



La Santiago
transforma
tu mundo



Modificación de superficies de carbono por reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina en medio ácido para la remediación de aguas contaminadas con plomo y mercurio

Gloria Amparo Crespo Martínez

Directores:

Dr. Richard D'Vries Arturo
Universidad Santiago de Cali

Dr. Drochss Péttry Valencia
Universidad Javeriana

**Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas
Programa de Química
Cali, Colombia
2019**



La Santiago
transforma
tu mundo



Modificación de superficies de carbono por reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina en medio ácido para la remediación de aguas contaminadas con plomo y mercurio

Gloria Amparo Crespo Martínez

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Químico

Directores:

Dr. Richard D’Vries Arturo
Universidad Santiago de Cali, Cali

Dr. Drochss Pétry Valencia
Pontificia Universidad Javeriana, Cali

Línea de Investigación:
Química molecular y supramolecular
Grupo de Investigación:
Química y Biotecnología (QUIBIO)

**Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas
Programa de Química
Cali, Colombia
2019**



La Santiago
transforma
tu mundo



DEDICATORIA

A Dios, a mis padres, esposo e hija.



La Santiago
transforma
tu mundo



AGRADECIMIENTOS

Expreso mis sinceros agradecimientos a la Universidad Santiago de Cali y a la Universidad Pontificia Javeriana de Cali, por su apoyo en la realización de este trabajo, al profesor Drochss Valencia por su direccionamiento para el desarrollo de esta investigación, al profesor Richard D'Vvries por su colaboración y asesoría, al personal de laboratorio de ciencias básicas de la Universidad Santiago de Cali, por el apoyo en la determinación de metales pesados en las muestras tratadas, por último y no menos importante a mis amigas Stephanny, Isabel y Carolina por su amistad y compañerismo incondicional.

Doy infinitas gracias a mis padres, a mi abuela y a mi esposo, quienes han estado a mi lado brindándome su amor y apoyo incondicional para continuar con mi proyecto de vida; también a mi hija, quien me motiva diariamente a luchar por mis sueños.



IMPACTOS

IMPACTO	PRODUCTO	BENEFICIARIO(S)
Científico	Trabajo de grado 7 ponencias en eventos científicos nacionales y 2 ponencias en eventos internacionales	Comunidad científica a nivel Nacional e Internacional
Tecnológico	Superficies electroquímicas para remediación de aguas contaminadas con metales pesados.	Comunidad científica Sector industrial Sector ambiental
Ambiental	Métodos para la electroremediación de aguas contaminadas con metales pesados.	Comunidad científica Comunidad en general

Algunos resultados de trabajo de grado fueron presentados en los siguientes eventos científicos:

III SIMPOSIO DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Modalidad póster, propuesta. SENA, Cali, Colombia, 30 de Octubre al 1 de Noviembre de 2017.

VII SIMPOSIO DE QUÍMICA

Modalidad póster, propuesta. Universidad del valle, Cali, Colombia, 30-31 de octubre de 2017.

XIV SEMANA DE LA QUÍMICA

Modalidad póster, propuesta. Universidad Santiago de Cali, Cali, Colombia, 30 de Octubre al 3 de Noviembre de 2017.

XV ENCUENTRO DE INVESTIGACIÓN FORMATIVA

Modalidad póster, avance. Facultad de Ciencias Básicas, programa de Química. Universidad Santiago de Cali, Cali, Colombia, 9 de mayo de 2018.

III CONGRESO COLOMBIANO DE ELECTROQUÍMICA

Modalidad póster, avance. Universidad Santiago de Cali, Cali, Colombia, 3-5 de Octubre de 2018.



XV SEMANA DE LA QUÍMICA

Modalidad póster, avance Universidad Santiago de Cali, Cali, Colombia, 30 de Octubre al 2 de Noviembre de 2018.

XIII SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA ANALÍTICA y AMBIENTAL (XIII LASEAC) y XIV ENCUENTRO DE QUÍMICA ANALÍTICA Y AMBIENTAL (XIV EQAA).

Ponencia oral. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Universidad de Chile. 12 al 15 de Noviembre de 2018.

DESAFÍOS EN SALUD Y AMBIENTE, TEMÁTICA GENERAL DEL XIII COLOQUIO BIENAL EN CIENCIA DE MATERIALES

Conferencia Plenaria: Development of Bio/Nano electrochemical wearable sensors for the determination of molecules of biological interest.

Curso: Metodologías enfocadas a la investigación en salud y ambiente. Universidad de Sonora, México, 2 al 5 de Abril de 2019.

XVI ENCUENTRO DE INVESTIGACIÓN FORMATIVA

Modalidad póster, finalizado. Facultad de Ciencias Básicas, programa de Química. Universidad Santiago de Cali, Cali, Colombia, 3 de Abril de 2019.



CONTENIDO

	Página
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN.....	3
3. METODOLOGÍA	5
3.1 Reactivos utilizados.....	5
3.2 Instrumentos	5
3.3 Preparación de los electrodos	6
3.4 Modificación de superficies de carbono	6
3.5 Electrorremediación de metales pesados sobre superficies modificadas	7
3.6 Efecto del pH en la cronoamperometría de doble pulso de potencial sobre la adsorción de metales pesados	7
3.7 Espectroscopia de absorción atómica para determinación de metales pesados	8
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	9
5. CONCLUSIONES.....	25
6. RECOMENDACIONES	26
7. BIBLIOGRAFÍA.....	27



1. RESUMEN

Mediante la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica, se modificaron superficies de carbono con películas de 1,10-fenantrolina para la electroremediación de aguas contaminadas. Para esto, se realizó la reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina en medio ácido sobre electrodos de carbono (carbón vítreo y minas de lápiz). Posteriormente, la modificación de las superficie fue comprobada por la oxidación electroquímica de las superficies, en un blanco de ácido sulfúrico 0.100 mol L^{-1} , mostrando dos picos de oxidación electroquímica a 0.48 y 0.80 V vs Ag/AgCl, que evidencian la modificación de las superficies. Los resultados comparados con literatura permiten afirmar que ocurre la pasivación de la superficie con moléculas de 1,10-fenantrolina. El grado de modificación es dependiente del número de ciclos voltamperométricos realizados y para garantizar la modificación completa de las superficies de carbono, se realizó la reducción electroquímica de las superficies en una solución de 1,10-fenantrolina en medio ácido, por 15 ciclos de barridos voltamperométricos. Estas superficies modificadas fueron utilizadas para la electroremediación de soluciones que contienen plomo y mercurio con concentraciones conocidas. Se optimizaron parámetros como pH y potencial de deposición para la electro-remediación utilizando cronoamperometría de doble pulso de potencial por 800 s, encontrando que el mejor potencial de deposición es $-0,700 \text{ V vs Ag/AgCl}$ y el rango de pH óptimo de trabajo está entre 3.00 y 5.00 para la remediación. Finalmente, la espectroscopia de absorción atómica determinó que la cantidad de plomo eliminada fue del 41.55% y 40.91%, cuando se estudió el efecto de potencial y pH, respectivamente. En la electroremediación del mercurio, se eliminó el 22.42% cuando se evaluó el efecto de potencial y en el estudio del efecto de pH se alcanzó una eliminación del 53.87%. Las superficies aquí generadas pueden ser utilizadas para la remediación de ríos contaminados con metales pesados.

Palabras claves: Modificación de superficies de grafito, voltamperometría cíclica, electroremediación, metales pesados.



ABSTRACT

Carbon surfaces were modified with 1,10-phenanthroline molecules by cyclic voltammetry technique, for applications in heavy metals electrodeposition of contaminated water. The electrochemical reduction of 1,10-phenanthroline was carried out, with cyclic voltammetry using carbon electrodes (glassy carbon and pencil graphite) in acid medium. The modification of the surface was confirmed through the electrochemical behavior of the surfaces, using 0.100 mol L^{-1} sulfuric acid blank. As result two peaks of electrochemical oxidation at 0.48 and 0.80 V vs Ag / AgCl, were observed, which evidence the modification of the surfaces. Surface modification was achieved by electrochemical reduction in an acid solution of 1,10-phenanthroline by 15 voltammetric cycles. These modified surfaces were used for the electroremediation of containing lead and mercury solutions. Parameters such as pH and deposition potential were optimized by potential step chronoamperometry for 800 s, finding that the best deposition potential is -0.700 V vs Ag / AgCl, and the optimum range of operative pH was between 3.00 and 5.00. Finally, atomic absorption spectroscopy was used to determine the amount of absorbed lead from the solution. The lead retention values were 41.55% and 40.91%, when the potential effect and pH were studied, respectively. In the electroremediation of mercury, 22.42% was eliminated when the effect of the potential was evaluated and 53.87% was eliminated in the study of the pH effect. The new surfaces generated with this work, could be used for the remediation of heavy metals contaminated waters.

Keywords: Modification of graphite surfaces, cyclic voltammetry, electroremediation, heavy metals.



2. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados constituyen un grupo cercano a 40 elementos de la tabla periódica, que en su mayoría son tóxicos a diversas concentraciones^[1]. Sus múltiples aplicaciones; industriales, médicas, domésticas, agrícolas y tecnológicas, han llevado a su amplia distribución en el medio ambiente^[2]. Algunos de estos metales son indispensables para la vida, por ejemplo, hierro, cobalto, cobre, molibdeno que hacen parte de algunas enzimas biológicas o transportadores de electrones entre otros. En cambio otros no cumplen una función fisiológica definida y muchas veces actúan como agentes tóxicos para los seres vivos^[1, 3]. Entre estos metales tenemos: arsénico, cadmio, cromo, plomo y mercurio^[4].

Estos dos últimos elementos se encuentran en la corteza terrestre y son contaminantes ambientales comúnmente reportados en los cuerpos de agua (ríos, mares, océanos, etc.), suelos y/o como partículas o vapores en el aire^[5-6]. La presencia de estos metales se fija por respiración o directamente en las fuentes alimenticias (vegetales, animales), alterando la sostenibilidad de la cadena trófica, causando problemas de salud^[7]. A pesar de estos inconvenientes, estos metales son ampliamente usados debido a sus características excepcionales.

