



Dynamic and equilibrium metal speciation in aquatic environmental systems elucidated with emerging techniques.

KEVIN GABRIEL ROSALES SEGOVIA

Doctorado Interuniversitario: **ELECTROQUÍMICA. CIENCIA Y TECNOLOGÍA**

PhD Supervisors:
Josep Galceran Nogués
Encarna Companys Ferran

ÍNDICE

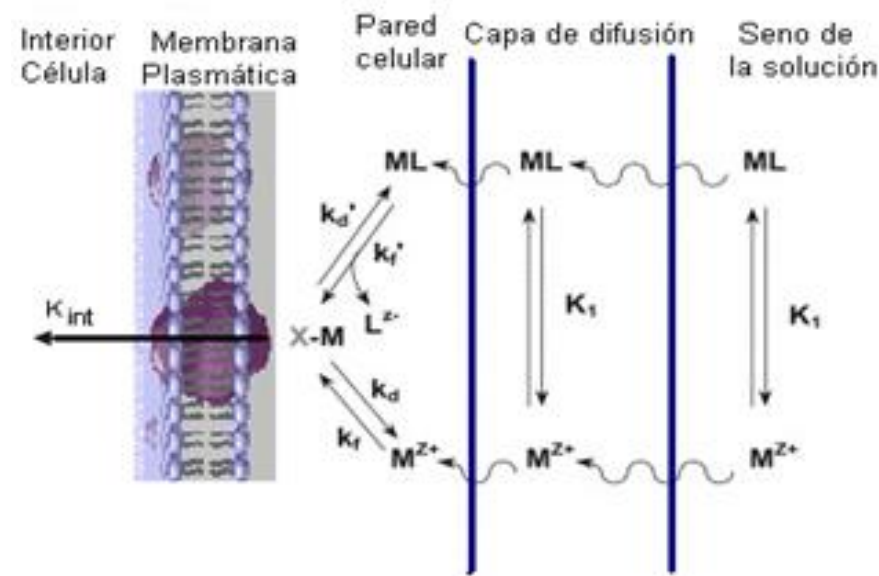
1. Introducción / Estado del Arte
2. Objetivos
3. Metodología Experimental
4. Plan de Trabajo
5. Resultados Iniciales

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Biodisponibilidad y especiación en sistemas acuáticos

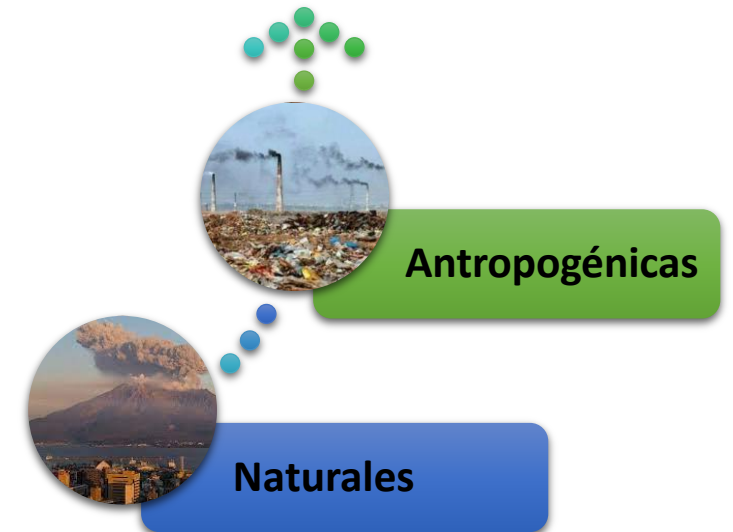
- La biodisponibilidad de los elementos → Especiación química.
- Diferentes formas químicas → Ion hidratado libre o complejos orgánicos inorgánicos.

Biodisponibilidad **NO DEPENDE** tanto de la concentración total de metal sino de su forma libre o una fracción lábil



Fuente: (Campbell, Tessier & Turner, 1995)

FUENTES DE CONTAMINACIÓN



1. INTRODUCCIÓN

1.2 Técnicas analíticas que se emplearán en el desarrollo de esta tesis

Determinación de la concentración de In y Zn libre:

- ✓ AGNES (*Absence of Gradients and Nernstian Equilibrium Stripping*).
 - ✓ DMT (*Donnan Membrane Technique*)

Determinación de las fracciones lábiles:

- ✓ DGT (*Diffusive Gradients in Thin Films*)
- ✓ LASV (*Anodic Stripping Voltammetry with Linear Stripping*)

Determinación de la concentración total de metal:

- ✓ ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma de Argón Acoplado Inductivamente)





1. INTRODUCCIÓN

2. OBJETIVOS

2. Objetivos

- I. Adaptar las técnicas analíticas y los modelos de interpretación para la cuantificación de la especiación y la disponibilidad de tóxicos y nutrientes en los diferentes medios acuáticos.
- II. Aplicar las técnicas desarrolladas y mejoradas en esta tesis para medir fracciones relevantes de los metales en el agua del río y en el agua del mar.
- III. Integrar los diversos datos proporcionados por las diferentes técnicas, incluyendo la comparación entre ellas.

