t_d = 120$ s. A modo de ejemplo, en la figura 18, se presentan los voltamperogramas obtenidos con el medio de tampón ácido acético/acetato.

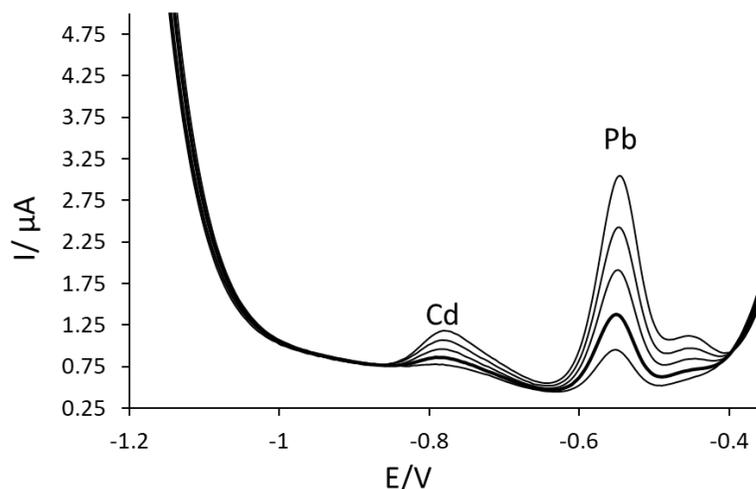


Figura 18. Voltamperogramas obtenidos para el establecimiento de t_d de 60 a 300 s, en tampón ácido acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 4,5.
El voltamperograma con línea más gruesa corresponde al tiempo de deposición de 120 s.

3.1.3. Selección del medio de medida

Para seleccionar el medio de medida se realizaron curvas de calibración con dos tampones, uno de ácido maleico/maleato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0) y otro de acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5), aplicando en ambos casos $t_d = 120$ s, $E_d = -1,20$ V, $t_r = 5$ s. En la Figura 19 se muestran los voltamperogramas obtenidos con cada solución tampón. Con el tampón ácido maleico/maleato se observó un pico a $-0,5$ V no identificado (2), que se solapa con el pico correspondiente a Pb(II) (a $-0,59$ V). Al realizar adiciones de estándar de Pb(II) se observó el crecimiento del pico de Pb(II), mientras que el área del pico no identificado a $-0,5$ V disminuye. Cabe destacar que, el solapamiento de la señal de Pb(II) con el pico no identificado a $-0,5$ V complica la medida de área de Pb(II). Respecto al Cd(II), se observa un pico a $-0,79$ V y no se presentaron problemas de solapamiento. En cuanto al tampón de ácido acético/acetato se observa un pico bien definido de Pb(II) a $-0,55$ V, sin

solapamiento, lo cual permite realizar sin complicaciones las medidas de área en comparación a los picos obtenidos con el tampón ácido maleico/maleato. Respecto al Cd(II), se observa un pico a -0,75 V poco simétrico pero que no presentó dificultad para realizar las medidas del área. Por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos, se decidió

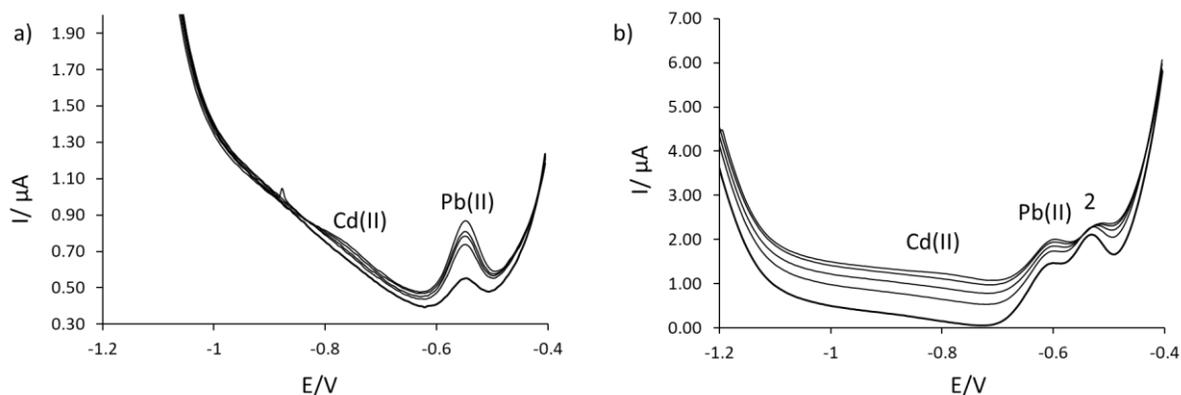


Figura 19. Comparación de voltamperogramas obtenidos para curvas de calibración para Cd(II) y Pb(II) en dos tampones .

Medidas obtenidas por DPASV con ESBi-P con $E_d = -1,2V$ y $t_d = 120s$. a) Voltamperogramas con solución tampón de ácido acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 4,5. b) Voltamperogramas con solución tampón de ácido maleico/maleato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 6,0.

utilizar como medio para el análisis de Pb(II) y Cd(II) el tampón de ácido acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 4,5, porque brinda mejores señales de pico sin solapamientos.

3.2. Validación del método

Una vez establecidos los parámetros electroquímicos, la determinación simultánea de Pb(II) y Cd(II) se llevó a cabo por DPASV aplicando un $E_d = -1,2 \text{ V}$, $t_d = 120s$ con agitación, $t_r = 5 \text{ s}$ sin agitación, un barrido de potencial de $-1,2 \text{ V}$ a $-0,40 \text{ V}$, con un tiempo de modulación (t_m) de 50 ms , potencial de paso (E_s) de 5 mV y una amplitud de impulso de 50 mV . Utilizando como medio para el análisis el tampón ácido acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5.

Antes de comenzar las medidas, se realizaron aproximadamente cinco medidas del blanco (25 mL de disolución tampón de ácido acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,5) hasta observar una corriente de fondo estable. Cada experimento se realizó utilizando un nuevo ESBi-P. Debe aclararse que, para la obtención de las curvas de calibración para la

validación de método y análisis de muestras, las medidas se realizaron por triplicado, utilizando el mismo dispositivo ESBi-P para una réplica completa de curva de calibración, pero utilizando un nuevo dispositivo para cada replica. Además, en todos los casos, las señales de Pb(II) y Cd(II) se corrigieron restando la señal del blanco.

3.2.1. Linealidad, sensibilidad, LOD y LOQ.

Las curvas de calibración lineal para la determinación simultánea de Pb(II) y Cd(II) por DPASV con el ESBi-P se realizaron por triplicado. Se realizaron 11 adiciones de patrones de los metales con un rango de concentración de 0,37 a 20,67 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) y un rango de 0,37 a 20,56 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II) en disolución tampón de ácido acético/acetato 0,1 mol L^{-1} (pH 4,5). Los estándares fueron preparados cada día a partir de un estándar de Pb(II) de 1000 mg L^{-1} y un estándar de Cd(II) de 1000 mg L^{-1} . Se realizaron tres curvas de calibración independientes.

Con los resultados obtenidos se grafica el área del voltamperograma de cada metal respecto a la concentración del metal correspondiente. En la figura 20 se muestran los voltamperogramas de la curva de calibración y las curvas de calibración obtenidas para Cd(II) y Pb(II). Como se puede ver en la Figura 20 a, los picos para el Pb(II) y el Cd(II) son bien definidos, aparecen a potenciales de -0,54V y -0,76V respectivamente y aumentan en proporción con la concentración de iones metálicos.