El plomo por ejemplo es usado en diversas industrias por ser resistente a la corrosión^[4], facilidad para formar aleaciones^[8], ductilidad^[9] y maleabilidad^[10], además este metal es el único que permite la protección ante ciertos tipos de radiación electromagnética como rayos X y rayos gamma (γ)^[11]. Todas estas propiedades han permitido que el plomo se use en fabricación de baterías, soldaduras, plásticos, municiones, cerámicas y equipos de protección contra radiación ionizante^[12]. Otras propiedades del plomo, también permitieron mejorar la adherencia de las pinturas o la ignición de las gasolinas, usado en su forma de tetraetilo de plomo. Esta aplicación hizo que durante el siglo pasado se usara mucho este metal, generando una continua exposición al mismo, lo que generó problemas en la salud humana^[13]. Otras fuentes de exposición a este metal están correlacionados a los diversos procesos industriales como la producción de baterías, industrias de hierro y productos de cosméticos (esmaltes, tintes, labiales, entre otros) que contienen plomo^[14-15].

El mercurio, que tiene aplicaciones en industrias de generación lumínica, medicina, odontología y en particular en la minería, posee la gran capacidad de generar amalgamas con casi todos los metales (oro, plata, platino, uranio, cobre, plomo, sodio y potasio)^[6]. Sin embargo, el uso indiscriminado de este metal causa gran contaminación del aire y de fuentes hídricas^[16]. Sus usos incluyen la fabricación de lámparas de vapor, tubos fluorescentes, barómetros, manómetros, termómetros, lentes de telescopios, lámparas de difusión y ultravioleta, cátodos electrolíticos, electrodos y turbinas de vapor^[17-18], la metalurgia del oro y la plata, fabricación de pilas y baterías, fungicidas, pesticidas y productos farmacéuticos^[17].



La exposición al plomo y mercurio conllevan a graves alteraciones en la salud humana, por la acumulación de estos metales en el organismo y su difícil eliminación, afectando negativamente los órganos. La acumulación del mercurio ocurre en tejidos blandos como riñones, pulmones y sistema nervioso central, causando daños neurológicos^[19-20]. El plomo en cambio es absorbido en el riñón, hígado, encéfalo y huesos por semejanza con el calcio, especialmente en el cerebro, afecta el desarrollo mental y capacidad intelectual de los niños, en los adultos causa hipertensión y enfermedades cardiovasculares^[11].

Por los problemas de salud humana anteriormente mencionados, diversas organizaciones han adoptado políticas estrictas hacia la cantidad de plomo y mercurio permitidos en el agua y en algunos alimentos de consumo humano. Por ejemplo, la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 1993 y el Comité Nacional de Investigación Médica y Salud (NHMRC) de Australia, en 1996 han recomendado niveles máximos de contaminantes (MCL) de plomo en el agua potable igual o inferior a 10.00 mg L^{-1} (ppm) ^[21] y para el mercurio entre 1.00 y $7.00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) según los criterios establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA)^[22]. Mientras en Colombia estos límites son de $1.00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) para mercurio^[23] y de 0.01 mg L^{-1} (ppm) para plomo^[24].

El problema de la contaminación debido a metales pesados trasciende las diversas fronteras del conocimiento, tanto en lo social como en el impacto en salud y medio ambiente, por tal razón, la comunidad científica y autoridades ambientales han detectado el problema, desarrollando una gran cantidad de técnicas, métodos, materiales, procesos que permitan eliminar o disminuir significativamente la presencia de cualquiera de estos metales en agua y suelos. Algunas técnicas que se han usado incluyen la adsorción de estas especies, o la filtración por membrana, electrodiálisis, osmosis inversa, nanofiltración, intercambio iónico para la remoción parcial o total de estos metales en los cuerpos de aguas^[25]. Las técnicas de adsorción/absorción en la mayoría de los casos usan carbón activado puro o modificado, el cual ha demostrado ser un adsorbente eficiente, debido a su alta área superficial ($500\text{-}1500 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$)^[26]. También se han utilizado técnicas de precipitación química, coagulación-floculación, electrocoagulación y fotocatalisis en la degradación de metales pesados. Otro tipo de remediación incluye absorbentes biológicos, especialmente las bacterias, algas, levaduras y hongos^[27]. La mayoría de las técnicas de remediación anteriormente descritas implican costos energéticos y operacionales, que reducen su implementación y sostenibilidad. Por ende, el enfoque principal de este trabajo consiste en la modificación de superficies de carbono a bajo costo, que puedan ser usadas para la remediación de aguas contaminadas con metales pesados.

La modificación de superficies tiene diferentes fines, tanto catalíticos^[28], analíticos^[29] y/o en aplicaciones biotecnológicas^[30-33]. Bajo estas ideas, en este trabajo modificaremos superficies de carbono con 1,10-fenantrolina con el propósito de adsorber metales pesados irreversiblemente. La 1,10-fenantrolina (figura 1) es un compuesto conocido por su uso



como ligando en la química de coordinación^[34], porque forma fuertes complejos de asociación con la mayoría de iones metálicos^[35], presentando constantes de asociación metal-ligando entre 10^8 - 10^{21} mol L⁻¹ para diferentes metales^[35-37]. La modificación de las superficies de carbono con 1,10-fenantrolina, genera un material de bajo costo que sirve para remediar aguas contaminadas con metales pesados (en el presente trabajo se desarrolló para plomo y mercurio). El material de partida fueron barras de carbono grafito (minas de lápices) que fueron modificadas con 1,10-fenantrolina por métodos electroquímicos.

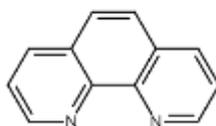


Figura 1. Estructura química de 1,10-fenantrolina

3. METODOLOGÍA

3.1 Reactivos utilizados

1,10-fenantrolina monohidratada (Merck, $\geq 99.0\%$), ácido sulfúrico (Merck, 98.0%), minas de carbón grafito comercial (mechanical benssini, 2.0 mm, 2B), alúmina de $0.3 \mu\text{m}$ (Buehler micropolish), etanol (Sigma Aldrich, $\geq 99.8\%$) argón (UAP), soluciones de Pb y

HgI₂ de Carlo Erba, HCl (Merck, 37.0%), solución estándar de Hg y Pb (Scharlau, 1000 mg L⁻¹ para AA), HNO₃ (Carlo Erba, 75.0%), cloruro de estaño II dihidratado (Panreac, 97.0%) y Borohidruro de sodio (Panreac, 96.0%). Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada con una resistividad de $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ obtenida en un sistema de purificación Milli-Q (Millipore). Las soluciones de 1,10-fenantrolina se prepararon en medio ácido-acuoso (H₂SO₄ 0.100 mol L⁻¹), y las curvas de calibración se prepararon con ácido clorhídrico al 1.00 % V/V.

3.2 Instrumentos

Las mediciones voltamétricas fueron realizadas en una celda electroquímica de tres electrodos. Conectados a un potenciostato (Metrohm Autolab), modelo PGSTAT128N, como se aprecia en la figura 2a. Como electrodo de trabajo, se utilizó un electrodo de carbón vítreo de 3.00 mm de diámetro y minas de lápiz de carbón grafito (Mechanical benssini, 2.00 mm), como contra electrodo, se utilizó un alambre de platino y como electrodo de referencia, Ag/AgCl 0.100 mol L⁻¹ de KCl, como puede apreciarse en la figura 2b, Todas Las medidas fueron registradas con el software NOVA 1.11 y todos los experimentos electroquímicos se realizaron a temperatura ambiente (25°C).



Figura 2. a) Sistema electroquímico de trabajo: celda electroquímica y potenciostato Metrohm Autolab, y b) celda electroquímica para el desarrollo de los experimentos electroquímicos.

3.3 Preparación de los electrodos

En todos los experimentos los electrodos de carbón vítreo comercial fueron pulidos de acuerdo al siguiente procedimiento: a) La superficie del electrodo de carbón vítreo fue primero lijada utilizando una lija de agua 600; b) Luego la superficie del electrodo fue colocada sobre un paño de microfibra con polvo de alúmina ($0.30\ \mu\text{m}$) y se lijo sobre este por alrededor de 15 minutos; c) Posteriormente se enjuagó el electrodo con agua millipore tomada de un sistema Milli-Q con conductividad de $18\ \text{M}\Omega\ \text{cm}^{-1}$ y se llevó a un baño ultrasonido, primero en etanol y luego en agua de ultra alta pureza, durante 10 minutos antes de la modificación. Los electrodos de carbón grafito se pulieron sobre un papel en blanco hasta alcanzar un brillo de espejo.

3.4 Modificación de superficies de carbono

Con los electrodos previamente pulidos, se realizó la modificación electroquímica de las superficies de carbono de acuerdo al procedimiento establecido. Las superficies de los electrodos se colocaron en una celda electroquímica de 3 electrodos: electrodo de trabajo (electrodos pulidos de carbón vítreo y carbón grafito), electrodo de referencia y contra electrodo. En la misma celda fueron adicionados 10.00 mL de una solución de 1,10-fenantrolina $50.00\ \text{mmol L}^{-1}$, en $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0.100\ \text{mol L}^{-1}$. Mediante voltamperometría cíclica, se realizó la reducción electroquímica desde el potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) 0.00 V hasta -1.30 V realizando 15 ciclos. Aproximadamente se utilizó 10.00 mL de la solución de 1,10-fenantrolina, para la modificación de 3 minas de carbón grafito. Con el fin de constatar el grado de modificación ocurrida sobre la superficie del electrodo, se realizó una oxidación electroquímica desde el OCP hasta 1.20 V, en donde se colocó el electrodo anteriormente modificado, sobre una solución blanco de ácido sulfúrico $0.100\ \text{mol L}^{-1}$. Posteriormente, se realizaron ciclos voltamperométricos completos para la oxido-reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina desde el OCP hasta -1.20 V,



invirtiendo el potencial y oxidando la superficie hasta 1.20 V y volviendo al OCP, realizando 17 ciclos continuos y burbujeando argón, entre ciclo y ciclo.