1. INTRODUCCIÓN

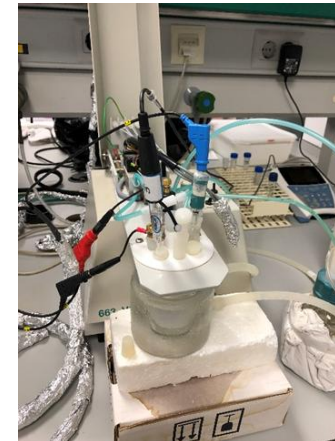
2. OBJETIVOS

3. METODOLOGÍA
EXPERIMENTAL

3.1. AGNES (*Absence of Gradients and Nernstian Equilibrium Stripping*)

1.- ETAPA PRECONCENTRACIÓN

2.- ETAPA
CUANTIFICACIÓN

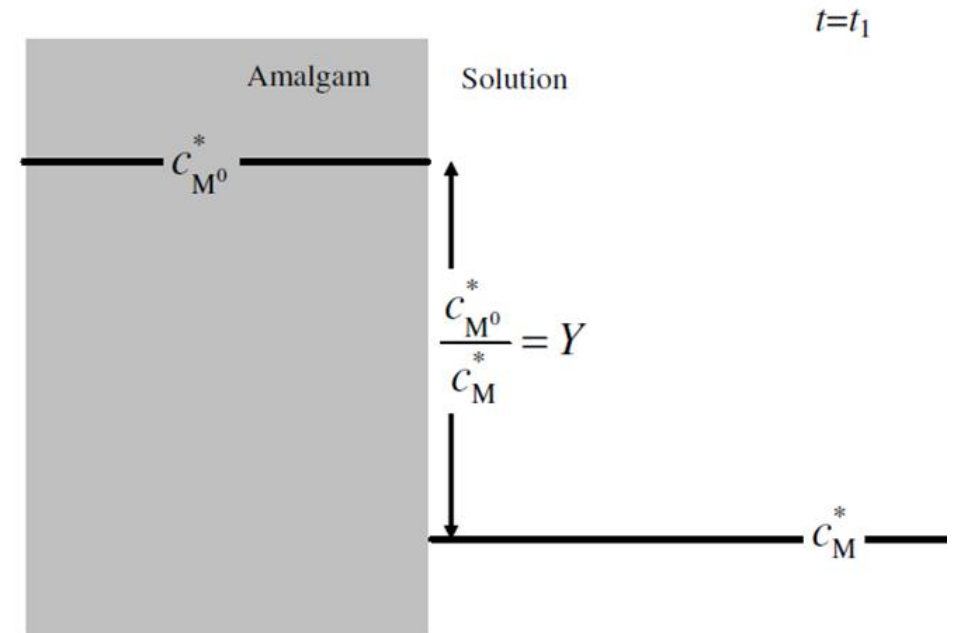


3.1. AGNES (*Absence of Gradients and Nernstian Equilibrium Stripping*)

1.- ETAPA PRECONCENTRACIÓN

Situación especial de equilibrio:

- Ausencia de gradientes en los perfiles de concentración (tanto de M^{n+} con de M^0).
- Equilibrio nernstiano de la pareja M^{n+}/M^0 en la superficie electródica.



Fuente: (Galceran et al., 2004).

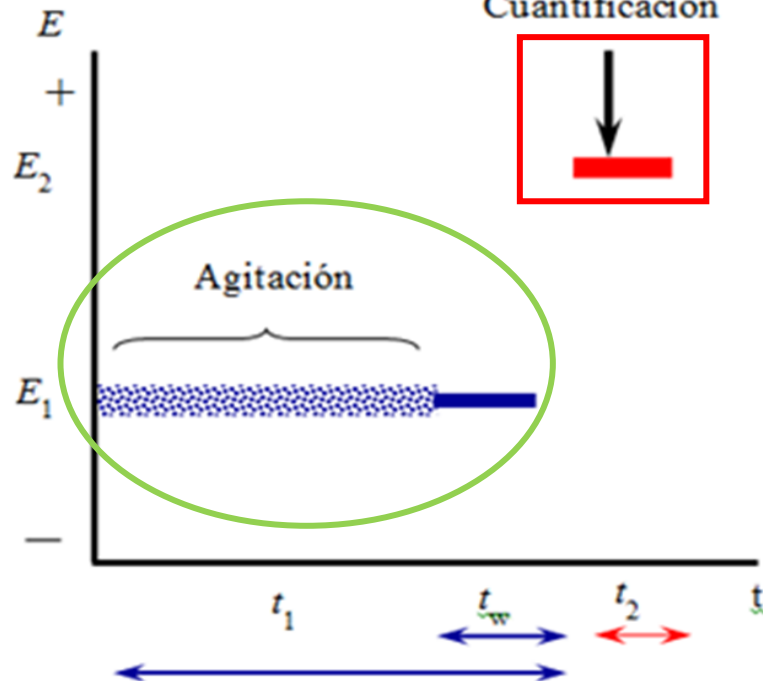
3.1. AGNES (*Absence of Gradients and Nernstian Equilibrium Stripping*)

