



Universidad Autónoma De Ciudad Juárez
Instituto de Ciencias Biomédicas
Departamento de Ciencias Químico Biológicas
Licenciatura en Química



Implementación de un electrodo de grafito de lápiz para la detección a nivel traza de Pb(II) y Cd(II) en medio acuoso

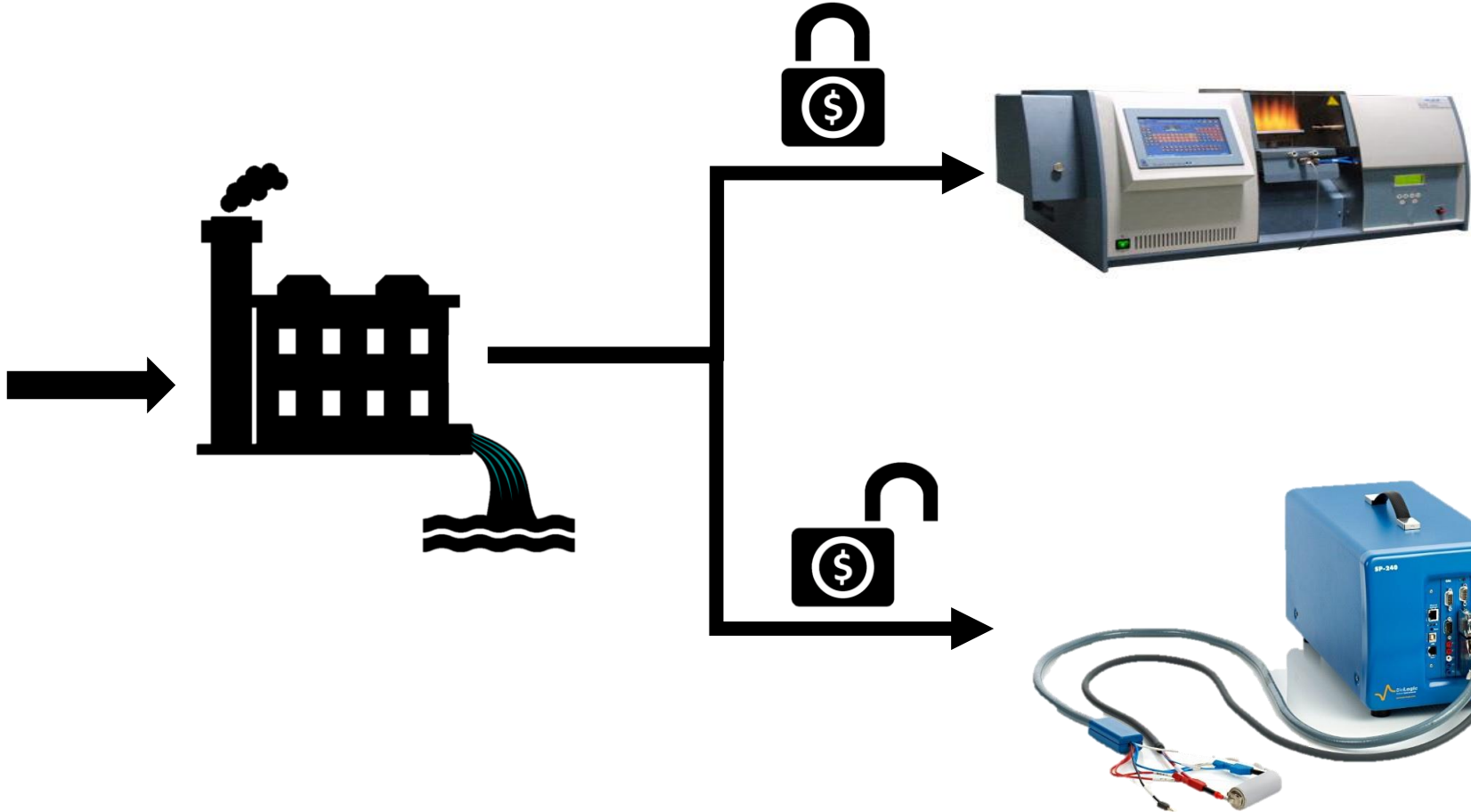
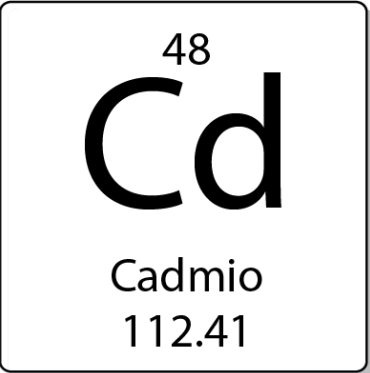
Presenta:

Manuel Alberto Saucedo Cañas

Asesora: Dra. Mónica Galicia García

Octubre, 2022.

Introducción



Antecedentes

Plomo

- Elemento 36 en cuanto a abundancia
- Concentración promedio de 16 ppm
- Se obtienen a partir de la galena
- Sus minerales tienen un origen hidrotermal



Galena (PbS)

Cadmio

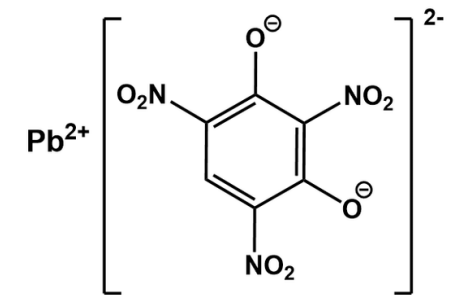
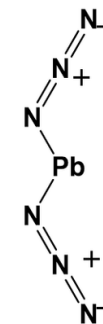
- Elemento 63 en cuanto a abundancia
- Concentración promedio de 0.1 ppm
- Se obtienen como subproducto de la refinación de zinc
- Sus minerales tienen un origen hidrotermal



Greenockita
(CdS)

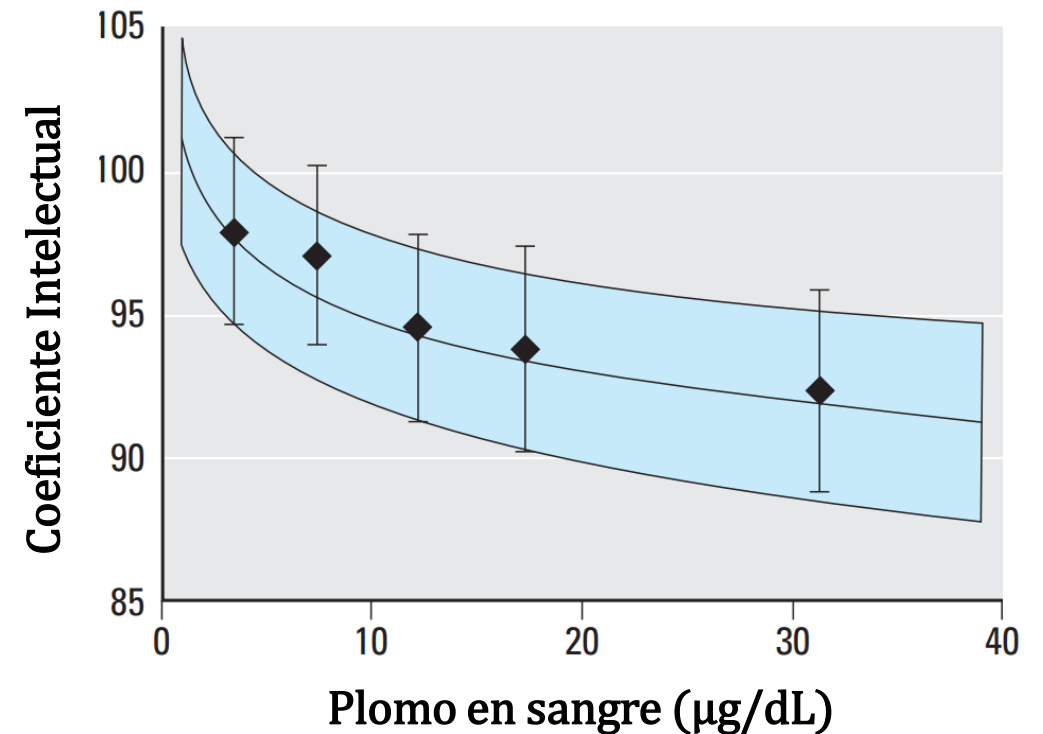
Usos

- Fabricación de baterías plomo-ácido y níquel-cadmio
- Manufactura de pigmentos
- Fabricación de explosivos
- Fabricación de soldadura
- Fabricación de componentes electrónicos



Medio ambiente y efectos sobre la salud

- Procesos industriales, erosión y lixiviación integran estos elementos a **aguas superficiales y subterráneas**
- Zonas urbanas son **más propensas a tener altas concentraciones** de estos elementos
- Incrementan la posibilidad de padecer cáncer
- Disminuyen el coeficiente intelectual



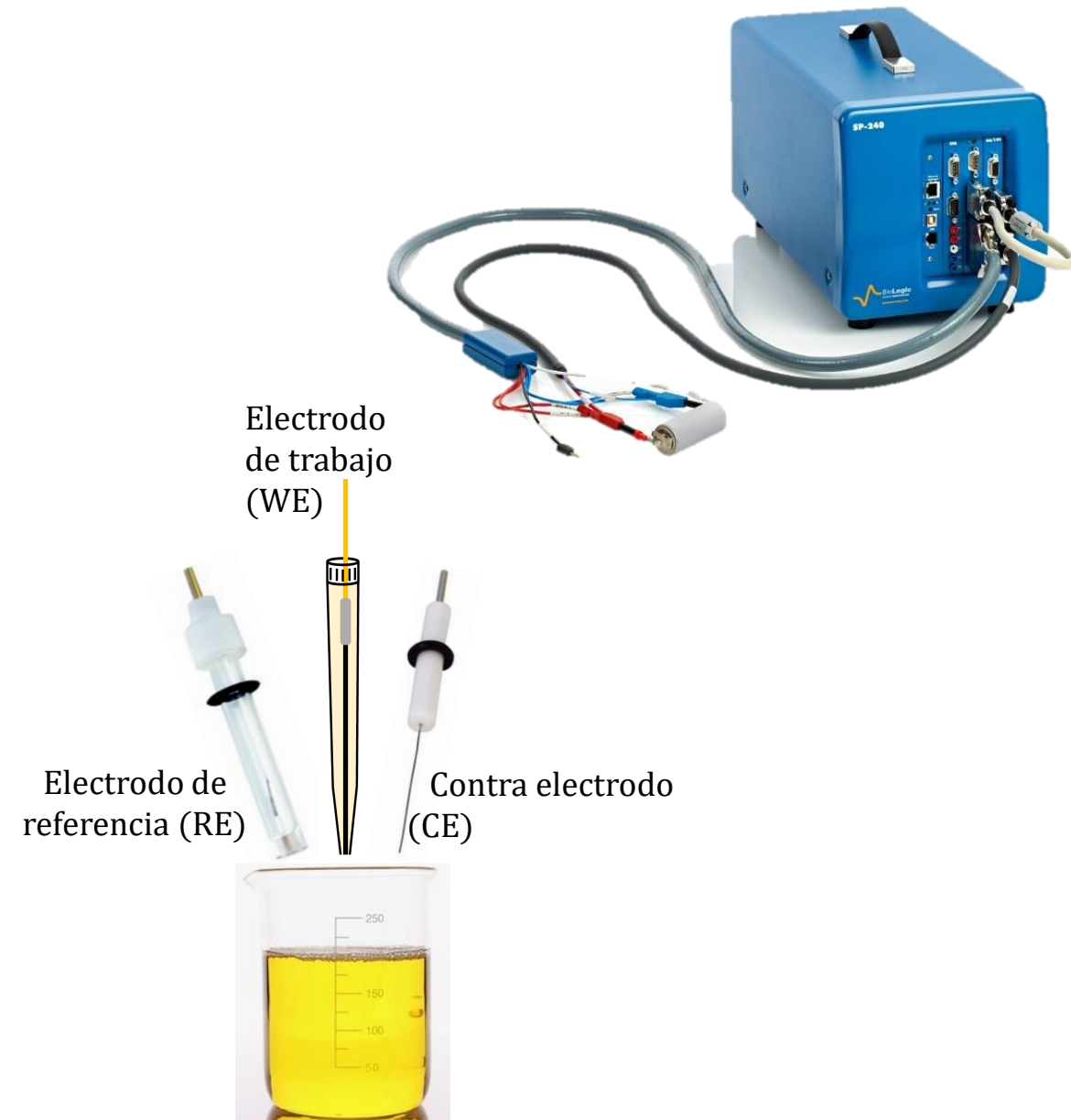
Fuente: modificado de Lanphear et al., 2005

Normatividad

Norma	En materia de	Límite máximo permisible (mg L ⁻¹)	
		Pb	Cd
PROY-NOM-127-SSA1-2017	Agua de uso y consumo humano	0.010	0.003
NOM-001-SEMARNAT-2021	Riego de áreas verdes	1	0.075
NOM-002-ECOL-1996	Aguas residuales descargadas a alcantarillado urbano o municipal	2	1
NOM-003-ECOL-1997	Agua tratada para reúso en servicios al público	1	0.15

Electroquímica

- Es posible cuantificar metales pesados por técnicas electroquímicas
- Los instrumentos electroquímicos portátiles son asequibles
- Los electrodos pueden modificarse para mejorar sus capacidades



Hipótesis

Un electrodo de grafito de lápiz puede detectar Pb(II) y Cd(II) a nivel traza en medio acuoso.