Una vez establecido el protocolo para la modificación del carbón vítreo con 1,10-fenantrolina se estableció este, como método de modificación para las minas de carbón grafito (figura 3).



Figura 3. Modificación de electrodos de carbón grafito por reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina 50.00mmol L⁻¹ en H₂SO₄ 0.100 mol L⁻¹ a una velocidad de 0.100 Vs⁻¹ con electrodo de carbón vítreo y carbón grafito, $\phi = 3$ mm.

3.5 Electrorremediación de metales pesados sobre superficies modificadas

Las superficies de carbón grafito modificadas con 1,10-fenantrolina 50.00 mmol L⁻¹, en H₂SO₄ 0.100 mol L⁻¹, se colocaron sobre diversas soluciones de plomo y mercurio en una celda electroquímica. La electrorremediación se realizó por cronoamperometría de doble pulso de potencial, imponiendo un potencial inicial (E_i) de 0.20 V, estabilizada por 200 s y un salto de potencial final (E_f) entre -0.700 V y -0.100V, dejando estabilizar por 400 s.

3.6 Efecto del pH en la cronoamperometría de doble pulso de potencial sobre la adsorción de metales pesados

Se estudió el efecto del pH por la adición de NaOH 1.00 mol L⁻¹, a una solución inicial del metal en ácido sulfúrico, la cual fue utilizada como blanco estando fuera del sistema electroquímico. En la celda se tenían soluciones de los metales, y se adicionaba hidróxido de sodio para aumentar gradualmente el pH. Cerca del punto de equivalencia las adiciones de volumen de NaOH fueron más pequeñas para evitar los cambios bruscos de pH. (Figura 4).



Figura 4. Efecto del pH en la cronoamperometría de doble pulso de potencial sobre la adsorción de metales pesados (Pb y Hg) con minas de grafito modificadas.

3.7 Espectroscopia de absorción atómica para determinación de metales pesados

Para determinar la cantidad de metales pesados de forma indirecta, se utilizó el equipo de absorción atómica (figura 5). Inicialmente se realizó la curva de calibración de acuerdo al método establecido para cada metal y por extrapolación fue encontrada la cantidad de metal retirado en la electroremediación con las minas modificadas.

En la determinación de la cantidad de plomo, se partió de una solución estándar de plomo 1000 mg L^{-1} [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en ácido nítrico 0.500 mol L^{-1} ,] para absorción atómica (AA). De esta solución se preparó una solución de 100 mg L^{-1} , para realizar los estándares de la curva a concentraciones de: 1.00 ; 2.00 ; 4.00 ; 6.00 ; 8.00 y 10.00 mg L^{-1} . La técnica utilizada para la medición fue por atomización con llama. Para la determinación de mercurio se tomó una solución estándar de mercurio 1000 mg L^{-1} [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en ácido nítrico 2.00 mol L^{-1}] para AA, con la cual se preparó una solución de 10.0 mg L^{-1} y finalmente una de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; partiendo de esta última se realizó la curva de calibración a concentraciones de 1.00 ; 5.00 y $10.00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. También se realizó una curva por adición de patrón estándar, partiendo de la solución de Hg a $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, se prepararon estándares de 1.00 ; 2.00 ; 3.00 ; 5.00 ; 7.00 y $10.00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ y adicionando a cada patrón 2.00 mL de la solución de mercurio tratada. La técnica utilizada fue atomización en vapor frío.



Figura 5. Equipo de absorción atómica para determinación indirecta de metales pesados (Hg y Pb)



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Modificación de superficies por la reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina sobre electrodos de carbón vítreo y grafito

La reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina en medio ácido sobre electrodos de carbón vítreo fue reportada previamente por el grupo de Bélagner^[38]. En ella se observaron dos picos de reducción electroquímica a -0.80 y -1.00 V vs Ag/AgCl, que fueron correlacionados a la deposición de 1,10-fenantrolina sobre la superficie del electrodo. Para corroborar esto, Bélagner *et al*, compararon sus resultados electroquímicos con la deposición de 1,10-fenantrolina sobre superficies de carbono por el método de las sales de arildiazonio^[39-40], que garantiza las modificaciones deseadas. Bajo esta premisa, en este trabajo de grado se modificó superficies de carbono por electrografting* de 1,10-fenantrolina en medio ácido.

La figura 6, muestra la reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina, desde el potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) alrededor de 0.00 V hasta -1.30 V a una velocidad de barrido de 0.100 V s⁻¹. En la figura se aprecian dos picos de reducción irreversibles (I_r , II_r), a -0.82 V y -1.08 V respectivamente durante el primer barrido electroquímico. En un segundo ciclo los picos I_r y II_r disminuyen significativamente en su valor de corriente hasta casi desaparecer. Ciclos posteriores no evidencian la presencia de estos picos, indicando la modificación parcial o total de la superficie electródica del carbono. Tales resultados concuerdan en forma y comportamiento a los reportados en literatura^[38].

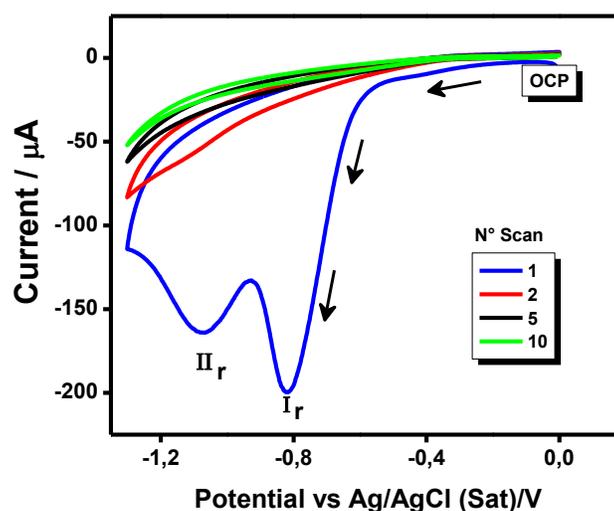


Figura 6. Voltamperometría cíclica para la reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina 50.00 mmol L⁻¹ en H_2SO_4 0.100 mol L⁻¹ a una velocidad de 0.100 Vs⁻¹ sobre electrodo de carbón vítreo, $\phi = 3$ mm.



El comportamiento anteriormente descrito, puede entenderse y explicarse desde el mecanismo de transferencia de protón-electrón que ocurre durante la reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina en medio ácido presentado en la figura 7, donde en un primer paso esta especie, que es poco soluble en agua, se comporta como una base de Brönsted-Lowry y es protonada por el ácido sulfúrico en solución acuosa (paso 1). En solución acuosa, este paso de protonación-desprotonación, es establecido durante un equilibrio dinámico, entre las especies I y II, lo que permite que en algún momento exista en solución la especie desprotonada (I) que pueda ser reducida sobre la superficie del electrodo (paso 2), en un mecanismo concertado o en pasos sucesivos^[38, 41-42]. Este proceso genera radicales que son estabilizados por resonancia de los anillos aromáticos en conjugación con los dos heteroátomos de nitrógeno. Este proceso ocurre en las vecindades del electrodo lo que puede generar dímeros o la modificación parcial de la superficie electródica (paso 3).

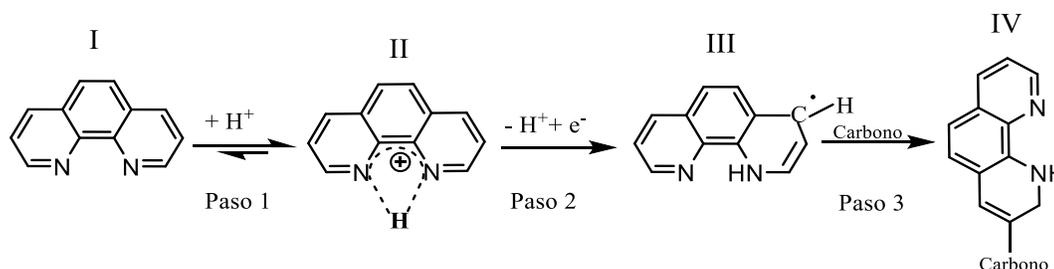


Figura 7. Mecanismo propuesto para la reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina en medio ácido.

El mecanismo propuesto implica la pasivación del electrodo con la especie química 1,10-fenantrolina. Con el deseo de corroborar esta modificación, la superficie obtenida en el paso anterior fue colocada en una solución blanco de ácido sulfúrico 0.100 mol L⁻¹, como puede ser apreciado en la figura 8. Se realizó una oxidación de la superficie con el ácido sulfúrico, desde el OCP hasta 1.20 V, a una velocidad de barrido de 0.100 Vs⁻¹. En esta figura, se aprecia, en el primer ciclo de barrido, dos picos de oxidación (III_o, IV_o) a 0.48 y 0.80 V respectivamente, y un pico de reducción III_r a 0.27V. Cuando se realiza el segundo barrido de potencial, los picos de oxidación son abatidos significativamente, hasta un valor constante de corriente para el pico de oxidación III_o, y la desaparición aparente del pico IV_o. El potencial del pico III_o fue cambiando con cada barrido de potencial hasta hacerse constante a un valor de 0.34 V. Después del tercer ciclo, los picos III_o y III_r, están asociados a un proceso reversible electroquímicamente, con una diferencia de potencial de 76 mV, y una relación de corrientes de 0.96μA, que son cercanos a los criterios de reversibilidad propuestos por Nicholson, saveant y otros^[43], donde la diferencia de potencial ideal a 25,0 °C es 59 mV y una relación de corriente de uno.