AGNES → 2 metodologías para la primera etapa

- AGNES 1 PULSO
- AGNES 2 PULSOS

AGNES 1P

Cuantificación



1. Preconcentración hasta alcanzar el equilibrio nernstiano.

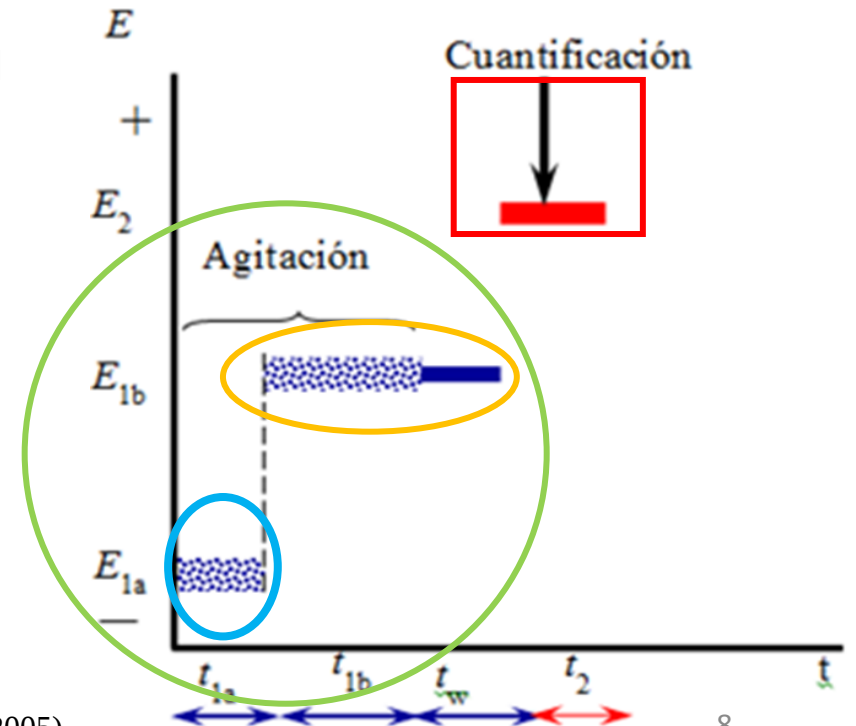
a. Primera subetapa

b. Segunda subetapa

2. Cuantificación

AGNES 2P

Cuantificación



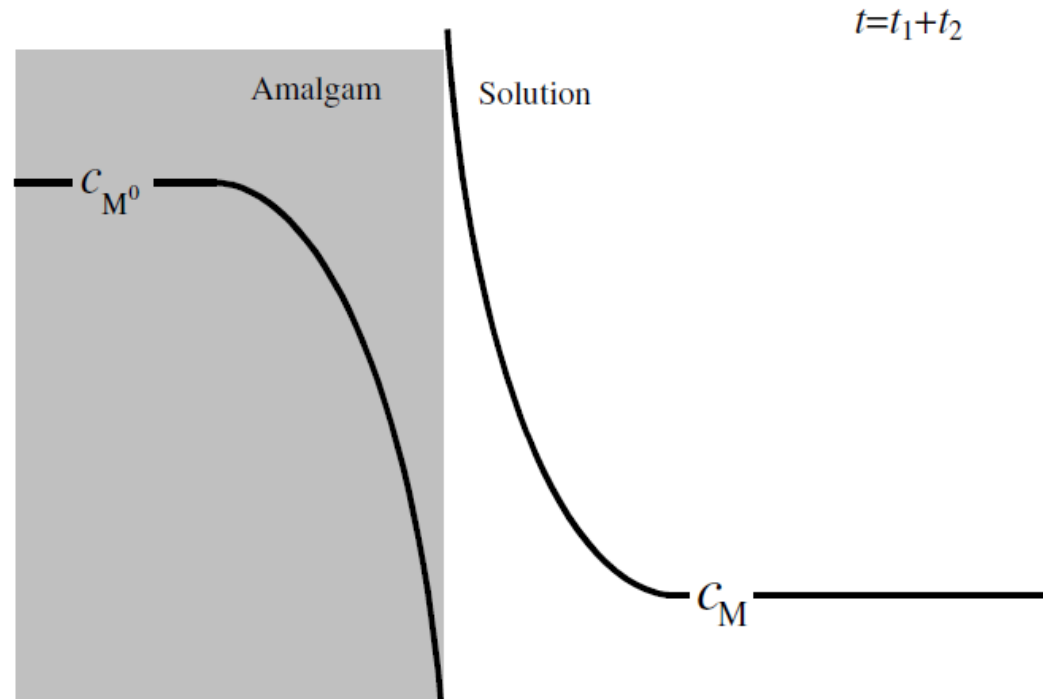
1. INTRODUCCIÓN

2. OBJETIVOS

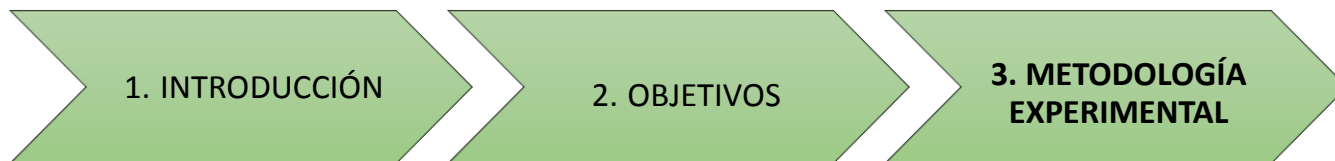
3. METODOLOGÍA
EXPERIMENTAL

3.1. AGNES (*Absence of Gradients and Nernstian Equilibrium Stripping*)

2.- ETAPA
CUANTIFICACIÓN



$$Q_{\text{faradaica}} = \eta_Q \gamma [M^{n+}]$$



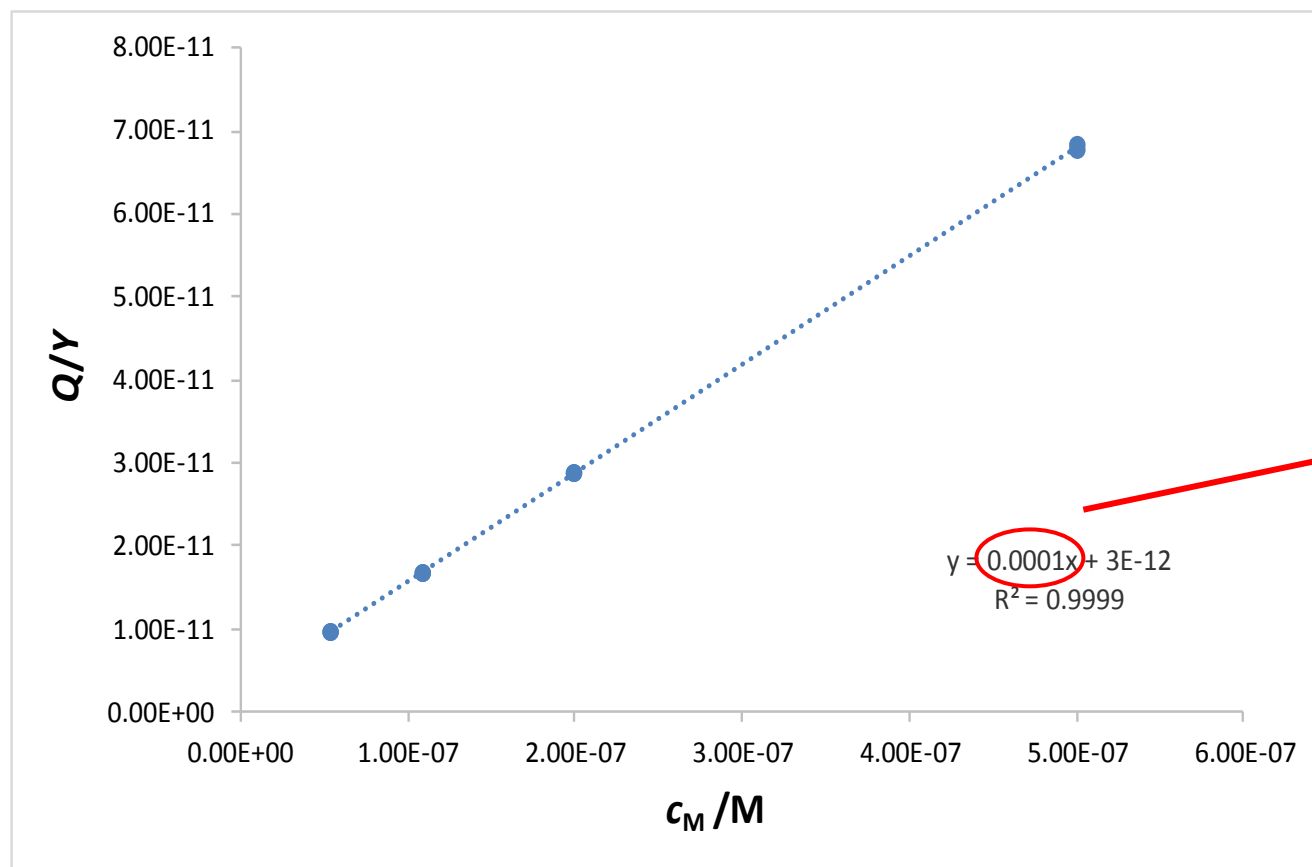
CALIBRACIÓN



Dada c_M^* (VMINTEQ):



Determinación de η_Q