Objetivo general

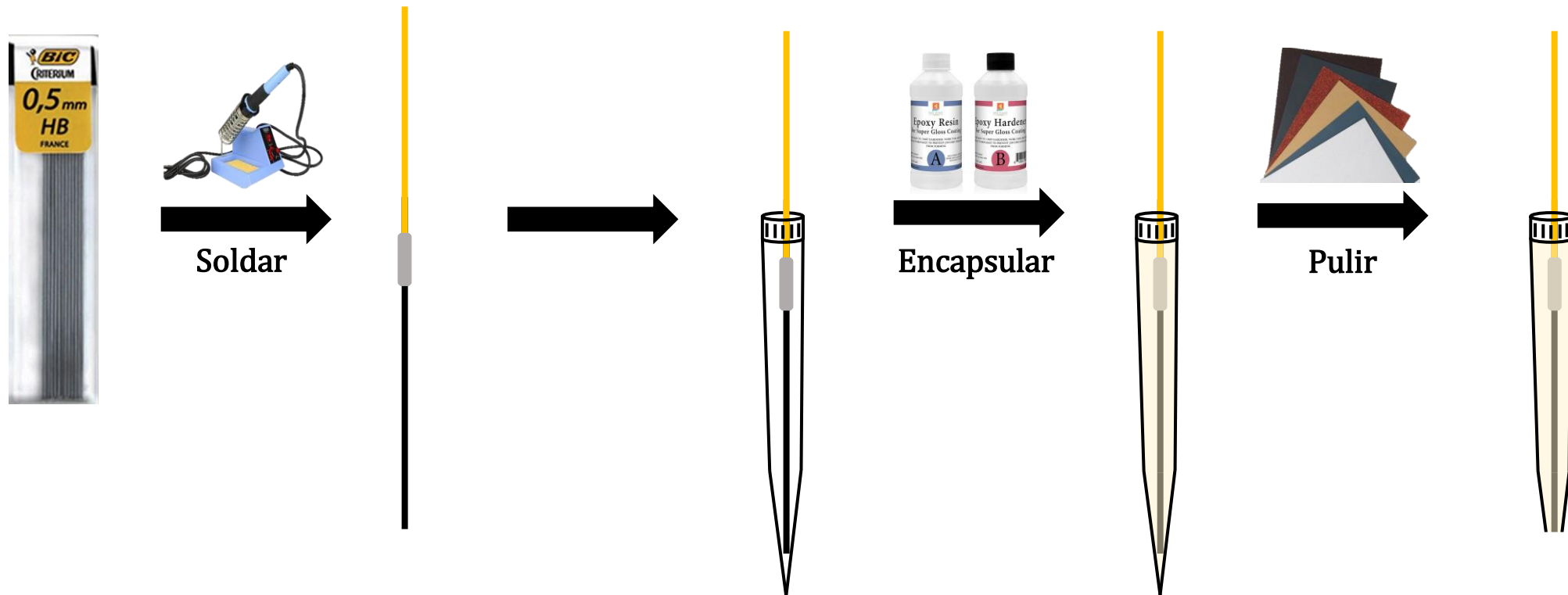
Implementar un electrodo de grafito de lápiz para la detección de Pb(II) y Cd(II) a nivel traza en medio acuoso.

Objetivos específicos

- **Diseñar y construir un electrodo de trabajo de grafito de lápiz para una celda electroquímica con arreglo de tres electrodos.**
- **Caracterizar electroquímica y morfológicamente el electrodo fabricado.**
- **Detectar Pb(II) y Cd(II) a nivel traza mediante técnicas voltamperométricas.**
- **Optimizar las condiciones experimentales para la cuantificación de Pb(II) y Cd(II).**
- **Construir una curva de calibración para Pb(II) y Cd(II) bajo las condiciones experimentales optimizadas.**
- **Determinar parámetros analíticos para el método.**

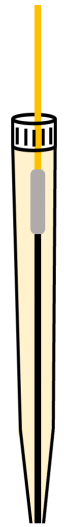
Materiales y Métodos

Fabricación del electrodo

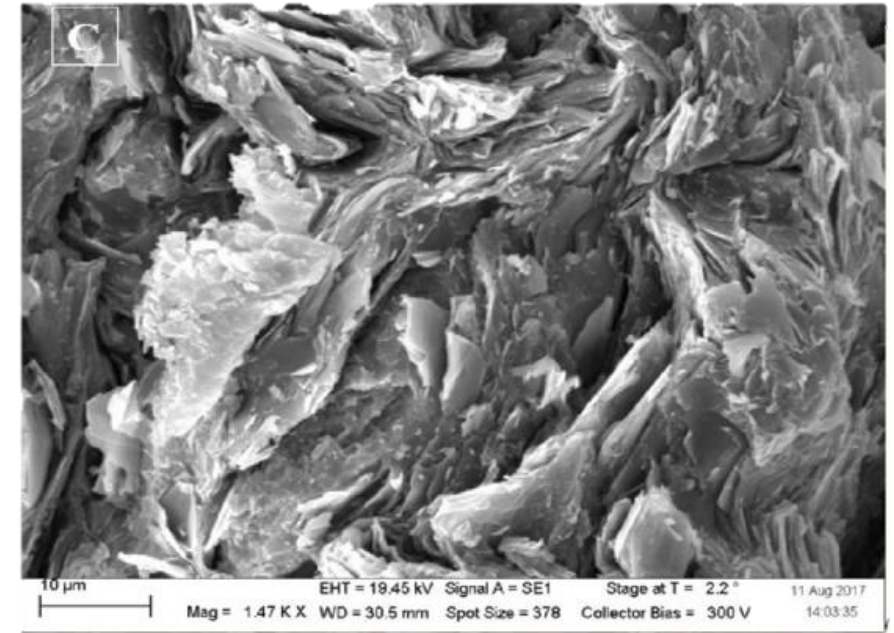
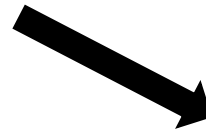


Materiales y Métodos

Caracterización morfológica

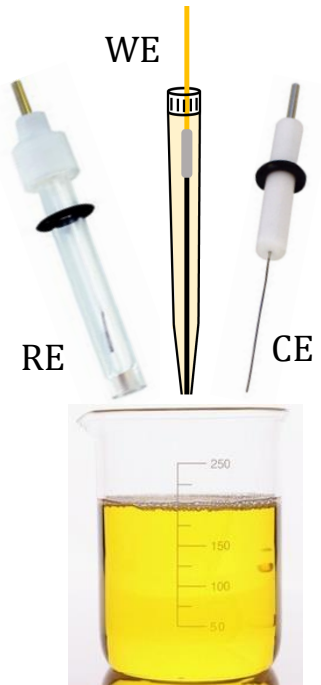


Microscopio de Barrido Electrónico
(SEM)



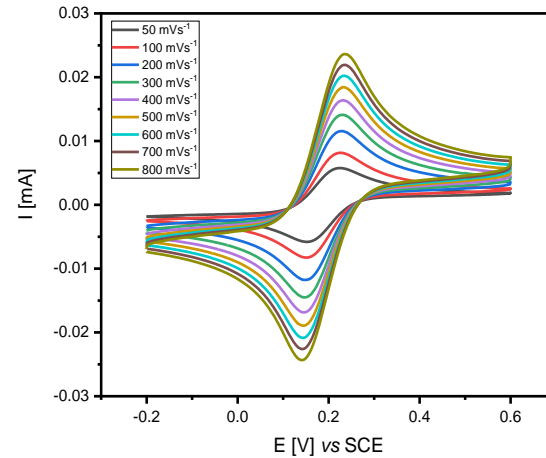
Materiales y Métodos

Caracterización electroquímica

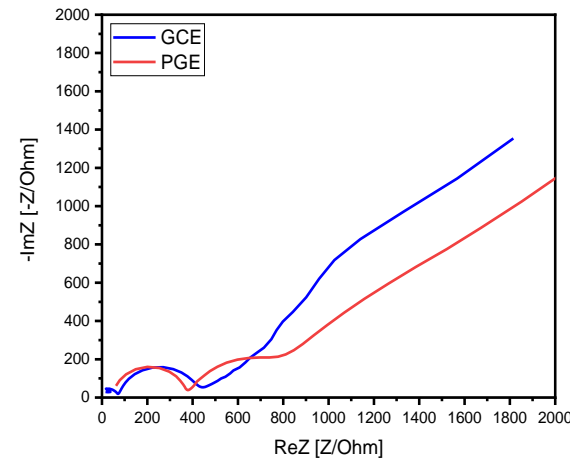


$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4}$ 5 mM
KCl 0.1 M

CV →



EIS →

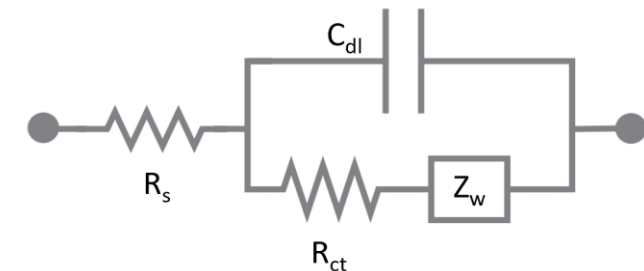


Determinar área electroactiva

Ecuación de Randles-Sevcik

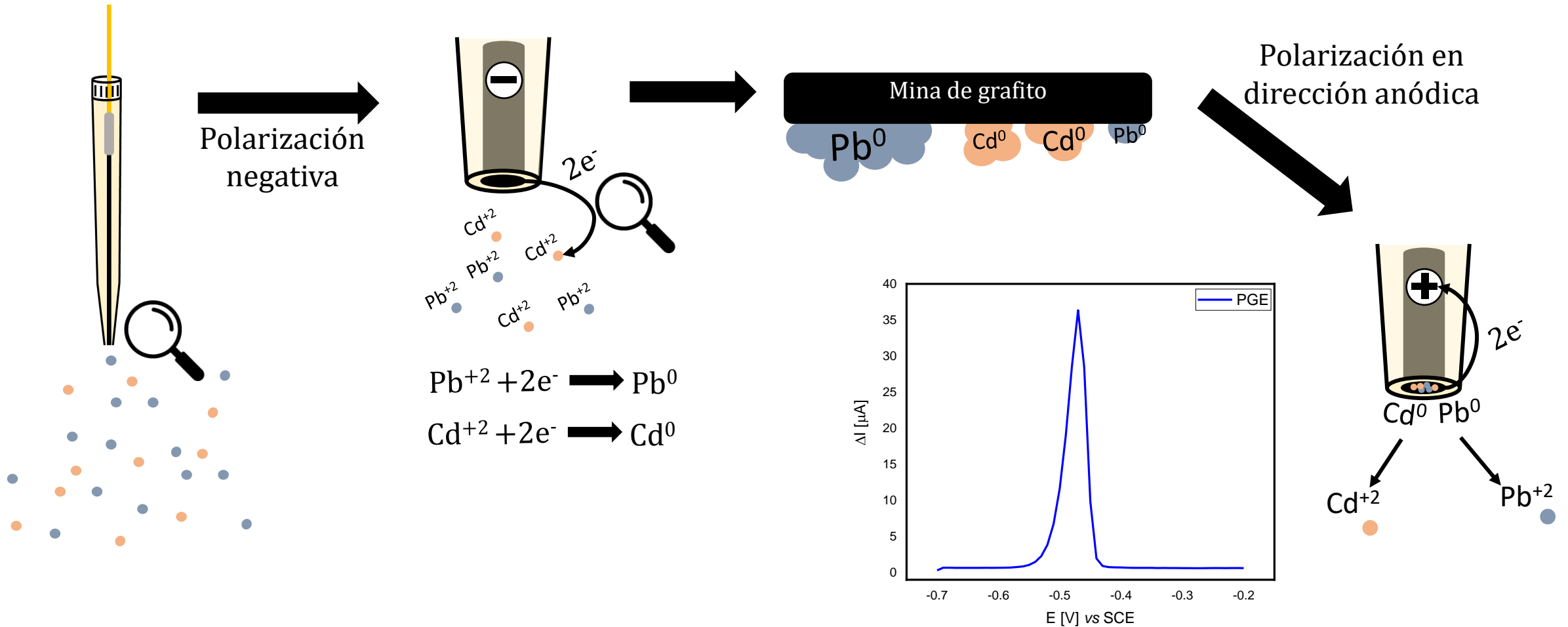
$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}}$$