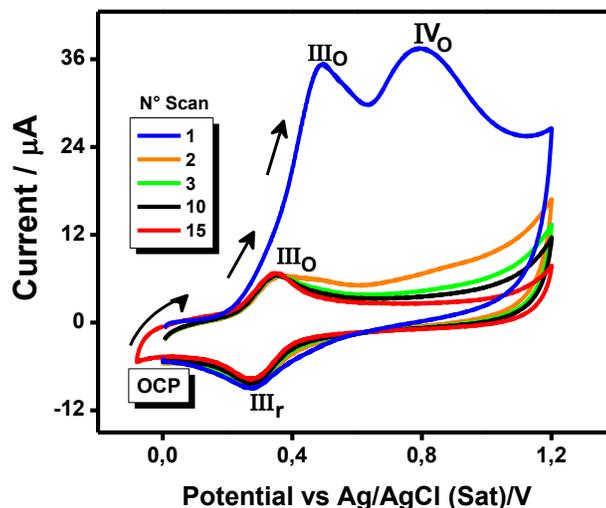


Figura 8. Voltamperometría cíclica para la oxidación electroquímica del electrodo modificado en H_2SO_4 $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ a una velocidad de 0.100 Vs^{-1} sobre un electrodo de carbón vítreo, $\phi = 3 \text{ mm}$.

La figura 8 nos muestra, que la superficie de carbono fue modificada previamente, por la reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina. Este control fue llevado de forma externa, aun así, la modificación puede supervisarse *in situ*, por la reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina y su posterior oxidación, como se muestra en la figura 9. Los ciclos voltamperométricos fueron realizados desde el OCP hasta -1.20 V , invirtiendo el potencial y oxidando la superficie hasta 1.20 V para finalmente volver al OCP. Los ciclos de potencial fueron realizados en forma continua, burbujearde argón entre cada ciclo. El resultado obtenido, muestra dos picos de reducción (I_r , II_r) a -0.81 y -1.05 V respectivamente, como se mencionó anteriormente para la figuras 6. Barriendo a potenciales más positivos se aprecia el pico III_o y IV_o , y al hacer la inversión de potencial el pico III_r como se describió en la figura 8. Al igual que en los anteriores casos, cuando se realiza un segundo y posteriores ciclos, se aprecia la disminución de las señales de corriente para casi todos los picos, indicando la pasivación parcial de la superficie; el pico III_o y III_r , permanece constante después de las modificaciones, asociando el comportamiento de este pico a especies de oxígenos atrapados en la superficie del electrodo como lo sugiere el trabajo de Shul^[38].

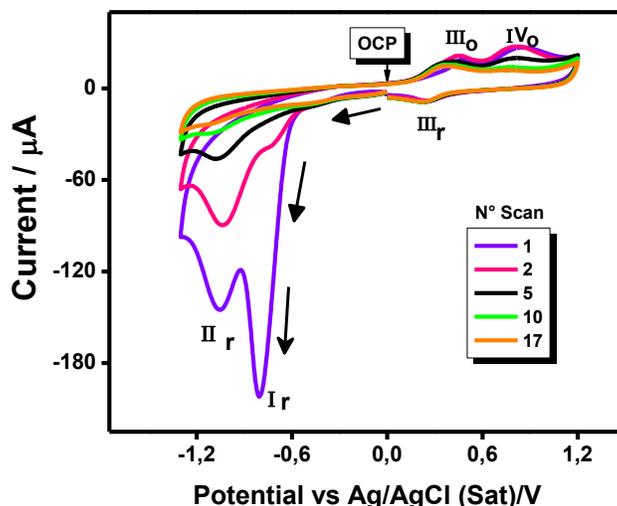


Figura 9. Voltamperometría cíclica de la oxido-reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina 50.00 mmol L⁻¹ en H₂SO₄ 0,100 mol L⁻¹ a una velocidad de 0.100 Vs⁻¹ sobre electrodo de carbón vítreo, $\phi = 3$ mm.

El comportamiento electroquímico descrito para la modificación de electrodos de carbón vítreo (figura 6), permite extrapolar su uso a otras formas alotrópicas de carbono, por lo que en el presente trabajo se usó este método para la modificación de minas de lápiz de carbón, usándolas como electrodos. Para su modificación, las minas fueron colocadas en solución de 1,10-fenantrolina 50.00 mmol L⁻¹. La figura 10, muestra la reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina sobre estas minas a una velocidad de 0.100 Vs⁻¹. Se observaron dos picos de reducción electroquímicos similares a los descritos para la figura 6, (I_r , II_r), pero a unos potenciales de reducción de -0.57 y -0.95 V. Estas variaciones se deben a la diferencia entre los materiales de partida, es decir, el carbono vítreo y el carbono de las minas de lápiz. A pesar de la diferencia en los potenciales de reducción, el comportamiento electroquímico fue similar al descrito para la figura 6. También cabe resaltar la diferencia en corriente que presenta la figura 10 con respecto a la figura 6, donde la corriente en esta última es casi 10 veces mayor, debido a la diferencia de área expuesta.

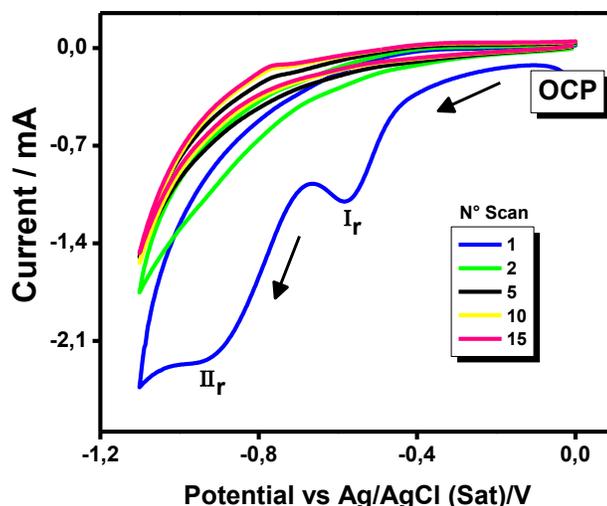


Figura 10. Voltamperometría cíclica para reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina $50.00 \text{ mmol L}^{-1}$ en H_2SO_4 0.100 mol L^{-1} a una velocidad de 0.100 Vs^{-1} sobre electrodo de carbón grafito, $\phi = 3\text{mm}$.

Al igual que para el carbón vítreo, la modificación de las superficies de las minas de carbono fue realizada por la oxidación de las superficies en un blanco de ácido sulfúrico 0.100 mol L^{-1} a una velocidad de 0.100 V s^{-1} . La figura 11, muestra la oxidación electroquímica de la superficie modificada, mostrando dos picos de oxidación electroquímicos III_o y IV_o a 0.70 y 1.10 V , asociados a la 1,10-fenantrolina que modificó la superficie. También puede apreciarse el pico de reducción III_r . El comportamiento aquí observado es similar en forma al descrito para la figura 8, indicando que las minas de carbono también fueron modificadas. La diferencia en las corrientes entre los datos obtenidos para la figura 8 y la figura 11, son debido a que una mayor área de la mina de carbono fue expuesta para su reducción.

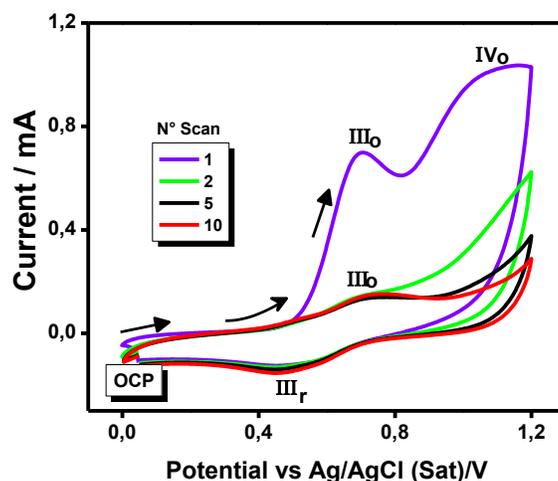


Figura 11. Voltamperometría cíclica para la oxidación electroquímica de la mina modificada en H_2SO_4 0.100 mol L^{-1} a una velocidad de 0.100 Vs^{-1} sobre electrodo de carbón grafito, $\phi = 3\text{mm}$



4.2 Electrorremediación de metales pesados sobre superficies modificadas con 1,10-fenantrolina.

Las superficies modificadas fueron usadas para la electrorremediación de aguas dopadas con concentraciones conocidas de plomo y mercurio. Aquí describiremos el desarrollo de un método electroanalítico para establecer las mejores condiciones para la electrorremediación de aguas que tengan estos metales pesados en su matriz.

La figura 12, muestra la cronoamperometría de doble pulso de potencial para una solución de plomo 50.00 ppm, utilizando diferentes tipos de electrodo. Las cronoamperometrías fueron realizadas desde un pulso de potencial inicial (E_i) de 0.00 V vs Ag/AgCl hasta un potencial final (E_f) de -0.700 V. La duración del primer pulso de potencial fue de 75 s, donde la corriente fue estabilizada y constante. Al aplicar el pulso de potencial final se dejó estabilizar por 250 s, para los dos tipos de electrodo. En la figura 12, se aprecia además que la corriente después del salto de potencial fue mayor en magnitud que la superficie sin modificar. Esto es indicativo que la modificación superficial con 1,10-fenantrolina permite mayor adsorción de metales sobre la superficie de acuerdo a los trabajos de metales por electrodeposición^[44-46].

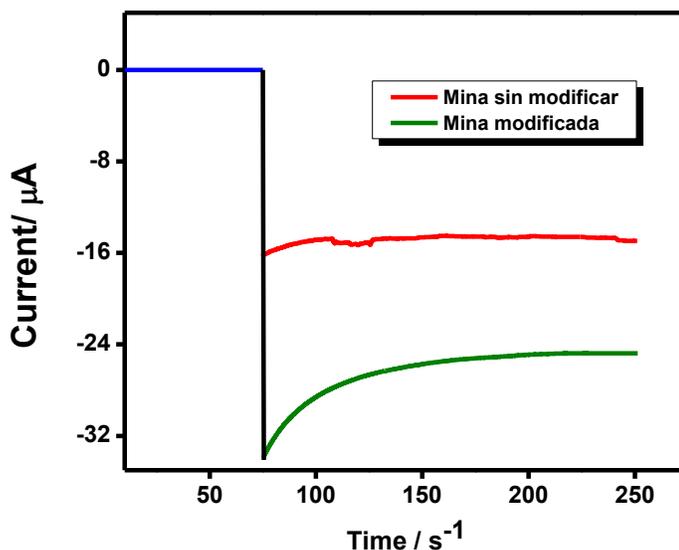


Figura 12. Cronoamperometría de doble pulso de potencial, para la electrorremediación de metales pesados (Pb 50.00 ppm), con superficie de carbón grafito modificada y sin modificar.

