

**APLICACIÓN DEL MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO EN LA
DETERMINACIÓN DE Cd²⁺, Pb²⁺ Y Hg²⁺ EN LIXIVIADOS DEL RELLENO
SANITARIO DE POPAYÁN**

MONICA ALEJANDRA MORENO RUANO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2005**

**APLICACIÓN DEL MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO EN LA
DETERMINACIÓN DE Cd²⁺, Pb²⁺ Y Hg²⁺ EN LIXIVIADOS DEL RELLENO
SANITARIO DE POPAYÁN**

MONICA ALEJANDRA MORENO RUANO

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

Director

Dra. OLGA LUCIA HOYOS S.

Asesor

Mg. GERMAN CUERVO OCHOA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2005**

Nota de aceptación:

Director

Dra. OLGA LUCIA HOYOS S.

Jurado

Qca. TANIA MILENA GUTIÉRREZ.

Jurado

Mg. JOSÉ ANTONIO GALLO

Fecha de sustentación: Popayán, octubre 7 de 2005

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme la vida, la sabiduría y permitirme culminar satisfactoriamente otra etapa en mi vida.

A mis padres, Nelson y Flor, y a toda mi familia por su paciencia, cariño y apoyo incondicional.

También quiero agradecer a la Universidad del Cauca, a la Unidad de Análisis Industriales – Laboratorio de Aguas y en especial a cada uno de los profesores del Departamento de Química, por sus múltiples enseñanzas, consejos y por ser una fuente sincera de conocimiento.

A la profesora Olga Lucía Hoyos mi inmensa gratitud por su confianza, cariño y amistad incondicional.

A mis jurados Tania Milena Gutiérrez y al profesor José Antonio Gallo, por sus consejos y valiosa colaboración.

A mis amigos y compañeros: Carmen, Alfaro, Ana María, Maricela, Jackeline, Lorena, Sandra, Mary, Nury, Stella, William y Andrés, por brindarme su amistad que fue un valuarte para culminar ésta etapa en mi vida.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN

INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES	3
1.1 RELLENOS SANITARIOS	3
1.2 LIXIVIADOS	5
1.3 METALES PESADOS	11
1.4 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS	13
1.4.1 Polarografía	15
1.4.1.1 <i>Electrodos</i>	16
1.4.1.2 <i>Técnicas polarográficas según el potencial aplicado</i>	18
1.4.2 Voltamperometría de redisolución anódica diferencial de pulsos (DPASV)	19
1.4.2.1 <i>Preparación de análisis voltamperométricos</i>	21
1.5 TOMA, CONSERVACIÓN Y TRATAMIENTO DE MUESTRAS	22
1.5.1 Muestreo	22
1.5.2 Conservación	23
1.5.3 Digestión preliminar de metales	25
2. METODOLOGÍA	26
2.1 EQUIPOS Y REACTIVOS	26
2.1.1 Equipos	26

2.1.2	Reactivos	27
2.2	CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA DIFERENCIAL DE PULSOS (DPASV)	28
2.2.1	Técnica voltamperométrica	28
2.2.2	Solventes	29
2.2.3	Elección del electrolito soporte	29
2.2.4	Condiciones experimentales	29
2.2.5	Método de cuantificación	30
2.3	ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO (DPASV)	30
2.3.1	Linealidad	30
2.3.2	Precisión	31
2.3.3	Sensibilidad	31
2.3.4	Exactitud	32
2.4	TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE LIXIVIADOS JOVENES Y MADUROS PARA DETERMINAR Cd ²⁺ , Pb ²⁺ y Hg ²⁺	32
2.4.1	Limpieza del material	32
2.4.2	Toma de muestras	32
2.4.2.1	<i>Recipientes de muestreo</i>	35
2.4.2.2	<i>Recolección de las muestras</i>	35
2.4.2.3	<i>Preservación de las muestras</i>	35
2.4.3	Tratamiento de las muestras	35
2.4.3.1	<i>Digestión para la determinación de cadmio y plomo</i>	36
2.4.3.2	<i>Digestión para la determinación de mercurio</i>	36
2.4.3.3	<i>Porcentaje de recuperación</i>	36
2.5	DETERMINACIÓN DE CADMIO, PLOMO Y MERCURIO EN LIXIVIADOS JOVENES Y MADUROS POR DPASV	37
2.6	ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DE LIXIVIADOS JOVENES Y MADUROS	38
2.6.1	pH, temperatura y conductividad	38

2.6.2	Sólidos totales, disueltos y suspendidos totales	39
2.6.3	Oxígeno disuelto (OD)	39
2.6.4	Demanda bioquímica de oxígeno (DBO ₅)	39
2.6.5	Demanda química de oxígeno (DQO)	40
2.6.6	Nitrógeno orgánico total por el método microkjeldahl	40
2.6.7	Fósforo total	40
2.6.8	Hierro total	41
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
3.1	ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA VOLTAMPEROMÉTRICA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA DIFERENCIAL DE PULSOS (DPASV)	42
3.1.1	Elección del electrolito soporte	42
3.1.2	Condiciones experimentales	45
3.1.2.1	<i>Potencial de electrólisis</i>	45
3.1.2.2	<i>Tamaño de la gota de mercurio</i>	46
3.1.2.3	<i>Periodo de concentración o electrólisis</i>	46
3.1.2.4	<i>Tiempo entre pulsos</i>	48
3.1.2.5	<i>Tiempo de equilibrio</i>	48
3.1.2.6	<i>Potencial entre pulsos</i>	48
3.1.2.7	<i>Amplitud de cada pulso</i>	49
3.1.2.8	<i>Volumen de muestra</i>	49
3.1.3	Método de cuantificación	51
3.2	ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO	53
3.2.1	Linealidad	54
3.2.2	Precisión	56
3.2.2.1	<i>Repetitividad</i>	56
3.2.2.2	<i>Reproducibilidad</i>	58
3.2.3	Sensibilidad	59
3.2.3.1	<i>Límite de detección (LD)</i>	59

3.2.3.2	<i>Límite de cuantificación (LC)</i>	62
3.2.4	Exactitud	63
3.3	TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE LIXIVIADOS JÓVENES Y MADUROS PARA DETERMINAR CADMIO, PLOMO Y MERCURIO	64
3.3.1	Digestiones para la determinación de cadmio y plomo	64
3.3.2	Digestiones para la determinación de mercurio	65
3.3.3	Porcentajes de recuperación	65
3.4	DETERMINACIÓN DE CADMIO, PLOMO Y MERCURIO EN LIXIVIADOS JÓVENES Y MADUROS POR DPASV	68
3.5	ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DE LIXIVIADOS JÓVENES Y MADUROS	69
4.	CONCLUSIONES	74
	RECOMENDACIONES	76
	BIBLIOGRAFÍA	77
	ANEXOS	82

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Composición física de los residuos sólidos de Popayán	5
Tabla 2.	Normas de vertimiento a un cuerpo de agua según decreto 1594 del 26 de junio de 1984 (artículos 72 y 74)	6
Tabla 3.	Parámetros de medida e impacto ambiental de contaminantes presentes en lixiviados de rellenos sanitarios	7
Tabla 4.	Principales contaminantes presentes en los lixiviados y sus efectos indeseables	7
Tabla 5.	Biodegradabilidad del sistema teniendo en cuenta la relación DBO ₅ /DQO	9
Tabla 6.	Composición de lixiviados de rellenos sanitarios Fases Acética y Metanogénica	10
Tabla 7.	Variación de los lixiviados con la edad del relleno	11
Tabla 8.	Factores que influyen en la toxicidad de los metales pesados	12
Tabla 9.	Electrodos de trabajo en función del material y del tamaño	17
Tabla 10.	Técnicas según electrodo de trabajo empleado	17
Tabla 11.	Preparación del análisis voltamperométrico	21
Tabla 12.	Recomendaciones para el muestreo y preservación de muestras de acuerdo con las mediciones	24
Tabla 13.	Ácidos utilizados junto con HNO ₃ para preparación de la muestra	25
Tabla 14.	Parámetros voltamperométricos para la determinación de cadmio, plomo y mercurio	50
Tabla 15.	Test estadístico como indicador de una correlación lineal significativa	56

Tabla 16. Concentraciones del estándar de cadmio (II) y sus respectivas desviaciones estándar en un rango de 21.43 a 107.14 ppb	57
Tabla 17. Concentraciones del estándar de plomo (II) y sus respectivas desviaciones estándar en un rango de 21.43 a 107.14 ppb	57
Tabla 18. Concentraciones del estándar de mercurio (II) y sus respectivas desviaciones estándar en un rango de 1.52 a 50.00 ppb	57
Tabla 19. Reproducibilidad de las concentraciones de tres estándares de cadmio (II) en un periodo de 15 días	58
Tabla 20. Reproducibilidad de las concentraciones de tres estándares de plomo (II) en un periodo de 15 días	58
Tabla 21. Reproducibilidad de las concentraciones de tres estándares de mercurio (II) en un periodo de 15 días	59
Tabla 22. Concentraciones del estándar de cadmio (II) y sus respectivas corrientes en un rango de 1.5 a 21.4 ppb para calcular LD y LC	60
Tabla 23. Concentraciones del estándar de plomo (II) y sus respectivas corrientes en un rango de 1.5 a 21.4 ppb para calcular LD y LC	61
Tabla 24. Límite de detección para cadmio, plomo y mercurio	62
Tabla 25. Límite de cuantificación para cadmio, plomo y mercurio	62
Tabla 26. Datos para calcular el porcentaje de error de los estándares de cadmio (II)	63
Tabla 27. Datos para calcular el porcentaje de error de los estándares de plomo (II)	63
Tabla 28. Datos para calcular el porcentaje de error de los estándares de mercurio (II)	63
Tabla 29. Porcentajes de recuperación de una solución de cadmio 42.86 ppb en muestras de lixiviado maduro para cálculo t student	66
Tabla 30. Porcentajes de recuperación de una solución de plomo 42.86 ppb en muestras de lixiviado maduro para cálculo t student	67
Tabla 31. Porcentajes de recuperación de una solución de mercurio 10.00 ppb en muestras de lixiviado maduro para cálculo t student	67

Tabla 32. Datos obtenidos en la estandarización de DPASV para la determinación de cadmio, plomo y mercurio	68
Tabla 33. Niveles de cadmio, plomo y mercurio total en las muestras de lixiviados jóvenes y maduros del relleno sanitario “El Ojito”	69
Tabla 34 Características fisicoquímicas de los lixiviados jóvenes y maduros	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Relleno sanitario “El Ojito”	4
Figura 2.	Celda polarográfica	16
Figura 3.	Sensibilidad en función de la técnica polarográfica	19
Figura 4.	Etapas de la DPASV	20
Figura 5.	Comparación de la técnica polarográfica y voltamperométrica	21
Figura 6.	Ubicación del relleno sanitario “El Ojito” y los puntos de muestreo	34
Figura 7.	Influencia del electrolito soporte sobre la resolución y sensibilidad de los picos de cadmio y plomo por DPASV	43
Figura 8.	Influencia del electrolito soporte sobre la resolución y sensibilidad de los picos de mercurio por DPASV	45
Figura 9.	Voltamperograma de redisolución anódica diferencial de pulsos (DPASV) para determinación de Cd (II) por curva de calibración	52
Figura 10.	Voltamperograma de redisolución anódica diferencial de pulsos (DPASV) para determinación de Pb (II) por curva de calibración	52
Figura 11.	Voltamperograma de redisolución anódica diferencial de pulsos (DPASV) para determinación de Hg (II) por curva de calibración	53
Figura 12.	Curva de calibración para la determinación de cadmio (II) en lixiviados por DPASV	54
Figura 13.	Curva de calibración para la determinación de plomo (II) en lixiviados por DPASV	55
Figura 14.	Curva de calibración para la determinación de mercurio (II) en lixiviados por DPASV	55

Figura 15.	Curva de calibración para determinar el LD y LC de cadmio (II) en lixiviados por DPASV	60
Figura 16.	Curva de calibración para determinar el LD y LC de plomo (II) en lixiviados por DPASV	61
Figura 17.	Voltamperograma de la digestión de cadmio y plomo en muestras de lixiviado maduro dopadas	64
Figura 18.	Voltamperograma de la digestión de mercurio en muestras de lixiviado maduro dopadas	65
Figura 19.	Voltamperogramas de blanco de reactivos de las digestiones	66
Figura 20.	Voltamperograma de redisolución anódica diferencial de pulsos (DPASV) para la determinación de cadmio, plomo y mercurio en muestras de lixiviado joven y maduro	69

LISTA DE ACRÓNIMOS

AAS:	espectroscopía de absorción atómica
AE:	electrodo auxiliar
°C:	grado centígrado
DBO:	demanda bioquímica de oxígeno
DC:	corriente directa
DME:	electrodo de gota de mercurio
DP:	diferencial de pulsos
DPASV:	voltamperometría de redisolución anódica diferencial de pulsos
DQO:	demanda química de oxígeno
Ha:	hectárea
HMDE:	electrodo de gota de mercurio suspendida
ICP:	plasma de acoplamiento inductivo
L:	litro
LC:	límite de cuantificación
LD:	límite de detección
LJ:	lixiviado joven
LM:	lixiviado maduro
M:	molaridad
mg:	miligramo
mL:	mililitro
mS:	milisiemen
msnm:	metros sobre el nivel del mar
mV:	milivoltio
nA:	nanoamperio
PGIRS:	plan de gestión integral de residuos sólidos
ppb:	partes por billón

ppm:	partes por millón
r:	coeficiente de linealidad
RDE:	electrodo de disco rotatorio
RE:	electrodo de referencia
r.p.m.:	revoluciones por minuto
RSD:	desviación estándar relativa
RSU:	residuo sólido urbano
s:	segundo
s:	desviación estándar
SDT:	sólidos disueltos totales
SST:	sólidos suspendidos totales
SSV:	sólidos suspendidos volátiles
ST:	sólidos totales
μA:	microamperio
μg:	microgramo
μS:	microsiemen
WE:	electrodo de trabajo

RESUMEN

En los últimos años el análisis de metales pesados se ha convertido en prioridad máxima tanto en el campo ambiental como en el de salud pública, debido a la creciente contaminación y a que se acumulan en diferentes órganos causando daños severos. La presencia de estos metales en agua potable, aguas residuales, y en los cuerpos de agua receptores, constituye un serio problema, ya que su toxicidad afecta adversamente a los seres vivos que consumen agua, a los sistemas de tratamiento de aguas residuales y a los ecosistemas.

Actualmente, los métodos electroquímicos se han convertido en técnicas analíticas alternativas y complementarias a la espectroscopía de absorción atómica para la cuantificación de metales a nivel de trazas presentes en el medio ambiente, motivo por el cual en éste trabajo se determinó la concentración de Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} en lixiviados del relleno sanitario empleando la voltamperometría de redisolución anódica diferencial de pulsos (DPASV).

Para tal efecto se trabajó con un Polarógrafo analizador de trazas 746 VA – STAND 747 VA METROHM, donde se optimizaron las variables electroquímicas: tiempo de concentración del analito, potencial de electrólisis, tiempo entre pulsos, amplitud de cada pulso, entre otros. Además, se determinó que el electrolito soporte adecuado para cadmio y plomo fue el buffer de $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 1 M con CH_3COONa 0.5 M con un pH de 4.0 - 4.5, y para mercurio NaCl 0.1 M, Na_2EDTA 0.1 M y HNO_3 al 40%. Para el tratamiento de las muestras de lixiviados se siguieron las metodologías reportadas en el Standard Methods y los boletines

de Metrohm, obteniéndose porcentajes de recuperación promedio de 96.93%, 99.03% y 99.76% para cadmio, plomo y mercurio, respectivamente.

También se establecieron algunos parámetros analíticos que sirvieron como criterio de confianza del método, tales como: exactitud del método, precisión instrumental, linealidad en el rango de trabajo, bajos límite de detección (cadmio: 0.0509 ppb, plomo: 0.0507 ppb y mercurio: 0.0014 ppb) y de cuantificación (cadmio: 0.1697 ppb; plomo: 0.1688 y mercurio: 0.0042 ppb); excelente selectividad y reproducibilidad de los picos.

Para la aplicación del método se tomaron muestras de lixiviado joven y maduro del relleno sanitario "El Ojito" de Popayán, encontrándose que los niveles de cadmio, plomo y mercurio están por debajo del límite máximo permitido por la legislación colombiana (0.01 ppm). Además de cuantificar los metales pesados en las muestras, se realizó un análisis fisicoquímico con el fin de caracterizar su composición, representado en los valores de DQO, DBO₅, sólidos totales, disueltos y suspendidos, nitrógeno, fósforo, hierro y conductividad, entre otros.

INTRODUCCIÓN

Los residuos sólidos de la ciudad de Popayán son dispuestos en el relleno sanitario “El Ojito”, el cual cuenta con un sistema de recolección de lixiviados que funciona básicamente por gravedad. Los líquidos generados por la descomposición de la basura son transportados por canales de drenaje hacia una laguna de oxidación en la que se lleva a cabo un tratamiento y luego son vertidos al río Cauca como fuente receptora natural.

Si bien existen muchos impactos ambientales a corto plazo, los de mayor importancia y calado ambiental son aquellos que tienen consecuencias a largo plazo y que generalmente están relacionados con los lixiviados, los cuales son líquidos fuertemente contaminados que contienen metales pesados en concentraciones bajas y que son motivo de preocupación, debido principalmente a sus efectos tóxicos y bioacumulación en la cadena trófica.¹

En los últimos años, el análisis de metales pesados se ha convertido en prioridad máxima tanto en el campo ambiental como en el de salud pública, debido a la creciente polución y a que se acumulan en diferentes órganos causando daños severos. Junto con las crecientes restricciones impuestas por regulaciones ambientales y de salud de todo el mundo, se han redactado leyes más estrictas para su constante monitoreo, así como el desarrollo de nuevas y más sensibles técnicas de análisis para dar respuesta a dichas demandas y minimizar la exposición de la población a éstos elementos tóxicos.²

La voltamperometría de redisolución anódica diferencial de pulsos (DPASV), es una técnica muy empleada para la medida de metales tóxicos en aguas residuales debido a su velocidad, simplicidad, bajo costo, alta sensibilidad y capacidad para determinar simultáneamente varios metales. En ésta investigación se realizó la estandarización del método voltamperométrico para la cuantificación de cadmio, plomo y mercurio aplicados al análisis de lixiviados jóvenes y maduros del relleno sanitario “El Ojito”.

Teniendo en cuenta que el bloque más antiguo que genera lixiviados maduros, funciona desde el año 1999 sin ningún tipo de tratamiento y que, a partir del año 2002 entró en vigencia el Plan de Manejo Ambiental el cual cuenta con una serie de medidas correctivas que son aplicadas en el nuevo bloque por donde evacuan los lixiviados jóvenes, se comparó la composición de los lixiviados de cada bloque evaluando preliminarmente el funcionamiento del relleno según el tiempo de residencia de la basura. Paralelamente se estudió el comportamiento de los metales pesados en las dos fases de descomposición.

Este proyecto se desarrolló conjuntamente entre la Universidad del Cauca y la Alcaldía Municipal de Popayán, con el objeto de realizar un diagnóstico de las condiciones vigentes de los lixiviados y factores ambientales en el área de influencia del relleno sanitario “El Ojito”, generándose un registro de datos e informes para futuras investigaciones y estudios.

1. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

1.1 RELLENOS SANITARIOS

Históricamente el problema de los residuos domésticos aparece con el nacimiento de la ciudad. Con las concentraciones humanas se empiezan a producir las primeras aglomeraciones de residuos que requieren un transporte al exterior de los núcleos urbanos.