Determinar parámetros eléctricos



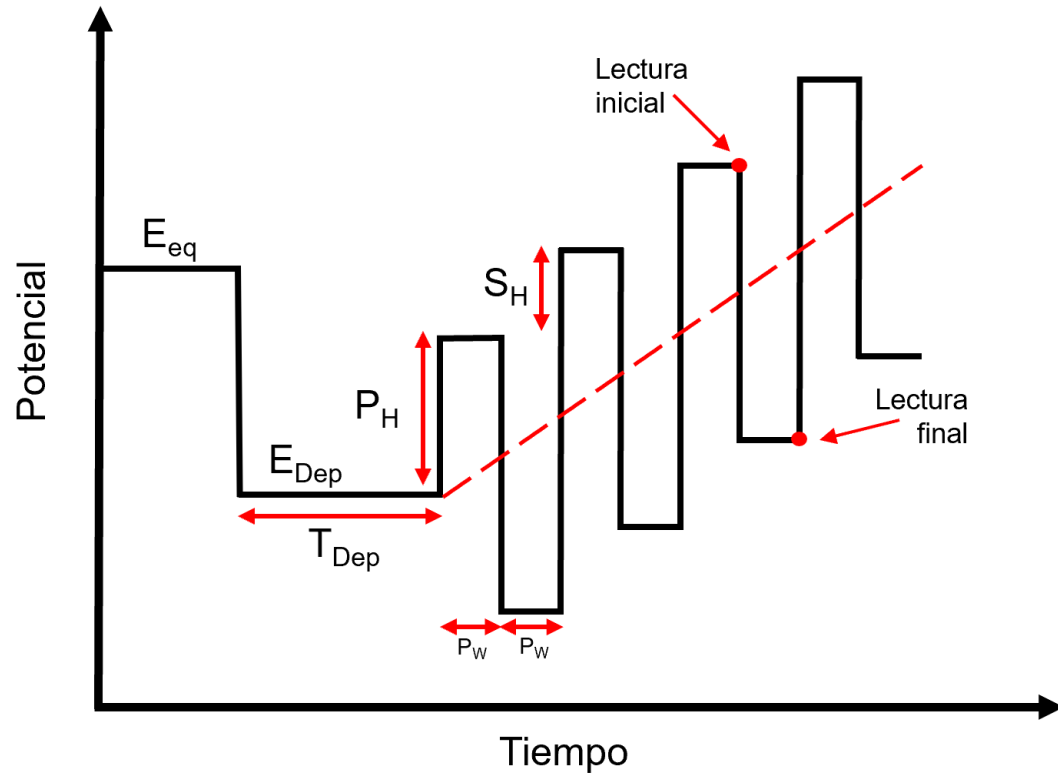
Materiales y Métodos

Detección electroquímica por ASSWV



Materiales y Métodos

Optimización del método

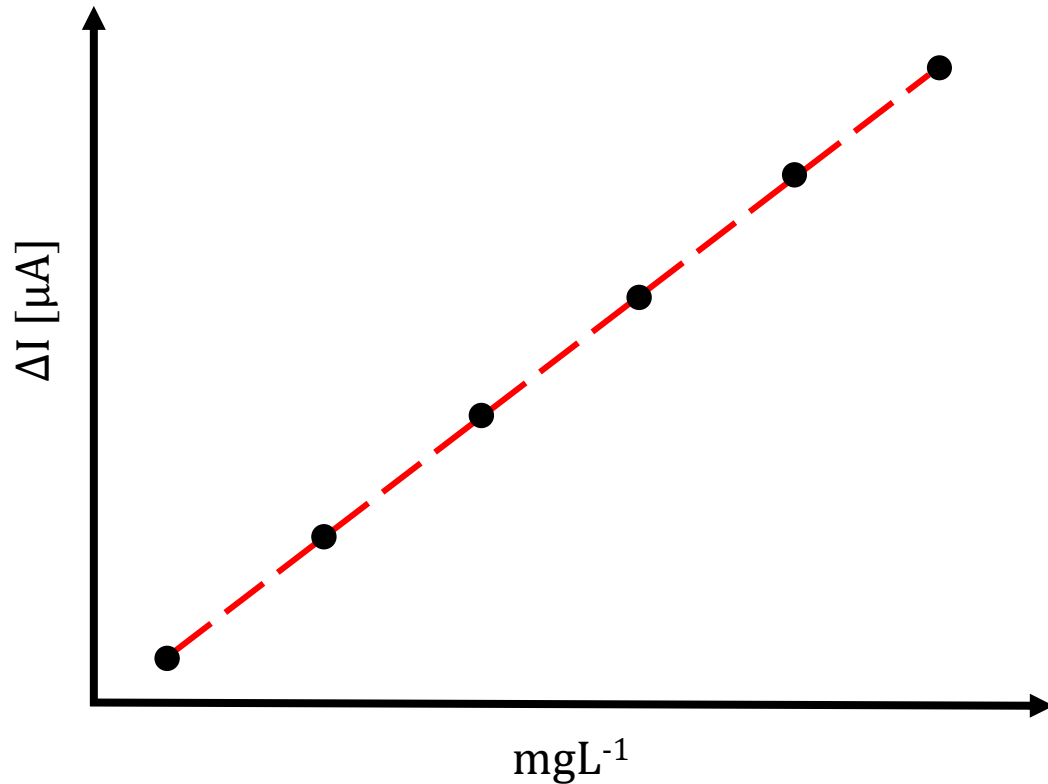


Condiciones experimentales a optimizar

- Electrolito soporte
- Potencial de preconcentración
- Tiempo de preconcentración
- Altura de pulso
- Altura de paso
- Ancho de pulso

Materiales y Métodos

Determinación de parámetros analíticos



Estándar externo

0.8 a 100 ppm

Pb(II) y Cd(II)

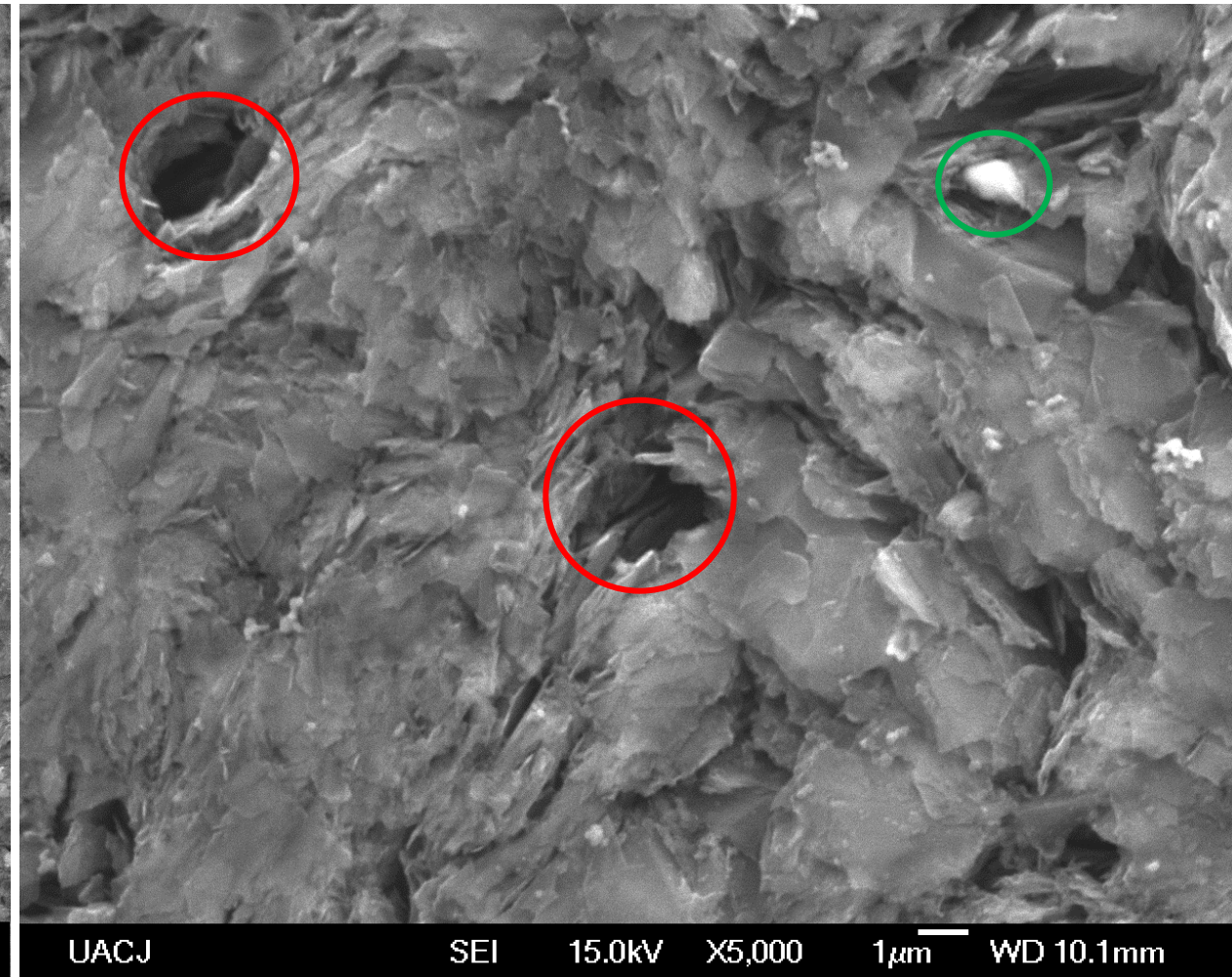
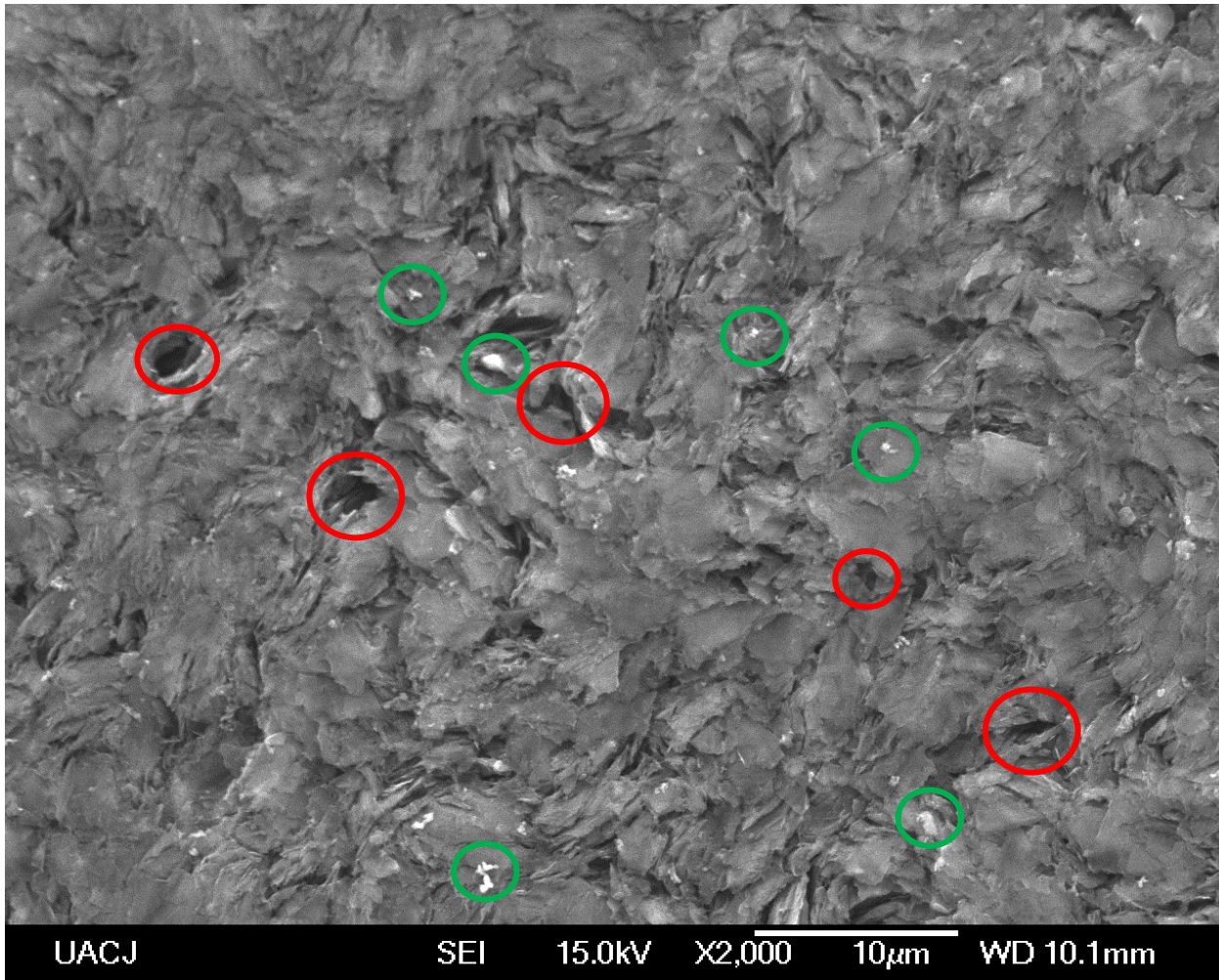
Parámetros a determinar