En la tabla 5 se presentan los resultados obtenidos aplicando la función de estimación lineal, el coeficiente de determinación (R^2) obtenido fue de 0,9998 para Pb(II) y 0,9997 para Cd(II), los valores de R^2 indican que existe una relación lineal entre el área del voltamperograma (x) y la concentración (y). Además, se observa que el método tiene una buena sensibilidad, la cual se calculó a partir de las pendientes de las curvas de calibración para cada metal y entre paréntesis se presenta la desviación estándar. Se presentan además los valores de intercepto de las curvas de calibración obtenidos para cada metal. Así también se presenta el rango lineal, el valor más bajo de este se estableció a partir del LOQ establecido y los LOD determinados para cada metal utilizando las ecuaciones 5 y 6.

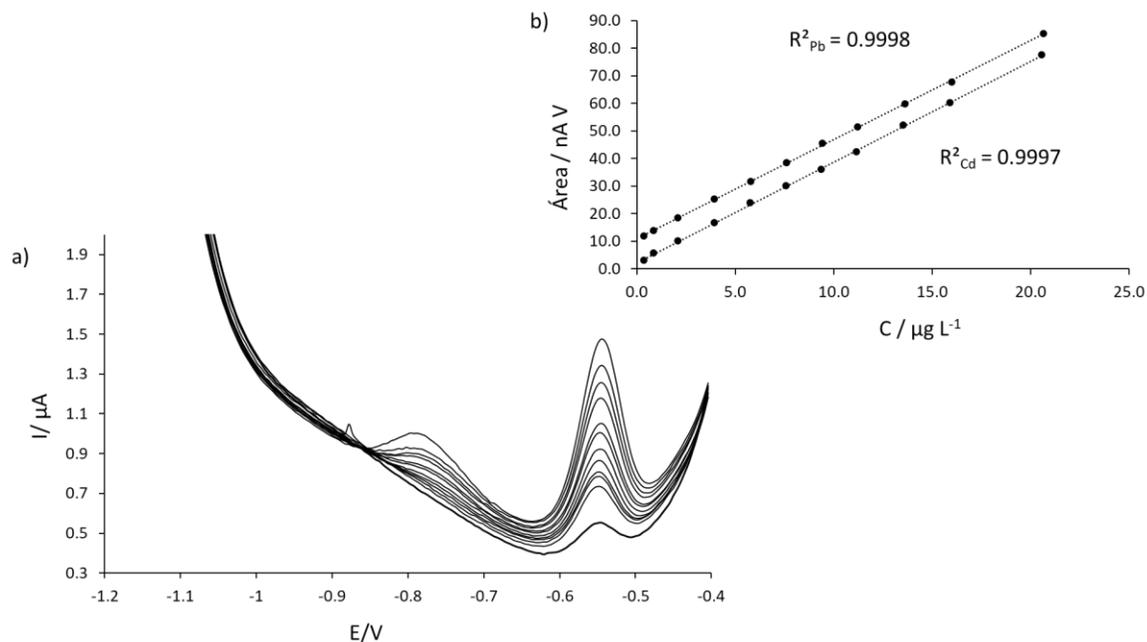


Figura 20. Resultados obtenidos por DPASV para el establecimiento de la linealidad y sensibilidad del método.

Medidas obtenidas con ESBi-P. a) Voltamperogramas a $t_d=120$ s y $E_d=-1,2$ V, $t_r=5$ s, en tampón de ácido acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,5 b) Curvas de calibración obtenidas de manera simultánea para la determinación de Pb(II) y Cd(II).

Tabla 5. Coeficiente de determinación R^2 , sensibilidad, rango lineal, LOD y LOQ para las curvas de calibración.

Parámetros	Pb	Cd
R^2	0,9998	0,9997
Sensibilidad ($\text{nA V } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$)	3,59 (0.002)	3,65 (0.001)
Intercepto ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10.86 (0.19)	2.22 (0.20)
Rango lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,54 – 20,67	0,55 – 20,56
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,16	0,17

Por lo tanto, de acuerdo con los resultados presentados en la tabla 5 se puede establecer que aplicando DPASV en combinación con el ESBi-P se pueden detectar concentraciones muy bajas de Pb(II) y Cd(II), en el orden de $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) y $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II), y se pueden determinar concentraciones de $0,54 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) y $0,55 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II),

Los resultados obtenidos para la determinación de los LOD en este trabajo se pueden comparar con los resultados presentados en algunos estudios previos utilizando un

electrodo ESBi-P para la determinación de Cd(II) y Pb(II), lo primero que se debe indicar es que mayoritariamente han sido aplicados a muestras de agua reales o certificadas, mientras que son pocas las aplicaciones en muestras sólidas, como material particulado (Anastasios Economou, 2018; Palomo-Marín et al., 2017), en cuanto a su aplicación en muestras de sedimentos o algas no se han encontrado. Los LOD determinados en estos estudios son bastante similares a los encontrados en este estudio siendo $0.16 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) y $0.17 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II), a excepción del estudio de Palomo et al, en el cual el LOD obtenido es ligeramente mayor que el obtenido en esta investigación.

En otros estudios, donde se han utilizado materiales de soporte diferentes o modificaciones con otros materiales combinados con el Bi(III), se puede citar un estudio el cual se utilizó un electrodo de carbono vitreo modificado con nanopartículas de bismuto (Yang et al., 2014) el cual presentó un LOD mayor que el de este trabajo. Mientras que en un estudio con electrodo de carbono serigrafiado poroso a base de Bi (Bi-P-SPCE) (Niu et al., 2013) los LOD determinados para Pb(II) fue menor y para el Cd(II) fue mayor en comparación a los determinados en el presente. Mientras que los LOD obtenidos con modificaciones donde se aplican nanotubos de carbono o bismuteno presentan LODs más bajos que los obtenidos en este trabajo. En la tabla 7 se puede observar a manera de ejemplo algunas investigaciones incluyendo las mencionadas anteriormente en las cuales se ha utilizado electrodos de Bi, en esta se presentan los metales analizados, rango lineal, LOD, medio y el tipo de muestra que se analizó con distintos tipos de electrodos de Bi utilizando diferentes técnicas voltamperométricas.

Tabla 6. Comparación de rango lineal y LOD entre distintas modificaciones de electrodos de bismuto.

Electrodo	Medio	Metales	Rango lineal	LOD	Muestra	Bibliografía
Electrodo serigrafiado de carbono modificado con bismuto (2D Bi _{exf} -SPCE)	Tampón acético-acetato 0.1 mol L ⁻¹ pH 4.5	Cd, Pb	0.2–25 µg L ⁻¹ Cd(II) 0.2-25 µg L ⁻¹ Pb(II)	0.07 µg L ⁻¹ Cd(II) 0.06 µg L ⁻¹ Pb(II)	Agua estuarina	(Tapia et al., 2020)
Electrodos serigrafiados modificados con nanotubos de carbono de paredes múltiples desechables. Modificación de bismuto in situ	Tampón acético-acetato 0.1 mol L ⁻¹ pH 4.0	Cd,Pb, Zn	0.5–80 µg L ⁻¹ Cd(II) 0.5-100 µg L ⁻¹ Pb(II) y Zn(II)	0.1 µg L ⁻¹ Cd(II) 0.07 µg L ⁻¹ Pb(II) 0.3 µg L ⁻¹ Zn(II)	Agua	(Fu et al., 2013)
Electrodo de carbono serigrafiado poroso a base de Bi (Bi-P-SPCE)	Tampón acético-acetato 0.1 mol L ⁻¹ pH 4.5	Cd, Pb	1–30 µg L ⁻¹ Cd(II) 0.05-30 µg L ⁻¹ Pb(II)	0.34 µg L ⁻¹ Cd(II) 0.03 µg L ⁻¹ Pb(II)	Agua	(Niu et al., 2013)
Electrodo de carbono serigrafiado con bismuto pulverizado (BispSPE)	Tampón ácido maleico-maleato 0.1 mol L ⁻¹ pH 6.0	Cd, Pb	0.33–12.3 µg L ⁻¹ Cd(II) 0.53-19.8 µg L ⁻¹ Pb(II)	0.10 µg L ⁻¹ Cd(II) 0.16 µg L ⁻¹ Pb(II)	Agua subterránea	(Sosa et al., 2014a)
Electrodo de carbono serigrafiado con bismuto pulverizado (BispSPE)	Tampón ácido maleico-maleato 0.01 mol L ⁻¹ pH 6.0	Cd, Pb	0.35–10.6 µg L ⁻¹ Cd(II) 0.59-16.9 µg L ⁻¹ Pb(II)	0.10 µg L ⁻¹ Cd(II) 0.18 µg L ⁻¹ Pb(II)	Agua de pozo	(Sosa et al., 2014b)
Electrodo de carbono vitreo modificado con nanopartículas de bismuto	Tampón acético-acetato 0.1 mol L ⁻¹ pH 4.5	Cd, Pb	5.0–60 µg L ⁻¹ Cd(II) 5.0-60 µg L ⁻¹ Pb(II)	0.4 µg L ⁻¹ Cd(II) 0.8 µg L ⁻¹ Pb(II)	Agua	(Yang et al., 2014)