El residuo sólido puede definirse como “parte o totalidad de un bien que representa una inutilidad a quien lo posee”, por tanto los residuos sólidos urbanos (RSU), no son más que un residuo sólido generado en un núcleo urbano. Se incluyen dentro de los RSU todo lo que se genera en la actividad doméstica, comercial y de servicios, así como los procedentes de la limpieza de calles, parques y jardines.³

Actualmente la disposición final y segura de éstos residuos sólidos municipales no reciclables se debe hacer en un **relleno sanitario**, el cual debe tener un diseño y operación adecuada para que se pueda dar un óptimo tratamiento a los residuos. En este lugar se lleva a cabo la transformación de los residuos, lo que implica la alteración física, química y biológica de los mismos, y aquellos que no pueden ser aprovechados reciben un sistema de tratamiento para disminuir su peligrosidad y/o cantidad.⁴

El relleno actúa como un reactor bioquímico con residuos y aguas como entradas y con gases y lixiviados como salidas. El material almacenado en el relleno sanitario incluye: material orgánico parcialmente biodegradado y otros materiales inorgánicos de los residuos depositados.

Los residuos sólidos de la ciudad de Popayán son dispuestos actualmente en el Relleno Sanitario “El Ojito” (figura 1), ubicado en una zona de ladera a unos 3 km del casco urbano sobre la vía que de Popayán conduce al Tambo y a una altura promedio de 1770 msnm. Este posee un área total de 11.18 Ha y se encuentra en proceso de certificación. La vida útil de éste sitio es de unos 12 años con posibilidad de ampliación, diariamente son dispuestas allí unas 180 toneladas de residuos sólidos aproximadamente.⁵

Figura 1. Relleno sanitario “El Ojito”*



La composición física de los residuos sólidos de la ciudad se presenta en la tabla 1. Esta caracterización fue realizada dentro del Plan de Gestión Integral de Residuos Sólidos (PGIRS) del municipio de Popayán en el año 2003.

Tabla 1. Composición física de los residuos sólidos de Popayán⁵

Material	Porcentaje (%)	Material	Porcentaje (%)
Aluminio	0.87	Pasta	0.66
Cartón	1.06	Plástico	7.85
Caucho	0.39	Plástico inyección	0.66
Cuero	0.25	Plegadiza	2.11
Icopor	0.69	Residuos jardín	1.69
Latas	0.15	Soplado	0.61
Madera	0.70	Textil	1.35
Desechos alimentos	66.18	Tierra	0.22
Papel archivo	1.60	Vidrio	2.52
Papel sucio	10.18	Otros	0.31

1.2 LIXIVIADOS

Uno de los mayores riesgos que plantea el vertido de los residuos sólidos urbanos es el de la contaminación de las aguas subterráneas y superficiales a causa del agua de percolación, es decir, del líquido fuertemente contaminado que se forma como consecuencia de la penetración de agua a través de la masa de residuos en proceso de degradación y por la descomposición bioquímica de los mismos, éste líquido residual recibe el nombre de **lixiviado**.⁶

La composición de los lixiviados generados en los rellenos sanitarios, dependen de los residuos depositados y de las condiciones predominantes en él, como temperatura, contenido de humedad, edad del relleno, capacidad del suelo para remover contaminantes y la calidad y cantidad del agua que entra en contacto con la masa de residuos dispuestos. En ocasiones el residuo no es estable, por lo que se producen diferentes procesos físicos, químicos y biológicos, los cuales van a definir la composición del lixiviado^{7, 8}

La legislación colombiana vigente en lo referente a todo vertimiento a un cuerpo de agua deberá cumplir, por lo menos, con las normas presentes en la tabla 2.⁹

Tabla 2. Normas de vertimiento a un cuerpo de agua según decreto 1594 del 26 de junio de 1984 (artículos 72 y 74)⁹

Referencia	Usuario existente	Usuario nuevo
pH	5-9	5-9
Temperatura	< 40 °C	< 40° C
Material flotante	Ausente	Ausente
Sólidos suspendidos	Remoción > 50% en carga	Remoción > 80% en carga
DBO ₅		
Desechos domésticos	Remoción > 30% en carga	Remoción > 80% en carga
Desechos industriales	Remoción > 20% en carga	Remoción > 80% en carga
Cadmio (mg/L)	0.1	0.1
Plomo (mg/L)	0.5	0.5
Mercurio (mg/L)	0.02	0.02

Sin embargo, teniendo en cuenta que los lixiviados del relleno sanitario “El Ojito” tienen como fuente receptora natural el río Cauca, también son regidos por el artículo 45 del decreto 1594 de 1984, (de los criterios de calidad para la destinación del recurso para preservación de flora y fauna, en aguas dulces, frías o cálidas y en aguas marinas o estuarios), en el cual los límites permisibles para cadmio, plomo y mercurio es de 0.01 mg/L.

En las tablas 3 y 4 se presentan los contaminantes más frecuentes en los lixiviados, su efecto a nivel ambiental y sus parámetros de medida.¹⁰

Tabla 3. Parámetros de medida e impacto ambiental de contaminantes presentes en lixiviados de rellenos sanitarios¹⁰

Contaminante	Parámetro de medida	Impacto ambiental
Materia orgánica biodegradable	DBO ₅ , DQO	Desoxigenación del agua y generación de olores indeseables
Material suspendido	SST, SSV	Causa turbiedad en el agua y depósito lodos
Amoníaco	NH ₄ ⁺ , N ₂	Desoxigena el agua, es tóxico para organismos acuáticos y puede estimular el crecimiento de algas
Fósforo	ortofosfatos	Puede estimular el crecimiento de algas
Materiales tóxicos	Como cada materia tóxica	Peligroso para la vida vegetal y animal
Sales inorgánicas	SDT	Limita los usos agrícolas e industriales del agua
Energía térmica	Temperatura	Reduce la concentración de saturación de oxígeno en el agua, acelera el crecimiento de organismos acuáticos
Iones hidrógeno	pH	Riesgo potencial para organismos acuáticos

Tabla 4. Principales contaminantes presentes en lixiviados y efectos indeseables¹⁰

Contaminante	Importancia	Efecto ambiental
Materia orgánica biodegradable	Compuesta por proteínas, carbohidratos y grasas, si no es removida previamente puede producir agotamiento del oxígeno disuelto de la fuente receptora y desarrollo de condiciones sépticas	Desoxigenación del agua, muerte de peces y olores indeseables
Sólidos suspendidos	Pueden conducir al desarrollo de lodos y condiciones anaerobias cuando se descargan aguas de lixiviado en un medio acuático	Deposición en los lechos de los ríos, si es orgánica se descompone y flota mediante el efecto de los gases, cubre el fondo e interfiere con la reproducción de los peces
Sólidos inorgánicos disueltos	Algunos como calcio, sodio y sulfato, son agregados al suministro doméstico original, como resultado del uso y es posible que deban ser removidos para el reuso del agua	Incrementan la dureza, limitan los usos industriales sin tratamiento especial, incrementa el contenido de sólidos disueltos a niveles perjudiciales para los peces o vegetación y, contribuyen a la eutrofización del agua
Metales pesados	Proviene de los lixiviados de residuos comerciales e industriales y es posible que deban ser removidos para reusos del agua	Algunos son peligrosos para la vida vegetal y animal

Nutrientes	El C, N y P son nutrientes que cuando se descargan en los lixiviados pueden causar crecimiento de vida acuática indeseable. Cuando se descargan en cantidad excesiva sobre el suelo pueden producir polución del agua subterránea	Pueden causar crecimiento excesivo de hongos o plantas acuáticas, las cuales alteran el ecosistema acuático y generan olores
------------	---	--

Numerosos investigadores han reportado que las características fisicoquímicas de los lixiviados son inherentes tanto a la calidad de los residuos sólidos como a su grado de estabilización. Desde que los residuos sólidos son generados y aún temporalmente dispuestos, tiene lugar la degradación aeróbica, que es comparable con la compostación de los residuos.^{11, 12, 13}

Debido a la alta compresión de los residuos, el oxígeno tomado de la atmósfera no es suficiente para compensar la demanda de oxígeno de los microorganismos, por lo que se originan condiciones anaerobias. Esta situación es la causa del cambio de la biocenosis de aerobia a anaerobia facultativa y más tarde a microorganismos anaerobios obligados. La fase aerobia es de duración variable pero generalmente corta, entre horas y días, y es debido a la cantidad limitada de oxígeno presente y al contenido elevado de materia orgánica. El lixiviado se caracteriza por la presencia de sólidos arrastrados, disolución de sales y cantidades pequeñas de especies orgánicas de la degradación aerobia.

En la fase de fermentación ácida los lixiviados pueden presentar concentraciones muy altas de DQO y DBO₅. Durante ésta fase (3 a 7 años) la relación DBO₅/DQO es aproximadamente 0.6. En éste caso alrededor del 90% de la DBO₅ es causada por ácidos grasos volátiles, lo que significa que la biodegradabilidad del lixiviado durante éste lapso de tiempo es alta. En ésta fase el lixiviado se caracteriza por la

presencia de alcoholes, amonio y altos niveles de iones inorgánicos, así como bajo pH. ⁷

Posteriormente, al iniciarse la fermentación metánica, la contaminación orgánica del lixiviado disminuye y aumenta el pH, lo que da como resultado que la DBO₅ presente valores más bajos que 500 mg/L y la relación DBO₅/DQO se acerque a 0.1 y aún más bajos. ¹⁴

Tabla 5. Biodegradabilidad del sistema teniendo en cuenta la relación DBO₅/DQO

Biodegradabilidad	Tipo de tratamiento
$\frac{DBO_5}{DQO} > 0.4$	Es biodegradable, pudiéndose utilizar sistemas biológicos por fangos activados o lechos bacterianos
$0.2 \leq \frac{DBO_5}{DQO} \leq 0.4$	Es biodegradable siendo recomendable el empleo de lechos bacterianos
$\frac{DBO_5}{DQO} < 0.2$	No es biodegradable o poco biodegradable, no es conveniente utilizar métodos biológicos. Empleo de procesos químicos

Los rangos típicos de la composición del lixiviado se presentan en la tabla 6. En ésta tabla se identifican las características del lixiviado según la fase acética que ocurre al momento de disponer los residuos y la fase metanogénica que ocurre en un periodo estrictamente anaerobio.

Tabla 6. Composición de lixiviados de rellenos sanitarios Fases Acética y Metanogénica¹⁵

Parámetro	Valor promedio	Rango
FASE ACÉTICA		
pH	6.10	4.5 - 7.5
Fe (mg/L)	780.00	20 - 2100
DBO ₅ (mg/L)	13000.00	4000 - 40000
DQO (mg/L)	22000.00	6000 - 60000
DBO ₅ /DQO (mg/L)	0.58	-
FASE METANOGENICA		
pH	8.00	7.5 - 9.0
Fe (mg/L)	15.00	3 - 280
DBO ₅ (mg/L)	180.00	20 - 550
DQO (mg/L)	3000.00	500 - 4500
DBO ₅ /DQO (mg/L)	0.06	-
METALES		
Co (µg/L)	55.00	4 - 950
Ni (µg/L)	200.00	20 - 2050
Cr (µg/L)	300.00	30 - 1600
Cu (µg/L)	80.00	4 - 1400
Cd (µg/L)	6.00	0.5 - 140
Pb (µg/L)	90.00	8 - 1020
Hg (µg/L)	10.00	50

A pesar de que los modelos de predicción de la composición del lixiviado a través del tiempo son escasos, y que existe cierta incertidumbre que hace que la extrapolación de los datos sea difícil, los estudios realizados muestran que el contenido de un relleno sanitario puede dar origen a la generación de lixiviados contaminantes durante muchos años.¹⁶

Como se puede observar en la tabla 7, a medida que transcurre el tiempo la concentración de metales pesados se mantiene, lo que confirma que éstas sustancias tóxicas son altamente estables, que se adhieren al material suspendido y finalmente se acumulan en los sedimentos, proporcionando de esta manera una historia confiable de la contaminación.

Tabla 7. Variación de los lixiviados con la edad del relleno¹⁷

Contaminante	Concentración (mg/L)			
	1 año	2 años	3 años	4 años
DBO ₅	4460	13000	11359	10907
DQO	11210	20032	21836	18533
Sólidos disueltos	11190	14154	13181	13029
pH	7.1	6.6	7.3	6.9
Fosfatos totales	3	3	3	3
Cadmio	0.04	0.09	0.10	0.09
Cromo	0.16	0.43	0.22	0.28
Cobre	0.44	0.39	0.32	0.39
Hierro	245	378	176	312
Níquel	0.53	1.98	1.27	1.55
Zinc	8.7	31	11	21
Mercurio	0.007	0.005	0.011	0.007

1.3 METALES PESADOS

Los contaminantes tóxicos proceden de fuentes puntuales, en su mayoría industriales, tales como la industria petrolera (refinerías y plantas petroquímicas), industrias químicas (orgánicas e inorgánicas), plantas de procesamiento de pulpa de madera, producción y preparación de plaguicidas, industria metalúrgica, de galvanoplastia, etc. Estas industrias pueden liberar sustancias tóxicas procedentes de sus operaciones manufactureras, descargas de efluentes y derrames accidentales. Los desechos generados contienen metales pesados que pueden alcanzar el medio marino costero desde las fuentes no puntuales por medio de los ríos y cursos de agua y a través de la atmósfera.¹

La Agencia de Medio Ambiente de EE.UU. (USEPA) ha analizado hasta 200 compuestos diferentes presentes en los lixiviados de los rellenos sanitarios. Algunos como cloruro de vinilo, cloruro de metilo, tetracloruro de carbono, clorobencenos (de los que destaca el hexaclorobenceno, por su toxicidad) y

metales pesados. Al igual que el resto de las sustancias organocloradas, son persistentes y bioacumulativas en todos los eslabones de la cadena trófica.

Los factores que influyen en la toxicidad de los metales pesados en agua se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Factores que influyen en la toxicidad de los metales pesados

Forma del metal en el agua		Factores que influyen en la forma del metal en el agua	
INORGÁNICA		Temperatura	
ORGÁNICA	<i>Soluble</i>	Ion	pH
		Ion complejo	
		Ion quelato	Oxígeno Disuelto
	<i>Particulada</i>	Molécula	Luz
		Coloidal	
		Precipitada	Salinidad
Adsorbida			

En toxicología se establece como principio básico una relación directa entre la toxicidad de una especie y la forma química bajo la que está presente. Generalmente se considera que la toxicidad de un metal pesado es mayor si se encuentra en forma iónica libre o complejado por ligandos inorgánicos que si está formando complejos orgánicos, menos lábiles. Por lo tanto, para el estudio de la toxicidad de los metales pesados es necesario el conocimiento de las distintas formas químicas bajo las que se encuentra presente en el medio.¹⁸

El plomo, cadmio y el mercurio son metales pesados presentes en los lixiviados de los vertederos. El plomo procede principalmente de las baterías de los coches y de

aparatos electrónicos, plásticos, vidrio, cerámica, pigmentos, etc. El plomo ocasiona lesiones cerebrales en los niños e hipertensión arterial en adultos. El mercurio se encuentra en las aguas principalmente en forma de sal inorgánica y como mercurio orgánico (metilmercurio) en los sedimentos y peces; produce lesiones renales y neurológicas. Las fuentes de cadmio y mercurio son fundamentalmente las pilas. El cadmio, además, se encuentra en los aparatos electrónicos, plásticos, etc.; produce lesiones renales y hepáticas.^{19, 20}

Debido al alto peligro que éstas sustancias químicas representan para el medio ambiente y salud, se han redefinido los límites de cuantificación requeridos, lo que generó la aparición de nuevas y más sensibles técnicas de análisis como la voltamperometría de redisolución anódica, la cual permite determinar la cantidad y tipo de sustancias electroquímicamente activas durante una reacción de oxidación o de reducción en función del comportamiento tensión-corriente de un electrodo polarizable.²¹

1.4 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS

Los contaminantes en trazas siempre presentan dificultades especiales para su medición analítica debido a las bajas concentraciones en el agua y los efectos de matriz. Solo mediante el advenimiento de instrumentos analíticos modernos muy sofisticados fue posible realizar mediciones de muchos contaminantes con niveles de concentración de microgramos por litro y menores. Un gran número de métodos analíticos existen para la determinación de cadmio, plomo y mercurio en muestras ambientales. Estos métodos difieren enormemente en sus costos

(equipos sofisticados, adecuada infraestructura, condiciones de mantenimiento de laboratorio y reactivos químicos), sensibilidad, precisión y exactitud.

Según los métodos establecidos por la EPA y reportados en el Standard Methods, el análisis de metales y semimetales en aguas se ha realizado principalmente por espectrometría de absorción atómica (AAS), utilizando como atomizador la llama para concentraciones del orden de ppm y el horno de grafito para analizar ppb. Para la determinación de mercurio se ha empleado la espectrometría de absorción atómica con sistema de generación de vapor frío, alcanzando límites de detección menores a 2.0 µg/L. Entre otros métodos existen los colorimétricos, aunque éstos últimos son de menor precisión y sensibilidad.²²

Como alternativa, para los metales pesados se puede emplear el método de espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo (ICP). La ventaja de ésta técnica es que hay menor interferencia entre los elementos y se puede determinar la concentración de varios metales en un solo análisis. Las desventajas son los mayores costos instrumentales, operativos y la necesidad de más personal entrenado. Sin embargo, estos métodos espectroscópicos sólo pueden determinar la concentración total del metal, y en muchos casos es necesario diferenciar varios estados de oxidación de los iones metálicos e identificar si se encuentran libres o enlazados, lo cual es posible mediante la aplicación de los métodos voltamperométricos.²³

La electroquímica aplicada en el campo medio ambiental, como en muchos otros campos, tiene dos facetas: la analítica y la sintética o preparativa. Las características que hacen que los métodos electroquímicos sean técnicas competitivas son: bajos límites de detección (de 1.0 a 10.0⁻¹⁰ mol/L y menores

para especies inorgánicas, organometálicas y orgánicas), gran linealidad, distinguir diferentes estados de valencia, determinación de multielementos, inmunidad de la matriz con alto contenido iónico, entre otros.²⁴

Los métodos voltamperométricos modernos son aplicables a todos los metales tóxicos (Hg, Ag, Cu, Cd, Zn, Pb, Cr, Ni, Co) de relevancia ambiental y toxicológica. Los siguientes métodos tienen gran importancia para la determinación de trazas de metales:

- Pulsos (NP y DP) y polarografía/voltamperometría de onda cuadrada con límites de detección de 10^{-7} a 10^{-8} mol/L.
- Métodos de redisolución (aniónica o catiónica) usando modos voltamperométricos (diferencial de pulsos, de onda cuadrada y barrido lineal) con límites de detección por debajo de 10^{-10} mol/L; entre los cuales, el método voltamperométrico de redisolución anódica para determinación de plomo, cadmio y zinc se encuentra normalizado y reportado en el Standard Methods.²²

A continuación se expone el fundamento de las técnicas electroquímicas aplicadas en éste trabajo:

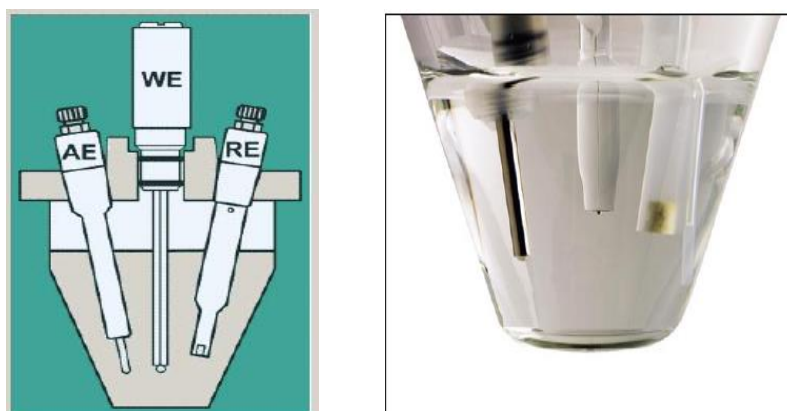
1.4.1 Polarografía. La polarografía es una técnica donde el electrodo de trabajo es una gota de mercurio suspendida del extremo de un capilar de vidrio. El analito puede ser oxidado o reducido en la superficie de la gota de mercurio. La corriente circula en un electrodo auxiliar constituido por un alambre de platino, y como referencia se emplea un electrodo de calomel saturado o Ag/AgCl.