- LOD
- LOQ
- Rango Lineal

El análisis de datos se realizó por medio del software Excel en su versión

2210

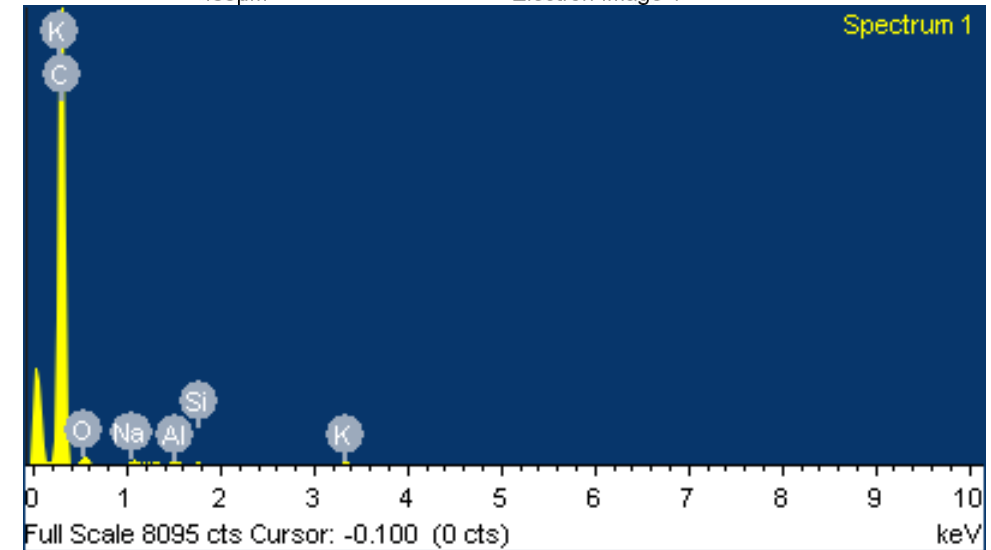
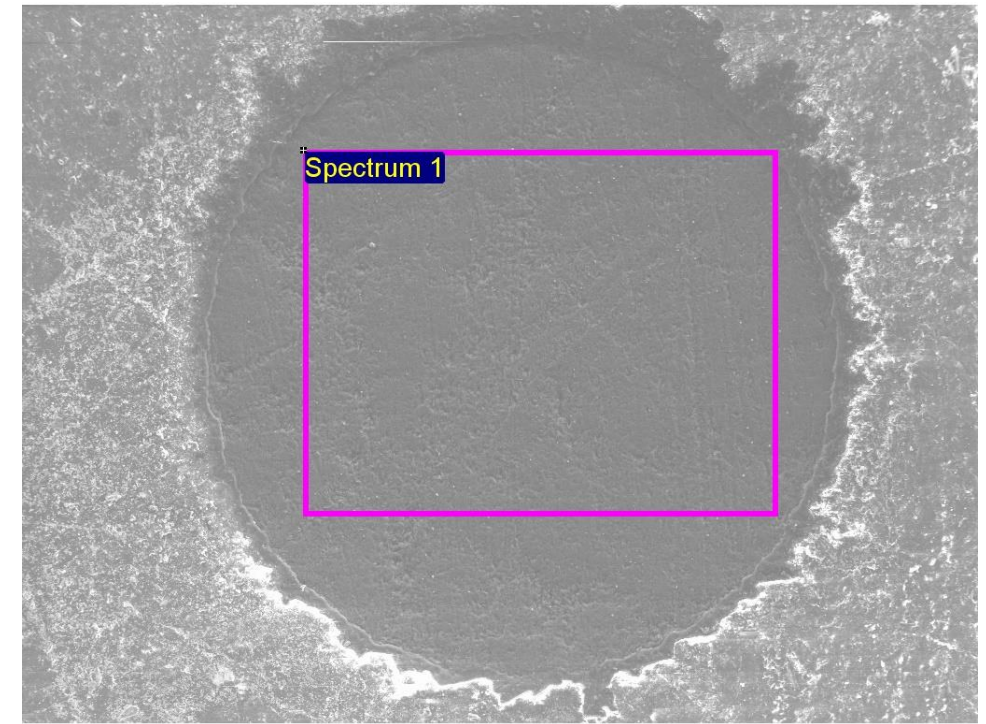
Caracterización Morfológica



Resultados

Caracterización Morfológica

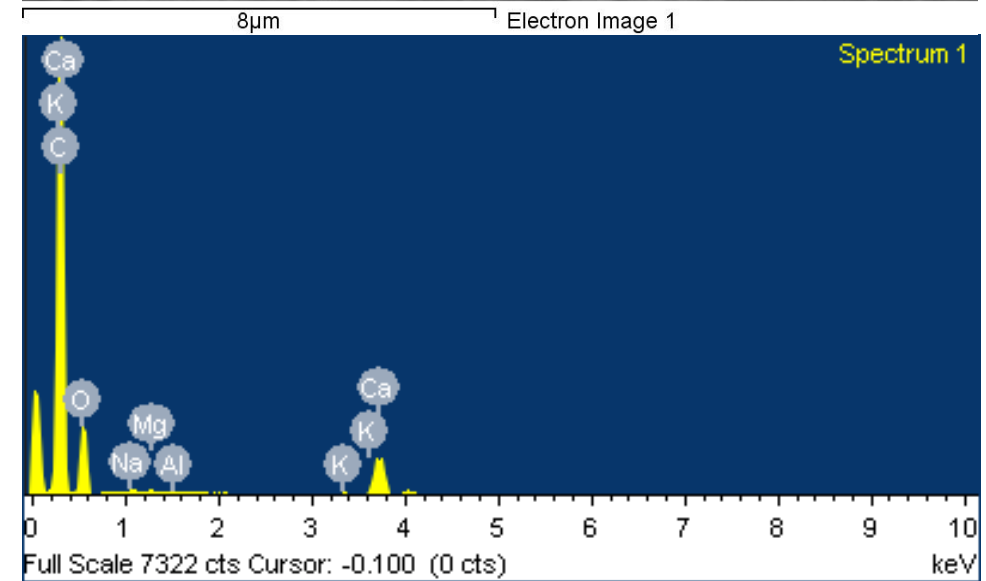
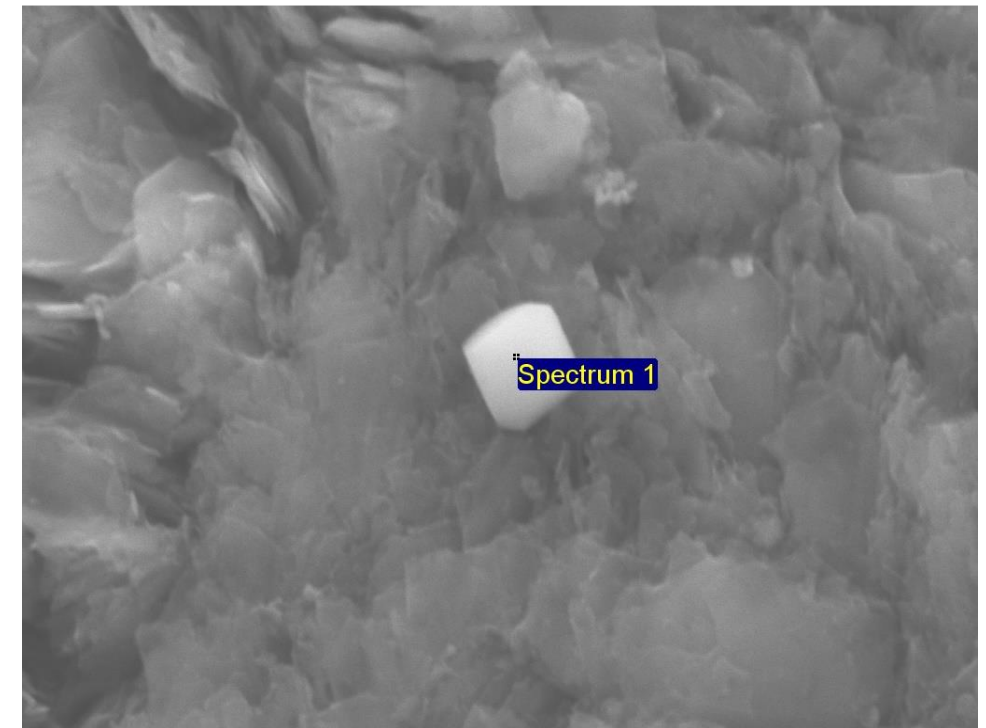
Elemento	% peso	% atómico
C	93.42	95.32
O	5.55	4.52
K	0.48	0.15
Na	0.36	0.19
Al	0.10	0.05
Si	0.08	0.03
Total	100	100



Resultados

Caracterización Morfológica

Elemento	% peso	% atómico
C	70.42	78.15
O	23.78	19.82
Ca	5.13	1.71
Na	0.25	0.15
K	0.18	0.06
Mg	0.17	0.09
Al	0.06	0.03
Total	100	100