$$\eta_Q \equiv \frac{Q_{\text{faradaic}}}{Y [M^{n+}]}$$

MEDIDAS MUESTRAS



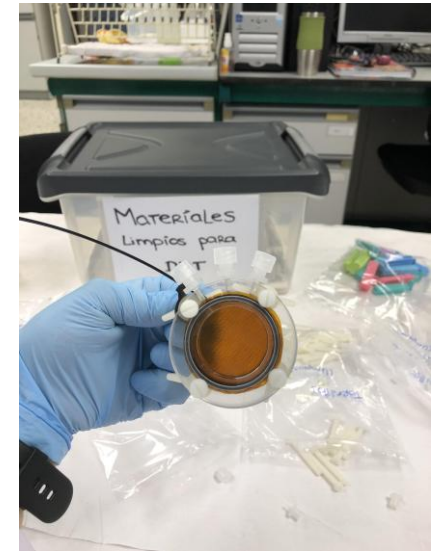
Encontrada la η_Q y conociendo la Q , se tiene que el metal libre es: $[\quad]$ —

3.2. DMT (*Donnan Membrane Technique*)

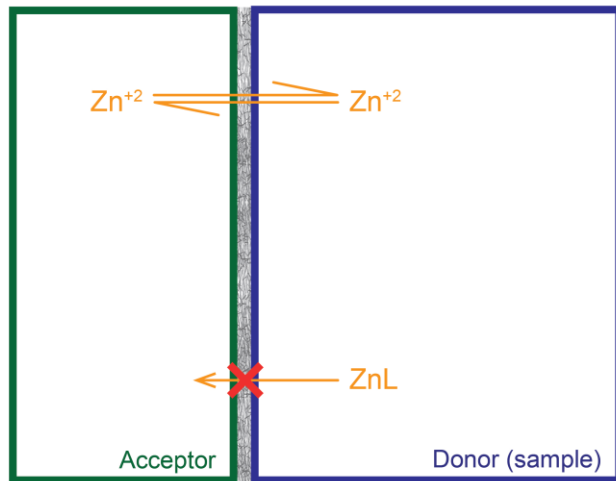


Medida de las concentraciones libres de cationes y aniones

- ✓ DMT al igual que AGNES son especialmente útiles para aquellos elementos que no tienen un ISE comercial.
- ✓ Técnica simple para mediciones multimetálicas en muestras multicomponentes.
- ✓ DMT puede ser aplicada *in situ* y en una amplia gama de concentraciones.



3.2. DMT (*Donnan Membrane Technique*)



Fuente: (Pla-Vilanova, 2020).