Electrodo de carbono serigrafiado con bismuto pulverizado	0.1 M HCl	Cd, Pb	20-80 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) 20-150 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II)	11.8 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) 6 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II)	Material particulado	(Palomo-Marín et al., 2017)
Electrodo de carbono serigrafiado con bismuto pulverizado	Tampón ácido acético-acetato 0.1 mol L^{-1} pH 4.5	Cd, Pb	0.55–20.56 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) 0.54-20.67 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II)	0.17 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) 0.16 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II)	Agua de lago y pozos; sedimentos y algas marinas	Este trabajo

3.2.3. Precisión

La precisión del método se determinó en términos de repetibilidad y reproducibilidad a $t_d= 120$ s, $E_d= -1,2$ V, $t_r = 5$ s, utilizando una solución tampón de acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. La repetibilidad se determinó utilizando el mismo dispositivo ESBi-P, realizando cinco mediciones repetitivas de una concentración de $20,67 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para el Pb(II) y una concentración de $20,56 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II). La reproducibilidad se calculó a partir de la pendiente correspondiente al rango lineal de tres curvas de calibración independientes, obtenidas utilizando tres dispositivos diferentes de ESBi-P con niveles de concentraciones de $0,54$ a $20,67 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) y $0,55$ a $20,56 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II), tomando en cuenta las consideraciones de la sección 3.2.1. En la tabla 8 se presentan los resultados obtenidos en términos de % RSD.

Tabla 7. Reproducibilidad y repetibilidad en términos de % RSD.

	Pb(II)	Cd(II)
Repetibilidad ($\mu\text{g L}^{-1}$); n= 5	0,08	0,29
Reproducibilidad (pendiente, nA V μg^{-1} L); n= 3	0,05	0,02

Los resultados reportados muestran una muy buena reproducibilidad y repetibilidad del método de acuerdo a los valores de % RSD obtenido entre replicas.

3.3. Determinación de Pb y Cd en MCR y exactitud del método.

Como se ha mencionado en las secciones anteriores el análisis de los materiales de referencia certificados tenía dos finalidades: demostrar la aplicabilidad de los electrodos ESBi-P en ese tipo de muestras y como parámetro para evaluar la exactitud del método propuesto.

Para demostrar la aplicabilidad del ESBi-P y la exactitud del método para la determinación simultánea de Pb(II) y Cd(II) en el MCR de sedimentos marinos (IAEA-158) se siguió el procedimiento descrito en la sección 2.4.3.2. El análisis de las muestra se realizó por triplicado, mediante el método de adición de estándar, posteriormente se

agregaron sucesivamente cuatro alícuotas de una solución estándar de Pb(II) y Cd(II) y se registraron las medidas correspondientes. En todos los casos, las señales de Pb(II) se corrigieron con el blanco restando la señal de la solución tampón ácido acético/acetato 0,1 mol L⁻¹ a pH 4,5 sin metales. Cabe aclarar que para la medida completa de una réplica se utilizó el mismo dispositivo para la determinación de Pb(II) utilizando DPASV con ESBi-P. En este caso no fue posible realizar la cuantificación simultánea de Pb y Cd.

En la figura 22 a) se muestran los voltamperogramas obtenidos. Las señales obtenidas de Pb(II) para todas las réplicas fueron normales, en el caso del Cd(II), no fue posible la cuantificación de este, a causa del factor de dilución realizado para la cuantificación del Pb, debido a que la concentración del Pb respecto al Cd en el MCR era 106.5 veces mayor que la concentración del Cd, por lo cual al realizar la dilución del MCR para poder determinar Pb considerando el rango lineal establecido, el Cd quedaba fuera del LOQ con una concentración de 0.16 µg L⁻¹, por lo que los voltamperogramas de Cd que se observan en la figura 22 a) son señales bien debidas a la adición de estándar. Insertada en la figura 22 b) se presenta la gráfica de la curva de calibración por adición de estándar para el Pb(II), en la cual se observa una buena correlación lineal entre la concentración y el área de la señal, deducido a partir del valor de coeficiente de determinación donde para las tres replicas se obtuvo un promedio de R²= 0,9994. Además, se tuvo una buena concordancia en la determinación del metal entre todas las réplicas y el material de referencia como se puede observar en la tabla 9.

Tabla 8. Determinación de Pb(II) y Cd(II) por DPASV con ESBi-P en material de referencia certificado de sedimentos marinos utilizando el método de adición estándar, E_d = -1,2V t_d 120 s en tampón de ácido acético/acetato 0,1 mol L⁻¹, pH 4,5.

	Pb(II)			Cd(II)		
	mg L ⁻¹	RSD (%)	Error relativo (%)	mg L ⁻¹	RSD (%)	Error relativo (%)
ESBi-P	39,2	0,2	1,02	N.D	-	-
Valor del metal en certificado	39,6	11,86	-	0,372	10,48	-

n= 3 para % RSD; N.D = No Detectable

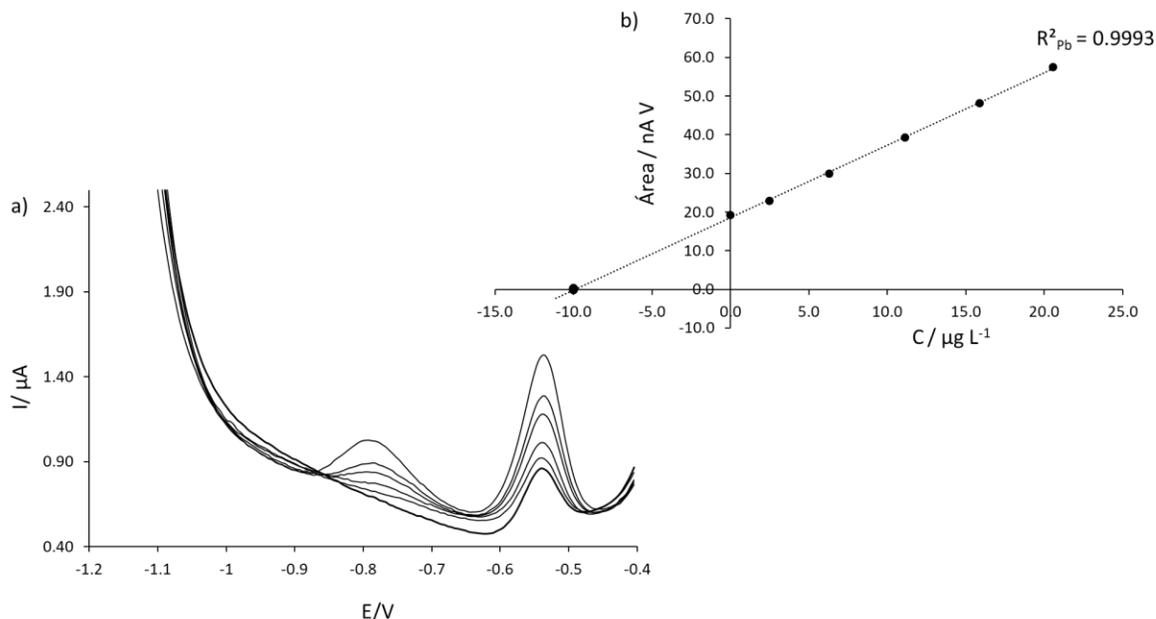


Figura 21. Voltamperogramas y curva de adición estándar obtenidos para el MCR de sedimentos marinos.