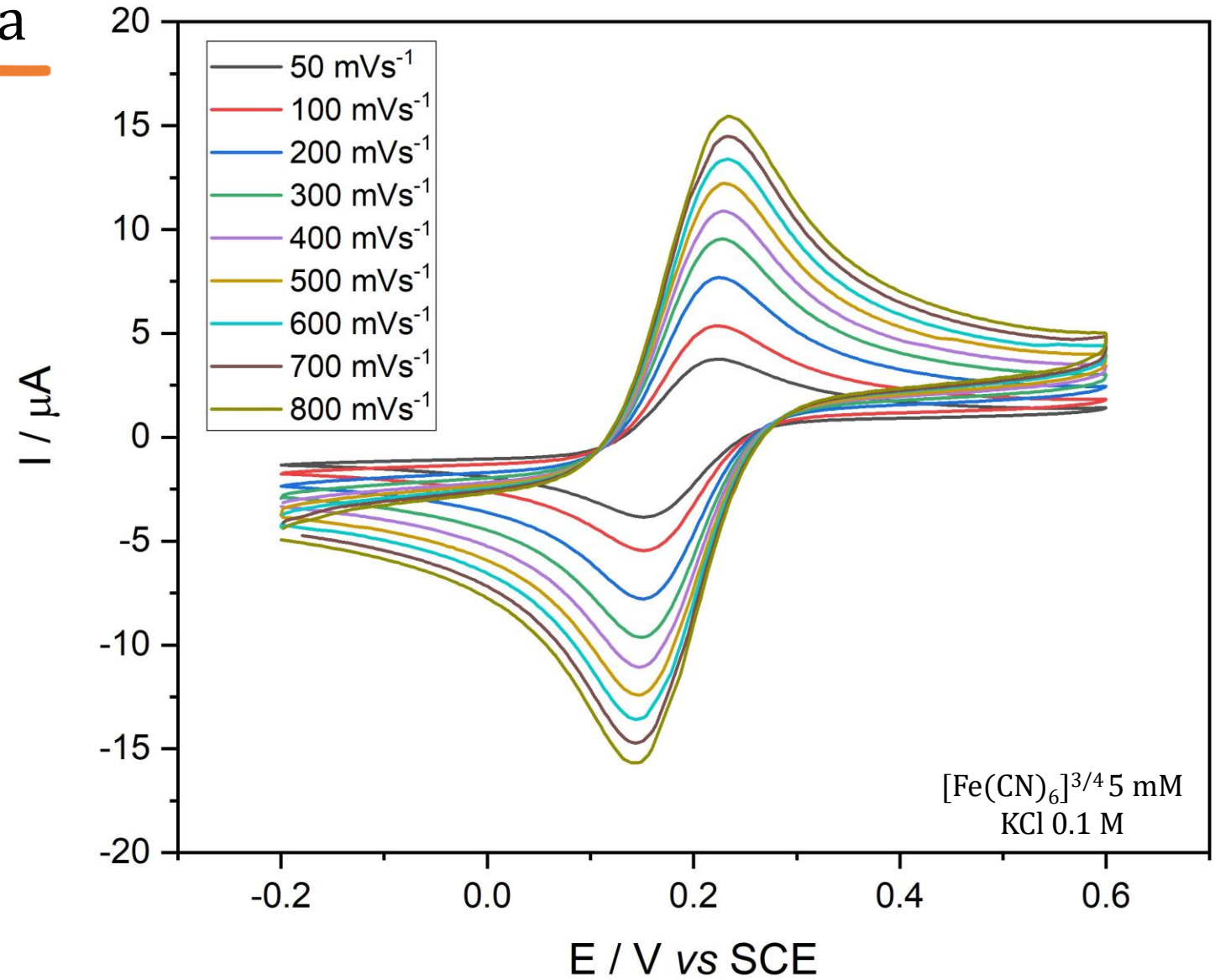
Caracterización Electroquímica

$$E_{pa} = 221.4 \text{ mV}$$

$$E_{pc} = 151.8 \text{ mV}$$

$$\Delta E_p = 69.6 \text{ mV}$$

$$I_{pa}/I_{pc} = 0.99$$



Caracterización Electroquímica

Área geométrica

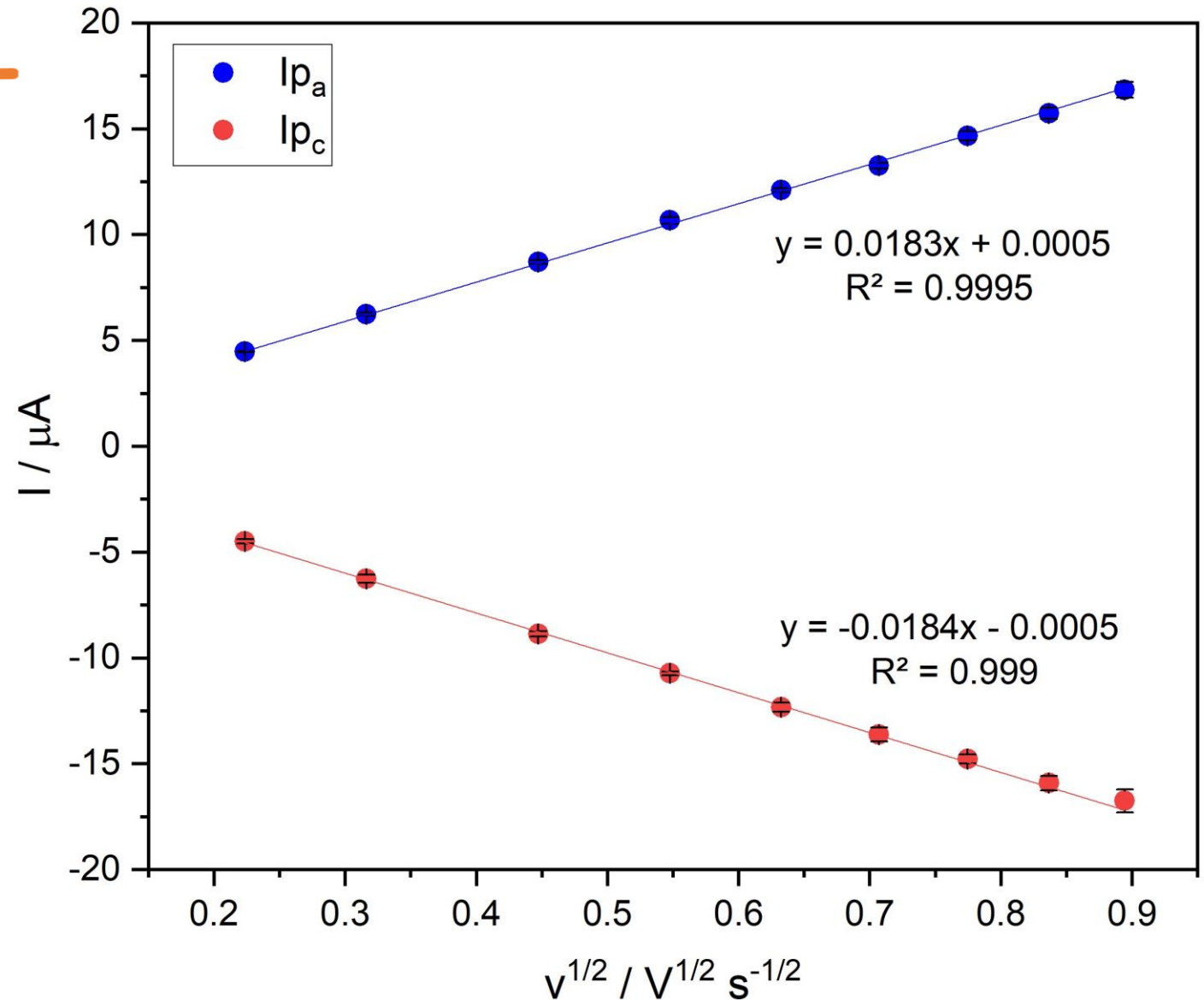
$$1.96 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$$

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}}$$

Área electroactiva

$$5.06 \times 10^{-3} \pm 0.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$$

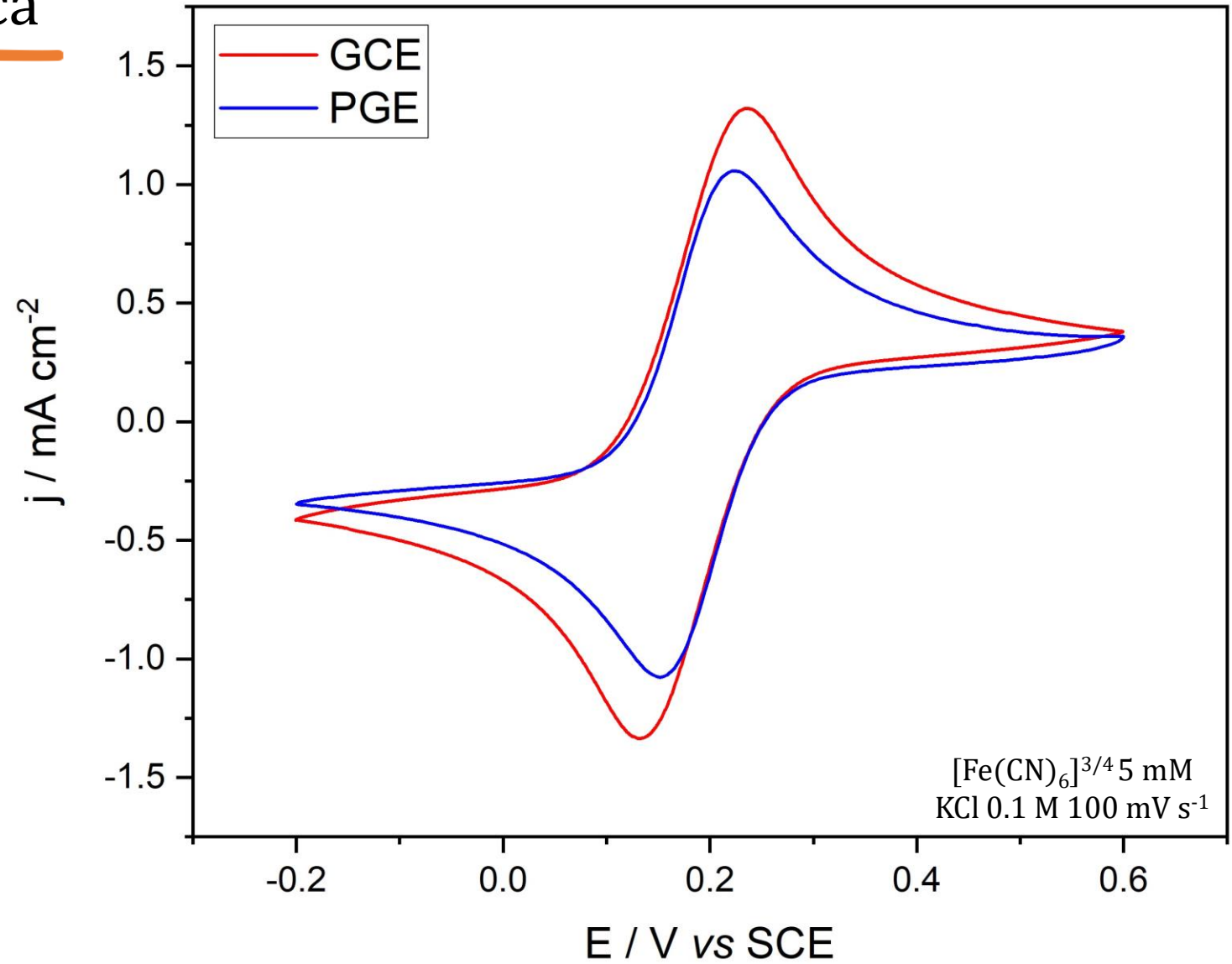
El área electroactiva del PGE es
2.58 veces mayor a la geométrica