El potencial de la gota de mercurio se mide con respecto al electrodo de referencia, en el que circula una corriente despreciable. El potencial eléctrico (o voltaje) es variado de una manera regular entre dos electrodos (auxiliar o indicador y el de trabajo) mientras que la corriente es monitorizada. La forma del polarograma depende del método de análisis seleccionado, el tipo de electrodo auxiliar y la rampa de potencial que es aplicado. La respuesta de la corriente vs. potencial del experimento polarográfico tiene la típica forma sigmoideal.²⁵

Lo que hace diferente la polarografía de otra medida voltamperométrica de barrido lineal es el modo de operación del electrodo de gota de mercurio, **DME** y **SMDE**. Las técnicas polarográficas más sensibles tienen un límite de detección próximo a 10^{-9} M y precisión cercana al 5%.

1.4.1.1 *Electrodos*. En polarografía se trabaja con tres electrodos como se ilustra en la figura 2:

Figura 2. Celda polarográfica



- *Electrodo de trabajo (WE)*. Se tienen distintos tipos, en función del material y el tamaño (ver tabla 9).
- *Electrodo de referencia (RE)*. Ag/AgCl, KCl 3.0 M.
- *Electrodo auxiliar (AE)*. Pt - Carbono Vitrificado.

Tabla 9. Electrodo de trabajo en función del material y del tamaño

Material	Hg	DME, SMDE, HMDE	
	SÓLIDOS	Au, Pt, Ag, pasta de carbono, grafito, carbono vitrificado, químicamente modificados	
Tamaño	MACROELECTRODOS		
	MICROELECTRODOS		

Las distintas técnicas polarográficas que se utilizan se caracterizan por la forma de aplicar el potencial al electrodo de trabajo y por el material utilizado en su construcción.²⁶

Tabla 10. Técnicas según electrodo de trabajo empleado

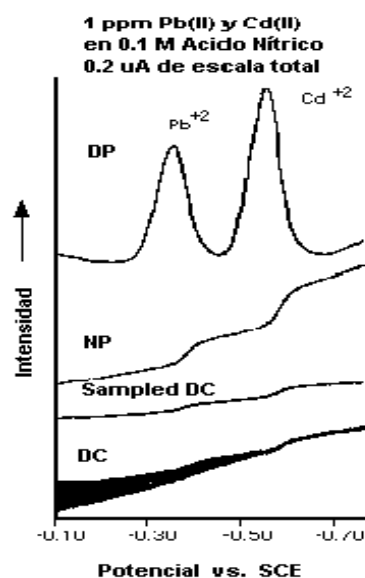
Polarografía	Siempre que el electrodo de trabajo sea de mercurio y además trabaje en condiciones dinámicas (DME y SMDE)
Voltamperometría	Cuando el electrodo de trabajo es sólido o si es de mercurio, la superficie de trabajo permanece constante a lo largo de todo el proceso REDOX (HMDE)

1.4.1.2 Técnicas polarográficas según el potencial aplicado.²⁷

- *Polarografía de corriente directa (DC)*. Esta técnica consiste en aplicar un barrido lineal de potencial a velocidades bajas, menores a 10 mV/s a un electrodo de gota de mercurio, obteniéndose un polarograma característico del sistema analizado. El límite de sensibilidad está en 10^{-5} M debido a la corriente residual.
- *Polarografía de pulsos normales (NP)*. En ésta técnica cada pulso de potencial comienza al mismo nivel (no existe intensidad faradaica); es decir, el potencial se mantiene constante entre los pulsos y la amplitud entre éstos aumenta en pequeños intervalos en forma de una rampa lineal. El límite de detección es de 10^{-7} M.
- *Polarografía diferencial de pulsos (DP)*. Es una técnica que aplica sobre una rampa lineal del potencial incrementos fijos de potencial. La intensidad de corriente registrada es la diferencia entre la intensidad al final del pulso y la intensidad antes de aplicar el siguiente pulso. La técnica DP discrimina muy bien la intensidad capacitiva, llegando a niveles de detección de 10^{-8} a 10^{-9} M.

Como se puede observar en la figura 3, el método diferencial de pulsos (DP) presenta mayor sensibilidad, comparado con la polarografía de corriente directa (DC) y de pulsos normales (NP).²⁷

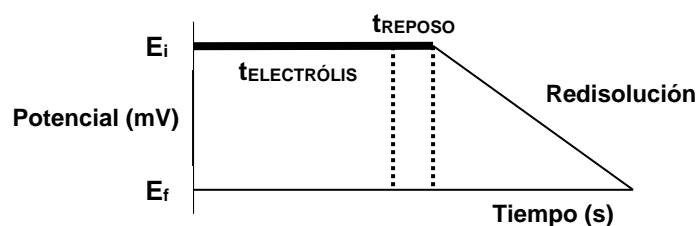
Figura 3. Sensibilidad en función de la técnica polarográfica



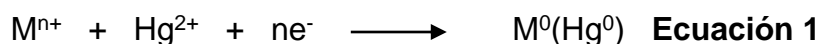
1.4.2 Voltamperometría de redisolución anódica diferencial de pulsos (DPASV). El monitoreo de sustancias tóxicas en el medio ambiente ha llegado a ser materia de amplio interés. La técnica DPASV ha sido ampliamente usada para la medida de dichos metales debido a su rapidez, simplicidad, bajo costo, alta sensibilidad y habilidad para determinar simultáneamente varios metales.²⁸

En DPASV, durante una preelectrólisis a un adecuado potencial aplicado los iones metálicos son reducidos y amalgamados en un electrodo de trabajo, ya sea un sólido como el electrodo de disco rotatorio de oro ó de carbono y en muchos casos, un electrodo de gota de mercurio suspendida (HMDE), donde la superficie de trabajo permanece constante a lo largo de todo el proceso REDOX.²⁵ En la figura 4 se presentan las tres etapas de esta técnica analítica.

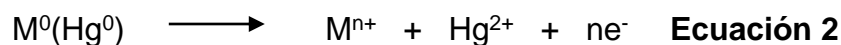
Figura 4. Etapas de la DPASV



Por aplicación de un potencial constante más negativo que el potencial de media onda del analito, éste último se reduce y se disuelve en la gota suspendida. Puesto que solo se deposita una fracción del analito contenido en la solución, la reducción debe efectuarse durante un tiempo y una agitación reproducible.

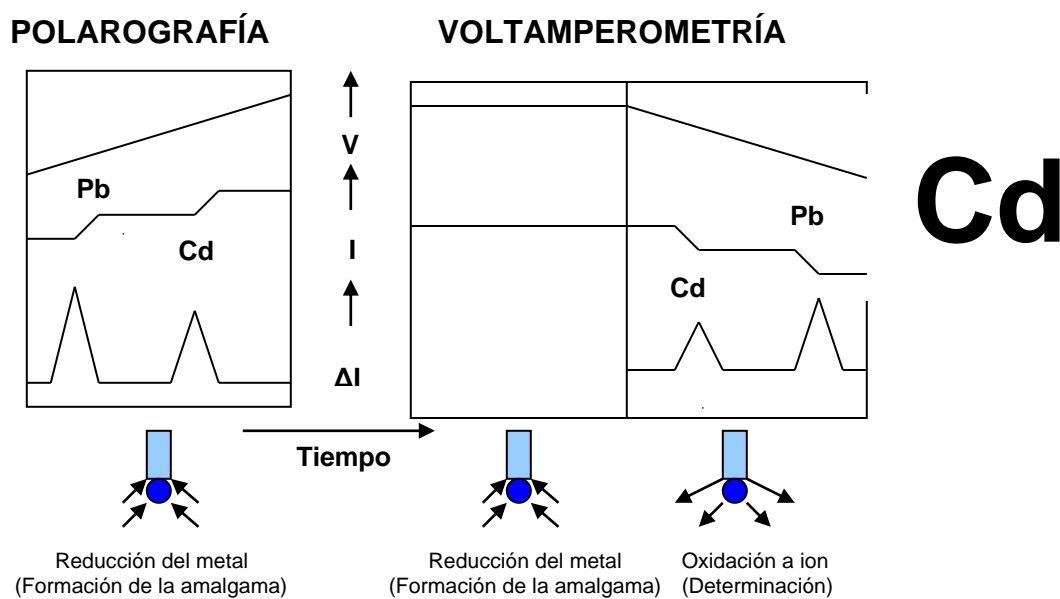


Después de haber concentrado el analito en la gota durante cierto tiempo, se suspende la agitación y el potencial se incrementa a velocidad constante para reoxidar el analito contenido en la gota. Durante esta oxidación, la corriente alcanza un valor máximo que es proporcional a la cantidad de analito que se ha depositado. Para cada análisis se genera una nueva gota de mercurio.²⁶



En la figura 5 se compara el mecanismo utilizado en polarografía y en voltamperometría.

Figura 5. Comparación de la técnica polarográfica y voltamperométrica



1.4.2.1 *Preparación de análisis voltamperométricos.* Para poder analizar una sustancia por técnicas voltamperométricas (aniones, cationes, inorgánicos, orgánicos), la sustancia o alguno de sus posibles complejos, debe ser electroactiva durante el rango de trabajo, limitado por el medio y el electrodo de trabajo utilizado. El proceso sería muy similar al descrito en la tabla 11.

Tabla 11. Preparación del análisis voltamperométrico

Preparación de la muestra	Generalmente debe estar en disolución. Aunque hay algunas aplicaciones para el estado sólido y gaseoso
Adición de electrolito soporte	Proporcionar una conductividad eléctrica, ajustar el pH o formar algún complejo con la sustancia a analizar. Incrementa la selectividad, regula la resistencia eléctrica de la celda, controla la migración de los iones entre el electrodo de trabajo y el auxiliar
Técnica	Elegir la técnica a utilizar y sus parámetros en función de la concentración de la sustancia a analizar
Cuantificación	Comparando la respuesta de la muestra (intensidad de corriente) con respecto a un patrón

1.5 TOMA, CONSERVACIÓN Y TRATAMIENTO DE MUESTRAS

Una completa e inequívoca conservación de las muestras, sean procedentes de aguas residuales domésticas, residuos industriales o residuos naturales, es imposible en la práctica. Con independencia del tipo de muestras de que se trate, nunca puede conseguirse la estabilidad completa de todos sus componentes; algunos análisis pueden verse afectados con mayor facilidad que otros como pérdida de cationes por adsorción en las paredes de los envases, cambios en el pH, temperatura y gases disueltos. En el mejor de los casos, las técnicas de conservación sólo retrasarían los cambios químicos y biológicos que inevitablemente se producen después de la toma.²²

1.5.1 Muestreo. El propósito de las operaciones de muestreo consiste en extraer del cuerpo de aguas que se investiga, una cantidad de muestra representativa, suficiente como para poder realizar con ella la totalidad de las pruebas que se requieren, no tan grande como para poderla transportar fácilmente hasta el laboratorio en un intervalo de tiempo tan corto, como para que su composición no cambie apreciablemente antes de realizar las pruebas.

Dependiendo de las formas como se realiza un muestreo, éste puede ser de naturaleza *puntual*, *compuesta* o *integrada*. Una muestra puntual es aquella que se recoge en un lugar y momento determinado. Este tipo de muestra se recolecta cuando se sabe que la fuente de la que proviene es constante en su composición durante un periodo considerable.

Las muestras compuestas en la mayoría de los casos, se refiere a una combinación de muestras sencillas o puntuales tomadas en el mismo sitio durante diferentes tiempos. Este tipo de muestreo es empleado para observar concentraciones promedio, usadas para calcular las respectivas cargas o la eficiencia de una planta de tratamiento de aguas residuales.

Las muestras integradas se obtienen de mezclar muestras individuales, recogidas en distintos puntos o con la menor separación temporal posible. Un ejemplo de la necesidad de muestreo integrado ocurre en ríos o corrientes que varían en composición a lo ancho y profundo de su cauce.

1.5.2 Conservación. El éxito de un análisis de aguas, depende en gran parte de las precauciones que se tengan en la toma de la misma y su conservación para cada uno de los parámetros que se quieran determinar. La tabla 12 es una compilación de normas estándares para el muestreo y preservación de muestras en campo, para algunos de los parámetros de medida más frecuentes.

Tabla 12. Recomendaciones para el muestreo y preservación de muestras de acuerdo con las mediciones²²

Parámetro	Recipiente	Volumen mínimo (mL)	Tipo muestra	Preservación	Tiempo máx. conservación
pH	P ó V	50	S	Inmediato	-
Conductividad			S ó C		
Temperatura			S		
Sólidos	P ó V	200	S ó C	Refrigerar	2 – 7 días
Nitrógeno Total	P ó V	500	S ó C	H ₂ SO ₄ 96% hasta pH<2. Refrigerar	28 días
Fósforo Total	V (L)	500	S ó C	5 gotas HCl 1:1 37%. Refrigerar	28 días
DBO ₅	P ó V	1000	S	Refrigerar	48 horas
DQO	P ó V	100	S ó C	H ₂ SO ₄ 96% hasta pH<2. Refrigerar	28 días
Cadmio	P (L) ó V (L)	500	S	Agregar HNO ₃ 65% hasta pH<2. Refrigerar	6 meses
Plomo					
Mercurio					

P: Plástico (polietileno)

C: Compuesto

V: Vidrio

Refrigerar: Almacenar a 4 °C en ausencia de luz

S: Simple

P (L), V (L): Plástico o vidrio lavado con HNO₃

Para la conservación de metales, inmediatamente después del muestreo las muestras se acidulan a pH <2 con ácido nítrico concentrado para reducir al máximo la precipitación, intercambio iónico o la adsorción de algunos metales en las paredes del envase. Para disminuir la volatilización o biodegradación entre el momento de hacer el muestreo y el de proceder al análisis, se debe mantener la muestra a una temperatura de 4 °C. En estas condiciones, las muestras con concentraciones de metal de varios mg/L se mantienen estables a lo largo de un periodo de hasta seis meses. Tratándose de niveles de metal del orden de µg/L, analizar lo antes posible después del muestreo. Para el análisis de metales totales se realiza la digestión sin necesidad de filtrar.

1.5.3 Digestión preliminar de metales. Con objeto de reducir la interferencia de la materia orgánica y convertir el material asociado a las partículas en una forma (metal libre y electroquímicamente activo) que pueda determinarse por voltamperometría de redisolución anódica, las muestras requieren en general un tratamiento previo antes del análisis.

El ácido nítrico digerirá la mayoría de las muestras de forma adecuada, algunas muestras pueden necesitar la adición de ácido perclórico, clorhídrico o sulfúrico para una digestión completa. En la tabla 13 se presenta una guía para determinar los ácidos que se pueden emplear (además de HNO₃) para llegar a una digestión completa, siendo recomendable la mezcla HNO₃-HClO₄ o HNO₃-HF, para la digestión de materia orgánica o minerales de difícil oxidación presentes en los lixiviados.

Tabla 13. Ácidos utilizados junto con HNO₃ para preparación de la muestra

ÁCIDO	Recomendado para	Útil para	No recomendado para
HCl	Ag	Sb, Ru, Sn	Th, Pb
H ₂ SO ₄	Ti	-	Ag, Pb, Ba
HClO ₄	-	Materiales orgánicos	-
HF	-	Materiales silíceos	-

Como el objetivo principal de éste trabajo es la estandarización de la técnica voltamperométrica de redisolución anódica diferencial de pulsos (DPASV), se realizó un muestreo en el cual se pudo verificar su validez y aplicabilidad en muestras de lixiviados jóvenes y maduros (matriz real) de una zona expuesta a la presencia de metales tóxicos como cadmio, plomo y mercurio. Además, la DPASV en la actualidad representa una técnica refinada, limpia y simple que ofrece bajos límites de detección, convirtiéndose en una metodología alternativa, viable económica y técnicamente.

2. METODOLOGÍA

2.1 EQUIPOS Y REACTIVOS

La metodología de éste trabajo se desarrolló utilizando reactivos y solventes de grado analítico. En la siguiente sección se listan los instrumentos utilizados así como los reactivos empleados para las diferentes determinaciones.

2.1.1 Equipos

- Balanza analítica PRECISA XT 220A (220 g/0.001 g)
- pH Metro METTLER TOLEDO MP 120
- Conductímetro THERMO ORION - Modelo 135 A
- Electrodo conductímetro ORION - Modelo 013010 A
- Planchas CORNING PC-420
- Incubadora PRECISA - Modelo 815
- Espectrofotómetro ultravioleta – visible INTRALAB - DMS 100

- Equipo de digestión y destilación BÜCHI
- Horno FISCHER SCIENTIFIC - Modelo 851 F
- Nevera INDUCOL - Modelo CL 18
- Polarógrafo analizador de trazas 746 VA – STAND 747 VA METROHM, el cual trabaja con los siguientes electrodos: Electrodo Multimodo de Mercurio (MME), Electrodo de Referencia Ag/AgCl/KCl 3.0 mol/L y Electrodo Auxiliar de Platino (Pt)

2.1.2 Reactivos

• Ácido acético 99.8% Merck	• Fosfato diácido de potasio 98.0-100.5% Carlo Erba
• Ácido perclórico 65.0% Merck	• Fosfato monoácido de sodio Carlo Erba
• Ácido sulfúrico 96.0% Merck	• Fosfato monoácido de potasio 98.0% Carlo Erba
• Ácido clorhídrico 37.0% Merck	• Sulfato ferroso amoniacal 98.0% Carlo Erba
• Ácido nítrico 65.0% Merck	• Sulfato de mercurio 99.2% J.T. Baker
• Solución estándar de Pb 1000 mg Merck	• Sulfato de magnesio 100.7% Mallinckrodt
• Solución estándar de Cd 1000 mg Merck	• Sulfato de manganeso 99.3% J.T. Baker
• Solución estándar Hg 1000 ppm Mol Labs	• Sulfato de plata Carlo Erba
• Mercurio polarográfico Merck	• Hidróxido de sodio 98.0% Carlo Erba

• Nitrógeno gaseoso grado 4.5 AGA	• Hidroxilamina Mallinckrodt
• Cloruro de calcio 99.0-102.0% Carlo Erba	• Acetato de amonio 99.9% Merck
• Cloruro férrico 97.0-102.0% Carlo Erba	• Acetato de sodio 99.0-100.5% Merck
• Cloruro de amonio 100.5% J.T. Baker	• Tioúrea Merck
• Cloruro de estaño Carlo Erba	• Tiosulfato de sodio 99.5% J.T. Baker
• Cloruro de sodio 99.5% Merck	• Carbonato de sodio Merck
• Cloruro de potasio 99.5% Merck	• Dicromato de potasio 99.9% Carlo Erba
• Yoduro de sodio Mallinckrodt	• Sal disódica EDTA 100.2% Merck
• Yoduro de potasio J.T. Baker	• Molibdato de amonio J.T. Baker
• Fluoruro de potasio 99.0% Merck	• Fenantrolina Merck

2.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA DIFERENCIAL DE PULSOS (DPASV)

2.2.1 Técnica Voltamperométrica. Para la determinación de metales pesados en lixiviados jóvenes y maduros del relleno sanitario “El Ojito”, se utilizó la voltamperometría de redisolución anódica diferencial de pulsos (DPASV) con electrodo de gota de mercurio (HMDE) para cuantificar cadmio y plomo, para mercurio con electrodo de disco rotatorio de oro (RDE). Como electrodo de referencia se empleó Ag/AgCl, KCl 3.0 M y como electrodo auxiliar Pt.