a) Voltamperogramas obtenidos para el MCR de sedimentos marinos (IAEA-158) por DPASV con ESBi-P a $t_d = 120\text{s}$ $E_d = -1,2\text{V}$ y $t_r = 5\text{ s}$ en un medio de tampón de ácido acético/acetato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ a pH 4,5. b) Curva de calibración de Pb(II) por adición estándar.

Respecto a la determinación simultánea de Pb(II) y Cd(II) en el MCR de algas (IAEA-413) en la figura 23 a) se muestran los voltamperogramas obtenidos la réplica del MCR de algas, en el cual se observan señales de Pb(II) y Cd(II) normales. Insertada en la figura 23 b) se presentan las gráficas de adición estándar para cada metal, en la que se observó una buena correlación lineal entre la concentración y el área de las señales deducido a partir de los valores de coeficiente de determinación donde se obtuvo un promedio de $R^2 = 0,9998$ para Pb(II) y $R^2 = 0,9998$ para Cd(II). Además, se obtuvo una buena concordancia entre la concentración de todas las réplicas para la determinación simultánea de ambos metales, al igual que con los valores certificados para Pb(II) y Cd(II) los cuales se muestran en la tabla 10.

Tabla 9. Determinación de Pb(II) y Cd(II) por DPASV con ESBi-P en material certificado de algas por el método de adición estándar usando un $E_d = -1,2V$ $t_d = 120$ s en tampón de ácido acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,5.

	Pb(II)			Cd(II)		
	mg L ⁻¹	RSD (%)	Error relativo (%)	mg L ⁻¹	RSD (%)	Error relativo (%)
ESBi-P	240	0,7	0,45	203,5	0,5	0,25
Valor del metal en certificado	242	7	-	204	8,85	-

n= 3 para %RSD

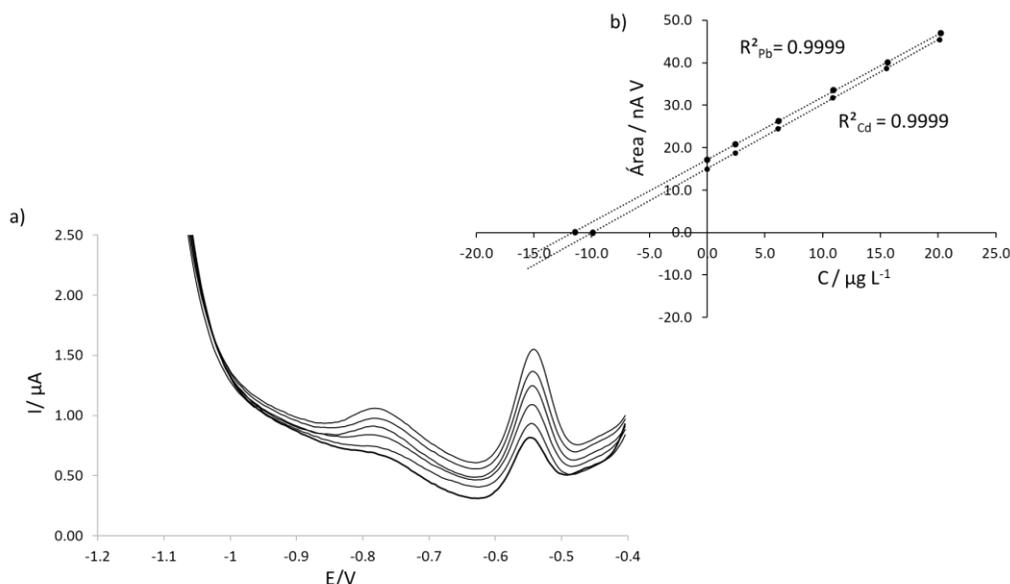


Figura 22. Voltamperogramas y curva de adición estándar obtenidos para MCR de algas. Medidas obtenidas por DPASV con ESBi-P. a) Voltamperogramas obtenidos a $t_d = 120$ s, $E_d = -1,2V$ y $t_r = 5$ s en un medio de tampón de ácido acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 4,5. b) Curvas obtenidas de manera simultánea para la determinación de Pb(II) y Cd(II) en muestra de algas.

Como se puede ver en las Tablas 9 y 10, para el MCR de algas se obtuvo buena concordancia entre todas las réplicas así como con los valores certificados de Pb(II) y Cd(II), obteniendo valores de error relativo (%) de 0,45 y 0,25 respectivamente; cabe mencionar que la presencia de otros iones metálicos en el material de referencia como Zn, Cu, Fe, Ni, y Mn entre otros no parece afectar la determinación simultánea de Pb(II) y Cd(II). En el caso de la muestra de sedimentos marinos también se obtuvo buena concordancia en la determinación de la concentración de Pb(II) entre todas las réplicas, así como con el valor certificado de Pb(II) en el MCR obteniendo un error relativo (%) de 1,02, sin embargo, aunque este material contiene Cd(II) no fue posible cuantificarlo ya que la diferencia de concentración entre el Pb (39.6 mg Kg^{-1}) y el Cd (0.372 mg Kg^{-1}) era

grande, lo cual impide establecer una dilución que favorezca la cuantificación de ambos metales simultáneamente, considerando el intervalo de concentraciones ya establecido, de igual forma la presencia de otros iones metálicos en la muestra, no afectó en la determinación de Pb(II).

3.4. Determinación de Pb(II) y Cd(II) en muestras de agua

Para las muestras de agua se seleccionaron tres zonas, dos de aguas superficiales y una de agua de pozo tal como se describe en la sección 2.4.4 y siguiendo el procedimiento de análisis y toma de muestra descritos en la misma sección.

Para la determinación simultánea de Cd(II) y Pb(II) se aplicaron los siguientes parámetros voltamperométricos: $E_d = -1,2$ V, $t_d = 120$ s con agitación, $t_r = 5$ s sin agitación, un barrido de potencial de $-1,2$ V a $-0,40$ V, con un tiempo de modulación (t_m) de 50 ms, potencial de paso (E_s) de 5 mV y una amplitud de impulso de 50 mV.