Este resultado sugiere que la modificación con 1,10-fenantrolina, nos permite obtener superficies que pueden adsorben metales en mayor proporción que las superficies sin



modificar. Cuando se intentó desorber los metales de las superficies modificadas, se observó una corriente constante, la cual no cambiaba significativamente con el potencial aplicado de -0.700V a 0.400V indicando una adsorción irreversible.

4.2.1 Efecto del potencial inversión en la cronoamperometría de doble pulso de potencial sobre la adsorción de plomo

La figura 13, muestra la cronoamperometría de doble pulso de potencial para la electroremediación de plomo 2.00 ppm, en ácido sulfúrico 0.100 mol L⁻¹, variando el E_f desde -0.700V hasta -0.100V. En esta gráfica se puede apreciar una señal de corriente constante por aproximadamente 220 s antes de realizar un salto de potencial desde E_i= 0.200 V, hasta el E_f deseado. Después de realizar el salto de potencial se observa un cambio significativo de la señal de corriente, también se aprecia que, a mayor salto de potencial, mayor es el valor negativo de la corriente. Al aplicar dicho salto de potencial se permitió que la corriente se estabilizará por alrededor de 400 s, mostrando una dependencia corriente-potencial, como la que se aprecia de mejor manera en el inserto de la figura 13. Esto puede ser explicado desde la reacción química para la reducción de cualquier especie, ecuación 1, donde a potenciales aplicados más negativos (E_{ap}) que el E^o, mayor cantidad de especies son reducidas. Como la reducción de metales en solución genera la especie neutra, estos serán depositadas sobre la superficie del electrodo cuando el E_{ap} << que el E^o[47].

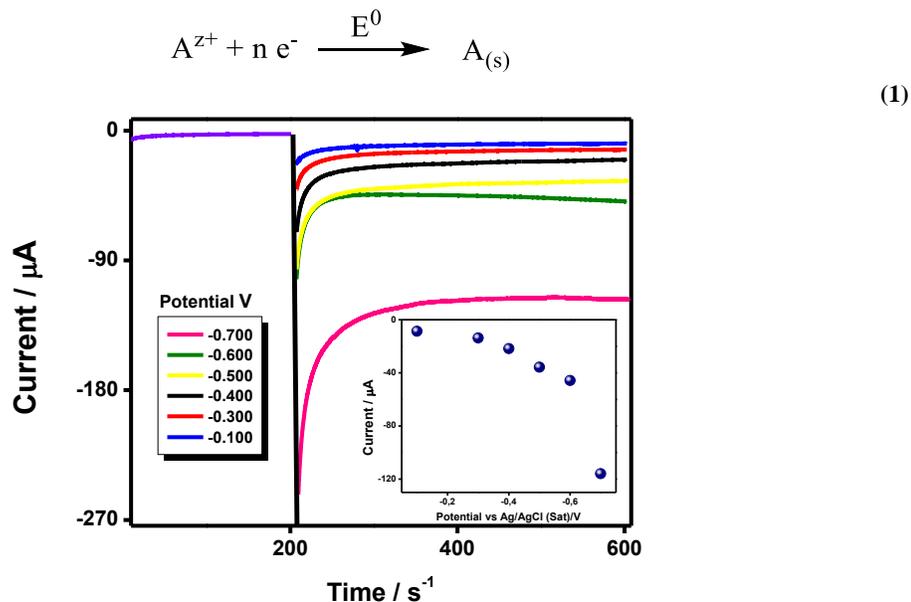


Figura 13. Cronoamperometría de doble pulso de potencial para la electroremediación de plomo 2.00 ppm, con minas de carbón grafito modificadas.



4.2.2 Efecto del pH sobre la adsorción de plomo

Los resultados anteriores y las referencias de literatura sugieren una dependencia entre las especies solubles de plomo y el pH^[48-50], y con el ánimo de entender esta dependencia y generar las mejores condiciones para la electroremediación del plomo, se realizaron dos experimentos diferentes para evaluar la dependencia de la concentración de plomo con el pH. La figura 14, muestra el cambio de la corriente cuando se hace un salto de potencial desde un $E_i=0.200$ V hasta -0.700 V a diferentes pH. En la figura se puede apreciar que los saltos de corriente varían en función del pH.

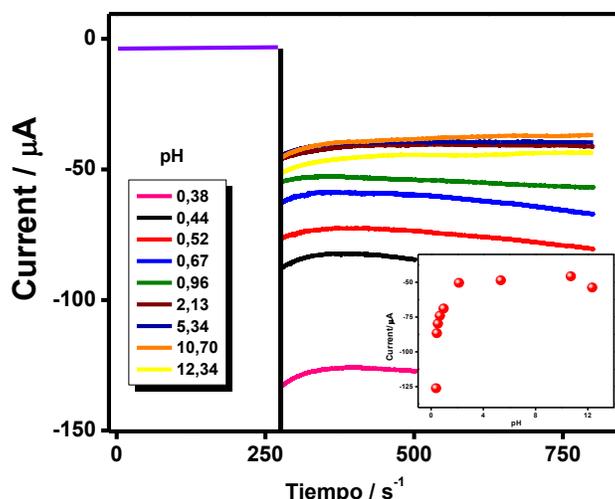


Figura 14. Efecto del pH en la cronoamperometría de doble pulso de potencial sobre la adsorción de plomo 2.00 ppm, con minas de carbón grafito modificada, a diferentes pH con adición de NaOH 1.00 mol L^{-1}

En la figura anterior, se puede apreciar que para el pH de 0.38 el salto en la corriente fue de $-125.65 \mu\text{A}$, mostrando que es el mayor salto como se puede apreciar en el inserto de la misma figura, para los otros pH, los saltos en el valor de la corriente fueron menores y el comportamiento total de la dependencia del pH vs la corriente se aprecia en el inserto de forma más clara. Estos resultados pueden ser explicados desde los diagramas de Pourbaix para el plomo y la determinación de las concentraciones en solución, para esto los diagramas de Pourbaix y de especiación para el plomo, fueron construidos con datos tomados de la literatura,^[48, 51-52] con la condición de que en solución la concentración total de plomo $[\text{Pb}]_T$ era de $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ y para la concentración total de iones de mercurio $[\text{Hg}]_T$ era de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

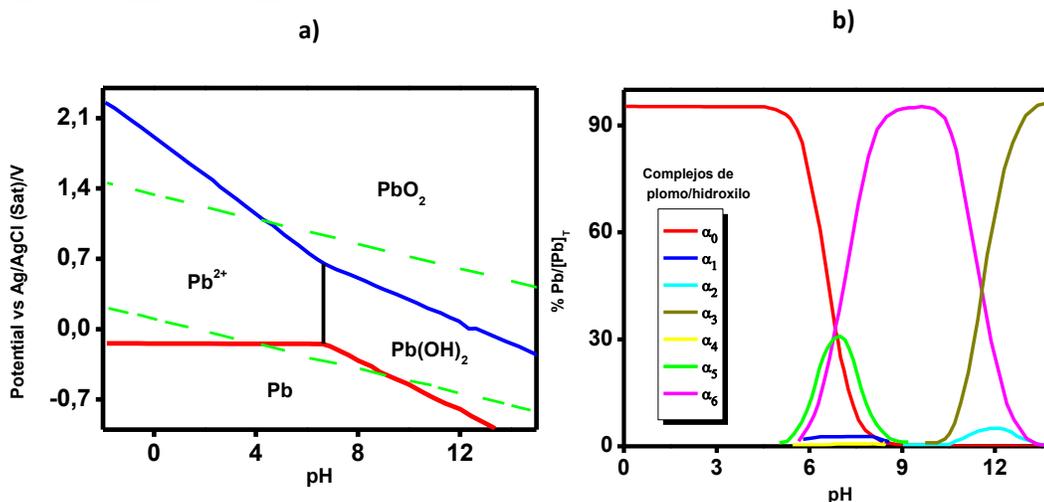


Figura 15. a) Diagrama de Pourbaix de los iones del complejo hidroxilo del plomo como función del pH. b) diagrama de distribución de especies plomo/hidróxido sobre plomo total $[Pb]_T$. Parámetros α_{0-6} : — $[Pb^{2+}]$, — $[PbOH^+]$, — $[Pb(OH)_2]$, — $[Pb(OH)_3^-]$, — $2[Pb_2(OH)^{3+}]$, — $4[Pb_4(OH)_4^{4+}]$, — $6[Pb_6(OH)_8^{4+}]$.

En la figura 15a, se muestra la dependencia de las especies de plomo como función del pH y del potencial aplicado en solución. La figura 15b a la vez muestra el diagrama de especiación para dicho plomo, donde se observa que a un pH menor que 4 la especie predominante es $[Pb^{+2}]$. Cuando este pH es superado diversas especies empiezan a aparecer como: $PbOH^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$, $2[Pb_2(OH)^{3+}]$, $4[Pb_4(OH)_4^{4+}]$ y $6[Pb_6(OH)_8^{4+}]$. El diagrama de especiación de la figura 15b nos permite entender el comportamiento electroquímico mostrado en la figura 14, ya que a medida que aumenta el pH, diferentes especies de plomo fueron formadas. Tales especies son más pesadas que el ion libre y de acuerdo a estudios reportados^[53-56] y la teoría de transferencia de electrones de Marcus^[57-58] especies más pesadas tienen menor coeficiente de difusión, por ende su contribución a las corrientes farádicas es menor.

Esta última apreciación también puede ser abordada desde las condiciones de corriente límite para la ecuación de Cottrell, que describe la corriente en función de la concentración (ecuación 2)^[59]

$$i_{(t)} = \frac{nFAD_0^{\frac{1}{2}}C_0}{\sqrt{\pi t}} \quad (2)$$

Donde, n es el número de electrones por molécula, F es la constante de Faraday (96500 C mol⁻¹), A es el área del electrodo (cm²), D es el Coeficiente de difusión (cm² s⁻¹), C₀ es la concentración iónica mol (cm³)⁻¹ y t es el tiempo de medición en segundos (s).