Caracterización Electroquímica

Densidad de corriente PGE *vs* GCE

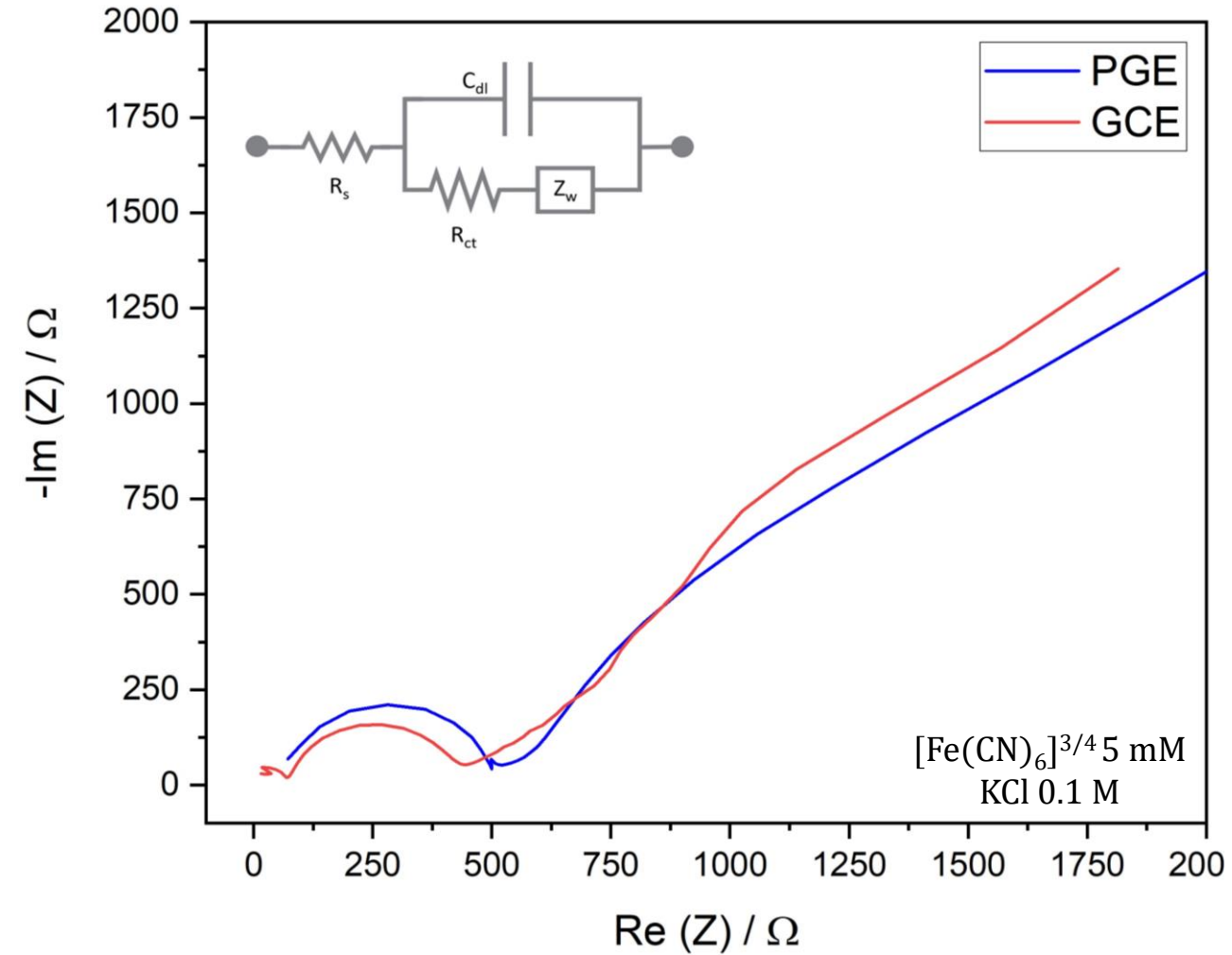
0.82



Resultados

Caracterización Electroquímica

Electrodo	R_s (Ω)	C_{dl} (μF)	R_{ct} (Ω)	Z_w ($k\Omega s^{-1/2}$)
GCE	80.01	0.2244	353.5	357.6
PGE	66.29	0.3205×10^{-3}	417.4	15738



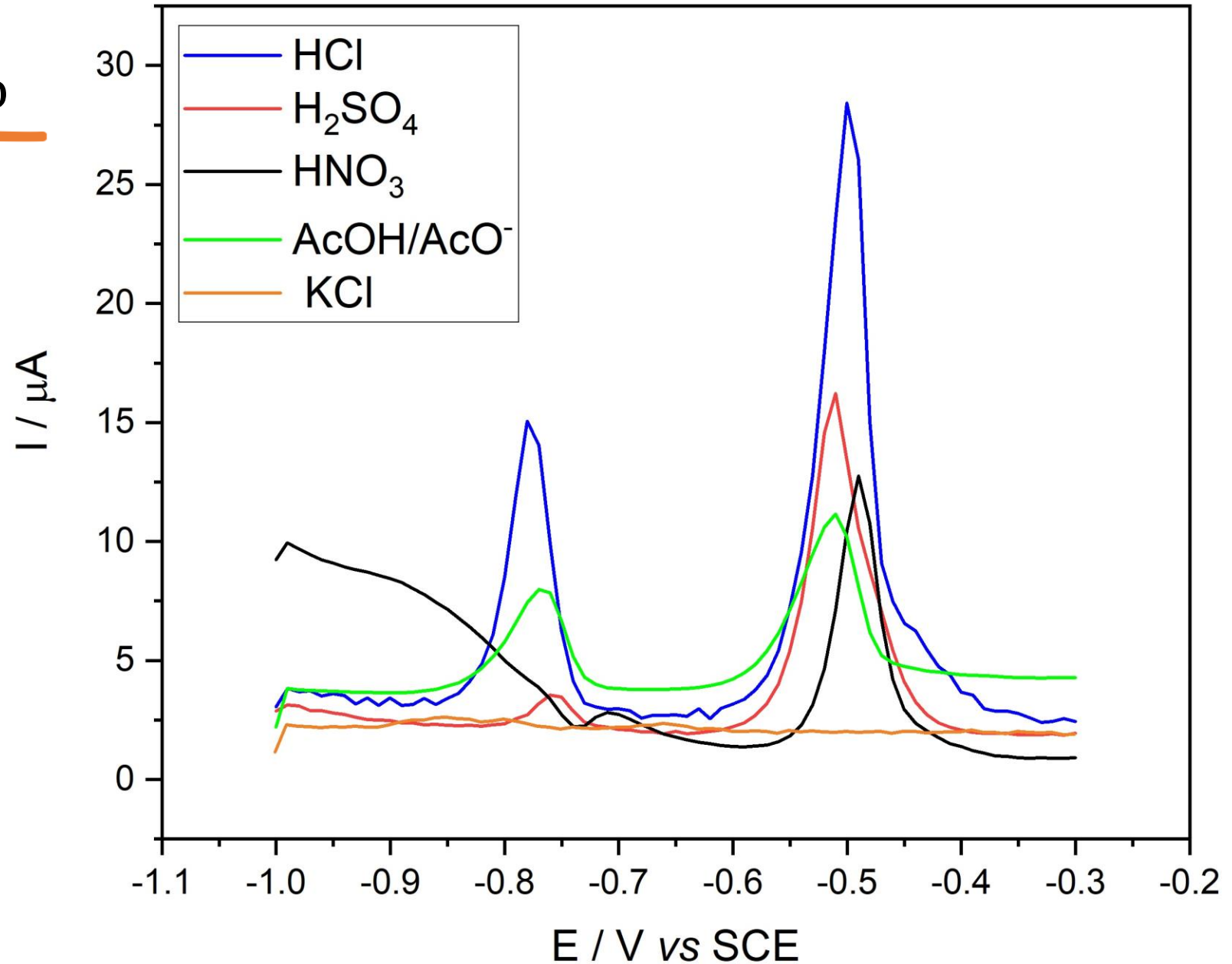
Resultados

Optimización del Método

Electrolito Soporte

Electrolito óptimo

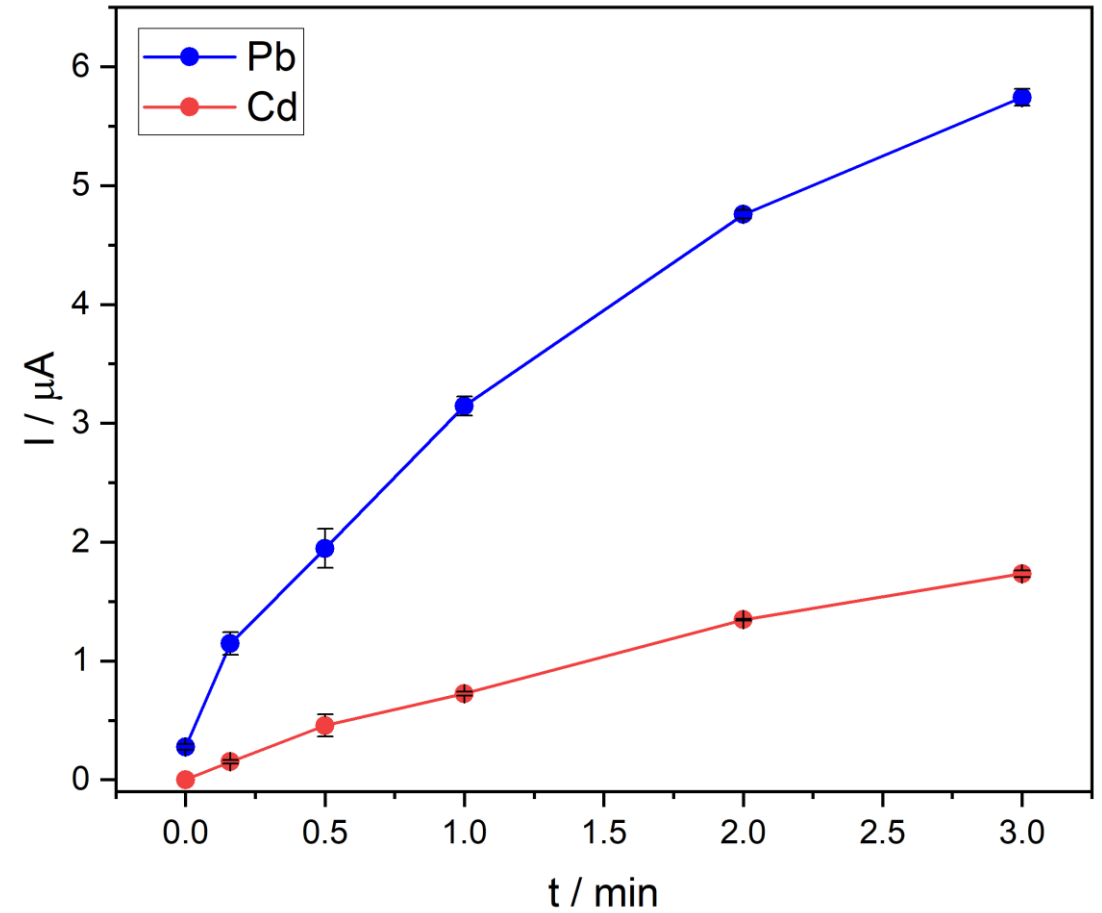
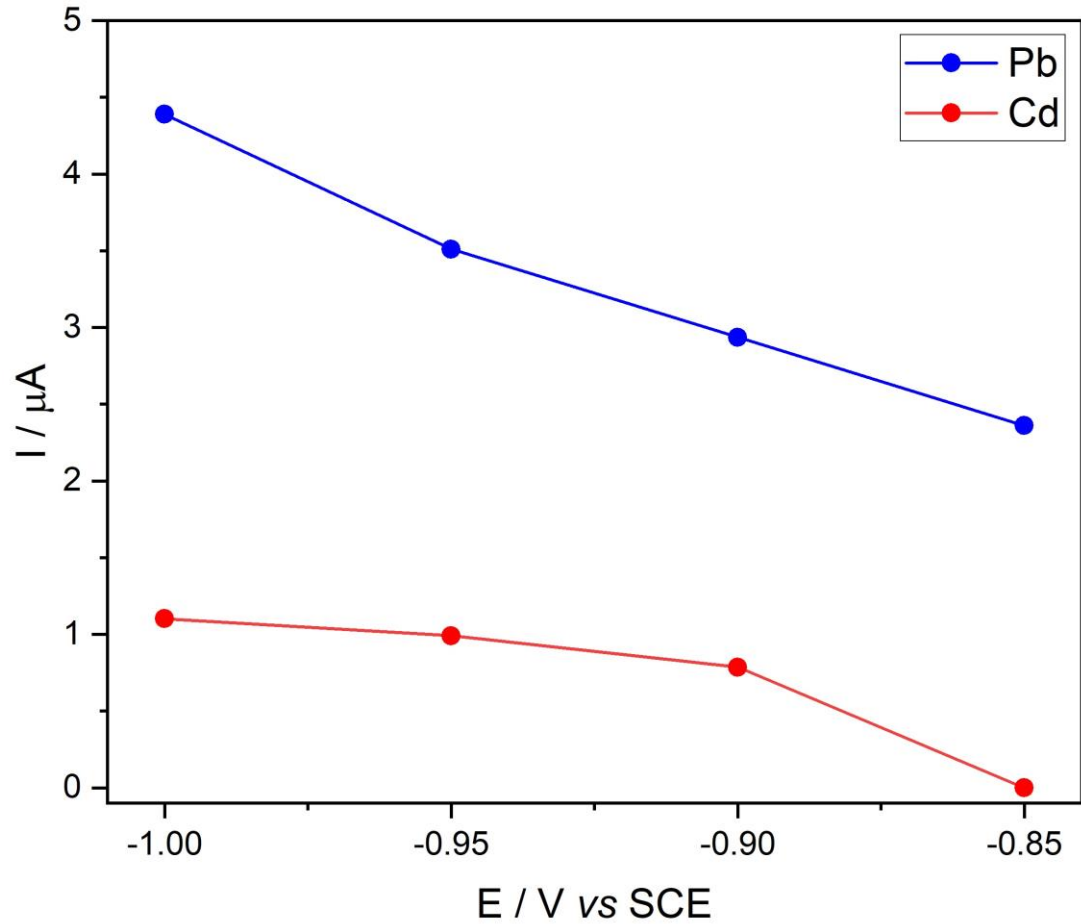
HCl 0.1 M