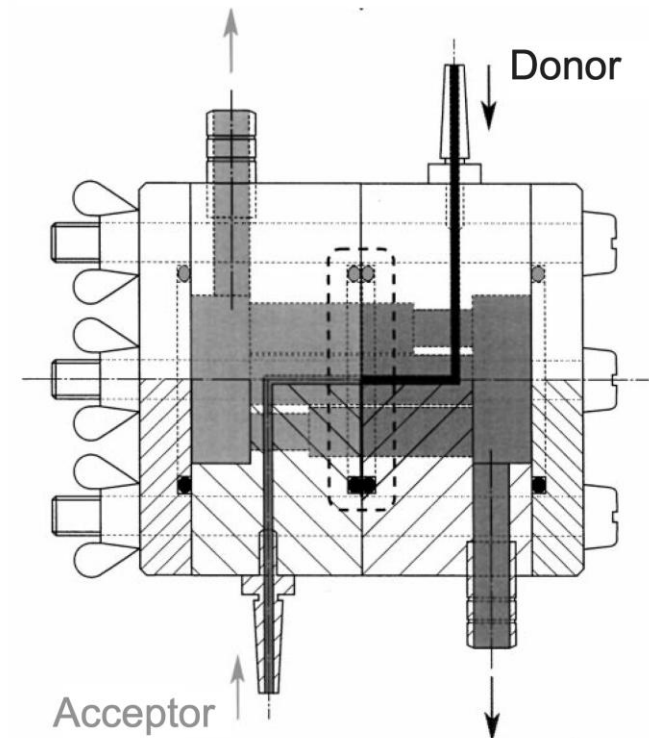
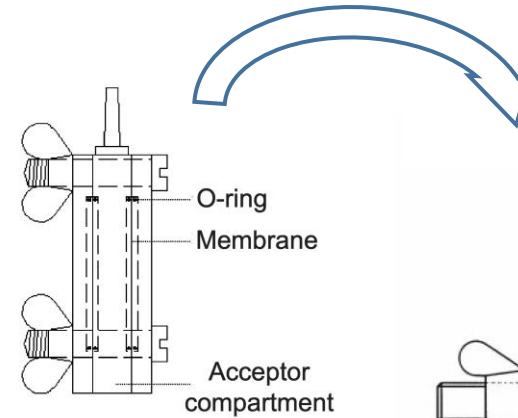
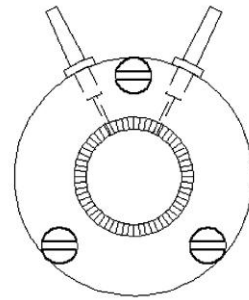
$$\tilde{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^A = \tilde{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^D$$

$$\tilde{\mu}_{\text{Ca}^{2+}}^A = \tilde{\mu}_{\text{Ca}^{2+}}^D$$



$$[\text{Zn}^{2+}]^D = [\text{Zn}^{2+}]^A \frac{[\text{Ca}^{2+}]^D}{[\text{Ca}^{2+}]^A}$$

ICP-MS



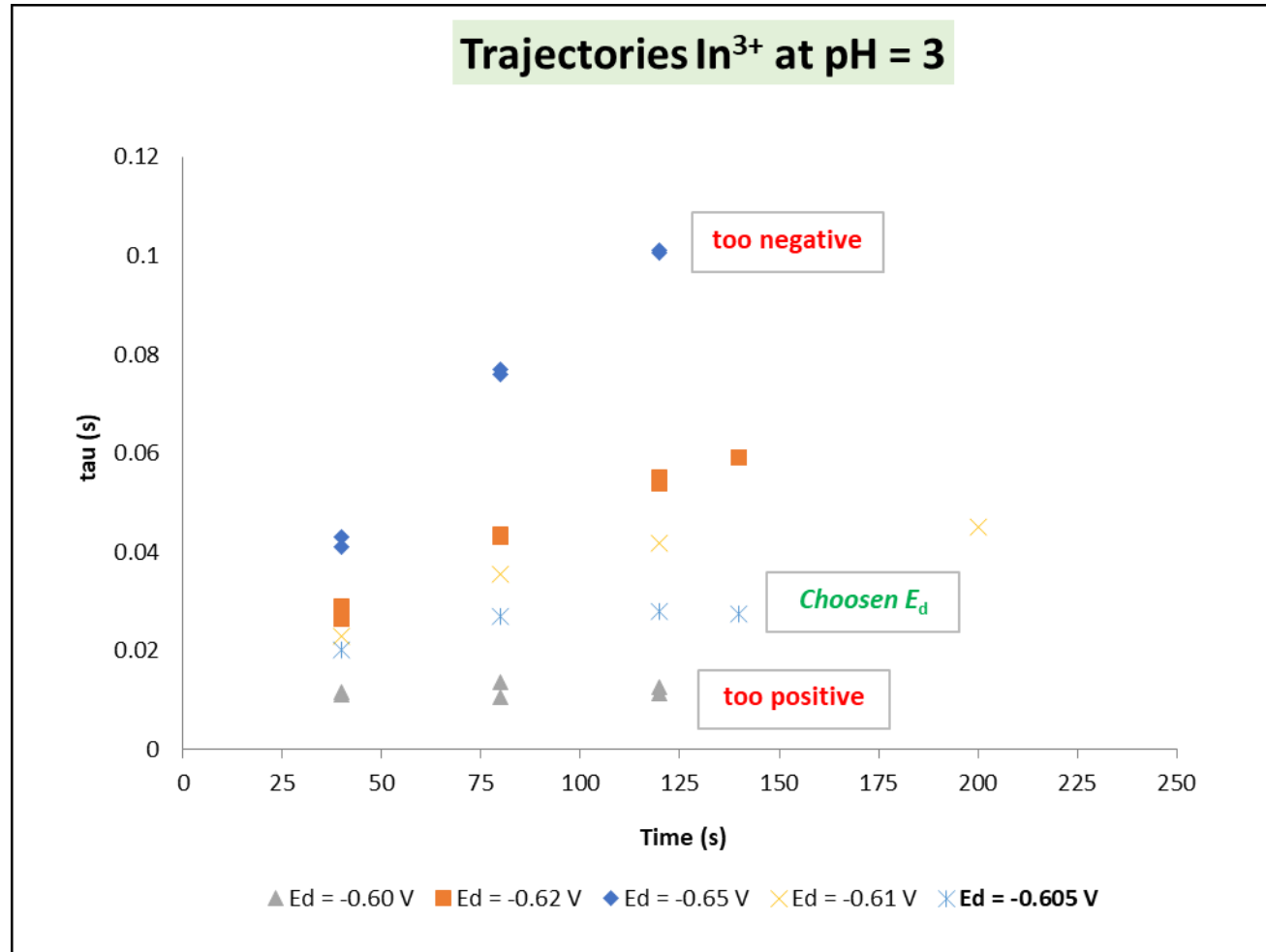
Fuente: (Van Der Stelt et al, 2005 and Temminghoff et al, 2000).