Como podemos ver la ecuación de Cottrell, predice que a mayores coeficientes de difusión mayor es la corriente límite, y como es reportado por Valencia y González, compuestos con menor masa tienen mayores coeficientes de difusión. El efecto del pH



mostrado en la figura 14 fue realizado utilizando un electrodo por cada pH estudiado. Sin embargo, se quiso saber si el mismo electrodo puede ser utilizado en cualquier condición de pH y evaluar la factibilidad de este comportamiento.

La figura 16, muestra una cronoamperometría al potencial de $-0.700\text{ V vs Ag/AgCl}$ para una solución de plomo 50.00 ppm en ácido sulfúrico concentrado, utilizando como electrodo de trabajo una mina de carbón grafito previamente modificada con 1,10-fenantrolina. El estudio fue realizado desde un pH inicial de 1.38, hasta un pH final de 13.45. Las modificaciones del pH fueron realizadas por adiciones controladas de NaOH 1.00 mol L^{-1} .

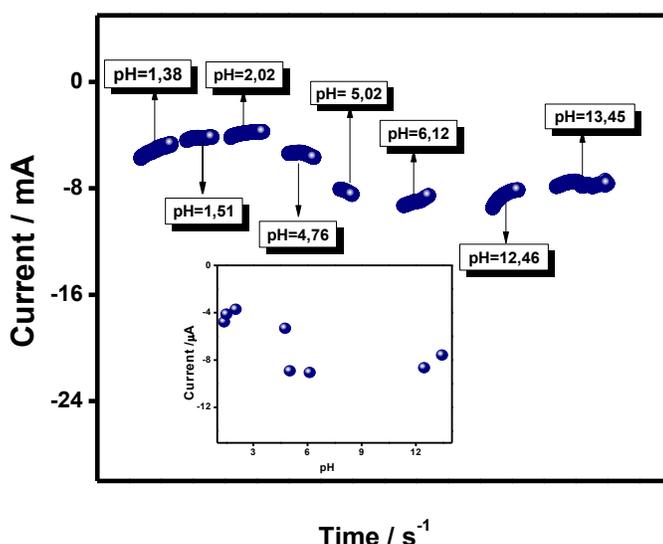


Figura 16. Efecto del pH en la cronoamperometría de doble pulso de potencial sobre la adsorción de metales pesados (Pb 50.00 ppm), con mina de carbón grafito modificada, a diferentes pH con adición de NaOH 1.00 mol L^{-1} .

En la figura 16, se puede apreciar que los cambios en corrientes más grandes se dan a pH entre 5 y 6. Esto parece contradictorio con el resultado obtenido en la figura 14, que mostró que los mayores saltos de corriente se obtienen a pH más ácidos. Para entender este comportamiento podemos basarnos en la figura 15a, donde a medida que aumenta el pH de manera continua sobre un mismo electrodo, especies solidas se van depositando sobre la superficie del electrodo, estas especies solidas también pueden contribuir a la corriente de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$i_t = i_d + i_c \quad (3)$$

Donde la corriente total (i_t), es la suma de las corrientes de difusión (i_d) y la corriente capacitiva (i_c).



Como vemos en la ecuación 3, la corriente total tiene una contribución de la corriente capacitiva, que es la corriente que aporta especies solidas que fueron depositadas sobre la superficie del electrodo a diferentes pH, esto en las condiciones de la figura 16. Sin embargo, en las condiciones de la figura 14, las principales condiciones fueron de corrientes por difusión porque el electrodo se cambiaba entre experimento y experimento.

Las soluciones de plomo resultantes de la electrorremediación a diferentes potenciales y en cualquier condición de pH, tratadas con minas de carbón grafito modificadas con 1,10-fenantrolina, fueron guardadas bajo refrigeración para evaluar el grado de remoción del metal adsorbido.

4.2.3 Efecto del potencial inversión en la cronoamperometría de doble pulso de potencial sobre la adsorción de mercurio

La figura 17, muestra la cronoamperometría para la electrorremediación de mercurio 5.00 ppb, en ácido sulfúrico, en esta grafica se puede apreciar una señal de corriente a un $E_i = 0.200$ V durante un tiempo de 220 s, luego se aplicó un E_f entre -0.700 y -0.100 V, estabilizando la corriente por 400 s, y experimentalmente se encontró que a este tiempo de 400 s se tiene la corriente máxima y estable. Después de realizar el salto de potencial inicial se observa un cambio significativo de la señal de corriente, comportamiento similar al descrito para la electrorremediación de plomo (figura 13), apreciándose que a mayor salto de potencial, se tienen corrientes más grandes y se observa una vez más la dependencia que existe entre la corriente vs el potencial que se aprecia de formas más clara en el inserto de la figura 17. Este resultado que es altamente concordante con el obtenido para la solución de plomo, permitió optimizar el potencial aplicado más negativo de -0.700 V, como el mejor potencial para el desarrollo de los experimentos de electrorremediación.

Al igual que para el comportamiento descrito con el plomo, este resultado es entendido mediante la reacción química para la reducción de cualquier especie, descrita en la ecuación 1, en donde se indica que a potenciales aplicados más negativos (E_{ap}) que el E° , mayor cantidad de especies es reducida, y por ende, estas serán unidas a la superficie del electrodo.

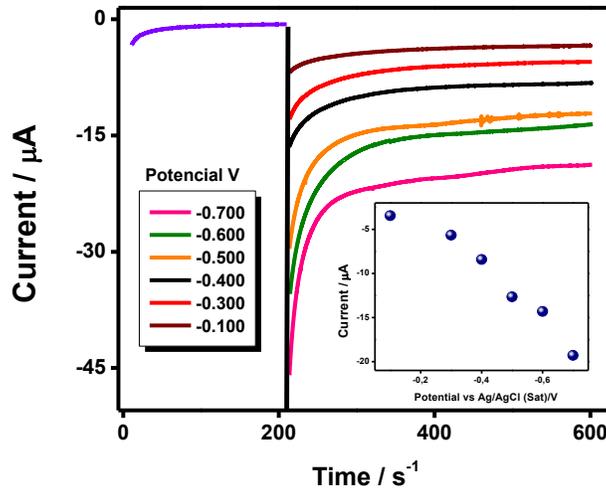


Figura 17. Cronoamperometría de doble pulso de potencial para la electroremediación de mercurio 5.00 ppb, con minas de carbón grafito modificada.

4.2.4 Efecto del pH sobre la adsorción de mercurio

En la figura 18, se muestra la cronoamperometría de doble pulso de potencial, de una solución de mercurio 10.00 ppb para evaluar la influencia del pH en la electroremediación, utilizando minas de carbón grafito previamente modificadas con 1,10-fenantrolina y NaOH 1.00 mol L⁻¹ para aumentar el pH. En esta grafica se muestra un E_i de 0.200 V donde la señal de corriente se estabilizó por 320 s. después de este tiempo se aplicó un E_f de -0.700 V a diferentes valores pH y se aprecia que los saltos en los valores de corriente varían en función del pH.

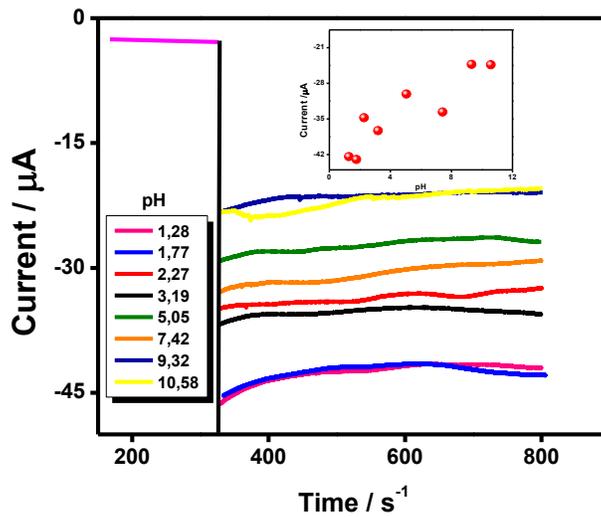


Figura 18. Efecto del pH en la cronoamperometría de doble pulso de potencial sobre la adsorción de mercurio 10.00 ppb, con minas de carbón grafito modificada, a diferentes pH con adición de NaOH 1.00 mol L⁻¹.



La gráfica 18, muestra que para un pH inicial entre 1.28 y 1.77, un valor en el salto de la corriente de $-41.53 \mu\text{A}$, siendo el mayor salto que se evidencia mejor en el inserto de dicha figura. Para los pH entre 2.27 y 7.42 se aprecia una variación en las corrientes, donde estas aumentan y disminuyen sin presentar un comportamiento total de dependencia entre la corriente y el pH, como si se observa con claridad con el plomo. Sin embargo, estas corrientes no cambian significativamente y estos resultados pueden ser explicados desde los diagramas de Pourbaix y de distribución de especies para el mercurio (figura 19), que fueron construidos con datos reportados^[60-62]. Para pH altos de 9.32 y 10.58 se obtuvo el menor salto en el valor de la corriente, siendo de $-21.12 \mu\text{A}$.

El comportamiento presentado en el inserto de la figura 18, donde se muestra la dependencia de la corriente en función del pH, se puede describir a las condiciones de superficie del electrodo cuando llega el mercurio, estas descripciones se pueden hacer a partir del diagrama de Pourbaix y de especiación de especies del mercurio que se presentan en la figura 19.