Todas las muestras fueron tomadas al inicio de la época de verano del año 2021. Para todas las muestras tomadas fue necesario filtrarlas previamente con un filtro de jeringa Whatman de nylon de $0,45$ μ m y se acidificaron hasta tener un pH menor a 2.0. Cada muestra se analizó en la misma semana de muestreo. Antes de comenzar las medidas, se realizaron aproximadamente cinco medidas del blanco hasta observar una corriente de fondo regular. Cada experimento se realizó utilizando un nuevo ESBi-P. El análisis para la determinación simultánea de Cd(II) y Pb(II) se realizó por triplicado utilizando el método de adición estándar donde la solución estándar de los metales se preparó diariamente. Se debe tener en cuenta que en todos los casos las señales de Pb(II) se corrigieron restando la señal de la solución tampón de ácido acético/acetato (pH 4,5) sin metales.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 11, se reportan las concentraciones obtenidas para cada uno de los puntos de muestreo. Además, en las figuras 23, 24 y 25 se presentan los voltamperogramas obtenidos para determinación simultánea de Pb(II) y Cd(II) para cada muestra y las curvas de calibración donde se muestra que todos los

análisis presentan una buena relación lineal determinada a partir del coeficiente de determinación R^2 .

Tabla 10. Concentraciones de Pb(II) y Cd(II) determinadas en muestras de agua, por DPASV con ESBi-P, utilizando método de calibración por adición de estándar usando un $E_d = -1,2V$ $t_d = 120$ s en tampón de ácido acético/acetato 0,1 mol L⁻¹, pH 4,5.

Zona de muestreo	Muestra	Coordenadas GPS	Pb(II)		Cd(II)		Condiciones
			μgL^{-1}	RSD (%)	μgL^{-1}	RSD (%)	
Lago Suchitlán	Punto 1	13°56'37.22244 N 89°0'48.987 O	18,84	2,00	4,22	1,40	Presencia abundante de ninfas y materia orgánica
	Punto 2	13°55'38.49276 N 89°0'23.41008 O	40,90	0,50	6,68	2,70	
Lago de Ilopango	Punto 1	13°41'36.33"N 89°4'34.13"O	12,47	0,70	5,00	1,20	Presencia de micro algas
Pozos en San Juan Opico	Pozo 1		4,87	2,16	1,46	2,58	Presencia de materia orgánica
	Pozo 2*	13°47'10.92"N 89°22'13.50"O	6,81	1,10	2,80	1,66	
Norma Salvadoreña Obligatoria			10,00	-	3,00	-	-

n= 3 para %RSD, * Pozo Ubicado a 650 mts de la ex fábrica de baterías.

Los resultados obtenidos en la determinación de la concentración de Pb(II) y Cd(II) en las muestras de agua de los lagos, como se observa en la tabla 10, demuestran muy buena concordancia entre todas las réplicas para la determinación simultánea de ambos metales, inferida a partir de los valores de % RSD obtenidos. Así también se puede observar que las dos muestras del el Lago Suchitlán presentaron mayores niveles de Pb(II) que la muestra del Lago de Ilopango, mientras que los niveles de Cd(II) en las muestras de agua de ambos lagos son similares.

Por otro lado, es importante aclarar que en El Salvador no se cuenta con una normativa para evaluar la calidad de aguas superficiales, por lo cual los resultados de las concentraciones encontradas en las muestras de los lagos se compararon con la Normativa Salvadoreña Obligatoria para agua potable (NSO 13.07.01:08), por lo tanto, se superan los límites máximos permisibles de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb y 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd.

Respecto los resultados obtenidos para las muestras de pozos artesanales provenientes del municipio de San Juan Opico, se reporta que las concentraciones de los metales determinadas en las muestras no superan el límite máximo de concentración permisible de Pb y Cd de acuerdo a la Norma Salvadoreña Obligatoria de Agua potable NSO 13.07.01:08, siendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb y $3 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, además, se observa muy buena concordancia entre todas las concentraciones de las réplicas, deducida a partir de los valores de % RSD obtenidos.

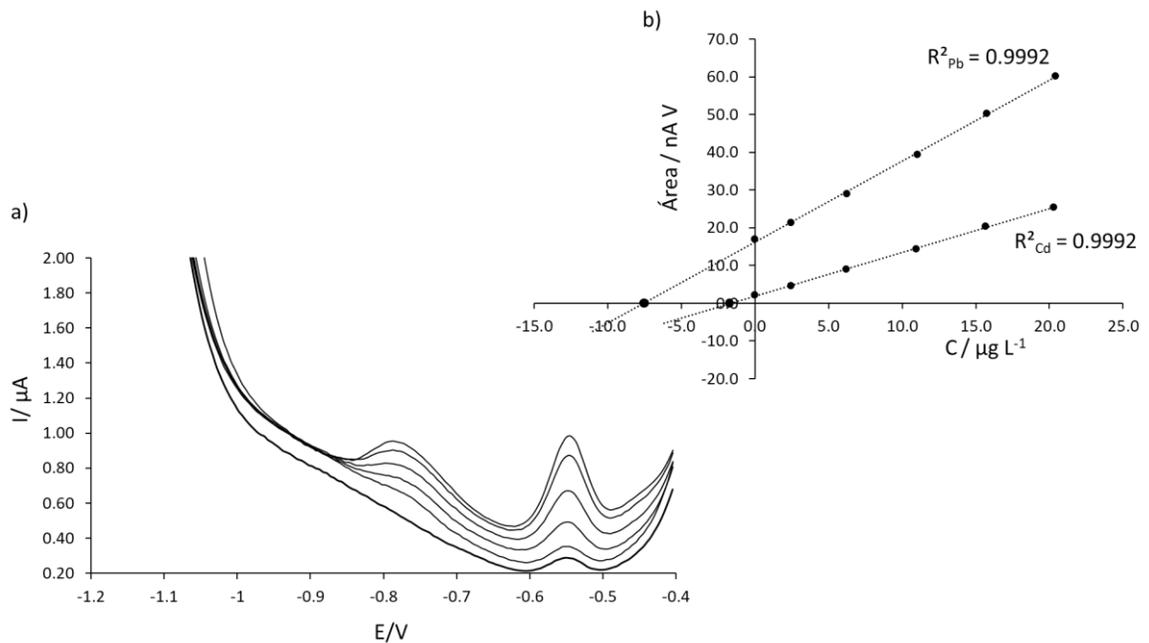


Figura 23. Voltamperogramas y curva de adición estándar obtenidos para muestra de Lago Suchitlán punto 1.

Medidas obtenidas por DPASV con ESBi-P. a) Voltamperogramas obtenidos a $t_d = 120\text{s}$, $E_d = -1.2\text{V}$ y $t_i = 5\text{s}$ en un medio de buffer ácido acético/acetato 0.1 M a $\text{pH } 4.5$. b) Curvas obtenidas de manera simultánea para la determinación de Pb(II) y Cd(II) en agua superficial del Lago Suchitlán.