4. Calendario detallado de actividades

Actividades	Primer año				Segundo año				Tercer año			
	T 1	T 2	T 3	T 4	T 1	T 2	T 3	T 4	T 1	T 2	T 3	T 4
a. Bibliografía	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
b. Aprendizaje técnico laboratorio	X	X			X	X			X	X		
c. Cursos de formación	X		X			X			X			
d. Congresos						X				X		
e. Estancia						X	X	X				
f. Desarrollo de estrategias en DMT	X	X	X	X								
g. Mejoras técnica AGNES			X	X	X	X	X	X				
h. Aplicación de técnicas agua dulce						X	X	X	X			
i. Aplicación de técnicas agua de mar									X	X	X	X
j. Interpretación y tratamiento de resultados		X		X	X		X		X	X	X	X
k. Redacción de tesis y artículos		X				X				X	X	X

5.1. Resultados preliminares con AGNES / Trayectorias para determinar E_{calib}



- Se halla el potencial de deposición ideal ($E_{\text{calib}} = -0.605$ V) y el tiempo de calibración estimado (t_{calib} alrededor 100s) haciendo trayectorias con diferentes E_d y tiempos de deposición.

1. INTRODUCCIÓN

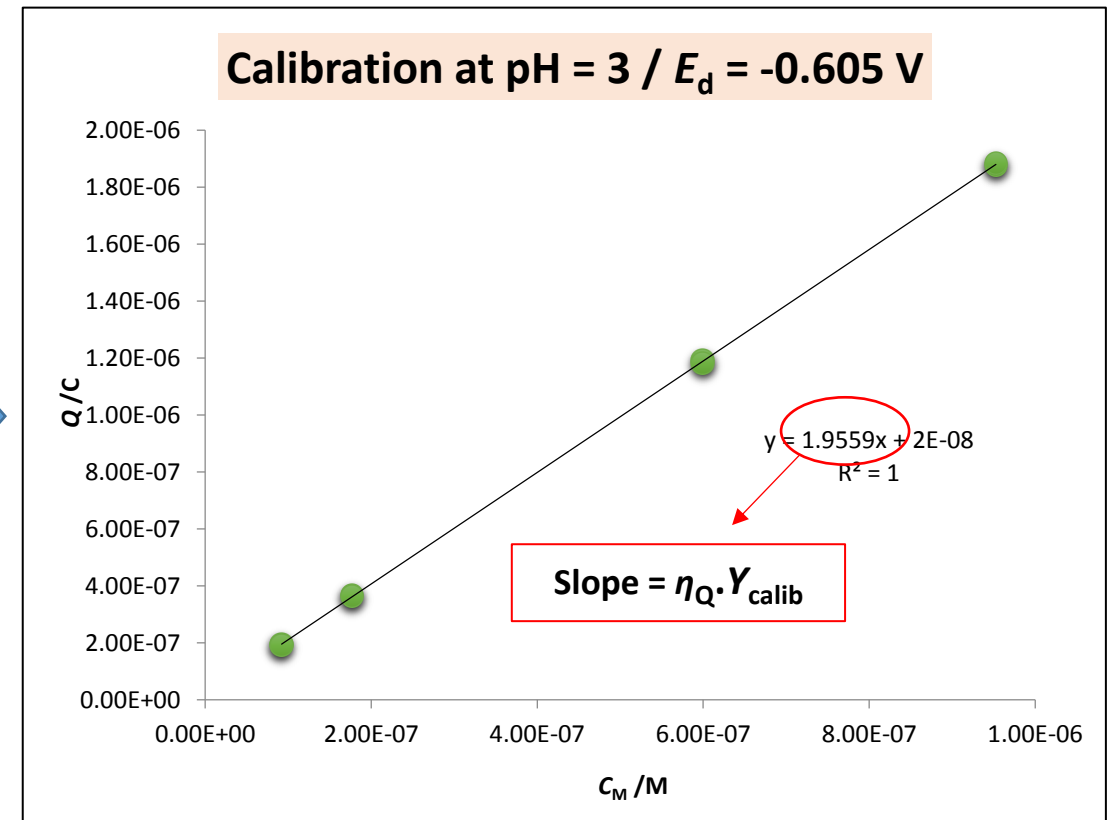
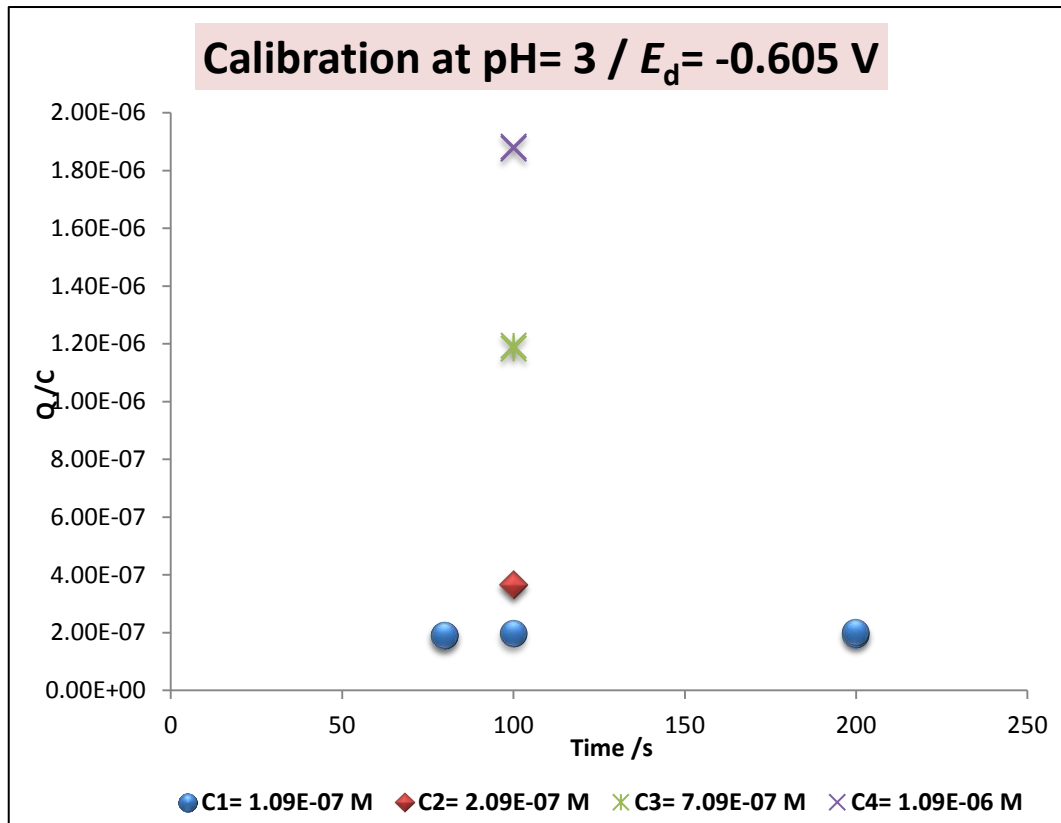
2. OBJETIVOS