Cd(II) y Pb(II) 10 mg L⁻¹. $E_{\text{dep}} = -1 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$, $P_{\text{H}} = 25 \text{ mV}$, $P_{\text{W}} = 50 \text{ ms}$, $S_{\text{H}} = 10 \text{ mV}$

Optimización del Método

Potencial y Tiempo de Preconcentración

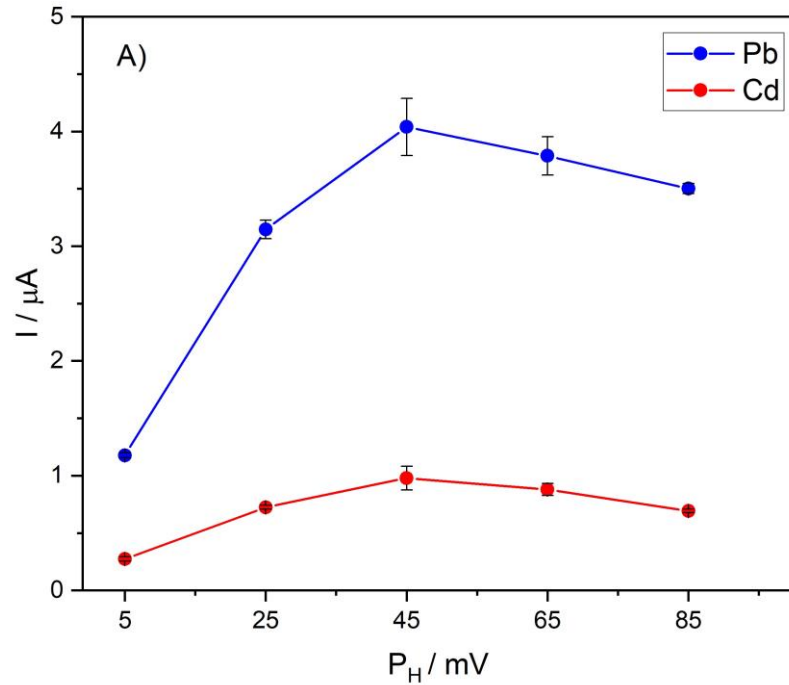


Cd(II) y Pb(II) 1 mg L⁻¹, HCl 0.1 M. P_H = 25 mV, P_W = 50 ms, S_H = 10 mV

Resultados

Optimización del Método

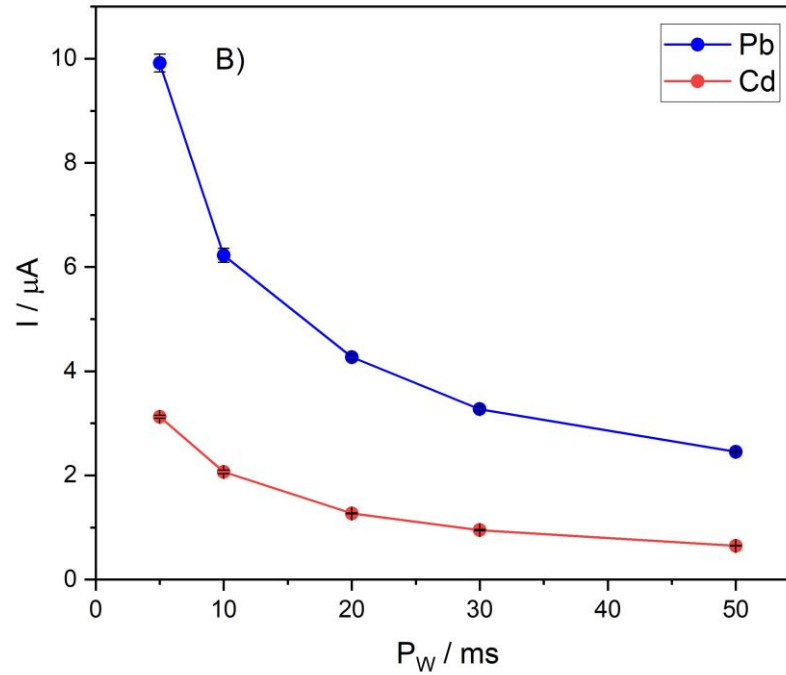
Altura de pulso



Cd(II) y Pb(II) 1 mg L^{-1} , HCl 0.1 M. $E_{\text{dep}} = -1$,
 $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$, $P_W = 50 \text{ ms}$, $S_H = 10 \text{ mV}$

25 mV

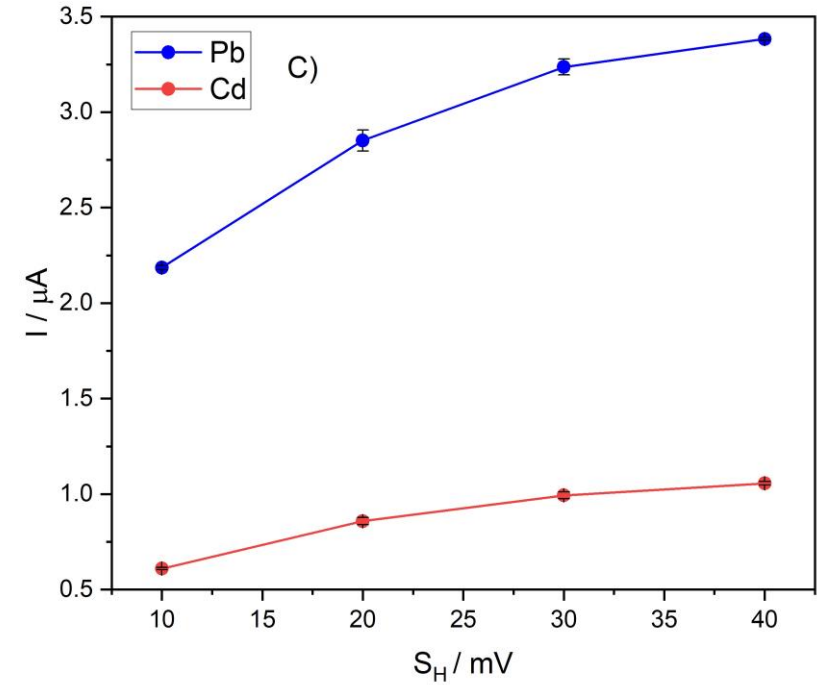
Ancho de pulso



Cd(II) y Pb(II) 1 mg L^{-1} , HCl 0.1 M. $E_{\text{dep}} = -1$,
 $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$, $P_H = 25 \text{ mV}$, $S_H = 10 \text{ mV}$

50 ms

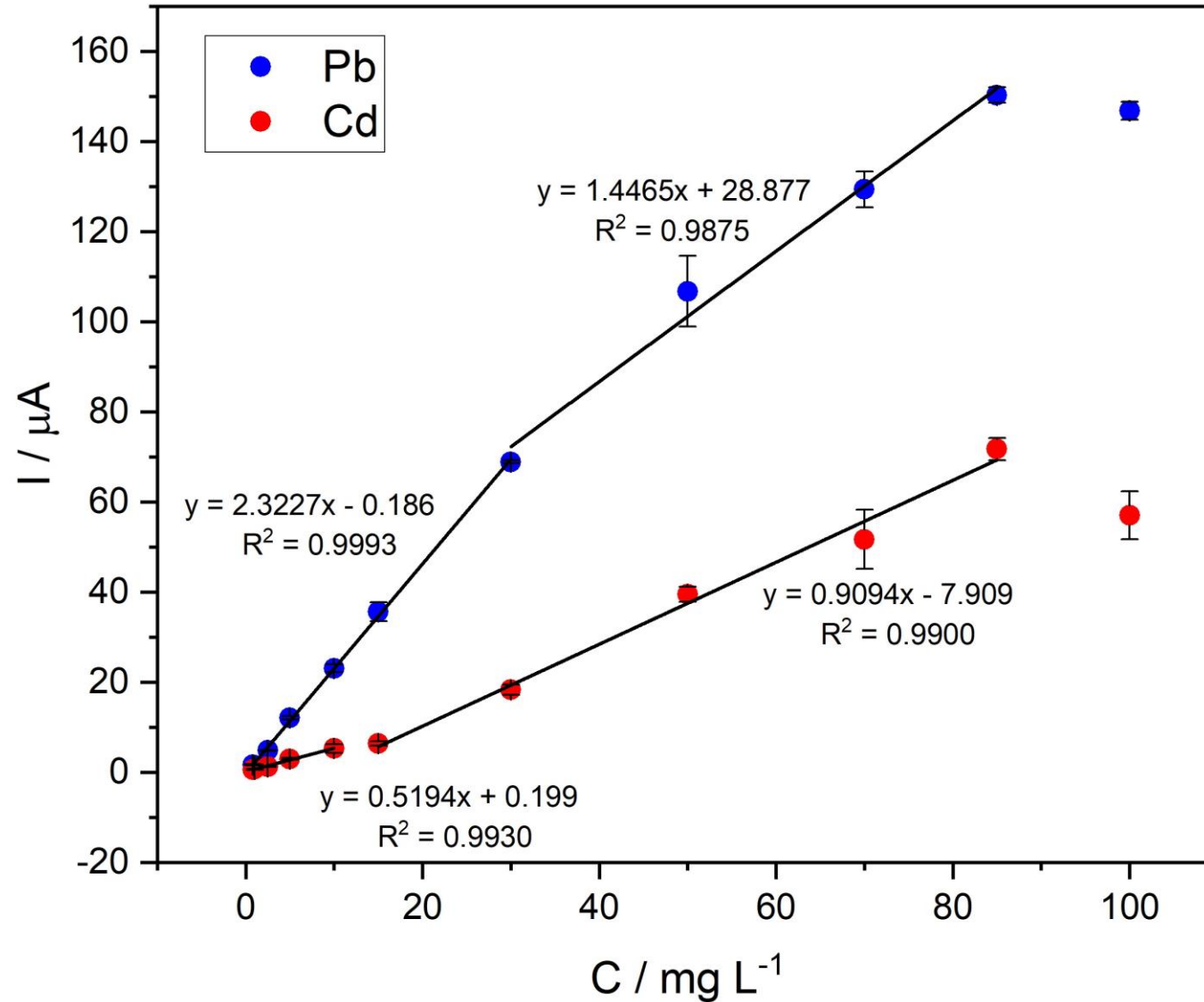
Altura de paso



Cd(II) y Pb(II) 1 mg L^{-1} , HCl 0.1 M. $E_{\text{dep}} = -1$,
 $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$, $P_H = 25 \text{ mV}$, $P_W = 50 \text{ ms}$