2.2.2 Solvente. El solvente utilizado en todas las determinaciones es agua deionizada (0.6 μ S). Este solvente presenta una serie de propiedades que lo hacen adecuado para el análisis. Por ejemplo, sostiene las especies iónicas Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} , su polaridad permite solvatar el analito, sirve como medio de transporte de los iones al electrodo de trabajo y además, es compatible con la matriz ya tratada.

2.2.3 Elección del electrolito soporte. En el análisis voltamperométrico se requiere una solución electrolítica conocida como *electrolito soporte*. Este se adiciona a la celda y define el rango de potencial del análisis. Se estudiaron diversos electrolitos para cadmio y plomo: $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 0.1 M, KCl 1.5 M con NaOH 0.5 M/ CH_3COOH 0.5 M y $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 1.0 M con CH_3COONa 0.5 M, tomando como base el ajuste del pH.

Para mercurio se estudiaron dos sistemas como electrolitos soportes: el primero consistió en NaCl 0.1 M, Na_2EDTA 0.1 M y HClO_4 al 70%; y el segundo en NaCl 0.1 M, Na_2EDTA 0.1 M y HNO_3 al 40%.

2.2.4 Condiciones experimentales. Se estandarizaron los parámetros voltamperométricos para la determinación de cadmio, plomo y mercurio en lixiviados jóvenes y maduros estableciéndose las condiciones óptimas para el análisis, tales como: potencial de electrólisis, tamaño de la gota de mercurio (para cadmio y plomo), periodo de concentración o electrólisis, tiempo entre pulsos, tiempo de equilibrio, potencial entre pulsos, amplitud de cada pulso y volumen de muestra.

2.2.5 Método de cuantificación. La cuantificación se realizó por el método de curva de calibración, la cual consiste en preparar una serie de soluciones con concentraciones conocidas del analito, se registra un voltamperograma de cada solución y se grafica la corriente contra la concentración del analito. Finalmente se registra el voltamperograma de la solución problema en las mismas condiciones experimentales. La concentración del analito se determina a partir del valor medido de la corriente del problema y de la curva de calibración.²⁹

2.3 ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO (DPASV)

Mediante la estandarización del método analítico DPASV se desea obtener en forma experimental y para las condiciones particulares del laboratorio, los valores de los parámetros que servirán como criterio de confianza del método; éstos parámetros son: linealidad, precisión (repetitividad y reproducibilidad), sensibilidad (límite de detección y límite de cuantificación), exactitud y porcentaje de recuperación.

2.3.1 Linealidad. Para la determinación de cadmio y plomo se prepararon las soluciones de referencia de 100 ppm para cada analito, a partir de los estándares de 1000 mg, respectivamente.

Las soluciones estándar de trabajo se prepararon por dilución de las anteriores soluciones con el fin de obtener un rango de concentraciones de 100 a 1500 ppb, que por dilución en la celda polarográfica la concentración final fue de 21.43 a 107.14 ppb.

Para la determinación de mercurio se preparó una solución estándar de referencia de 40 ppm a partir de la solución estándar de Hg^{2+} de concentración 1000 ppm (± 3). El rango de concentración para la construcción de la curva de calibración fue de 1.52 a 50.00 ppb después de la dilución en la celda polarográfica. Todas las soluciones de trabajo se prepararon en agua deionizada con conductividad de 0.5 μS y se almacenaron a 4 °C.

Cada solución estándar de cadmio, plomo y mercurio se midió por triplicado y a partir de los datos obtenidos de las corrientes y sus respectivas concentraciones, se trazaron las curvas correspondientes.

2.3.2 Precisión. La precisión la componen la repetitividad y la reproducibilidad. Con el fin de observar el grado de concordancia entre los datos individuales y la repetitividad de la técnica, cada punto de la curva se midió por triplicado determinándose la desviación estándar (s) y la desviación estándar relativa (RSD).

Para determinar la reproducibilidad del método, tres soluciones patrón de cadmio, plomo y mercurio de diferente concentración fueron analizadas durante 15 días consecutivos una sola vez por día, con la finalidad de observar la desviación estándar relativa después de un mes de analizadas.

2.3.3 Sensibilidad. Para calcular el límite de detección LD y el límite de cuantificación LC ³⁰, se utilizaron los datos de la curva de calibración establecida para determinar mercurio. Para cadmio y plomo fue necesario construir una curva de calibración adicional con un rango de concentración menor (1.50 a 21.40 ppb). Cada punto de las curvas se midió por triplicado y de ésta manera se calculó la

mínima concentración de cadmio, plomo y mercurio detectable y cuantificable por el método DPASV.

2.3.4 Exactitud. La exactitud se evaluó calculando el porcentaje de error de tres soluciones patrón de cadmio, plomo y mercurio, tomando su concentración como un valor real para posteriormente compararlos con las concentraciones obtenidas interpoladas en las curvas de calibración.

2.4 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE LIXIVIADOS JOVENES Y MADUROS PARA DETERMINAR Cd²⁺, Pb²⁺ Y Hg²⁺

2.4.1 Limpieza del material. Para evitar interferencias debidas a la contaminación secundaria por metales traza (cadmio, plomo, mercurio, zinc, cromo), todo el material utilizado debe estar exento de éstos, como también se debe garantizar la pureza de los reactivos químicos (grado analítico).

El material de vidrio y el material de polipropileno primero se lavó con detergente libre de fosfatos alcalinos, se enjuagó con agua destilada y se dejó dos días con ácido nítrico (10% v/v). Luego se lavó cinco veces con agua destilada y deionizada con conductividad menor de 1.0 µS y se secó a 50 °C de temperatura.

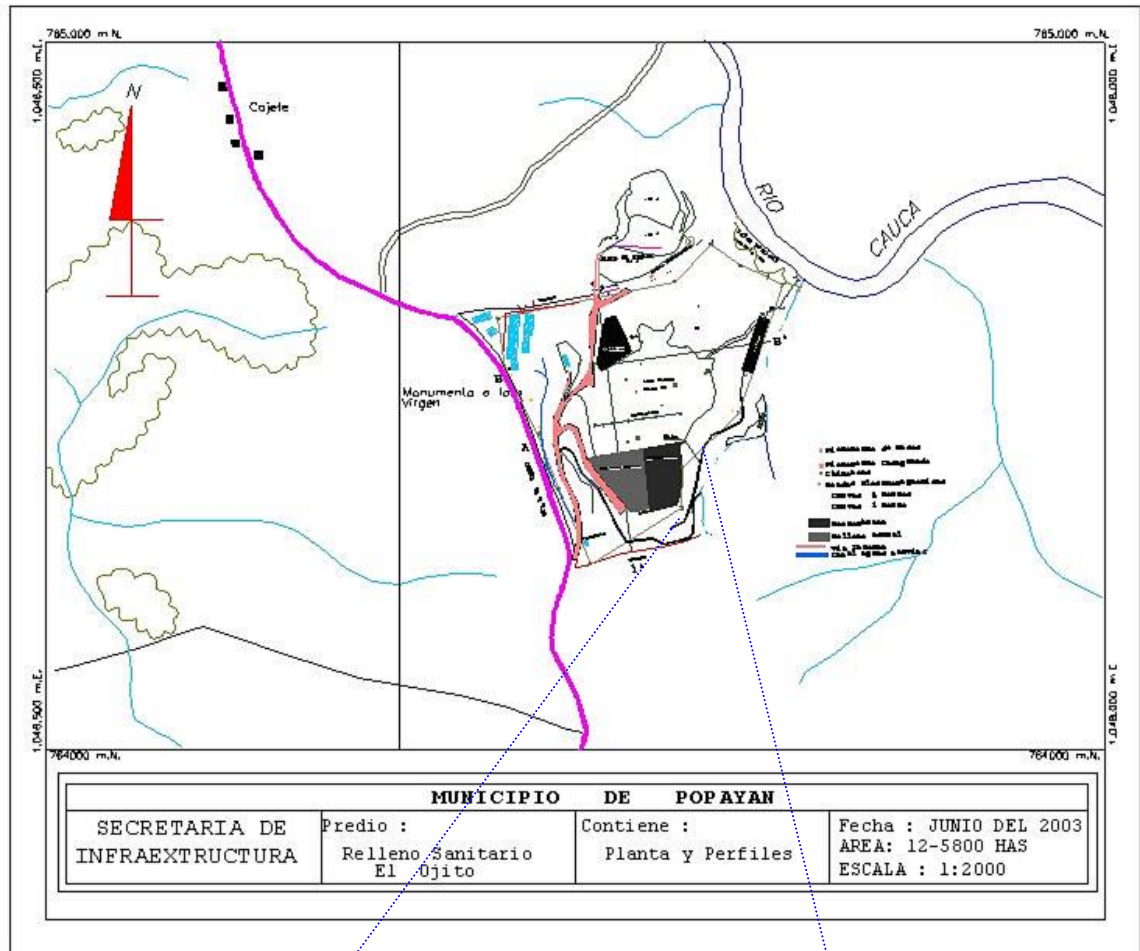
2.4.2 Toma de muestras. Como el objetivo principal de éste trabajo es la estandarización de la técnica analítica, se realizó un muestreo en el cual se pudo verificar su validez y aplicabilidad en muestras de aguas residuales (matriz real) de

una zona expuesta a la presencia de metales tóxicos como cadmio, plomo y mercurio.

Se realizó un muestreo compuesto de los lixiviados jóvenes y maduros del relleno sanitario “El Ojito” ubicado en el municipio de Popayán, Departamento del Cauca (figura 6). Este relleno presenta dos canales de salida encargados del drenaje de lixiviados maduros y jóvenes, los cuales corresponden a los bloques de basura 1 y 2, respectivamente. El bloque 1 o bloque antiguo, fue el lugar de disposición final de residuos sin ningún tipo de tratamiento desde 1999 hasta el 2002. A partir de éste año y hasta la fecha, los residuos son depositados en el bloque 2 bajo las medidas correctivas aplicadas en el Plan de Manejo Ambiental.

Teniendo en cuenta que se trabajó con muestras de lixiviados jóvenes y maduros, también fue posible estudiar el comportamiento de los metales pesados según la edad del relleno y correlacionar éstos valores con otros parámetros fisicoquímicos como DBO₅, DQO, SST, fósforo, hierro, nitrógeno, etc., los cuales son empleados como indicadores del nivel de contaminación.³¹

Figura 6. Ubicación del relleno sanitario “El Ojito” y los puntos de muestreo:
 (a) lixiviado joven y (b) lixiviado maduro



(a)



(b)



2.4.2.1 Recipientes de muestreo. Para el almacenamiento y transporte de las muestras de lixiviados jóvenes y maduros, se utilizaron recipientes plásticos de 2 L, los cuales fueron previamente lavados con ácido nítrico al 10%, agua destilada y agua deionizada (0.6 μ S).

2.4.2.2 Recolección de las muestras. La recolección de las muestras se realizó en dos recipientes plásticos con capacidad para 2 L de agua, los cuales fueron purgados con agua del mismo lixiviado antes de tomar la muestra. Posteriormente, se tomaron volúmenes de 300 mL cada 60 minutos durante un periodo de 6 horas para completar un volumen total de 1800 mL. Para cada recolección se midió “*in situ*” por triplicado temperatura, pH, conductividad y caudal.

Durante las operaciones de muestreo se llevó un registro de cada muestra, en donde se especificó su identificación, tipo de análisis, número de muestra, lugar, fecha, hora de toma y descripción de los aspectos relevantes encontrados en el sitio de muestreo.

2.4.2.3 Preservación de las muestras. Las muestras de lixiviados jóvenes y maduros, ya recolectadas, se llevaron a pH <2 con ácido nítrico concentrado y se refrigeraron a 4 °C para ser transportadas a la Unidad de Análisis Industriales – Laboratorio de Aguas, donde se analizaron en un periodo no mayor a tres semanas.

2.4.3 Tratamiento de las muestras. A las muestras de lixiviados jóvenes y maduros se les efectuó una digestión ácida con el fin de eliminar completamente

la materia orgánica. Las digestiones para los metales cadmio, plomo y mercurio se realizaron por triplicado empleando paralelamente blancos de reactivos.

2.4.3.1 Digestión para la determinación de cadmio y plomo. Para la determinación de cadmio y plomo se efectuó una digestión abierta con HNO₃ 65% y HClO₄ 65%. A 50 mL de lixiviado joven y maduro se adicionó 5 mL de HNO₃ hasta punto final con naranja de metilo, la mezcla se calentó fuertemente y se evaporó hasta 15-20 mL. Luego se adicionó nuevamente 10 mL de HNO₃ y 10 mL de HClO₄, enfriando el erlenmeyer entre las adiciones. Se evaporó suavemente hasta la aparición de humos blancos densos de HClO₄. Para completar la digestión se adicionó 10 mL de HNO₃ y se evaporó hasta 20 mL. Posteriormente, se enfrió la mezcla, se diluyó hasta 50 mL con agua deionizada y se llevó a ebullición para expulsar el cloro o los óxidos de nitrógeno. Finalmente se enfriaron las muestras, se filtraron y aforaron a 25 mL. El tiempo de digestión fue de 6 horas aproximadamente.²²

2.4.3.2 Digestión para la determinación de mercurio. A 50 mL de lixiviado joven y maduro se adicionó 10 mL de HNO₃ 65% y 10 mL de H₂SO₄ 96%. Debido a que el mercurio se volatiliza rápidamente se hizo reaccionar con tiourea para formar HgS, compuesto que se conserva hasta el final de la digestión. Las muestras se calentaron en un baño de agua a 95 °C hasta obtener un volumen de 15-20 mL, se enfriaron y aforaron a 25 mL con agua deionizada. El tiempo de digestión fue de 4 horas aproximadamente.³²

2.4.3.3 Porcentaje de recuperación. Para comprobar el método de tratamiento de muestra se determinaron los porcentajes de recuperación, para lo cual se adicionó 1 mL de estándar de cadmio y plomo de concentración 42.86 ppb y 1 mL de

estándar de mercurio de 10.0 ppb a la muestra de lixiviado maduro. Estos reactivos se adicionaron antes de la digestión, con un blanco de ácidos y de lixiviados como referencia. Debido a que el método voltamperométrico presenta la ventaja de determinar simultáneamente cadmio y plomo, éstos se cuantificaron realizando un sólo barrido desde -800 hasta -200 mV.

Estas determinaciones fueron realizadas por triplicado. Se evaluó si la cantidad adicionada de cadmio, plomo y mercurio se recupera luego de realizar el método de digestión. En esta parte y durante todo el desarrollo del trabajo, se hicieron blancos de los reactivos con el fin de corregir la contaminación de las muestras o de los patrones.

Después de haber terminado la parte anterior, se prosigue a realizar la extracción de las muestras de lixiviados jóvenes y maduros, previa estandarización de la técnica analítica.

2.5 DETERMINACION DE CADMIO, PLOMO Y MERCURIO EN LIXIVIADOS JOVENES Y MADUROS POR DPASV

Una vez estandarizado el método voltamperométrico y optimizados los parámetros de tratamiento de muestras, se procedió a realizar la confirmación de la presencia de metales pesados como cadmio, plomo y mercurio en lixiviados y realizar su cuantificación; para ello se fijaron las condiciones de trabajo mediante la técnica DPASV.

Cada muestra de lixiviado se analizó por duplicado en días diferentes y en la celda electroquímica, el análisis se efectuó por triplicado, para obtener un promedio como resultado final del nivel de cadmio, plomo y mercurio en lixiviados jóvenes y maduros del relleno sanitario “El Ojito” de la ciudad de Popayán.

2.6 ANÁLISIS FISICOQUÍMICO DE LIXIVIADOS JOVENES Y MADUROS

Para realizar el muestreo y preservación de las muestras de lixiviados jóvenes y maduros necesarias para el análisis fisicoquímico, se siguieron las recomendaciones listadas en la tabla 12. Una vez en el laboratorio, se determinaron los siguientes parámetros fisicoquímicos basados en los métodos oficializados en el Standard Methods y estandarizados en la Unidad de Análisis Industriales – Laboratorio de Aguas. Cada ensayo se realizó por triplicado empleando en todos los casos blancos de reactivos.^{22, 33}

2.6.1 pH, temperatura y conductividad. Simultáneamente a la recolección de las muestras se midió directamente en campo el pH, temperatura y conductividad de las muestras individuales del lixiviado. Con la determinación de éstos parámetros “in situ” se eliminan una serie importante de errores derivados de la influencia del recipiente que contiene la muestra y de las posibles alteraciones que puedan sufrir los componentes del agua en su conservación hasta que finalmente se analicen en el laboratorio.

2.6.2 Sólidos totales, disueltos y suspendidos totales.

- *Sólidos totales (ST).* Se evaporaron 50 mL de muestra en plancha de calentamiento, luego se secó el residuo a 93-95 °C en estufa, se enfrió en el desecador y se pesó. Esta operación se repitió hasta obtener un peso constante.
- *Sólidos disueltos (SD).* Se filtraron 50 mL de muestra a través de membrana de 0.45 µm, se evaporó la muestra filtrada en plancha de calentamiento y luego se secó el residuo a 103-105 °C en estufa durante una hora. Se dejó enfriar en el desecador y se pesó hasta obtener un peso constante.
- *Sólidos suspendidos totales (SST).* Se determinaron mediante la diferencia entre los sólidos totales y los sólidos disueltos.

2.6.3 Oxígeno disuelto (OD). Debido al alto contenido de materia orgánica presente en las muestras, el volumen empleado para realizar la determinación fue de 1 y 0.5 mL para lixiviado joven y maduro, respectivamente. Este volumen de muestra se adicionó en botellas winkler más 296 mL de agua de dilución y soluciones de sulfato de amonio, álcali yoduro, fluoruro de potasio y ácido sulfúrico concentrado. La botella se invirtió hasta completa homogeneidad de la solución. Luego se tomaron 202 mL de ésta solución, se titularon con tiosulfato de sodio 0.025 N previamente estandarizado y se calculó el oxígeno disuelto inicial (OD_i).

2.6.4 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅). Para la siembra de las muestras se adicionó el mismo volumen de lixiviado empleado en la determinación de OD y se completó hasta 300 mL con agua de dilución en botellas winkler. Se taparon las botellas, se hizo un sello hidráulico sin dejar burbujas y se incubaron a

20 °C (± 0.1) durante cinco días. Para calcular el oxígeno disuelto final (OD_f) se siguió el mismo procedimiento empleado para OD_i .