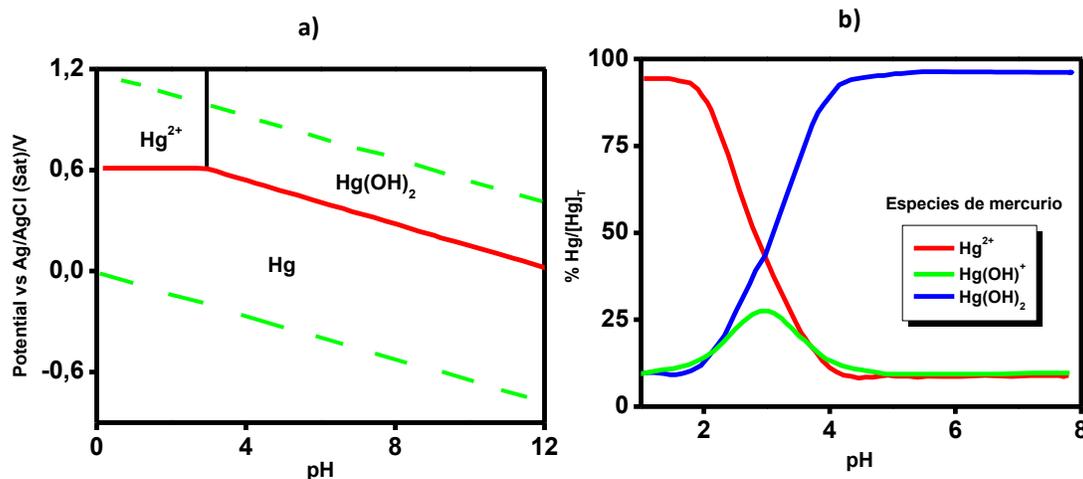


Figura 19. a) Diagrama de Pourbaix de los iones del complejo hidroxilo del mercurio en función del pH, b) diagrama de distribución de especies mercurio/hidróxido

La figura 19a, muestra la dependencia de las especies de mercurio en función del pH y del potencial aplicado en solución. Se observa mercurio Hg, a un potencial de -0.700 v . La figura 19b muestra el diagrama de especiación para el mercurio, en donde se aprecia la formación de los iones $[\text{Hg}^{2+}]$ en solución dependiendo del pH. Con los diagramas de la figura 19, se puede decir que a pH inferiores a 3, se encuentran especies de Hg, Hg²⁺, Hg(OH)⁺ y Hg(OH)₂; al seguir incrementando el pH se puede cambiar la relación de especies del mercurio en solución.

El diagrama de especiación de la figura 19b, da muestra del comportamiento electroquímico mostrado en la figura 18, porque a condiciones de electrodo por encima de



pH 4, solo se observa una especie en solución $\text{Hg}(\text{OH})_2$ en mayor proporción, sin embargo, entre pH 2 y 5 coexisten diferentes especies de mercurio, lo que hace que el comportamiento no sea tan predecible. Tales especies son más pesadas que el ion libre y de acuerdo a reportes previos^[63-65] y a la teoría de transferencia de electrones de Marcus^[57-58], especies más pesadas tienen menor coeficiente de difusión, por ende su contribución a las corrientes farádicas es menor. Estos resultados son muy similares a los obtenidos para el plomo, y por tanto se explicaron bajo las mismas condiciones de dicho metal.

Al igual que las soluciones de plomo, todas las soluciones de mercurio después de los tratamientos electroquímicos de remediación, fueron guardadas para determinar la cantidad del metal adsorbido por parte de las minas modificadas con 1,10-fenantrolina.

4.3 Evaluación de la electroremediación de las superficies modificadas por absorción atómica

Las soluciones de plomo y mercurio electroremediadas, en procedimientos anteriores, con superficies de carbón grafito previamente modificadas con 1,10-fenantrolina, se evaluaron mediante espectroscopia de absorción atómica para determinar la cantidad de metales que fueron absorbidos por las minas modificadas y así estudiar la viabilidad del material modificado para su uso en la electroremediación de aguas que contengan estos dos metales pesados en su matriz.

4.3.1 Determinación de la cantidad de plomo

La figura 20, muestra la curva de calibración para la determinación de plomo en ácido nítrico 0.5 mol L^{-1} . La curva fue construida a partir de una solución estándar de plomo 1000 ppm [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en ácido nítrico 0.5 mol L^{-1}], de esta solución inicial se preparó una solución stock de 100 ppm y con esta se realizaron las soluciones estándar a concentraciones entre 1.00 ppm y 10 ppm por diluciones sucesivas. La curva de calibración muestra una correlación lineal entre la absorbancia vs la concentración de plomo, con un coeficiente de correlación $R^2=0.9992$, sobre esta curva y en las mismas condiciones fueron determinadas las concentraciones iniciales de las soluciones antes y después de las electroremediaciones.

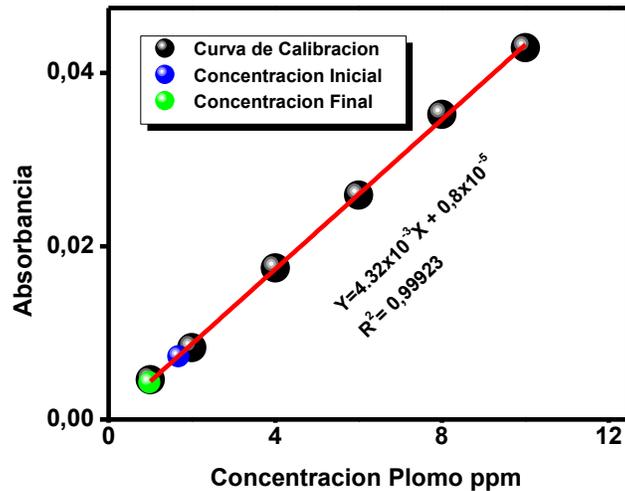


Figura 20. Curva de calibración para la determinación de plomo por espectroscopia de absorción atómica.

Como se aprecia en la figura 20, el punto de color azul corresponde a la solución inicial de plomo preparada a una concentración de 2.00 ppm, que fue tratada por electroremediación a un salto de potencial de -0.700 V durante 800 s, la lectura para esta solución sugiere una concentración inicial de 1.68 ppm. Cuando se realizó la remediación de esta solución, observamos que su señal en absorción atómica disminuyó a 0.98 ppm con respecto al primer punto de la curva (1.00 ppm). Esto nos permite de modo cualitativo afirmar que el procedimiento planteado para la electroremediación funciona de forma adecuada, aun así, y aunque desde el punto de vista quimiométrico puede ser considerado un error, es posible calcular el porcentaje de remediación de forma aproximada como el valor absoluto, de la concentración inicial (c_i) antes del tratamiento menos la concentración final (c_f) sobre la concentración inicial (c_i) multiplicado por 100 (ecuación 4), obteniendo una reducción de 41.55% en el contenido de plomo en solución. También este procedimiento se aplicó a la solución que fue electroremediada en el estudio de pH cuando se varió desde 0.38 hasta 12.34, cambiando la mina entre experimento y experimento. Se obtuvo de acuerdo a lectura del equipo, la concentración inicial y final dentro de la curva (no mostradas), obteniendo un porcentaje de remediación de 40.91%.

$$\%E_r = \frac{|c_f - c_i|}{c_i} \times 100 \quad (4)$$



4.3.2 Determinación de la cantidad de mercurio

En la figura 21, se aprecia la curva de calibración para determinar mercurio en ácido nítrico 2.00 mol L^{-1} . La curva fue realizada a partir de una solución estándar de mercurio 1000 ppm [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{HNO}_3 \text{ } 2.00 \text{ mol L}^{-1}$], mediante diluciones sucesivas se preparó una solución stock de 10 ppm y luego de 100 ppb , y con ella se realizaron los puntos a concentraciones entre 0.00 y 10.00 ppb . La curva de calibración muestra una correlación lineal de $R^2=0.9860$, y por extrapolación se determinó las concentraciones de la solución inicial de mercurio preparadas para el estudio electroquímico de la remediación de Hg^{2+} y de la solución final después del tratamiento.

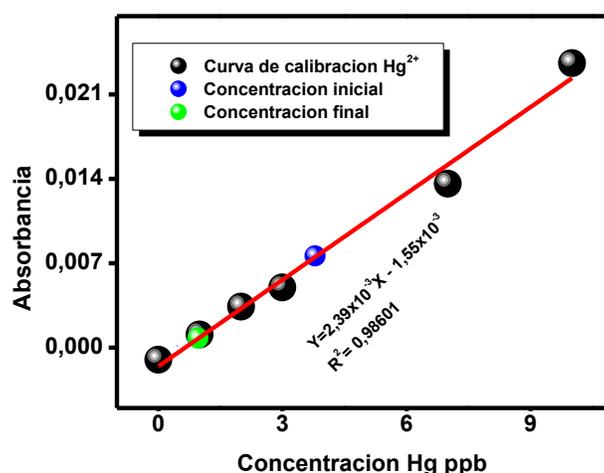


Figura 21. Curva de calibración para la determinación de mercurio 5.00 ppb por espectroscopia de absorción atómica

En la figura 21, se aprecia que el punto de color azul corresponde a la solución inicial, que de acuerdo a la lectura del equipo arrojó una concentración de 3.80 ppb y la solución final fue de 0.96 ppb , realizando el cálculo descrito en la ecuación 4 y multiplicando el valor obtenido por el factor de dilución que se le hizo a la muestra ($3/10$), se obtuvo como resultado una adsorción del 22.42% para la electrorremediación de mercurio a un potencial de -0.700 V .

Para la electrorremediación en el estudio del efecto de pH, se realizó la curva de calibración partiendo de la solución stock de 100 ppb de mercurio en ácido nítrico, y se prepararon las soluciones estándar a concentraciones de 1.00 ; 5.00 y 10.00 ppb . La curva de calibración muestra una correlación lineal entre la absorbancia y la concentración, con un coeficiente de correlación $R^2= 0.9997$, de acuerdo a la lectura del equipo de absorción atómica. Las concentraciones inicial y final estuvieron dentro de la curva (no mostradas), obteniendo una reducción en el contenido de mercurio en solución de 53.87% .