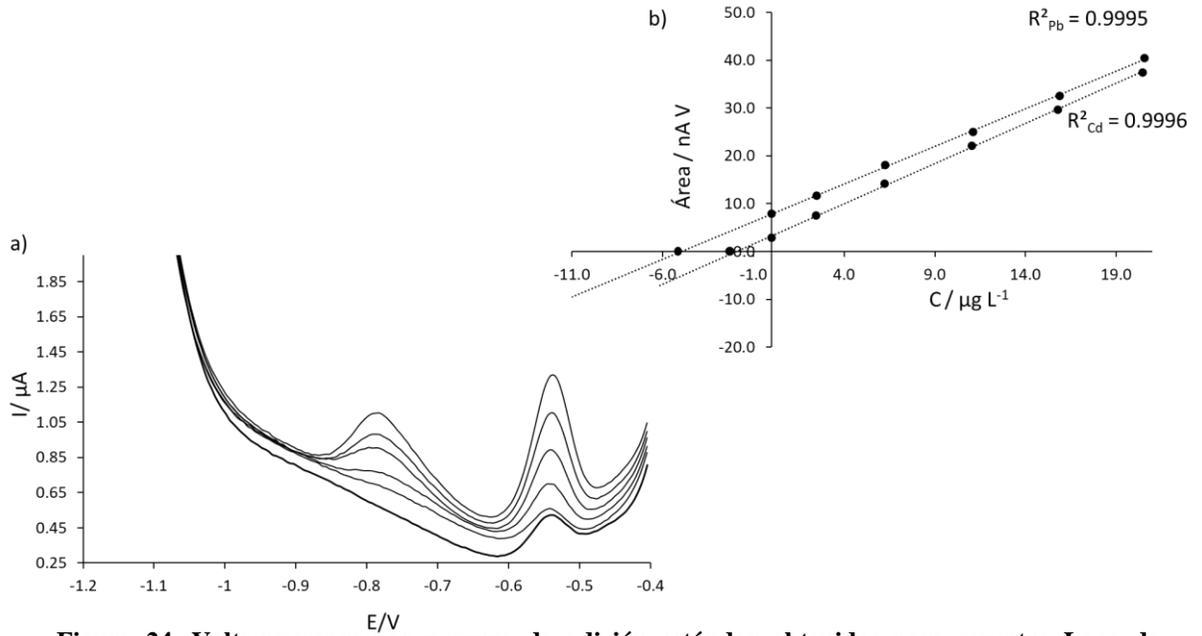


Figura 24. Voltamperogramas y curva de adición estándar obtenidos para muestra Lago de Ilopango.

Medidas obtenidas por DPASV con ESBi-P. a) Voltamperogramas obtenidos a $t_d=120\text{s}$, $E_d=-1.2\text{V}$ y $t_r=5\text{s}$ en un medio de buffer ácido acético/acetato 0.1 M a pH 4.5. b) Curvas de calibración obtenidas con el método de adición de estándar para la determinación de Pb(II) y Cd(II) en agua superficial del Lago de Ilopango.

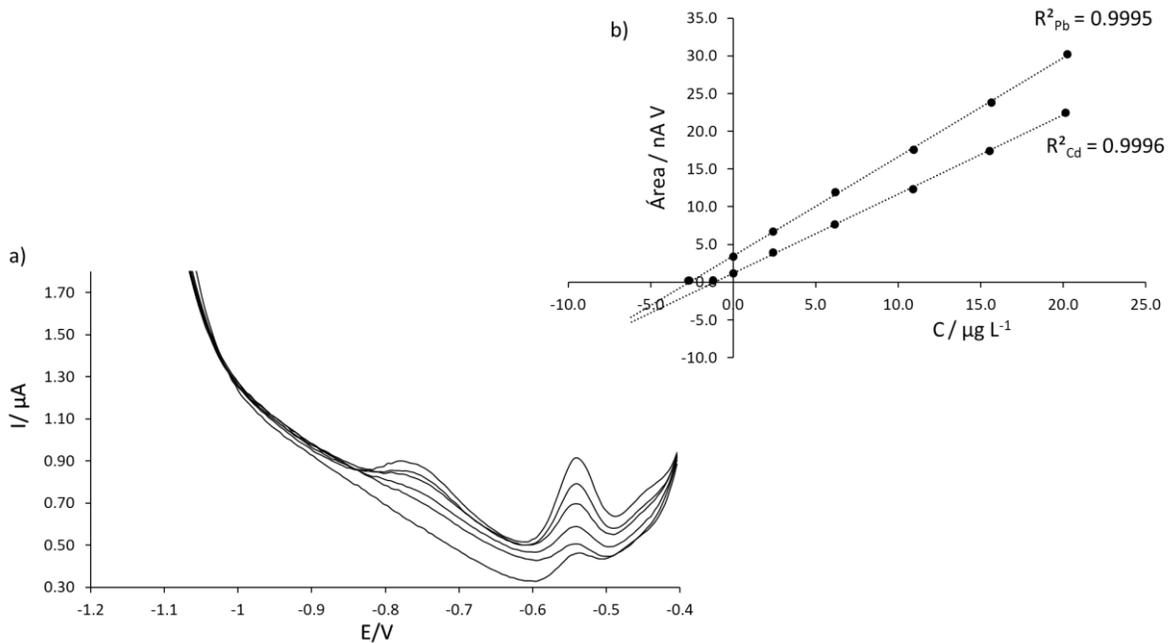


Figura 25. Voltamperogramas y curva de adición estándar obtenidos para muestra de pozo artesanal 2.

Medidas obtenidas por DPASV con ESBi-P. a) Voltamperogramas obtenidos a $t_d=120\text{s}$, $E_d=-1.2\text{V}$ y $t_r=5\text{s}$ en un medio de tampón de ácido acético/acetato 0.1 M a pH 4.5. b) Curvas obtenidas de manera simultánea para la determinación de Pb(II) y Cd(II) en muestra de agua de pozo artesanal 2.

Conclusiones

En este trabajo se estudiaron las posibilidades del ESBi-P para la determinación de Pb(II) y Cd(II) en muestras naturales como agua de pozos, aguas superficiales y aplicándose por primera vez en análisis de sedimentos y algas.

Respecto a su rendimiento analítico, el ESBi-P produce señales características de redisolución para el Pb(II) y el Cd(II). Los valores de LOD y LOQ obtenidos con el electrodo fueron del orden de $\mu\text{g L}^{-1}$, inferiores a los límites máximos de concentración establecidos para estos metales por la Norma Salvadoreña Obligatoria NSO 13.07.01:08 para la calidad del agua, por lo cual la técnica DPASV utilizando ESBi-P, podría ser una buena metodología alternativa en el control de calidad del agua de consumo humano. Así también, el método presenta buena precisión la cual fue establecida a partir de la repetibilidad (0.07% para Pb(II) y 0.3% para Cd(II)) y de la reproducibilidad (0.05% para Pb(II) y 0.02% para Cd(II)). Además, de acuerdo a los resultados se demuestra que el ESBi-P se aplicó con éxito para la determinación simultánea de Pb(II) y Cd(II) en el MCR de algas, con alta reproducibilidad, y buena exactitud deducida a partir de la desviación estándar relativa (0.68% para Pb(II) y 0.5% para Cd(II)) y por el error relativo (0.45% para Pb(II) y 0.25% para Cd(II)), mientras que para el MCR de sedimentos la exactitud deducida a partir de la desviación estándar relativa fue de 0.18% y el error relativo fue de 1.02 para el Pb(II). Cabe recordar que en el MCR de sedimentos no se detectó el Cd(II) debido a la dilución que fue necesaria realizar al material para su análisis quedando una concentración teórica por debajo del LOQ establecido para el método. Por lo cual, de acuerdo al rendimiento analítico se han obtenido valores aceptables en cuanto a los criterios de aceptación establecidos por el Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA). Por lo tanto, la cuantificación de Pb(II) y Cd(II) utilizando el método propuesto ofrece confiabilidad en las medidas realizadas.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la determinación de Pb(II) y Cd(II) en las muestras provenientes de los lagos y de San Juan Opico se obtuvo muy buena concordancia entre todas las réplicas.

Por lo que se puede concluir que la DPASV utilizando el ESBi-P constituyen una buena alternativa a las técnicas espectroscópicas en la determinación de Pb(II) y Cd(II) a niveles de $\mu\text{g L}^{-1}$ en muestras ambientales. Otras ventajas de los ESBi-P son su baja toxicidad, su carácter desechable, la buena reproducibilidad, y la disponibilidad comercial. Además, a pesar de ser un dispositivo desechable se puede utilizar para un gran conjunto de mediciones como se demostró en la determinación del LOD y LOQ.