2.6.5 Demanda química de oxígeno (DQO). Debido a que las muestras de lixiviado joven y maduro presentaron un alto contenido de materia orgánica, se realizó una dilución de 5 mL de muestra en 50 mL de agua deionizada. Posteriormente se determinó la demanda química de oxígeno, haciendo una digestión a reflujo abierto de 10 mL de muestra diluida con dicromato de potasio 0.25 N para oxidar la materia orgánica en presencia del reactivo de ácido sulfúrico, el cual tiene un catalizador cuya función es elevar la temperatura. La cantidad de dicromato que no reaccionó después de la digestión se tituló con sulfato ferroso amoniacal 0.25 N previamente estandarizado. De ésta manera la cantidad de dicromato consumido fue calculada en términos de oxígeno equivalente en mg/L de muestra.

2.6.6 Nitrógeno orgánico total por el método microkjeldahl. Primero se realizó la digestión de 25 mL de muestra de lixiviado con ácido sulfúrico concentrado, un catalizador compuesto por sulfato de potasio, sulfato cúprico y dióxido de titanio por un espacio de dos horas. Luego se dejó enfriar la muestra digestada y se destiló recogiendo el destilado en ácido bórico al 2%, para finalmente titular con una solución estandarizada de ácido clorhídrico 0.1 N y determinar así el nitrógeno orgánico total.

2.6.7 Fósforo total. Para la determinación de fósforo las muestras de lixiviado fueron digestadas con ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrado hasta obtener un volumen final de aproximadamente 1 mL. Luego se neutralizó con hidróxido de sodio, se aforó a 100 mL y se tomó una alícuota de 25 mL, la cual reaccionó con

molibdato de amonio y cloruro estañoso para formar un complejo de color azul que se midió en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 690nm. La concentración de fósforo total en las muestras se determinó por interpolación de las absorbancias en la curva patrón.

2.6.8 Hierro total. Para la determinación de hierro las muestras de lixiviado fueron digeridas con ácido clorhídrico 1:1 hasta un volumen aproximado de 1 mL. Luego se adicionó agua deionizada, se filtró y aforó a 100 mL. Posteriormente se tomó una alícuota de 25 mL de muestra filtrada y se adicionó ácido sulfúrico 1:3, hidroxilamina, fenantrolina y buffer de acetato de amonio/ácido acético, para formar un complejo de color rojo-naranja que corresponde a un quelato de tres moléculas de fenantrolina por cada átomo de hierro, el cual se midió en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 510nm. La concentración de hierro en las muestras se determinó por interpolación de las absorbancias en la curva patrón.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

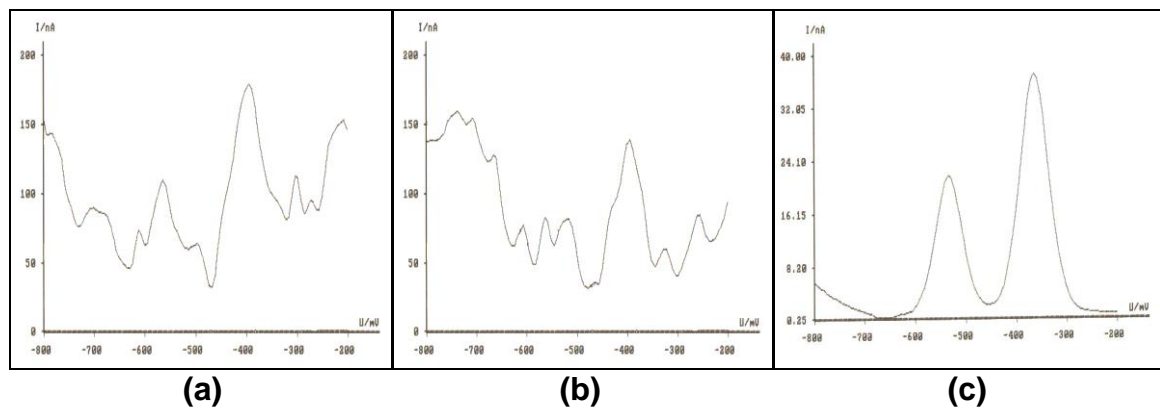
3.1 ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA VOLTAMPEROMÉTRICA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA DIFERENCIAL DE PULSOS (DPASV)

Primero se estandarizó la metodología para establecer las condiciones de trabajo óptimas y posteriormente estudiar el comportamiento voltamperométrico del cadmio, plomo y mercurio en muestras reales tan complejas como son los lixiviados jóvenes y maduros de un relleno sanitario, los cuales presentan una exposición directa a las fuentes de contaminación de estos metales pesados.

3.1.1 Elección del electrolito soporte. Un aspecto de importancia es el control del pH, siendo un factor directamente influyente en la determinación de cadmio y plomo en lixiviados. Luego de una severa digestión, éste oscila en un rango no estable de 1 a 1.5 por lo que es necesario utilizar una solución tampón o buffer para mantenerlo constante en la celda electroquímica antes, durante y después de cada análisis. El rango de pH debe ser adecuado para que el potencial del analito se mantenga constante y permita que los picos de las diferentes soluciones patrón preparadas para construir la curva de calibración aparezcan en el mismo potencial. El rango de pH óptimo determinado fue de 4.0 a 4.5, por lo cual los electrolitos soportes fueron preparados con un pH de 4.5, éste valor de pH concuerda con los reportados por otros autores para determinaciones similares en matrices de bajo pH.^{34, 35, 36}

Cuando se utilizaron para cadmio y plomo los siguientes electrolitos soportes: $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 0.1 M y KCl 1.5 M/ CH_3COOH 0.5 M, se observó que los picos no tenían una forma adecuada y se presentó un desplazamiento del potencial para plomo, generando interferencias con cadmio y produciendo solapamiento, hechos que dificultaron la cuantificación simultánea de éstos dos metales. Además, como se muestra en la figura 7 los picos nos son reproducibles y no presentan alta resolución.

Figura 7. Influencia del electrolito soporte sobre la resolución y sensibilidad de los picos de cadmio y plomo por DPASV. **(a)** $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 0.1 M, **(b)** KCl 1.5 M/ CH_3COOH 0.5 M y **(c)** $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 1 M con CH_3COONa 0.5 M



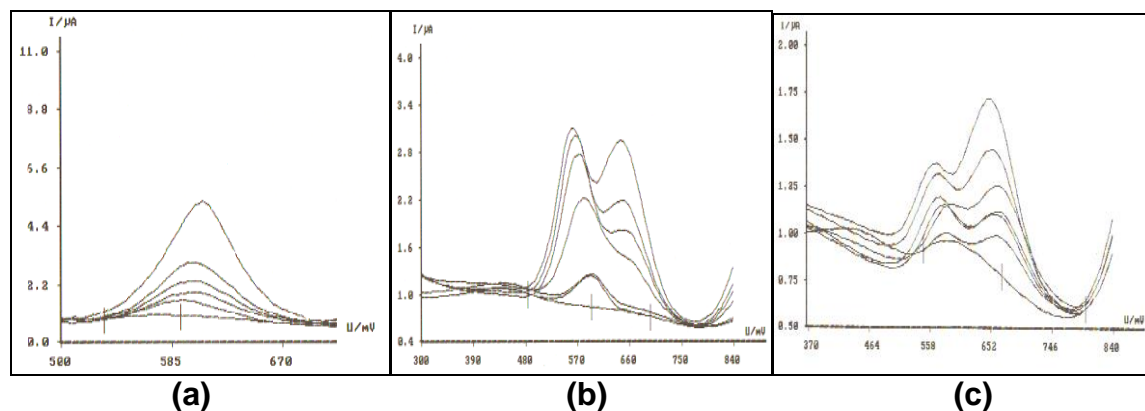
Al emplear como electrolito soporte $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 1 M con CH_3COONa 0.5 M, los picos presentaron óptima resolución y no aparecieron interferencias de otras especies. Este electrolito mantiene el pH durante todo el procedimiento electroquímico en un rango entre 4.0 y 4.5, y el potencial de reducción del Cd^{2+} y Pb^{2+} en un rango aproximado a -590 y -420 mV, respectivamente. Mediante el uso de éste electrolito soporte fue posible cuantificar simultáneamente cadmio y plomo, realizando un barrido de potencial desde -800 hasta -200 mV como se observa en la figura 7 (c).

Para la determinación de mercurio se empleó como electrolito soporte una solución primaria constituida por NaCl 0.1 M, Na₂EDTA 0.1 M y HNO₃ al 40%, con la cual se obtuvieron picos bien definidos y buena resolución como se muestra en la figura 8 (a). Cuando se empleó HClO₄ al 70% como lo reporta METROHM³², se observó la formación de componentes interferentes resultando significativas cuando se analiza a nivel de ppb, esto se verificó con la concentración registrada, que era mucho mayor que la adicionada y por lo tanto la intensidad de los picos era más alta en comparación con los otros electrolitos.

El EDTA se empleó para complejar los iones presentes que pueden interferir en la determinación de mercurio. Como se ilustra en la figura 8 (b) y (c), al disminuir la concentración de EDTA (0.05 M y 0.08 M) los picos de las soluciones patrón de mercurio se distorsionan y ocurre solapamiento entre el pico del analito y otras especies.

A partir de las anteriores observaciones se puede decir que el electrolito soporte formado por NaCl 0.1 M, Na₂EDTA 0.1 M y HNO₃ al 40% permite cuantificar claramente el analito de interés representando una alternativa viable para utilizar en el método. Los otros electrolitos fueron descartados debido a las dificultades que presentaron en el análisis.

Figura 8. Influencia del electrolito soporte sobre la resolución y sensibilidad de los picos de mercurio por DPASV. **(a)** NaCl 0.1 M, Na₂EDTA 0.1 M y HNO₃ al 40%, **(b)** NaCl 0.1 M, Na₂EDTA 0.05 M y HNO₃ al 40% y **(c)** NaCl 0.1 M, Na₂EDTA 0.08 M y HNO₃ al 40%



De otro lado, la presencia de oxígeno interfiere en el análisis de cadmio, plomo y mercurio por lo cual es necesario llevar a cabo una purga con N₂ (g) a una presión de 13 psi. Se encontró que el tiempo mínimo óptimo de purga fue de 180 segundos permitiendo eliminar la mayor cantidad de oxígeno presente en la celda electroquímica.

3.1.2 Condiciones experimentales. La sensibilidad, estabilidad y resolución de los picos obtenidos para cadmio, plomo y mercurio en muestras de lixiviados jóvenes y maduros se ven influenciados por una serie de parámetros voltamperométricos y experimentales, los cuales se pueden variar para aumentar la señal.

3.1.2.1 Potencial de electrólisis (U. meas). El potencial de electrólisis se estudió con el fin de observar el grado de selectividad en el análisis. El potencial de

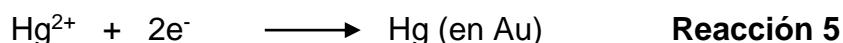
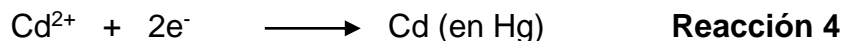
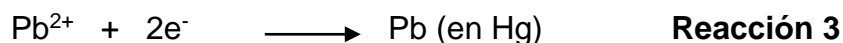
electrólisis estudiado para cadmio y plomo fue de -800 mV, el cual fue adecuado para llevar a cabo el paso de pre-electrólisis de los iones de interés Cd^{2+} y Pb^{2+} , debido a que no se presentaron interferencias por otros iones que pudieran concentrarse a éste mismo potencial. Por lo anterior, el potencial de electrólisis escogido es 210 y 380 mV más negativo que el potencial de cadmio y plomo respectivamente, lo cual asegura que la corriente máxima límite sea alcanzada y además que el tiempo de barrido sea el menor. El potencial de barrido se realizó entonces entre -800 mV y -400 mV para Cd^{2+} , y entre -800 mV y -200 mV para Pb^{2+} .

Para mercurio fue necesario aplicar dos potenciales de electrólisis 370 mV y 500 mV para garantizar la reducción de los iones Hg^{2+} . El potencial de barrido se realizó entre 370 mV y 840 mV.

3.1.2.2 Tamaño de la gota de mercurio (Drop size). Otro aspecto que se analizó para la determinación de cadmio y plomo, fue el tamaño de la gota del electrodo de trabajo HMDE. Se realizaron variaciones en el tamaño de la gota de 5 a 8 y después de algunas observaciones se llegó a la conclusión de que ésta es una variable independiente en el análisis, por lo cual se escogió el menor tamaño de gota (5)³⁷. Para la determinación de mercurio no fue necesario realizar este análisis, puesto que se empleó como electrodo de trabajo el electrodo de disco rotatorio de oro (RDE).

3.1.2.3 Periodo de concentración o electrólisis (MEAS). En el periodo de concentración, el analito es acumulado o concentrado en el electrodo de trabajo HMDE (Cd^{2+} y Pb^{2+}) o RDE (Hg^{2+}). Esto se basa en la migración de los iones por medio de la agitación a 2000 r.p.m. Esta agitación es importante porque permite

que aumente la sensibilidad y la movilidad de los cationes hacia el electrodo de trabajo, en donde es amalgamado y reducido.



Durante la electrolisis se logra aumentar en varios órdenes de magnitud la concentración efectiva del Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} sobre la superficie del electrodo. Por lo anterior, debe ser empleado un adecuado tiempo de concentración.

A medida que se aumenta el periodo de concentración, aumenta la sensibilidad que se manifiesta en la intensidad de la corriente. En un tiempo de 30 y 60 segundos, la altura de los picos fue baja, lo que ocasionó desviaciones altas y datos no coherentes, ya que la concentración de la muestra registrada no fue igual a la concentración adicionada. Este tiempo fue insuficiente para acumular la cantidad de iones cadmio, plomo y mercurio necesaria para su cuantificación.

Al emplear un tiempo de deposición de 100 segundos, se observó una intensidad de corriente relativamente alta. Además, éste tiempo permitió una óptima resolución de los picos con bajos porcentajes de error en el análisis, generando buenos resultados en la evaluación de los datos. De igual manera con tiempos de concentración de 150 y 300 segundos se observaron comportamientos similares al de 100 segundos, sin embargo podría ocasionar la aparición de interferencias por

otros iones que a tiempos menores no se alcanzan a registrar. Puede producirse también una saturación sobre el electrodo de trabajo, debido posiblemente a la acumulación de otros iones que no son de interés. Tiempos de concentración altos pueden conducir a complicaciones manifiestas en la baja proporcionalidad entre la señal final y la concentración del analito.

Por lo anterior se estableció un tiempo óptimo de electrólisis de 100 segundos para cadmio, plomo y mercurio, porque además de permitir las ventajas anteriormente mencionadas, reduce el tiempo de análisis.

3.1.2.4 Tiempo entre pulsos (t. step). El valor óptimo encontrado fue de 0.10 segundos, ya que con tiempos de 0.2 segundos no se observó buena resolución y reproducibilidad.

3.1.2.5 Tiempo de equilibrio (ØSTIR). En esta etapa se elimina la agitación para permitir el reposo o equilibrio de los cationes Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} sobre la superficie del electrodo. Se manejaron varios tiempos de reposo y no se observó una diferencia significativa, por lo tanto el tiempo de equilibrio escogido fue el menor que corresponde a 5 segundos.

3.1.2.6 Potencial entre pulsos (U. step). El potencial entre pulsos esta asociado con el tiempo de barrido y por lo tanto con la velocidad de barrido (**Sweep rate**). De los potenciales estudiados (2, 4, 6, 8 y 10 mV), un potencial intermedio de 6 mV fue el óptimo para los análisis. Cuando el potencial entre pulsos es menor de 6 mV, la velocidad de barrido aumenta, disminuyéndose el tiempo de análisis pero provocando menor resolución y reproducibilidad. Por el contrario, si el potencial

entre pulsos es mayor de 6 mV, la velocidad de barrido es lenta y el tiempo de análisis se ve comprometido.

3.1.2.7 Amplitud de cada pulso (U. ampli). Se observó que entre más alta la amplitud del pulso mayor sensibilidad; sin embargo, una amplitud de pulso alta ocasiona el ensanchamiento de los picos y por consiguiente la pérdida de resolución; esto ocurrió cuando la amplitud fue de 80 mV. Para un potencial de 10 mV la altura de los picos disminuyó y la sensibilidad de los picos se vio afectada. En consecuencia, la amplitud de pulso adecuada fue de 50 mV, la cual es un valor intermedio que permite obtener tanto sensibilidad como resolución.

3.1.2.8 Volumen de muestra (VØ. CSoln). El volumen de muestra adicionado en la celda polarográfica para la determinación de cadmio, plomo y mercurio fue de 1 mL, obteniéndose picos bien definidos, intensidades de corrientes altas y reproducibles y además bajos porcentajes de error. En este sentido, se disminuye el requerimiento de muestra para obtener resultados óptimos.

A continuación se resume en la tabla 14 la secuencia operacional óptima para la determinación de cadmio, plomo y mercurio obtenida experimentalmente.

Tabla 14. Parámetros voltamperométricos para la determinación de cadmio, plomo y mercurio

Parámetros	Metal		
	Cadmio	Plomo	Mercurio
Potencial electrólisis U. meas	-800.0 mV	-800.0 mV	370.0 mV 500.0 mV
Potencial inicial U. start	-800.0 mV	-800.0 mV	370.0 mV
Potencial final U. end	-400.0 mV	-200.0 mV	840.0 mV
Potencial reconocimiento U. verify	-590.0 mV (±10)	-420.0 mV (±10)	615.0 mV (±10)
Purga (N ₂)	180.0 s	180.0 s	180.0 s
Rot. Speed	2000/min	2000/min	2000/min
Tamaño gota Hg Drop size	5.0	5.0	-
Tiempo electrólisis MEAS	100.0 s	100.0 s	100.0 s
Tiempo entre pulsos t. step	0.1 s	0.1 s	0.1 s
Tiempo de equilibrio ØSTIR	5.0 s	5.0 s	5.0 s
Potencial entre pulsos U. step	6.0 mV	6.0 mV	6.0 mV
Tiempo de barrido SWEEP	7.0 s	10.3 s	8.2 s
Velocidad de barrido Sweep rate	60.0 mV/s	60.0 mV/s	60.0 mV/s
Amplitud cada pulso U. ampl	50.0 mV	50.0 mV	50.0 mV
Volumen muestra VØ. CSoln.	1.0 mL	1.0 mL	1.0 mL
Electrolito soporte	CH ₃ COONa/CH ₃ COOH 1.0 M con CH ₃ COONa 0.5 M		Na ₂ EDTA 0.1M NaCl 0.1 M HNO ₃ al 40%
Electrodo Trabajo WE	Gota mercurio (HMDE)		Oro (RDE)
Electrodo Auxiliar AE	Pt		Pt
Electrodo Referencia RE	Ag/AgCl saturado KCl 3.0 M Potencial 0.199 V		Ag/AgCl saturado Potencial 0.199 V

Para cada segmento de operación denominado Cd-DPASV, Pb-DPASV y Hg-DPASV se originaron dos réplicas y un barrido, esto con la finalidad de observar la repetitividad, reproducibilidad, resolución, selectividad y sensibilidad después de haber optimizado los anteriores parámetros voltamperométricos y experimentales.

Para evitar la presencia de impurezas y remover posibles trazas de metales, antes de iniciar cada análisis la celda junto con los electrodos se lavaron con suficiente agua deionizada ($0.6 \mu\text{S}$) y HNO_3 1%. Este procedimiento se repitió varias veces. En la noche los electrodos se dejaban sumergidos en una solución de HNO_3 0.1 M.

Algunos autores^{27, 36, 37, 38 39} reportan condiciones experimentales muy similares a las obtenidas para cadmio y plomo, solamente difieren en la velocidad de barrido (20 mV/s), tiempo de electrólisis (270 s), potencial entre pulsos (2 mV), potencial de electrólisis (-1000 mV) y tiempo de equilibrio (10 s), respectivamente.