10 mV

Curva de Calibración

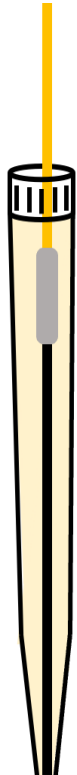


Resultados

Parámetros Analíticos

Analito	Intervalo lineal (mg L ⁻¹)	R ²	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)
Pb(II)	0.8 - 30	0.9993	0.946	3.154
	30 - 85	0.9875	9.880	32.934
Cd(II)	0.8 - 10	0.9930	1.107	3.692
	15 - 85	0.9900	9.921	33.071

Conclusiones



Un electrodo de grafito de lápiz puede detectar simultáneamente Pb(II) y Cd(II) a nivel traza en medio acuoso

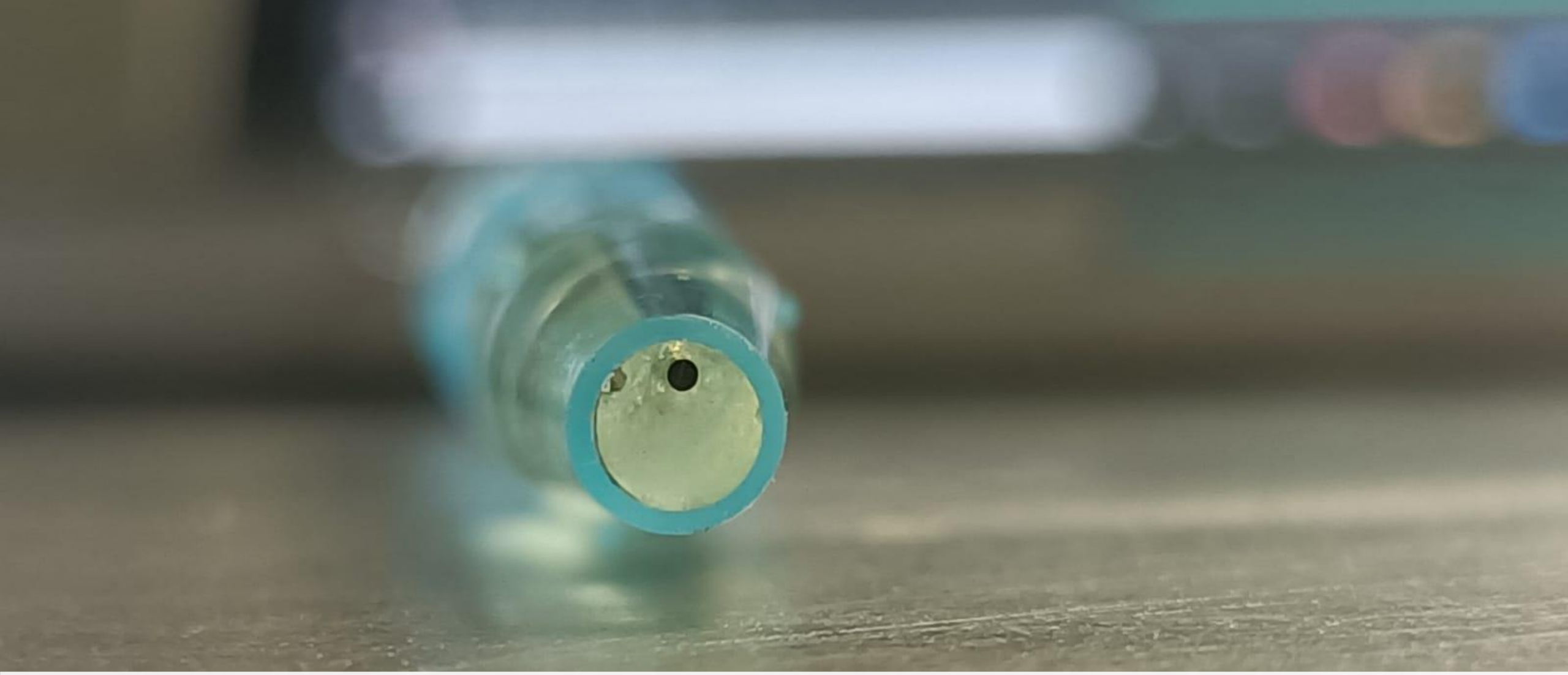
Los electrodos fabricados:

Tienen un **área electroactiva 2.58** mayor que su **área geométrica**

Producen **0.82** veces la densidad de corriente que un **electrodo de carbono vítreo**

Permiten la **determinación simultánea de Pb(II) y Cd(II) a nivel traza**

El método propuesto posee **límites de detección y cuantificación** que permiten su uso en **entornos industriales y académicos**



Por su atención, muchas gracias.

Literatura Citada

Al osman, M., Yang, F., & Massey, I. Y. (2019). Exposure routes and health effects of heavy metals on children. *BioMetals* 2019 32:4, 32(4), 563–573. <https://doi.org/10.1007/S10534-019-00193-5>

Annu, Sharma, S., Jain, R., & Raja, A. N. (2020). Review—Pencil graphite electrode: an emerging sensing material. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(3), 037501. <https://doi.org/10.1149/2.0012003jes>

Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2000). *Electrochemical methods : fundamentals and applications* (John Wiley & Sons, Ed.; 2nd ed.). John Wiley & Sons.

ECOL. (1997). Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado. In *Diario Oficial de la Federación* (NOM-002-ECOL-1996; Norma Oficial Mexicana). Diario Oficial de la Federación. <https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3295/1/nom-002-semarnat-1996.pdf>

ECOL. (1998). Norma Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1997, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público. In *Diario Oficial de la Federación* (NOM-003-ECOL-1997; Norma Oficial Mexicana). Diario Oficial de la Federación.

Forsyth, J. E., Nurunnahar, S., Islam, S. S., Baker, M., Yeasmin, D., Islam, M. S., Rahman, M., Fendorf, S., Ardoin, N. M., Winch, P. J., & Luby, S. P. (2019). Turmeric means “yellow” in Bengali: Lead chromate pigments added to turmeric threaten public health across Bangladesh. *Environmental Research*, 179, 108722. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2019.108722>

Ghazi, A. M., & Millette, J. R. (1964). Lead. In *Environmental Forensics: Contaminant Specific Guide* (pp. 55–79). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-012507751-4/50026-4>

Gottesfeld, P. (2015). Time to ban lead in industrial paints and coatings. *Frontiers in Public Health*, 3. <https://doi.org/10.3389/FPUBH.2015.00144>

Literatura Citada

Karthik, R., Govindasamy, M., Chen, S. M., Chen, T. W., Vinoth Kumar, J., Elangovan, A., Muthuraj, V., & Yu, M. C. (2017). A facile graphene oxide based sensor for electrochemical detection of prostate anti-cancer (anti-testosterone) drug flutamide in biological samples. *RSC Advances*, 7(41), 25702–25709. <https://doi.org/10.1039/C6RA28792A>

Lanphear, B. P., Hornung, R., Khoury, J., Yolton, K., Baghurst, P., Bellinger, D. C., Canfield, R. L., Dietrich, K. N., Bornschein, R., Greene, T., Rothenberg, S. J., Needleman, H. L., Schnaas, L., Wasserman, G., Graziano, J., & Roberts, R. (2005). Low-level environmental lead exposure and children's intellectual function: An international pooled analysis. *Environmental Health Perspectives*, 113(7), 894–899. <https://doi.org/10.1289/EHP.7688>

Li, X., Yue, W., Li, Y., & Zhang, G. (2005). Source identification of lead-containing particles in the ambient air of the center of Shanghai by analyzing individual aerosol particles. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 266(1), 141–144. <https://doi.org/10.1007/S10967-005-0882-7>

Li, Y., Zhang, H., Shao, L., Zhou, X., & He, P. (2019). Impact of municipal solid waste incineration on heavy metals in the surrounding soils by multivariate analysis and lead isotope analysis. *Journal of Environmental Sciences*, 82, 47–56. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2019.02.020>

May, G. J., Davidson, A., & Monahov, B. (2018). Lead batteries for utility energy storage: A review. *Journal of Energy Storage*, 15, 145–157. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.11.008>

Mielke, H. W. (2018). Dynamic geochemistry of tetraethyl lead dust during the 20th century: getting the lead in, out, and translational beyond. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2018, Vol. 15, Page 860, 15(5), 860. <https://doi.org/10.3390/IJERPH15050860>

Mohammadyan, M., Moosazadeh, M., Borji, A., Khanjani, N., & Rahimi Moghadam, S. (2019). Exposure to lead and its effect on sleep quality and digestive problems in soldering workers. *Environmental Monitoring and Assessment* 2019 191:3, 191(3), 1–9. <https://doi.org/10.1007/S10661-019-7298-2>

Literatura Citada

Pacer, E. J., Palmer, C. D., & Parsons, P. J. (2022). Determination of lead in blood by graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman background correction: Improving a well-established method to support a lower blood lead reference value for children. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 190, 106324. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2021.106324>

Palisoc, S., Espique, E. M., Ribay, A. M., Sy, S., Tan, K. A., de Jesus, N., Noel, M., & Natividad, M. (2018). Silver/bismuth/Nafion modified pencil graphite electrode for trace heavy metal determination. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(11), 10355–10367. <https://doi.org/10.20964/2018.11.63>

Palisoc, S., Gonzales, A. J., Pardilla, A., Racines, L., & Natividad, M. (2019). Electrochemical detection of lead and cadmium in UHT-processed milk using bismuth nanoparticles/Nafion®-modified pencil graphite electrode. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 23. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2019.100268>

Rezaei, H., Zarei, A., Kamarehie, B., Jafari, A., Fakhri, Y., Bidarpoor, F., Karami, M. A., Farhang, M., Ghaderpoori, M., Sadeghi, H., & Shalyari, N. (2019). Levels, distributions and health risk assessment of lead, cadmium and arsenic found in drinking groundwater of Dehgolan's villages, Iran. *Toxicology and Environmental Health Sciences* 2019 11:1, 11(1), 54–62. <https://doi.org/10.1007/S13530-019-0388-2>

Rowe, A. A., Bonham, A. J., White, R. J., Zimmer, M. P., Yadgar, R. J., Hobza, T. M., Honea, J. W., Ben-Yaacov, I., & Plaxco, K. W. (2011). Cheapstat: An open-source, “do-it-yourself” potentiostat for analytical and educational applications. *PLoS ONE*, 6(9). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0023783>

SCFI. (2001). NMX-AA-051-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba. In *Diario Oficial de la Federación* (NMX-AA-051-SCFI-2001; Norma Mexicana). <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166785/NMX-AA-051-SCFI-2001.pdf>.

SEMARNAT. (2021). Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. (No. 001; Normas Oficiales Mexicanas).

Literatura Citada

Smith, K. S. (1998). Cadmium. In *Geochemistry* (pp. 50–51). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/1-4020-4496-8_37

Snyder, L. J. (2002). Improved dithizone method for determination of lead. *Analytical Chemistry*, 19(9), 684–687. <https://doi.org/10.1021/AC60009A022>

SSA1. (2017). Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-127-SSA1-2017, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. (No. 127; Proyectos de Normas Oficiales Mexicanas).

Stelling, E. (2002). The gravimetric determination of lead in the presence of tin and antimony. *Industrial & Engineering Chemistry*, 16(7), 748–748. <https://doi.org/10.1021/IE50175A035>

Tan, C. H., Moo, Y. C., Jafri, M. Z. M., & Lim, H. S. (2014). UV spectroscopy determination of aqueous lead and copper ions in water. <https://doi.org/10.1117/12.2052349>, 9141, 125–130. <https://doi.org/10.1117/12.2052349>

Vadivaambigai, A., Senthilvasan, P. A., Kothurkar, N., & Rangarajan, M. (2015). Graphene-oxide-based electrochemical sensor for salicylic acid. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 7(2), 140–146. <https://doi.org/10.1166/NNL.2015.1909>

Xu, J. G., Sun, C., Zhang, M. J., Liu, B. W., Li, X. Z., Lu, J., Wang, S. H., Zheng, F. K., & Guo, G. C. (2017). Coordination polymerization of metal azides and powerful nitrogen-rich ligand toward primary explosives with excellent energetic performances. *Chemistry of Materials*, 29(22), 9725–9733. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.7B03453/SUPPL_FILE/CM7B03453_SI_005.PDF