3. METODOLOGÍA
EXPERIMENTAL

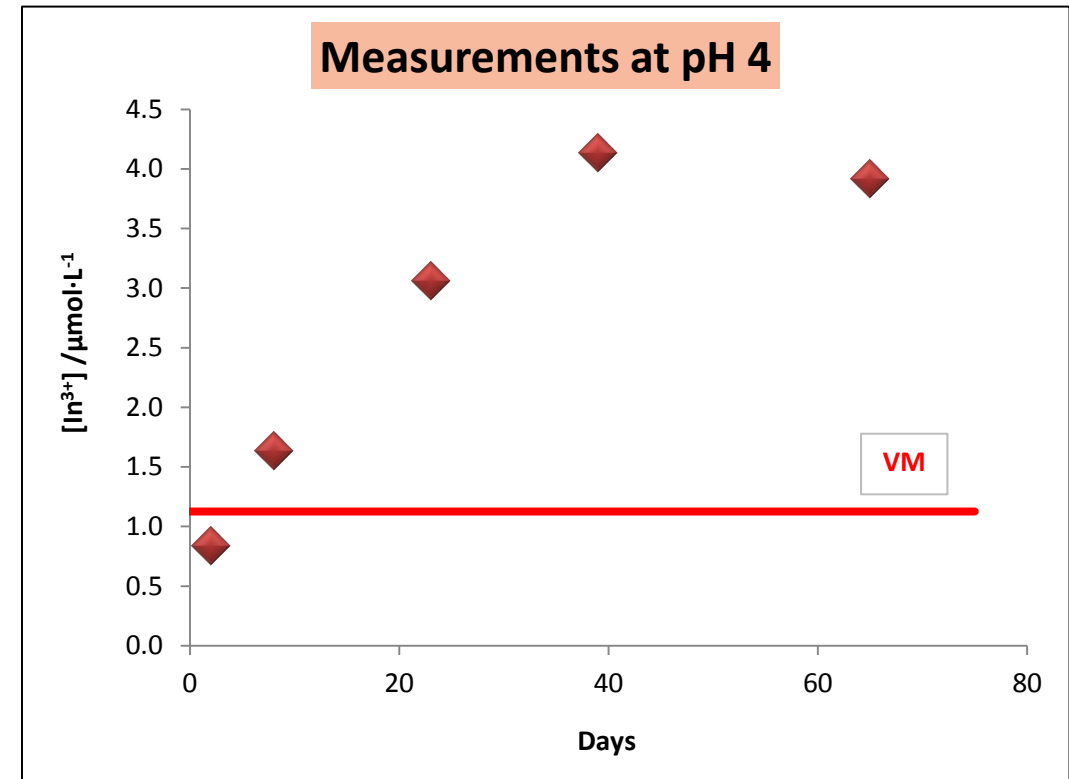
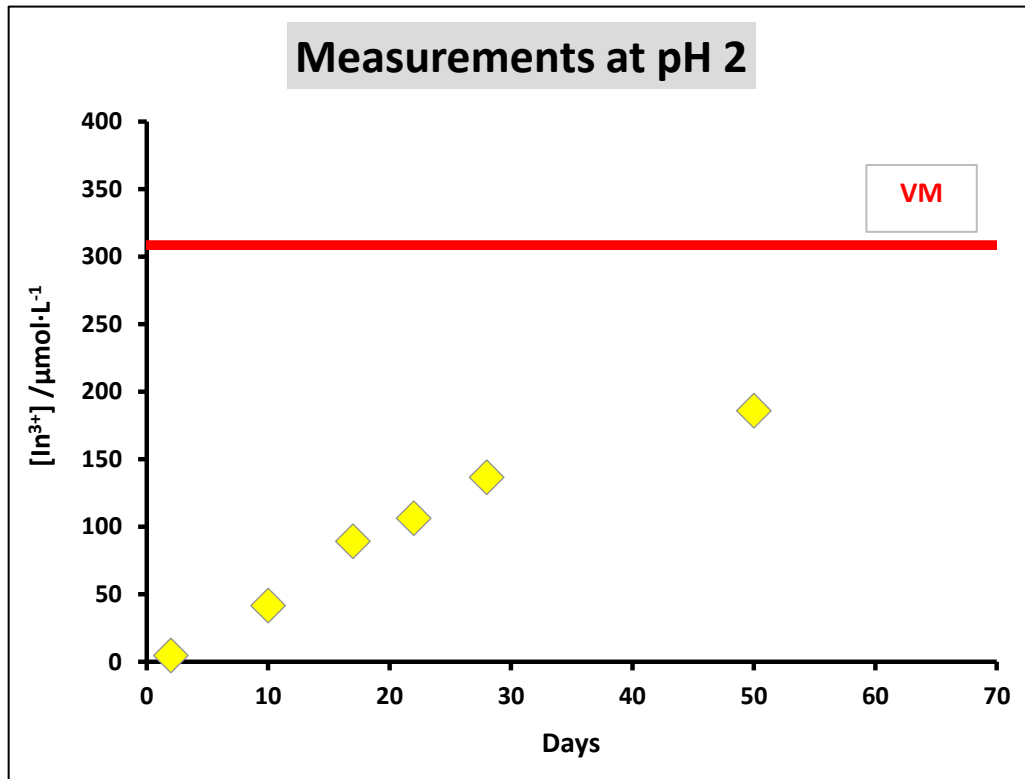
4. CRONOGRAMA
PLAN DE TRABAJO