Para mercurio también se compararon las condiciones experimentales con las reportadas por otros autores^{32, 40, 41} y se encontró diferencia en la velocidad de barrido (20 mV/s) y tiempo de electrólisis (120 s).

3.1.3 Método de cuantificación. Para los tres metales se empleó como método de cuantificación la curva de calibración, midiendo por triplicado la corriente de cada solución patrón de cadmio, plomo y mercurio de menor a mayor concentración.

Figura 9. Voltamperograma de redisolución anódica diferencial de pulsos (DPASV) para determinación de Cd (II) por curva de calibración. Condiciones experimentales: Tabla 14. Concentraciones, corrientes y potenciales: Tabla 16

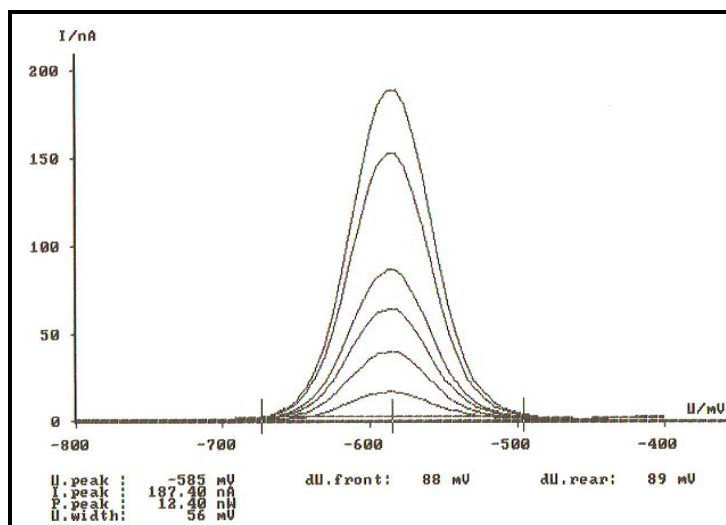


Figura 10. Voltamperograma de redisolución anódica diferencial de pulsos (DPASV) para determinación de Pb (II) por curva de calibración. Condiciones experimentales: Tabla 14. Concentraciones, corrientes y potenciales: Tabla 17

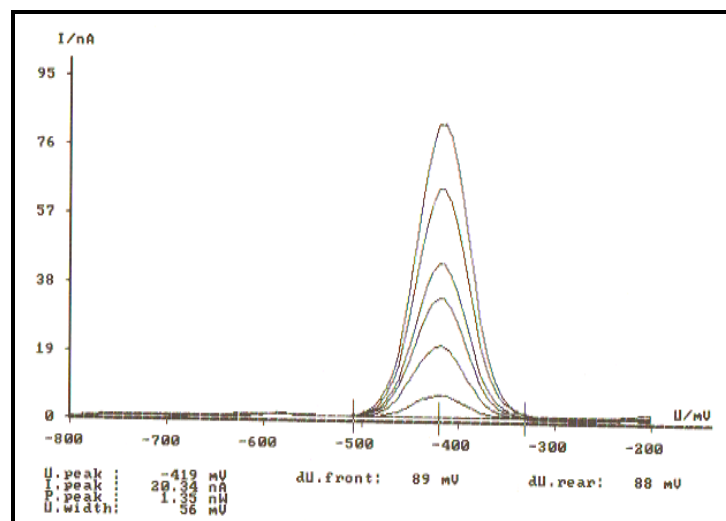
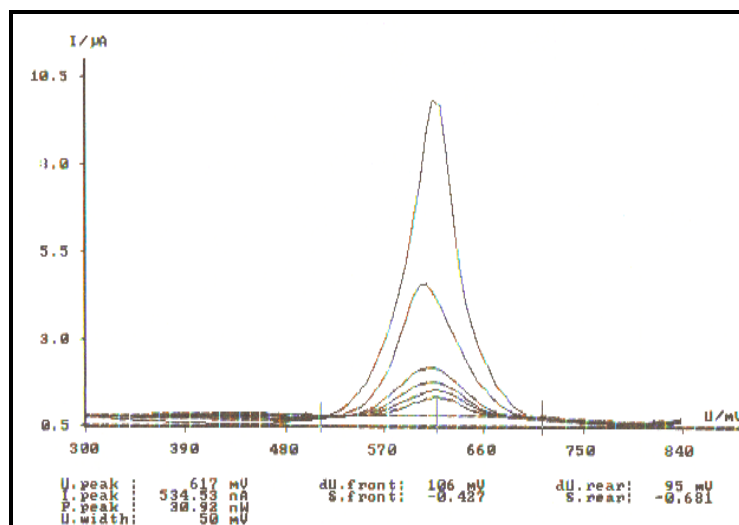


Figura 11. Voltamperograma de redisolución anódica diferencial de pulsos (DPASV) para determinación de Hg (II) por curva de calibración. Condiciones experimentales: Tabla 14. Concentraciones, corrientes y potenciales: Tabla 18



En las figuras 9, 10 y 11 se pueden apreciar los voltamperogramas finales para éstos tres analitos, los cuales presentan una alta resolución, selectividad y sensibilidad, pues la corriente se encuentra en el rango de nA para cadmio y plomo y en μA para Hg, y las concentraciones están en ppb como se muestra en las tablas 16, 17 y 18.

3.2 ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

La estandarización del método voltamperométrico permite establecer los límites prácticos de la técnica y la metodología empleada, además de asegurar la precisión y exactitud de los datos obtenidos. Para tal efecto, se emplean los enunciados y definiciones del anexo.

3.2.1 Linealidad. Se realizó una curva para cadmio, plomo y mercurio en la que se grafica la corriente en función de la concentración de cada una de las soluciones patrón, donde el área bajo la curva es proporcional a la concentración. Las curvas se construyeron teniendo en cuenta los parámetros voltamperométricos y experimentales especificados en la tabla 14.

Las curvas de cuantificación de cadmio y plomo están en un rango de concentración entre 21.43 y 107.14 ppb, para mercurio el rango esta entre 1.52 y 50.0 ppb. Estas concentraciones corresponden a los niveles de estos metales encontrados en aguas residuales.

Figura 12. Curva de calibración para la determinación de cadmio (II) en lixiviados por DPASV. Condiciones experimentales: Tabla 14. Concentraciones, corrientes y potenciales: Tabla 16

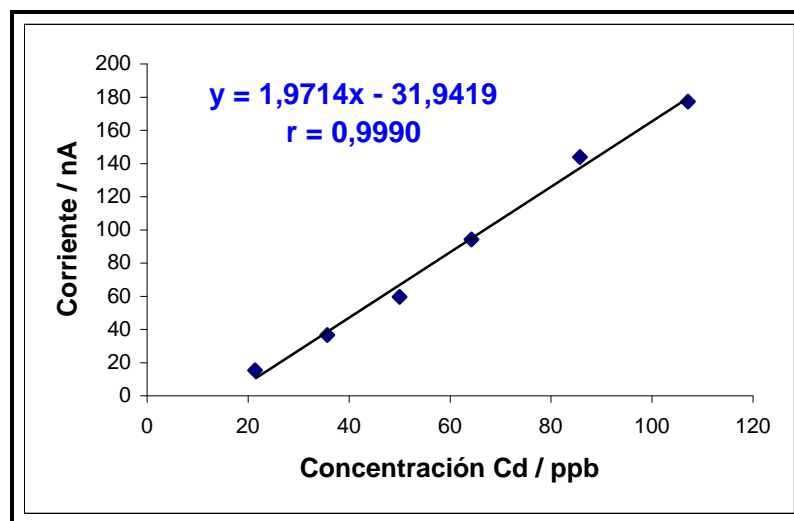


Figura 13. Curva de calibración para la determinación de plomo (II) en lixiviados por DPASV. Condiciones experimentales: Tabla 14. Concentraciones, corrientes y potenciales: Tabla 17

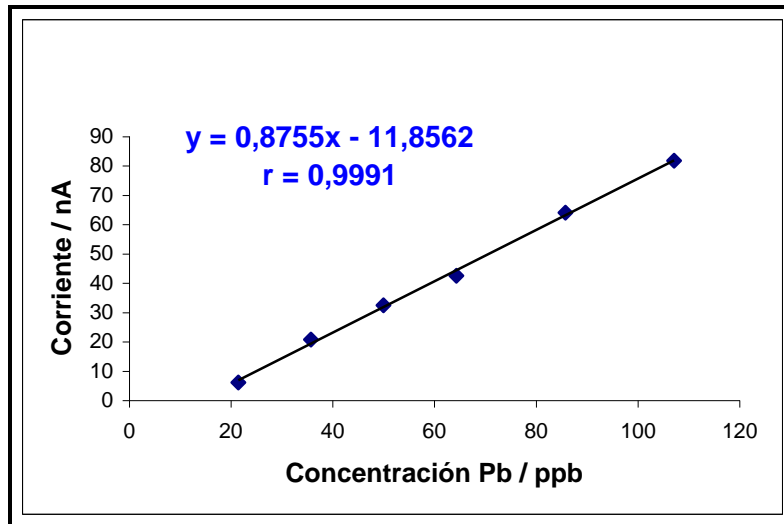
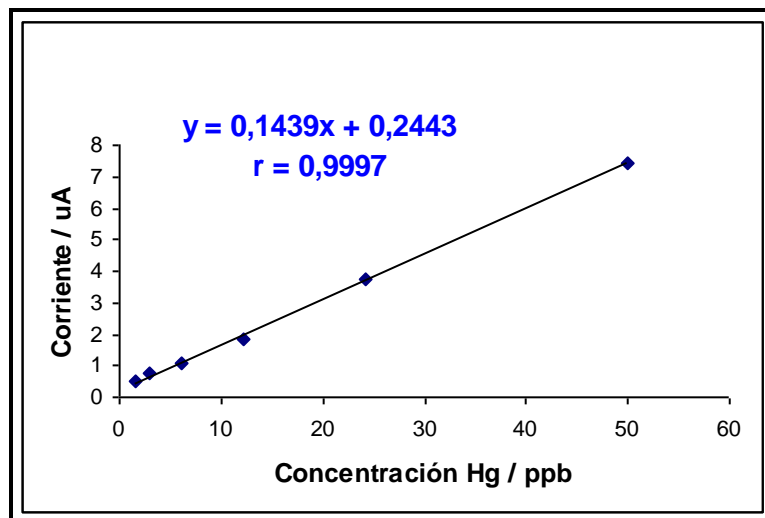


Figura 14. Curva de calibración para la determinación de mercurio (II) en lixiviados por DPASV. Condiciones experimentales: Tabla 14. Concentraciones, corrientes y potenciales: Tabla 18



De acuerdo a las curvas anteriores y a los coeficientes de correlación obtenidos (valores próximos a 1), se demuestra la respuesta lineal que presenta la corriente del sistema dentro del rango de concentraciones trabajadas. Sin embargo, el mejor indicador del modelo lineal es el test estadístico, en el que se calculó el valor de t_r siendo mayor en todos los casos al compararlo con el t_{tabla} para un 95% de confianza y $n-2$ grados de libertad, lo que indica una correlación lineal significativa. Las medidas de corriente de cada solución se realizaron por triplicado con el fin de estandarizar el método.

Tabla 15. Test estadístico como indicador de una correlación lineal significativa

Metal	t_r	t_{tabla}
Cadmio	47.11	2.776 para 95%
Plomo	24.94	
Mercurio	81.63	

3.2.2 Precisión

3.2.2.1 Repetitividad. Para determinar la precisión del método se midió por triplicado la corriente de cada uno de los puntos de la curva de trabajo de cadmio, plomo y mercurio. Se calculó la desviación estándar y la desviación estándar relativa de las corrientes obtenidas con el fin de evaluar la repetitividad.

Tabla 16. Concentraciones del estándar de cadmio (II) y sus respectivas desviaciones estándar en un rango de 21.43 a 107.14 ppb

Concentración Cd ²⁺ (ppb)	U. verify (mV)	Corriente 1 (nA)	Corriente 2 (nA)	Corriente 3 (nA)	Corriente promedio (nA)	s	RSD (%)
21.43	-588	15.20	15.27	15.35	15.27	0.08	0.52
35.71	-588	35.14	37.12	37.47	36.58	0.95	2.60
50.00	-587	57.56	60.26	60.93	59.58	1.58	2.65
64.29	-587	91.92	94.93	95.20	94.02	1.82	1.94
85.71	-586	143.50	143.70	144.10	143.77	0.30	0.21
107.14	-585	174.90	177.40	179.50	177.27	2.30	1.30

Tabla 17. Concentraciones del estándar de plomo (II) y sus respectivas desviaciones estándar en un rango de 21.43 a 107.14 ppb

Concentración Pb ²⁺ (ppb)	U. verify (mV)	Corriente 1 (nA)	Corriente 2 (nA)	Corriente 3 (nA)	Corriente promedio (nA)	s	RSD (%)
21.43	-421	6.13	6.13	6.19	6.15	0.03	0.49
35.71	-420	20.62	20.71	20.85	20.73	0.12	0.58
50.00	-420	32.00	32.44	33.06	32.50	0.53	1.63
64.29	-418	42.02	42.73	42.84	42.53	0.44	1.03
85.71	-418	63.09	64.11	64.95	64.05	0.93	1.45
107.14	-416	80.78	81.38	83.32	81.83	1.33	1.62

Tabla 18. Concentraciones del estándar de mercurio (II) y sus respectivas desviaciones estándar en un rango de 1.52 a 50.00 ppb

Concentración Hg ²⁺ (ppb)	U. verify (mV)	Corriente 1 (μA)	Corriente 2 (μA)	Corriente 3 (μA)	Corriente promedio (μA)	s	RSD (%)
1.52	617	0.54	0.54	0.54	0.53	0.004	0.75
3.03	618	0.75	0.75	0.76	0.75	0.004	0.53
6.06	614	1.05	1.06	1.08	1.07	0.014	1.31
12.12	614	1.85	1.86	1.87	1.86	0.010	0.53
24.24	610	3.68	3.75	3.82	3.75	0.073	1.95
50.00	617	7.38	7.50	7.50	7.46	0.069	0.92

Para análisis de trazas como es la determinación de metales pesados en aguas residuales, el valor de RSD apropiado es de 5-10% o mayores³⁶, teniendo en cuenta la complejidad de la matriz. Sin embargo, en las tablas anteriores se puede observar que la RSD no sobrepasa el valor estipulado y además los valores calculados son muy bajos: 0.21-2.65% para cadmio, 0.49-1.63% para plomo y 0.53-1.95 para mercurio, demostrando que el método voltamperométrico presenta repetitividad dentro del rango de concentraciones examinadas para un intervalo de aceptación del 95-105%.

3.2.2.2 Reproducibilidad. Para tal fin se midieron por triplicado durante quince días una sola vez por día, tres soluciones patrón de cadmio, plomo y mercurio de diferente concentración, obteniéndose los datos que se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 19. Reproducibilidad de las concentraciones de tres estándares de cadmio (II) en un periodo de 15 días

Concent. Real Cd ²⁺ (ppb)	Día 1 (ppb)	Día 2 (ppb)	Día 3 (ppb)	Día 10 (ppb)	Día 15 (ppb)	Concent. Promedio (ppb)	s	RSD (%)	% Error respecto valor real
23.50	23.69	23.88	24.03	24.11	24.64	24.07	0.36	1.50	2.42
55.50	55.30	56.96	57.25	57.57	58.09	57.03	1.06	1.86	2.91
85.50	88.38	88.59	88.74	88.84	89.55	88.82	0.44	0.50	3.88

Tabla 20. Reproducibilidad de las concentraciones de tres estándares de plomo (II) en un periodo de 15 días

Concent. Real Pb ²⁺ (ppb)	Día 1 (ppb)	Día 2 (ppb)	Día 3 (ppb)	Día 10 (ppb)	Día 15 (ppb)	Concent. Promedio (ppb)	s	RSD (%)	% Error respecto valor real
22.00 ppb	22.28	22.29	22.43	22.60	22.62	22.44	0.16	0.71	2.02
56.50 ppb	57.63	58.18	58.29	58.73	58.88	58.34	0.49	0.84	3.26
96.50 ppb	96.26	97.37	97.98	98.37	99.65	97.93	1.25	1.28	1.57

Tabla 21. Reproducibilidad de las concentraciones de tres estándares de mercurio (II) en un periodo de 15 días

Concentr. Real Hg ²⁺ (ppb)	Día 1 (ppb)	Día 2 (ppb)	Día 3 (ppb)	Día 10 (ppb)	Día 15 (ppb)	Concent. promedio (ppb)	s	RSD (%)	% Error respecto valor real
3.50 ppb	3.48	3.49	3.51	3.51	3.51	3.50	0.01	0.29	0.34
10.50 ppb	10.95	11.02	11.08	11.16	11.23	11.09	0.11	0.99	5.60
48.00 ppb	47.64	47.71	47.71	47.78	47.85	47.74	0.08	0.17	0.54

Según las tablas anteriores se puede concluir que el método voltamperométrico es reproducible, ya que tanto la desviación estándar (s) como la desviación estándar relativa (RSD) y los porcentajes de error son bajos⁴², lo que indica y asegura que los datos obtenidos son confiables.

3.2.3 Sensibilidad

3.2.3.1 Límite de detección (LD). Para calcular el LD para mercurio se utilizaron los datos de la curva de calibración (figura 14), debido a que se presentaron interferencias de ruido cuando se prepararon soluciones por debajo de ese rango de trabajo. Para cadmio y plomo se construyó una curva de calibración adicional para cada metal en un rango de concentraciones entre 1.5 y 21.4 ppb, con el fin de evaluar la sensibilidad del instrumento.