Recomendaciones

- De acuerdo a los resultados determinados de Pb(II) y Cd(II) en aguas superficiales se recomienda tener un monitoreo constante de estos metales no solo en aguas, sino también en sedimentos, algas y peces debido a las actividades que se realizan en los lagos estudiados.
- Respecto al municipio de San Juan Opico, aunque en las dos muestras analizadas los niveles de Pb(II) y Cd(II) son menores que los límites máximos de concentración permisibles de acuerdo a la Norma Obligatoria Salvadoreña para agua potable, se recomienda realizar un monitoreo de toda la zona tanto en agua de pozos, así como en suelos, para establecer los alcances de la contaminación por Pb(II) debido al incendio ocurrido el 2 de agosto del 2020 en la ex fábrica de baterías.

Bibliografía

- Alamanni de Carrillo, B. (2007). *EXP. LL-0050-05*.
- Ávila, H., Quintero, E., Angulo, N., Cárdenas, C., Araujo, M., Morales, N., & Prieto, M. (2014). Determinación de metales pesados en sedimentos superficiales costeros del Sistema Lago de Maracaibo, Venezuela. *Multiciencias*, 14(1), 16–21. <https://www.redalyc.org/pdf/904/90430816005.pdf>
- AXDM. (2017, January 29). Caso Fábrica Baterías Record: uno de las mayores desastres ambientales en El Salvador. *ULTIMAHORA*.sv. <https://ultimahora.sv/caso-fabrica-baterias-record-uno-de-las-mayores-desastres-ambientales-en-el-salvador/>
- Baird, C., & Cann, M. (2012). *Environmental Chemistry* (5th ed.). W. H. Freeman and Company.
- Barbooti, M. M. (2015). *ENVIRONMENTAL APPLICATIONS OF INSTRUMENTAL CHEMICAL ANALYSIS*. Apple Academic Press.
- Barek, J., & Zima, J. (2003). Eighty years of polarography - History and future. *Electroanalysis*, 15(5–6), 467–472. <https://doi.org/10.1002/elan.200390055>
- Bradl, H. B. (2005). Heavy Metals in the Environment. In *ELSEVIER* (Vol. 45, Issue 10).
- Carrazon Pingarrón, J. M., & Batanero Sánchez, P. (1999). *Química electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones*. (Síntesis Editorial (ed.); ilustrada).
- Centro de Investigaciones en Geografía Ambiental, & Instituto de Geografía. (2011). *Técnicas de muestreo para manejadores de recursos naturales* (F. Bautista Zuñiga (ed.); 2nd ed.). Universidad Nacional Autónoma de México.
- Colon-Ortiz, A. J. (2017). ESTUDIO DE METALES PESADOS EN EL LAGO DE ILOPANGO, EL SALVADOR. *CIENCIA, CULTURA Y SOCIEDAD*, 4(1), 7–14.
- Compton, R. G., & Banks, C. E. (2018). *Understanding Voltammetry* (3rd ed.). World Scientific Publishing Europe Ltd.

- CONSLEG. (2002). *Texto consolidado CONSLEG: 1999L0029*. Oficina de Publicaciones de las Comunidades Europeas.
- Contreras Pérez, J. B., Mendoza, C. L., & Gomez, A. (2004, September). Determinación de metales pesados en aguas y sedimentos del río Haina. *CIENCIA Y SOCIEDAD REPUBLICA DOMINICANA*, 29(1), 38–71.
- Cuadra Zelaya, C. D., & Romero García, D. A. (2006). *APLICACION DE BIOMONITORES PARA EVALUAR LA CONTAMINACION POR METALES PESADOS EN EL LAGO SUCHITLAN*. Universidad de El Salvador.
- de la Gala Morales, M., Palomo Marín, M. R., Calvo Blázquez, L., & Gil, E. P. (2012). Performance of a Bismuth Bulk Rotating Disk Electrode for Heavy Metal Analysis: Determination of Lead in Environmental Samples. *Electroanalysis*, 24(5), 1170–1177. <https://doi.org/10.1002/elan.201100651>
- Economou, A. (2005). *Bismuth-film electrodes : recent developments and potentialities for electroanalysis*. 24(4), 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.11.006>
- Economou, Anastasios. (2018). Screen-printed electrodes modified with “green” metals for electrochemical stripping analysis of toxic elements. *Sensors (Switzerland)*, 18(4), 1–23. <https://doi.org/10.3390/s18041032>
- El Salvador, & Ministerio de salud. (2009). *NORMA SALVADOREÑA OBLIGATORIA NSO 13.07.01:08* (pp. 1–20).
- Eurolab, E., Morillas, P. P., & Colaboradores, Y. (2016). *Guia Eurachem: La adecuacion al uso de los métodos analíticos- Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados* (1st ed.). Eurachem. www.eurachem.org
- Fu, L., Li, X., Yu, J., & Ye, J. (2013). Facile and Simultaneous Stripping Determination of Zinc , Cadmium and Lead on Disposable Multiwalled Carbon Nanotubes Modified Screen-Printed Electrode. *Electroanalysis*, 25, 567–572. <https://doi.org/10.1002/elan.201200248>

- Gala Morales, M. de la. (2014). *Desarrollo y aplicación de nuevas metodologías analíticas para la determinación de contaminantes ambientales (metales pesados y benzo(a)pireno)*.
- Gary D., C. (2009). *Química Analítica* (6th ed.). McGraw-Hill.
- Gupta, D. K., Chatterjee, S., & Walther, C. (2020). *Lead in Plants and the Environment*. Springer International Publishing.
- Herrera Núñez, J., Rodríguez Corrales, J., Coto Campos, J. M., Salgado Silva, V., & Borbón Alpizar, H. (2013). Evaluación de metales pesados en los sedimentos superficiales del río Pirro. *Tecnología En Marcha*, 26(1), 27–36. <https://doi.org/https://doi.org/10.18845/tm.v26i1.1119>
- Kefala, G., Economou, A., Voulgaropoulos, A., & Sofoniou, M. (2003). A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. *61*, 603–610. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00350-3](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00350-3)
- Khan, D. H., & Frankland, B. (1983). Effects of cadmium and lead on radish plants with particular reference to movement of metals through soil profile and plant. *Plant Soil*, 70, 335–345. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF02374890>
- Kokkinos, C., Economou, A., Raptis, I., & Efstathiou, C. E. (2008). Lithographically fabricated disposable bismuth-film electrodes for the trace determination of Pb(II) and Cd(II) by anodic stripping voltammetry. *Electrochimica Acta*, 53(16), 5294–5299. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.079>
- Kokkinos, C., Economou, A., Raptis, I., Efstathiou, C. E., & Speliotis, T. (2007). Novel disposable bismuth-sputtered electrodes for the determination of trace metals by stripping voltammetry. *Electrochemistry Communications*, 9(12), 2795–2800. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.09.022>
- Krystian, W. (2018). *Voltammetric Characteristics and Determination of Riboflavin at the Different Metallic Bulk Annular Band Electrodes*. 165(7), 393–398.