Las superficies de carbono modificadas con 1,10-fenantrolina, permiten potencializar las características de adsorción de este material, que son aprovechadas en la captación de metales pesados en cuerpos de agua. En la electroremediación de los metales, se optimizaron parámetros de potencial y pH, y en la cuantificación de los mismos por absorción atómica, se logró determinar de manera indirecta que la cantidad de metales adsorbidos por las minas modificadas, representan un buen porcentaje de partida, para la utilización de estas superficies en aguas contaminadas con metales pesados como plomo y mercurio.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo, se modificaron superficies de carbono por la reducción electroquímica de 1,10-fenantrolina en H_2SO_4 0.100 mol L^{-1} . La modificación fue evaluada mediante voltamperometría cíclica y fue comparado el grado de modificación con datos reportados de literatura. El mecanismo de reacción genera radicales 1,10-fenantrolina que pasivan parcialmente la superficie del electrodo de carbono y esta modificación es aprovechada para la electroremediación de metales pesados en aguas contaminadas debido a las altas afinidades metal-ligando. Las minas de carbón grafito modificadas fueron utilizadas para la electroremediación a diferentes potenciales y pH, optimizando el mejor potencial de deposición a -0.700 V vs Ag/AgCl y el rango de pH óptimo de trabajo entre 3.00 y 5.00 para la remediación. Las soluciones estudiadas presentan concentraciones de plomo y mercurio con concentración de 2.00 ppm para el plomo y 5.00 y 10.00 ppb para el mercurio. En las soluciones con plomo se observó una disminución en la concentración del 41.55% y 40.91% en los diferentes sistemas estudiados de potencial y pH respectivamente. En el caso del mercurio se encontró una reducción del 22.42% al potencial de -0.700 V y de 53.87% en el efecto de pH, después de usar las minas modificadas. Este método simple, rápido y económico de superficies modificadas de carbono con moléculas de 1,10-fenantrolina, puede ser utilizado para la remediación de ríos contaminados con metales pesados.



6. RECOMENDACIONES

El trabajo podría mejorarse, realizando la modificación del carbono grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), para estudiar la orientación de la 1,10-fenantrolina sobre la superficie modificada.

Los resultados pueden ampliarse, caracterizando las superficies modificadas de HOPG mediante técnicas tales como: microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia Raman, microscopia de fuerza atómica (AFM) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

La investigación también se podría desarrollar, haciendo la electrorremediación con las superficies modificadas para otros metales pesados como cadmio, arsénico, cobre, níquel, cromo, entre otros y analizar los cambios ocurridos en las respuestas electroquímicas para evaluar la factibilidad del método en estos metales.



7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. F. Londoño, P. T. Londoño, F. G. Muñoz, *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial* **2016**, 14, 145.
- [2] P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton, *EXS* **2012**, 101, 133.
- [3] K. Robards, P. Worsfold, *Cadmium: Toxicology and analysis. A review*, Vol. 116, **1991**.
- [4] Y. C. Reyes, I. Vergara, O. E. Torres, M. Díaz, E. E. González, *Ingeniería, Investigación y Desarrollo* **2016**, 16, 66.
- [5] A. Rodríguez Rey, L. Cuéllar Luna, G. Maldonado Cantillo, M. E. Suardiaz Espinosa, *Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas* **2016**, 35, 251.
- [6] L. G. Machado, J. H. Ospina, N. A. Henao, F. D. Marín, Universidad de Antioquia (Medellín), **2010**.
- [7] M. Waisberg, P. Joseph, B. Hale, D. Beyersmann, *Toxicology* **2003**, 192, 95.
- [8] P. A. Poma, *Anales de la Facultad de Medicina* **2008**, 69, 120.
- [9] A. V. Ramírez, *Anales de la Facultad de Medicina* **2005**, 66, 57.
- [10] E. G. Valdez, E. G. Reyes, C. B. Cedeño, E. L. A. Ordaz, E. M. Acuña, *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* **2008**, 43, 114.
- [11] M. J. Yaffe, G. E. Mawdsley, M. Lilley, R. Servant, G. Reh, *Health Phys* **1991**, 60, 661.
- [12] E. Brodtkin, R. Copes, A. Mattman, J. Kennedy, R. Kling, A. Yassi, *Lead and mercury exposures: Interpretation and action*, Vol. 176, **2007**.
- [13] V. M. Thomas, *Annual Review of Energy and the Environment* **1995**, 20, 301.
- [14] A. Bollhöfer, K. J. R. Rosman, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2001**, 65, 1727.
- [15] in *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*. U.S Department of Health and Human Services. Public Health Service. Washington (DC). **2005**.
- [16] Unidad de Planeación Minero Energética UPME, **2007**
- [17] A. V. Ramírez, *Anales de la Facultad de Medicina* **2008**, 69, 46.
- [18] M. Yarto, A. Gavilán, J. Castro, *Gaceta Ecológica* **2004**, 72, 21.
- [19] F. M. Yilmaz, H. Yilmaz, E. Tutkun, S. Uysal, K. B. Carman, C. Dilber, M. Ercan, *Clinical Toxicology* **2014**, 52, 32.
- [20] J. Pletz, F. Sánchez-Bayo, H. A. Tennekkes, *Toxicology* **2016**, 347-349, 1.
- [21] G. March, T. Nguyen, B. Piro, *Biosensors* **2015**, 5, 241.
- [22] Á. G. Gómez, *Revista de Tecnología* **2007**, 12(1), 91.
- [23] G. Granados, S. Peña, Universidad Industrial de Santander (Bucaramanga), **2001**.



- [24] J. M. Arias, C. Marciales Castiblanco, *Revista Colombiana de Química*; Vol. 32, Núm. 2 (2003) **2003**.
- [25] D. I. C. Rubio, R. A. M. Calderón, A. P. Gualtero, D. R. Acosta, I. J. S. Rojas, *Revista Ingeniería y Región* **2015**, 13, 73.
- [26] M. Karnib, A. Kabbani, H. Holail, Z. Olama, *Energy Procedia* **2014**, 50, 113.
- [27] J. Wang, C. Chen, *Biotechnology Advances* **2009**, 27, 195.
- [28] M. Tharmavaram, G. Pandey, D. Rawtani, *Advances in Colloid and Interface Science* **2018**, 261, 82.
- [29] X. Song, R. Nie, X. Liu, Y. Chen, L. Yang, *Analytica Chimica Acta* **2018**, 1043, 1.
- [30] C. M. Wong, D. B. Walker, A. H. Soeriyadi, J. J. Gooding, B. A. Messerle, *Chemical science* **2016**, 7, 1996.
- [31] A. A. Tregubov, K. Q. Vuong, E. Luais, J. J. Gooding, B. A. Messerle, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 16429.
- [32] D. Bélanger, J. Pinson, *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, 3995.
- [33] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Saveant, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 5883.
- [34] P. G. Sammes, G. Yahioğlu, *Chemical Society Reviews* **1994**, 23, 327.
- [35] Y. Oztekin, Z. Yazicigil, *Electrochimica Acta* **2009**, 54, 7294.
- [36] N. Nimmagadda, G. Rao, *Speciation of ternary complexes of lead(II), cadmium(II) and mercury(II) with L-dopa and phenanthroline in dioxin-water mixtures, Vol. 24*, **2012**.
- [37] H. Irving, D. H. Mellor, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1962**, 5222.
- [38] G. Shul, M. Weissmann, D. Bélanger, *Langmuir* **2014**, 30, 6612.
- [39] C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne, D. Bélanger, *Langmuir* **1997**, 13, 6805.
- [40] T. Breton, D. Bélanger, *Langmuir* **2008**, 24, 8711.
- [41] D. P. Valencia, A. P. R. de Souza, V. R. Gonçalves, J. L. S. Antonio, S. I. Cordoba de Torresi, M. Bertotti, *Electrochemistry Communications* **2014**, 38, 32.
- [42] J.-M. Savéant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*, Wiley Interscience., París, **2006**.
- [43] J.-M. Savéant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*, Wiley-Interscience; 1 edition, Université de Paris, **2006**.
- [44] M. Matlosz, *Electrochemical Society* **1993**, 140, 2272.
- [45] L. P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele, L. D'Urzo, *Electrochemical science* **2008**, 3, 356.
- [46] A. Danhel, F. Ligmajer, T. Sikola, A. Walcarius, M. Fojta, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2018**, 821, 53.
- [47] A. J Bard, L. R. Faulkner, **1980**, 18.



- [48] P. Delahay, M. Pourbaix, P. V. Rysselberghe, *Electrochemical Society* **1951**, 98, 57.
- [49] S. Barnes, R. Mathieson, *in Batteries 2*, **1965**.
- [50] A.-E. Spyropoulou, Y. Lazarou, C. Laspidou, *Mercury Speciation in the Water Distribution System of Skiathos Island, Greece, Vol. 2*, **2018**.
- [51] L. C. Y. Wang, H. Chang, X. Peng, Y. Shu, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2009**, 19, 458.
- [52] P. Delahay, M. Pourbaix, P. V. Rysselberghe, *Chemical Education* **1950**, 27, 683.
- [53] D. P. Valencia, F. J. González, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2012**, 681, 121.
- [54] D. P. Valencia, F. J. González, *Electrochemistry Communications* **2011**, 13, 129.
- [55] A. Chen, D. Wu, C. S. Johnson, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 7965.
- [56] S. R. Jacob, Q. Hong, B. A. Coles, R. G. Compton, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, 2963.
- [57] R. A. Marcus, *The Journal of chemical physics* **1956**, 24, 966.
- [58] R. A. Marcus, *The journal of chemical physics* **1956**, 24, 979.
- [59] R. Q. Martínez, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (Pachuca de Soto), **2006**.
- [60] M. Anbia, S. Amirmahmoodi, *Removal of Hg (II) and Mn (II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants, Vol. 129*, **2011**.
- [61] N. Zoubov, M. Pourbaix, *Pergamon Press Inc.* **1966**, 421.
- [62] M. T. Tyn, W. F. Calus, *Journal of Chemical & Engineering Data* **1975**, 20, 106.
- [63] J. E. Baur, R. M. Wightman, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, 305, 73.
- [64] C. R. Wilke, P. Chang, *AIChE Journal* **1955**, 1, 264.
- [65] J. Janisch, A. Ruff, B. Speiser, C. Wolff, J. Zigelli, S. Benthin, V. Feldmann, H. A. Mayer, *Solid State Electrochemistry* **2011**, 15, 2083.