Tabla 22. Concentraciones del estándar de cadmio (II) y sus respectivas corrientes en un rango de 1.5 a 21.4 ppb para calcular LD y LC

Concentración Cd ²⁺ (ppb)	U. verify (mV)	Corriente promedio (nA)
1.5	-588	1.32
5.0	-587	3.74
10.0	-586	7.50
15.0	-586	10.50
21.4	-585	15.27

Figura 15. Curva de calibración para determinar el LD y LC de cadmio (II) en lixiviados por DPASV. Condiciones experimentales: Tabla 14. Concentraciones, corrientes y potenciales: Tabla 22

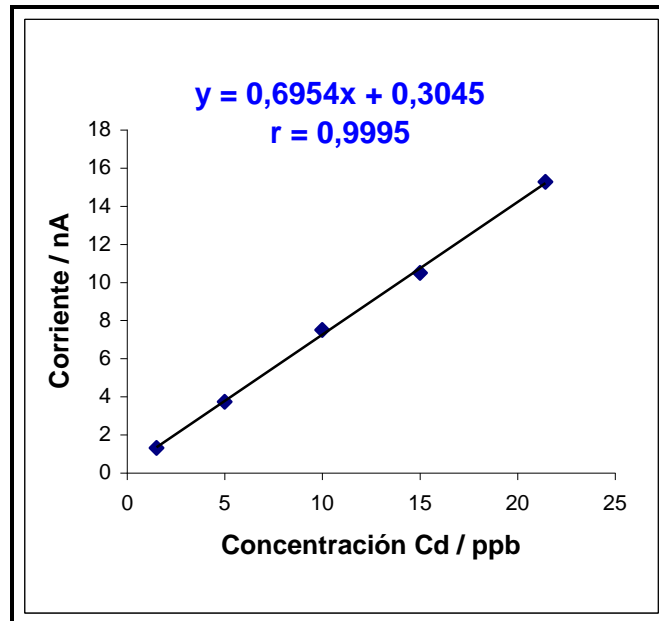


Tabla 23. Concentraciones del estándar de plomo (II) y sus respectivas corrientes en un rango de 1.5 a 21.4 ppb para calcular LD y LC

Concentración Pb ²⁺ (ppb)	U. verify (mV)	Corriente promedio (nA)
1.5	-418	0.50
5.0	-418	1.60
10.0	-419	3.05
15.0	-420	4.50
21.4	-421	6.15

Figura 16. Curva de calibración para determinar el LD y LC de plomo (II) en lixiviados por DPASV. Condiciones experimentales: Tabla 14. Concentraciones, corrientes y potenciales: Tabla 23

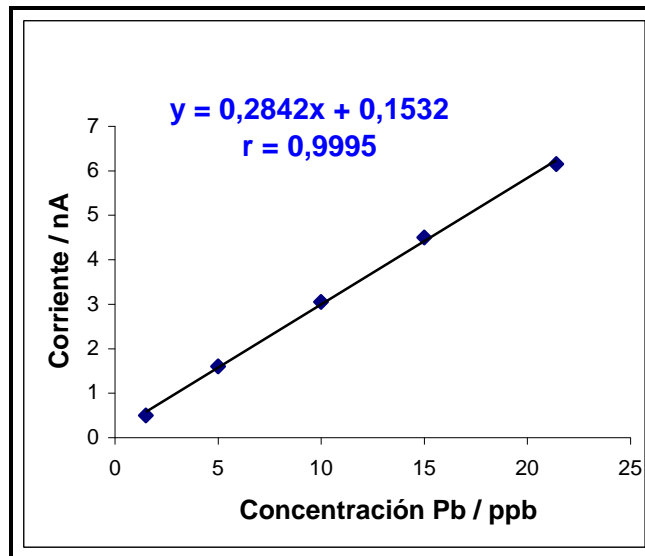


Tabla 24. Límite de detección (LD) para cadmio, plomo y mercurio

METALES	Desviación estándar de la pendiente S_B	Intercepto con eje y Y_B	Valor y	Límite de detección LD (ppb)
Cadmio	0.0118	0.3045	0.3399	0.0509
Plomo	0.0048	0.1532	0.1676	0.0507
Mercurio	0.00006	0.2443	0.2445	0.0012

Comparando el límite de detección obtenido, se encontró que la metodología propuesta es más sensible que otras técnicas usadas para este tipo de análisis.

3.2.3.2 *Límite de cuantificación (LC)*. A partir de las mismas curvas de cadmio, plomo y mercurio utilizadas para calcular el LD y las ecuaciones del anexo, se procede a determinar el LC, obteniéndose los datos de la tabla 25.

Tabla 25. Límite de cuantificación (LC) para cadmio, plomo y mercurio

METALES	Desviación estándar de la pendiente S_B	Intercepto con eje y Y_B	Valor y	Límite de cuantificación LC (ppb)
Cadmio	0.0118	0.3045	0.4225	0.1697
Plomo	0.0048	0.1532	0.2012	0.1688
Mercurio	0.00006	0.2443	0.2449	0.0042

Tanto en la reproducibilidad como en la repetitividad, se obtuvieron RSD menores al 3% para cadmio, plomo y mercurio, que permiten realizar mediciones precisas, lo cual es excelente para la determinación de compuestos que se encuentran a nivel de trazas en aguas residuales. Además, con los cálculos anteriores también fue posible comprobar que el método voltamperométrico de redisolución anódica ofrece bajos límites de detección, cuantificación y alta sensibilidad.

3.2.4 Exactitud. Con el fin de establecer la exactitud del método de cuantificación, se calculó el porcentaje de error de tres soluciones patrón de cadmio, plomo y mercurio.

Tabla 26. Datos para calcular el porcentaje de error de los estándares de cadmio

Concentración Cd ²⁺ (ppb)	% Error respecto al valor real			% Error promedio	s
23.00	2.96	3.13	3.30	3.13	0.17
45.00	0.89	2.93	3.69	2.50	1.45
84.00	4.94	5.07	5.30	5.10	0.18

Tabla 27. Datos para calcular el porcentaje de error de los estándares de plomo

Concentración Pb ²⁺ (ppb)	% Error respecto al valor real			% Error promedio	s
20.00	2.70	2.70	3.05	2.82	0.20
60.00	2.57	3.92	4.03	3.51	0.81
85.00	0.70	2.08	3.21	2.00	1.26

Tabla 28. Datos para calcular el porcentaje de error de los estándares de mercurio

Concentración Hg ²⁺ (ppb)	% Error respecto al valor real			% Error promedio	s
3.50	2.50	2.70	2.75	2.65	0.13
7.00	2.34	2.60	2.70	2.56	0.20
10.00	3.00	3.05	3.15	3.03	0.13

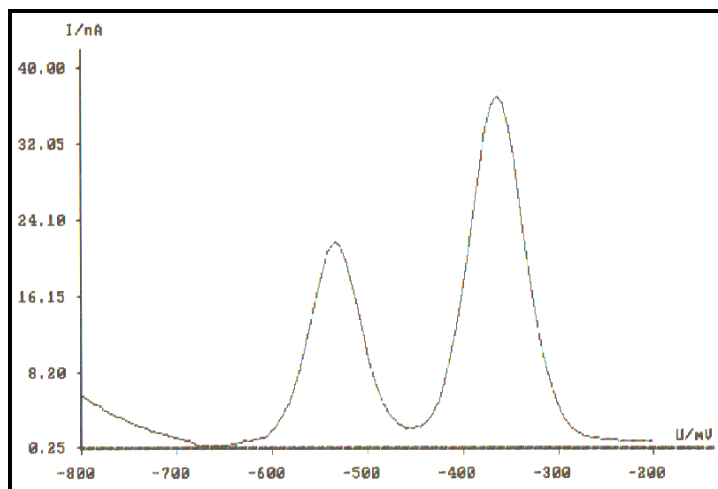
Tanto los porcentajes de error obtenidos como la desviación estándar calculada para las mediciones por triplicado de tres soluciones patrón de cadmio, plomo y mercurio fue baja, datos que demuestran la exactitud del método analítico.

3.3 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE LIXIVIADOS JÓVENES Y MADUROS PARA DETERMINAR CADMIO, PLOMO Y MERCURIO

La determinación de cadmio, plomo y mercurio en aguas residuales como lixiviados, requiere de la destrucción de materia orgánica y eliminación de interferencias antes del análisis; por éste motivo es necesario realizar una digestión ácida severa como paso preliminar al proceso voltamperométrico.

3.3.1 Digestiones para la determinación de cadmio y plomo. Se utilizó el método propuesto en el Standard Methods, el cual ha sido muy empleado para el análisis de éstos metales en aguas residuales. De tal forma, se acondicionó para determinar cadmio y plomo en lixiviados como también para disminuir el consumo de reactivos y tiempo de reacción. Como se puede observar en la figura 17 no se presentó el solapamiento con otros picos, siendo posible la determinación simultánea de cadmio y plomo en muestras de lixiviado maduro dopadas.

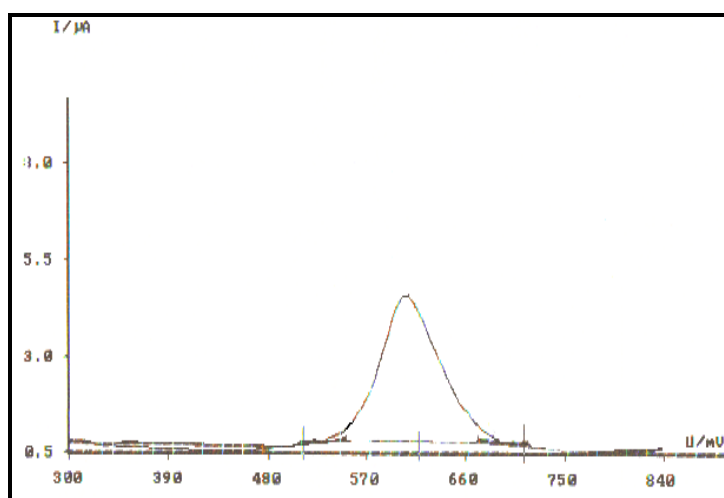
Figura 17. Voltamperograma de la digestión de cadmio y plomo en muestras de lixiviado maduro dopadas. Condiciones experimentales: Tabla 14



3.3.2 Digestiones para la determinación de mercurio. La técnica de extracción escogida para la determinación de mercurio fue la reportada por Metrohm³², con la cual se obtuvieron buenos porcentajes de recuperación y bajas desviaciones estándar relativas (RSD). Una de las ventajas de la aplicación de ésta metodología es la ausencia de interferencias para mercurio, como se muestra en la figura 18.

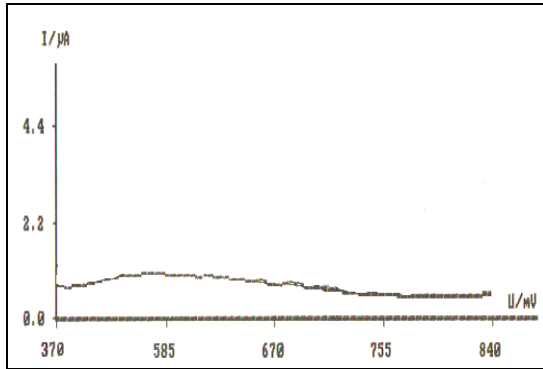
Los procedimientos seguidos para las digestiones de cadmio, plomo y mercurio se describen minuciosamente en la sección 2.4.3.1 y 2.4.3.2 (página 36).

Figura 18. Voltamperograma de la digestión de mercurio en muestras de lixiviado maduro dopadas. Condiciones experimentales: Tabla 14

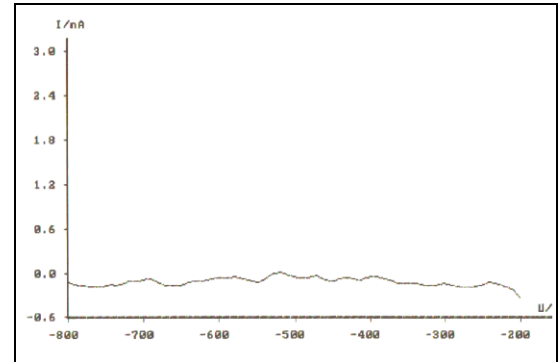


3.3.3 Porcentajes de recuperación. Con el fin de descartar cualquier tipo de contaminación en las muestras, se realizó un blanco de los reactivos utilizados en las digestiones para cadmio, plomo y mercurio como se puede observar en la figura 19.

Figura 19. Voltamperogramas de blanco de reactivos de la digestión de **(a)** mercurio, **(b)** cadmio y plomo en muestras de lixiviado maduro



(a)



(b)

Como se representa en las siguientes tablas, los porcentajes de recuperación obtenidos para los tres metales, indican que los métodos de digestión empleados son convenientes para el tratamiento de las muestras de lixiviados. De acuerdo a éstos datos se comprueba la validez de la técnica de digestión, ya que el t_{obt} es menor que t_{tabla} para $n=9$ (2.306) con un 95% de confianza para todos los casos. Además se observa un porcentaje de recuperación promedio de 96.93%, 99.03% y 99.76% para cadmio, plomo y mercurio, respectivamente, los cuales son valores confiables, si se compara con valores obtenidos en otras técnicas de extracción.

Tabla 29. Porcentajes de recuperación de una solución de cadmio 42.86 ppb en muestras de lixiviado maduro para el cálculo t student

Concentración Cd^{2+} (ppb)	% RECUPERACIÓN			R promedio	s	RSD	Promedios Totales
42.86	110.31	100.00	99.50	103.27	6.10	5.91	R = 96.93 RSD = 4.73 $t_{obt} = 1.95$
	92.24	92.83	98.00	94.36	3.17	3.36	
	93.40	88.44	97.60	93.15	4.58	4.92	

Tabla 30. Porcentajes de recuperación de una solución de plomo 42.86 ppb en muestras de lixiviado maduro para el cálculo t student

Concentración Pb ²⁺ (ppb)	% RECUPERACIÓN			R promedio	s	RSD	Promedios Totales
42.86	95.10	95.24	101.00	97.11	3.37	3.47	R = 99.03 RSD = 5.01 t_{obt} = 0.58
	106.41	106.50	98.50	103.80	4.59	4.42	
	89.76	95.36	103.45	96.19	6.88	7.15	

Tabla 31. Porcentajes de recuperación de una solución de mercurio 10.00 ppb en muestras de lixiviado maduro para el cálculo t student

Concentración Hg ²⁺ (ppb)	% RECUPERACIÓN			R promedio	s	RSD	Promedios Totales
10.00	99.50	110.20	95.56	101.75	7.58	7.45	R = 99.76 RSD = 5.02 t_{obt} = 0.14
	101.60	102.80	95.70	100.03	3.80	3.80	
	95.28	95.42	101.80	97.50	3.72	3.82	

Según los resultados presentados en las secciones anteriores, se encontraron ciertas ventajas con la metodología utilizada para la determinación de cadmio, plomo y mercurio en lixiviados, como excelentes porcentajes de recuperación, exactitud, buena linealidad en el rango de trabajo y un límite de detección y cuantificación en el equipo bajo, lo que permitirá determinar y diferenciar concentraciones bajas de cadmio, plomo y mercurio en lixiviados jóvenes, maduros, muestras de alimentos o suelos, además del bajo costo de los reactivos y el fácil manejo del equipo.

Tabla 32. Datos obtenidos en la estandarización de DPASV para la determinación de cadmio, plomo y mercurio

PARÁMETRO	CADMIO	PLOMO	MERCURIO
Pendiente	1.9714 (± 1.156)	0.8755 (± 0.048)	0.1439 ($\pm 1.54 \times 10^{-4}$)
Punto de corte	-31.9419 (± 1.850)	-11.8562 (± 3.214)	0.2443 ($\pm 3.60 \times 10^{-3}$)
R ²	0.9980	0.9982	0.9993
r	0.9990	0.9991	0.9997
LD (ppb)	0.0509	0.0507	0.0014
LC (ppb)	0.1697	0.1688	0.0042

Comparando ésta técnica con las técnicas comúnmente utilizadas en la determinación de metales pesados en aguas residuales, tales como ICP, AAS – llama, GFAAS y AAS por técnica de vapor frío para mercurio, se encuentran ciertas ventajas como son el bajo costo, alta sensibilidad, simultaneidad y versatilidad.⁴³

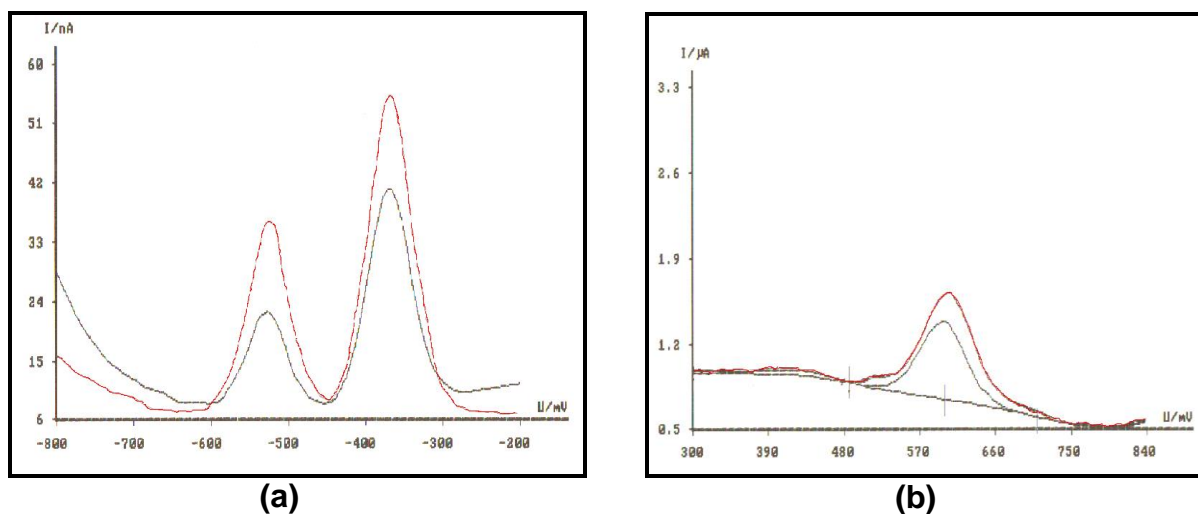
3.4 DETERMINACION DE CADMIO, PLOMO Y MERCURIO EN LIXIVIADOS JÓVENES Y MADUROS POR DPASV

Las muestras de lixiviados del relleno sanitario “El Ojito” se analizaron por DPASV, teniendo en cuenta todas las condiciones de trabajo anteriormente estandarizadas. En la tabla 33 se registran los valores de los niveles de cadmio, plomo y mercurio encontrados en los lixiviados jóvenes y maduros.

Tabla 33. Niveles de cadmio, plomo y mercurio total en las muestras de lixiviados jóvenes y maduros del relleno sanitario “El Ojito”

MUESTRAS	CONCENTRACIÓN (ppb)		
	Cd	Pb	Hg
Lixiviado joven	0.66	4.84	0.10
Lixiviado maduro	0.90	8.58	0.15

Figura 20. Voltamperograma de redisolución anódica diferencial de pulsos (DPASV) para la determinación de **(a)** cadmio y plomo y **(b)** mercurio en muestras de lixiviado joven (----) y lixiviado maduro (----). Condiciones experimentales: Tabla 14



3.5 ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DE LIXIVIADOS JÓVENES Y MADUROS

Además de cuantificar cadmio, plomo y mercurio en las muestras, fue necesario realizar un análisis fisicoquímico con el fin de caracterizar la composición de un lixiviado joven y un lixiviado maduro, lo cual permite conocer y probar de manera

confiable su carga contaminante. Los resultados se presentan en la siguiente tabla de acuerdo al procedimiento expuesto en la metodología, sección 2.6.

Tabla 34. Características fisicoquímicas de los lixiviados jóvenes y maduros

PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS	UNIDADES	MUESTRAS	
		Lixiviado joven (LJ)	Lixiviado maduro (LM)
Color	Cualitativo	Café	Café oscuro
pH		7.93	7.82
Temperatura	°C	31.00	32.50
Conductividad	mS/cm	15.01	17.47
Caudal	L/s	0.20	0.46
DQO	ppm O ₂	2067.00	4929.00
DBO ₅	ppm O ₂	952	1876.00
(DBO ₅ /DQO)		0.46	0.38
ST	mg/L	6500.00	9620.00
SST	mg/L	220.00	960.00
SD	mg/L	6280.00	8660.00
Nitrógeno	ppm	1164.58	1202.21
Fósforo	ppm	46.33	46.85
N/P		25.14	25.66
Hierro	ppm	9.72	12.16

Según la tabla anterior, los lixiviados jóvenes y maduros del relleno sanitario “El Ojito” presentaron altas cantidades de materia orgánica expresada como DQO y DBO₅, los cuales son una clara evidencia de la severa contaminación debida a la descomposición de residuos sólidos depositados.