<https://doi.org/10.1149/2.1201807jes>

- La Prensa Grafica. (2016, September 11). El lago Suchitlán: turismo, basura y plomo. *La Prensa Grafica*. <https://www.laprensagrafica.com/revistas/El-lago-Suchitlan-turismo-basura-y-plomo-20160911-0016.html>
- Lawrence, E., Jackson, A., & Jackson, J. (1998). *Lonman Dictionary of Enviromental science*. (1st ed.). Longman Sc & Tech.
- Lezi, N., Economou, A., Dimovasilis, P. A., Trikalitis, P. N., & Prodromidis, M. I. (2012). Disposable screen-printed sensors modified with bismuth precursor compounds for the rapid voltammetric screening of trace Pb(II) and Cd(II). *Analytica Chimica Acta*, 728, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.03.036>
- Li, M., Li, Y. T., Li, D. W., & Long, Y. T. (2012). Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays-A review. *Analytica Chimica Acta*, 734, 31–44. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.018>
- Londoño Franco, L. F., Londoño Muñoz, P. T., & Muñoz García, F. G. (2016). *LOS RIESGOS DE LOS METALES PESADOS EN LA SALUD HUMANA Y ANIMAL*. 14(2), 145–153. [https://doi.org/10.18684/BSAA\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/BSAA(14)145-153)
- Manahan, S. (2002). *Toxicological Chemistry and Biochemistry, Third Edition*. In *Toxicological Chemistry and Biochemistry, Third Edition*. <https://doi.org/10.1201/9781420032123>
- Medina Matus, S. A., & Guillen Paredes, R. (2012). Determinación de plomo en leche de ganado bovino en el Canton Sitio del Niño municipio de San Juan Opico, El Salvador. In *Universidad de El Salvador*. Universidad de El Salvador.
- Mena, Z. E. (2016). *Evaluacion de la calidad del agua Lago de Ilopango año 2015*.
- Ministerio de Medio Ambiente (MARN). (2015). *Informe de actividades realizadas en el marco de declaratoria de estado de emergencia ambiental por contaminación por plomo, en el Cantón Sitio del Niño, municipio de San Juan Opico, Departamento de*

La Libertad.

- Ministerio de Medio Ambiente (MARN). (2020a). *Gobierno realiza mediciones de concentraciones de plomo en exfábrica de baterías y busca determinar causa de incendio*. Ministerio de Medio Ambiente. <https://marn.gob.sv/gobierno-realiza-mediciones-de-concentraciones-de-plomo-en-exfabrica-de-baterias-y-busca-determinar-causa-de-incendio/>
- Ministerio de Medio Ambiente (MARN). (2020b). *Junto con instituciones de gobierno hemos atendido el incendio en exfábrica de baterías*. Ministerio de Medio Ambiente. <https://marn.gob.sv/junto-con-instituciones-de-gobierno-hemos-atendido-el-incendio-en-exfabrica-de-baterias/>
- Morales Cruz, D. E., & Estévez Cortez, Y. (2016). *Informe Especial de la Procuraduría para la Defensa de los Derechos Humanos sobre el Legado de la Mina San Sebastián y sus Impactos en la Vida de las Poblaciones Afectadas*. (pp. 1–45).
- Niu, X., Lan, M., & Chen, C. (2013). Review : Electrochemical Stripping Analysis of Trace Heavy Metals Using Screen-Printed Electrodes. *Analytical Letters*, 2479–2502. <https://doi.org/10.1080/00032719.2013.805416>
- OMS. (2006). Guías para la calidad del agua potable. In Organización Mundial de la Salud (Ed.), *Organización Mundial de la Salud* (3rd ed., Vol. 1).
- Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA). (2017). *Sistema de Gestión De Calidad*. OSA.
- Palisoc, S. T., Estioko, L. C. D., & Natividad, M. T. (2018). Voltammetric determination of lead and cadmium in vegetables by graphene paste electrode modified with activated carbon from coconut husk. *Materials Research Express*, 5, 2–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad43a>
- Palomo-Marín, M. R., Rueda-Holgado, F., Marín-Expósito, J., & Pinilla-Gil, E. (2017). Disposable sputtered-bismuth screen-printed sensors for voltammetric monitoring of cadmium and lead in atmospheric particulate matter samples. *Talanta*, 175, 313–317.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.060>

Convenio de minamata sobre el mercurio, (2017).

Quintana, J. C., Arduini, F., Amine, A., Punzo, F., Destri, G. L., Bianchini, C., Zane, D., Curulli, A., Palleschi, G., & Moscone, D. (2011). Part I: A comparative study of bismuth-modified screen-printed electrodes for lead detection. *Analytica Chimica Acta*, 707, 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.052>

Renedo, O. D., Alonso-Lomillo, M. A., & Martínez, M. J. A. (2007). Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications. *Talanta*, 73(2), 202–219. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.050>

Reyes-navarrete, M. G., Irene, A., Peña, A., Magdalena, D., Vargas, A. G., González-valdez, L. S., & Vázquez, C. (2007). Metales Pesados : Importancia Y Analisis. *Repositorio Digital IPN*, 1–3.

Rojas León, C. (2007). *Química Electroanalítica. Polarografía, voltamperometría y amperometría*. (9 Series Químicas (ed.); 1st ed.).

Sabath, E., & Robles Osorio, M. L. (2012). Medio ambiente y riñón: Nefrotoxicidad por metales pesados. *Nefrología*, 32(3), 279–286. <https://doi.org/10.3265/Nefrologia.pre2012.Jan.10928>

Serrano, N., Alberich, A., Díaz-Cruz, J. M., Ariño, C., & Esteban, M. (2013). Coating methods, modifiers and applications of bismuth screen-printed electrodes. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 46, 15–29. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.01.012>

Serrano, N., Diaz-Cruz, J. M., Ariño, C., & Esteban, M. (2010). Ex situ Deposited Bismuth Film on Screen-Printed Carbon Electrode: A Disposable Device for Stripping Voltammetry of Heavy Metal Ions. *Electroanalysis*, 22(13), 1460–1467. <https://doi.org/10.1002/elan.200900183>

Serrano, N., Díaz-Cruz, J. M., Ariño, C., & Esteban, M. (2010). Stripping analysis of

heavy metals in tap water using the bismuth film electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(3), 1365–1369. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3294-7>

Skoog, D. A., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental Douglas*.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, J. F., & Crouch, S. R. (2015). *Fundamentos de Química Analítica* (9th ed.). Cengage Learning.

Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2008). Principios de análisis instrumental. In *Cengage Learning* (6th ed.). Cengage Learning.

Sosa, V., Serrano, N., Ariño, C., Díaz-Cruz, J. M., & Esteban, M. (2014a). Sputtered bismuth screen-printed electrode: A promising alternative to other bismuth modifications in the voltammetric determination of Cd(II) and Pb(II) ions in groundwater. *Talanta*, 119, 348–352. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.11.032>

Sosa, V., Serrano, N., Ariño, C., Díaz-Cruz, J. M., & Esteban, M. (2014b). Voltammetric Determination of Pb(II) and Cd(II) Ions in Well Water Using a Sputtered Bismuth Screen-Printed Electrode. *Electroanalysis*, 26, 1–6. <https://doi.org/10.1002/elan.201400319>

Taleat, Z., Khoshroo, A., & Mazloum-Ardakani, M. (2014). Screen-printed electrodes for biosensing: A review (2008-2013). *Microchimica Acta*, 181(9–10), 865–891. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1181-1>

Tapia, M. A., Pérez-Ràfols, C., Gusmao, R., Serrano, N., Sofer, Z., & Díaz-Cruz, J. M. (2020). Enhanced voltammetric determination of metal ions by using a bismuthene-modified screen-printed electrode. *Electrochimica Acta*, 362(137144), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137144>

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 3(101), 133–164. <https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4>

- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Luz, G.-J. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18(34), 109–123.
- Wang, J. (2000). Analytical Electrochemistry. In *Wiley-V* (2nd ed., Vol. 3). Willey-VCH.
- Wang, J. (2005). Stripping analysis at bismuth electrodes: A review. *Electroanalysis*, 17(15–16), 1341–1346. <https://doi.org/10.1002/elan.200403270>
- Yang, D., Wang, L., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2014). Anodic stripping voltammetric determination of traces of Pb(II) and Cd(II) using a glassy carbon electrode modified with bismuth nanoparticles. *Microchim Acta*. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1235-4>
- Zuman, P. (2000). Role of mercury electrodes in contemporary analytical chemistry. *Electroanalysis*, 12(15), 1187–1194. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200010\)12:15<1187::AID-ELAN1187>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200010)12:15<1187::AID-ELAN1187>3.0.CO;2-S)