El lixiviado maduro que corresponde al bloque 1 o bloque más antiguo, lugar donde se depositó la basura desde 1999 hasta 2002 sin ningún tipo de tratamiento, presentó un mayor valor de DQO, indicando que la descomposición de compuestos orgánicos poco biodegradables continúa a través de los años con la presencia posiblemente de ácidos fúlvicos, huminas o fenoles los cuales son

muy estables. Lo anterior está directamente relacionado con el pH (7.82), pues a valores entre 7.5 y 9.0 disminuye la concentración de ácidos grasos volátiles y prevalecen las condiciones metanogénicas.⁴

El bloque de basura 2 que genera los lixiviados jóvenes desde el año 2002 bajo las medidas correctivas aplicadas en el Plan de Manejo Ambiental, presentó un valor de DQO menor que el registrado para el lixiviado maduro, pero el pH es similar (7.93), estableciendo que también se encuentra en la fase metanogénica aunque con menor descomposición de materia orgánica.

Muchos estudios^{4, 44, 45} describen que la concentración de contaminantes en los lixiviados es máxima en los primeros años (2-3 años), seguido por la disminución especialmente de los indicadores orgánicos (DBO₅ y DQO); sin embargo, este comportamiento es representativo para tiempos mayores que 10 años, ya que la descomposición de un relleno puede continuar por varios años mientras la materia orgánica esté disponible para la actividad microbológica, como es el caso del lixiviado maduro que lleva 6 años de funcionamiento.

Por otra parte, los valores de DBO₅ para ambas muestras presentaron valores bajos (LM = 1876 ppm y LJ = 952 ppm), comprobando nuevamente que estos lixiviados se encuentran en la fase metanogénica donde existen bajas concentraciones de ácidos grasos volátiles y predominan compuestos orgánicos de difícil degradación como son los ácidos fúlvicos, especialmente en el lixiviado maduro.

Al calcular el índice de biodegradabilidad (DBO_5/DQO) en las muestras, el valor obtenido en el lixiviado maduro fue menor ($LM = 0.38$ y $LJ = 0.46$) debido a la elevada concentración de compuestos orgánicos de difícil biodegradación. Aunque estos lixiviados se encuentran en la fase metanogénica, donde la concentración de ácidos grasos volátiles es mínima, es posible llevar a cabo un tratamiento biológico porque el índice de biodegradabilidad es mayor que 0.2, lo que indica que todavía hay suficiente carbono orgánico disponible como fuente de energía para el crecimiento microbiano.¹⁴

Altos valores de conductividad ($LM = 17.47$ mS/cm y $LJ = 15.01$ mS/cm) indican la presencia de material inorgánico disuelto, lo cual está directamente relacionado con los valores de SD obtenidos para lixiviados jóvenes y maduros; además, estos sólidos disueltos también reflejan la intensa mineralización que ocurre durante la descomposición anaerobia de los residuos⁸. Cabe resaltar que altas proporciones de estos sólidos pueden alterar las características fisicoquímicas del agua subterránea. El valor de sólidos suspendidos totales (SST) también fue alto y representa las partículas coloidales que poseen carga eléctrica y que se mantienen en suspensión, determinando en gran parte el color aparente y la turbidez.

Las relaciones N/P calculadas para los lixiviados son similares a los valores reportados en la literatura (>20)⁴⁴. En algunos estudios se han presentado disminuciones en la concentración de fósforo, debido a la precipitación de minerales fosfato “in situ” por el alto contenido de hierro y plomo, hecho que no es posible en este caso por la baja concentración de estos metales. Otro hecho que ratifica que los lixiviados del relleno sanitario “El Ojito” se encuentran en la fase metanogénica, fue el alto contenido de nitrógeno determinado como NH_4^+ , especie del nitrógeno que predomina en medio reductor.

La alta concentración de DQO en los lixiviados, demuestra que los compuestos orgánicos juegan un papel importante en los procesos de formación de complejos metálicos solubles, reduciendo su biodisponibilidad. De la misma manera, el pH es otro factor importante que afecta e influye en la movilidad de estos iones.

Como se observa en las tablas 33 y 34, los lixiviados jóvenes y maduros presentaron niveles promedio de cadmio, plomo, mercurio y hierro que son relativamente bajos, inclusive estos niveles son más bajos que los límites requeridos para la preservación de flora y fauna según la normatividad colombiana. Además, es importante tener en cuenta que no todos los metales presentes en el relleno sanitario están disponibles en el lixiviado, solo el 30% de los metales depositados (cerámicas, pinturas, baterías, pilas, acero) estará disponible⁴⁵. Sin embargo, los resultados reportados⁷ en la literatura fluctúan debido a diferentes condiciones presentes en el medio como sensibilidad de los estados de oxidación, solubilidad dependiendo del pH y formación de bacterias anaerobias que reducen el sulfato a sulfuro y precipitan los iones metálicos disminuyendo su solubilidad.

4. CONCLUSIONES

- La aplicación del método electroquímico DPASV demostró ser una alternativa viable y útil para la cuantificación de cadmio, plomo y mercurio en lixiviados, ya que luego de optimizar las diferentes variables electroquímicas se obtuvieron excelentes parámetros analíticos como: linealidad en el rango de trabajo, precisión del instrumento, exactitud y sensibilidad del método, suministrando resultados satisfactorios.
- Se comprobó que el método DPASV no es solamente económico y simple sino también rápido y exacto en la determinación de cadmio, plomo y mercurio en lixiviados; de manera que este procedimiento puede aplicarse en el monitoreo de metales pesados en aguas residuales u otro tipo de matrices.
- El método de cuantificación permitió alcanzar límites de detección y límites de cuantificación para cadmio, plomo y mercurio significativamente menores que los reportados por técnicas de uso más frecuente como la AAS, además de presentar otras ventajas en lo que se refiere a costos, infraestructura y sensibilidad; por lo cual es una alternativa viable y complementaria en este tipo de análisis.
- Los niveles de cadmio, plomo y mercurio determinados en los lixiviados jóvenes y maduros del relleno sanitario “El Ojito”, son muy bajos y se encuentran dentro de los valores permitidos por la normatividad colombiana.

- Debido a que el índice de biodegradabilidad tanto para lixiviado joven como para maduro es mayor que 0.2, se concluye que es posible realizar un tratamiento biológico antes de descargar este líquido al río Cauca que es su fuente receptora natural.

- De acuerdo al pH mayor que 7.5, a la baja concentración de materia orgánica biodegradable y al alto contenido de nitrógeno, se estableció que el lixiviado joven y el lixiviado maduro se encuentran en la fase metanogénica, donde predomina un medio reductor y altos niveles de ácidos orgánicos de difícil descomposición.

RECOMENDACIONES

- Una vez estandarizado el método voltamperométrico para la determinación de cadmio, plomo y mercurio, es necesario validar la técnica mediante la intercalibración con otros laboratorios como la CRC y la CVC, los cuales realizan el mismo tipo de análisis certificado por EAA; obteniendo de ésta manera una mayor fiabilidad de los resultados presentados.
- Continuar con la estandarización de métodos voltamperométricos aplicados a otros metales de interés ambiental como cromo, arsénico, zinc y cobre.

BIBLIOGRAFÍA

1. GARCÍA LOPEZ, Ana. La situación de los vertederos controlados de residuos en España: Planificación y Perspectivas desde el Plan Nacional de Residuos Urbanos (PNRU 2000-2006). Universidad de Sevilla: Departamento de Geografía Humana. Disponible en Internet: tecnologiaedu.us.es/naturalezaaugt/aportaciones/anagarcia/anagarcia.htm.
2. LO BALBO, A.; et al. Determinación simultánea de plomo, cadmio, zinc y cobre en materiales biológicos por voltimetría de onda cuadrada. México: 1999. Disponible en Internet: http://www.orbita.starmedia.com/forobioq/art_voltimetria.html.
3. STOKER, S. y SPENCER, S. Química ambiental, contaminación del aire y del agua. 1 ed. Barcelona: Editorial BLUME. 1981. p. 160-187.
4. CHIANG, W. y QASIM, S. Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment. Texas: Technomic. p. 90, 99, 100, 101, 132-133.
5. SEPULVEDA FRANCO, Margarita Rosa. Elaboración de la línea base ambiental del relleno sanitario "El Ojito". Municipio de Popayán, Secretaria de Infraestructura y Mantenimiento Vial, División de Aseo. 2003.
6. HOWARD, W.F.; et al. Municipal land ll practice and its impact on groundwater resources in and around urban Toronto, Canada. En: Hydrogeology Journal. 1996. Vol. 4. p. 64-79.
7. Guía ambiental para rellenos sanitarios. Colombia: Editorial Sistema Nacional Ambiental. 2002. p. 17-97.
8. KOUZELI-KATSIRI A.; et al. Prediction of leachate quality from sanitary landfills. En: ASCE Journal of Environmental Engineering. 1999. Vol. 10. p. 125.
9. MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE. REPUBLICA DE COLOMBIA. DECRETO 1594 de 1984.
10. BUENO, J.L.; et al. Contaminación e Ingeniería Ambiental: Contaminación de las Aguas. Oviedo: Editorial FICYT. 1997. Vol. 4. p. 60, 83-85, 223-225.

11. QASIM, S. R. y BURCHINAL, J. C. Leaching of pollutants from refuse beds. En: Journal Sanitary Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers. 1970. Vol. 43. p. 371-379.
12. SCHMITZ, A. Límites permisibles para descarga de residuos líquidos. Bucaramanga: Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga. Enero 2005. Disponible en Internet: <http://www.cdmb.gov.co/proyectos/nca/normatiza.php>.
13. ROMERO, J. A. Acuitramiento por lagunas de estabilización. 3 ed. Bogotá: Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería. 1998. p. 30, 64, 68, 139-365.
14. MORAES, P. B. y BERTAZZOLI, R. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. En: Chemosphere. 2005. Vol. 58. p. 41-46.
15. Ingeniería Ambiental y Medio Ambiente. Residuos sólidos. Disponible en Internet: <http://www.fortunecity.es/expertos/profesor/171/residuos.html>.
16. FRASCARY, D.; et al. Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. En: Chemosphere. 2004. Vol. 54. p. 335-343.
17. CHOFQY, A.; et al. Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer (El Jadida, Morocco). En: Journal of African Earth Sciences. 2004. Vol. 39. p. 509-516.
18. BUENO, J.L.; et al. Contaminación e Ingeniería Ambiental: Contaminación de las Aguas. Oviedo: Editorial FICYT. 1997. Vol. 3. p. 138, 174, 223.
19. En Buenas Manos. El aire, el agua y la tierra se vuelven basureros. Disponible en Internet: <http://www.enbuenasmanos.com/ARTICULOS/muestra.asp?art=232>.
20. BRIGDEN, K.; et al. Contaminantes orgánicos y metales pesados en vertidos y sedimentos del Riachuelo, Argentina, 2000. Reino Unido: Universidad de Exeter, Exeter. Laboratorios de Investigación de Greenpeace, Departamento de Ciencias Biológicas. Noviembre 2000. p. 1-50. Nota Técnica: 10/00. Disponible en Internet: www.greenpeace.org.ar/media/informes/2386.pdf.
21. VADILLO PÉREZ, I.; et al. Contaminación por lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos en acuíferos carbonatados: Vertedero de la Mina (Provincia de Málaga). Málaga: Universidad de Málaga. 1998. p. 313-320. Disponible en Internet: www.aguas.igme.es/igme/publica/pdf/lib3/vadillo.

22. CLESCERI, L; GREENBERG, A. y EATON, A. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. U.S.A.: 1998. p. 1-45, 1-46, 3-1 a 3-13.
23. SHAVGULIDZE, N.; et al. Determination of Heavy Metals in Biological Objects by Method of Differential Impulse Polarography. En: Annals of Biomedical Research and Education. Vol. 2, No. 2. (April/June 2002). p. 167-174. Disponible en Internet: http://www.tsmu.edu/ABRE/2002/v2is2_18.pdf.
24. NUR, A. y TEMIZER, A. Determination of lead and cadmium in urine by differential pulse anodic stripping voltammetry. En: Analytical Chemistry. 1987. Vol. 112. p. 227.
25. SKOOG, D.; et al. Principios de análisis instrumental. 5 ed. México: Mc Graw Hill. 2001. p. 691-723.
26. RYLEY, T. y WATSON, A. Polarography and other voltammetric Methods. London: Acol, Thames Polytechnic. 1987. p. 159-193.
27. RUIZ, B. y PEDRERO, P. Application of the quadratic response surface in the polarographic determination of lead: biological simples. En: Analytical Chemistry. 1994. Vol. 119. p. 2377.
28. MATLOOB, M.H. Determination of cadmium, lead, copper and zinc in Yemeni khat by anodic voltammetry. En: Eastern Mediterranean Health Journal. Vol. 9, No. 1/2. (January 2003). Disponible en Internet: http://www.emro.who.int/Publications/EMHJ/08091_2/Determination.htm.
29. HARRIS, D. Análisis químico cuantitativo. México: Grupo Editorial Iberoamericano, S.A. de CV. 1992. p. 474-475.
30. IUPAC, Analytical Chemistry Division (1978). Spectrochim Acta 33B: 241-245.
31. AL-YAQOUT, A. F. y HAMODA, M. F. Evaluation of landfill leachate in arid climate – a case study. En: Environmental International. 2003. Vol. 29. p. 593-600.
32. Stripping voltammetry analysis of mercury. Application Bulletin Metrohm No. 96/4 e. p. 1-8.
33. CARDENAS, Jorge Alonso. Manual de calidad de aguas para estudiantes. Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Capítulo 4.

34. HORN, C. Simultaneous determination of urinary zinc, cadmium, lead and copper concentrations in steel production workers by differential pulse anodic stripping voltammetry. En: Analytical Chemistry. 1996. Vol. 121. p. 1511.
35. HYDE, M. E.; et al. Anodic stripping voltammetry: An AFM study of some problems and limitations. En: Electroanalysis. 2004. Vol. 16, No. 5. p. 345-354.
36. SONTHALIA, P.; et al. Metal ion analysis in contaminated water samples using anodic stripping voltammetry and a nanocrystalline diamond thin-film electrode. En: Analytica Chimica Acta 522. 2004. p. 35-44.
37. Determination of zinc, cadmium, lead, copper, thallium, nickel and cobalt in water samples after DIN 38406 E16. Application Bulletin Metrohm No. 231/1 e. p. 1-10.
38. LOCATELLI, C. y TORSI, G. Simultaneous square wave anodic stripping voltammetric determination of Cr, Pb, Sn, Sb, Cu, Zn in presence of reciprocal interference: application to meal matrices. En: Microchemical Journal. 2004. Vol. 78. p. 175-180.
39. EMONS, H.; et al. Voltammetric determination of heavy metals in microvolumes of rain water. En: Electroanalysis. 2000. Vol. 12, No. 15. p. 1171-1176.
40. YOO, K.; et al. Trace mercury determination by differential pulse anodic stripping voltammetry using polythiophene-quinoline / glassy carbon modified electrode. En: Bull. Korean Chem. Soc. 2003. Vol. 24, No. 1. p. 27-31.
41. HERZOG, G. y ARRIGAN, D. Determination of trace metals by underpotential deposition – stripping voltammetry at solid electrodes. En: Trends in Analytical Chemistry. 2005. Vol. 24, No. 3. p. 208-216.
42. MILLER, J.C. y MILLER, J. N. Statistics for Analytical Chemistry, Ellis Horwood Limited Publ., Chichester, 1984. p. 96-100.
43. BERSIER, P. Advanced electroanalytical techniques versus atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in environmental analysis. En: Analytical Chemistry. 1994. Vol. 119. p. 219.
44. MAGDALENO, A. y De ROSA, E. Chemical composition and toxicity of waste dump leachates using *Selenastrum capricornutum* Printz (Chlorococcales, Chlorophyta). Argentina: 2000. p. 76-79.

45. ØYGARD, J.; et al. Estimation of the mass – balance of selected metals in four sanitary landfills in Western Norway, with emphasis on the heavy metal content of the deposited waste and the leachate. En: Water Research. 2004. Vol. 38. p. 2851-2858.
46. SAWYER, C.; et al. Química para Ingeniería Ambiental. 4 ed. Bogota: Mc Graw Hill. 2001. p. 557-595, 610-623.

ANEXOS

ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO

Una vez se ha implementado la técnica voltamperométrica y el método de análisis, se requiere la confirmación de los resultados obtenidos para observar que cumplan con las especificaciones requeridas.

LINEALIDAD

Para poder determinar la linealidad (dentro de un rango específico), se elaboraron una serie de seis disoluciones a partir del estándar de referencia, con el fin de analizar cada una por triplicado en el polarógrafo, y así, obtener la curva por regresión lineal, la cual tiene la siguiente forma matemática:

$$y = bx + a \quad (1)$$

Donde **b** es la pendiente y **a** es el intercepto con el eje y. De ésta manera se obtiene un coeficiente de correlación (**r**), el cual determina la linealidad de dicha curva.

El análisis de regresión lineal por mínimos cuadrados proporciona la ecuación para la mejor recta a través de un conjunto de pares de datos x , y , cuando existe una relación lineal entre las dos variables y los datos en x contienen un mínimo de incertidumbre.

PRECISIÓN

La precisión es una medida de la concordancia de los resultados con los de otros obtenidos exactamente en la misma forma. Este término se utiliza para describir qué tan reproducibles son las mediciones; es decir que tan semejantes son los resultados que se han obtenido exactamente de la misma forma. Por lo general, la precisión de una medición se puede determinar simplemente repitiendo la medición en porciones semejantes de la muestra. Para describir la precisión de un conjunto de datos repetidos se utilizan tres términos muy conocidos: la desviación estándar y la desviación estándar relativa.

Media de la muestra: \bar{X}

Es el valor promedio de una muestra limitada obtenida de una población de datos, y se define por la ecuación:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2)$$

Desviación estándar: s

La desviación estándar es una medida de la precisión o dispersión de una población de datos, y está dada por la ecuación:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (3)$$

Desviación estándar relativa: RSD

Es el porcentaje de la desviación estándar y se calcula así:

$$RSD = \frac{s \cdot 100}{\bar{X}} \quad (4)$$

EXACTITUD

El término exactitud indica qué tan cerca está una medición de su valor verdadero o aceptado, y se expresa como error. Para determinarla se utiliza el t de student:

$$t_{obt} = \frac{|100 - R| \sqrt{n}}{RSD} \quad (5)$$

Donde **R** es la recuperación porcentual y **t_{obt}** es el valor de **t** obtenido experimentalmente.

El **t_{obt}** es comparado con el valor de **t_{tab}** (valor de t tabulado para n-1 grado de libertad); si **t_{obt}** es menor que **t_{tab}**, no existe diferencia significativa con el 100% de recuperación, y de esta forma, la exactitud es aprobada.

SENSIBILIDAD

La sensibilidad de un instrumento o de un método mide su capacidad de discriminar entre pequeñas diferencias en la concentración del analito, para lo cual se tiene que los parámetros para evaluar la sensibilidad del método son los límites de detección y cuantificación.

Límite de detección: (LOD)

Es la concentración o peso mínimo de analito que puede detectarse para un nivel de confianza dado, proporcionando una señal significativamente diferente de la “señal de fondo”, lo cual se expresa matemáticamente como:

$$y = y_B + 3S_B \quad (6)$$

Donde **y** es la señal analítica, **y_B** es la señal media del blanco (abcisa igual a cero) y **S_B** es la desviación estándar del mismo.

Sustituyendo **y** en la ecuación (1) y reordenando, se obtiene finalmente la expresión adecuada para calcular la concentración del límite de detección.

Límite de cuantificación: (LOQ)

Es la concentración o peso mínimo de analito más pequeño con la que pueden realizarse medidas cuantitativas, en donde las medidas cuantitativas, generalmente se toman cuando éste (**LOQ**) es igual a diez veces la desviación estándar del blanco. Análogamente al **LOD** se tiene:

$$y = y_B + 10S_B \quad (7)$$