4. RESULTADOS
INICIALES

5.1. Resultados preliminares con AGNES / Calibración a pH 3



5.1. Resultados preliminares con AGNES / Medidas de In_2O_3 NPs a diferentes pH



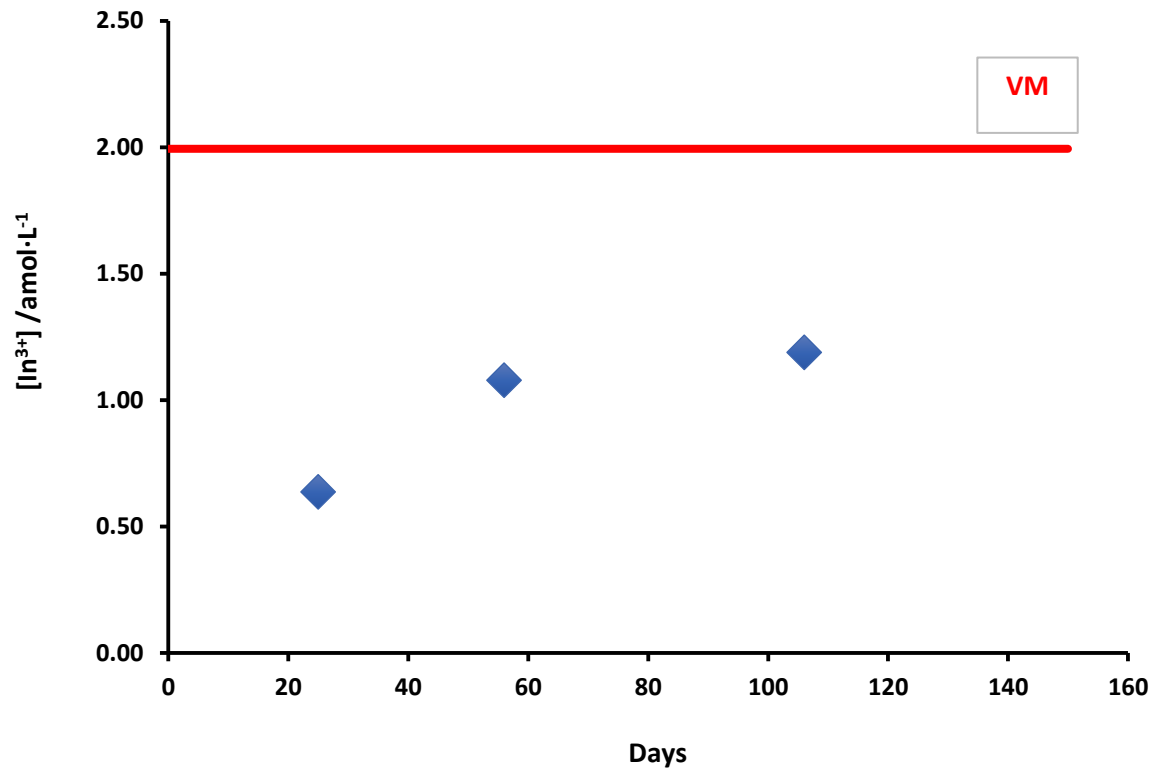
- Las NPs siguen disolviéndose en el medio (pH 2 y pH 4) y se acercan al equilibrio. Necesitamos más tiempo (días).

- A pH 4, la solubilidad "inicial" del In_2O_3 es mayor que la que se encuentra en equilibrio con el $\text{In}(\text{OH})_3$ precipitado y predicha por VMINTEQ (VM).



5.1. Resultados preliminares con AGNES / Medidas de In_2O_3 NPs a diferentes pH

Measurements at pH 8 (Synthetic Seawater)

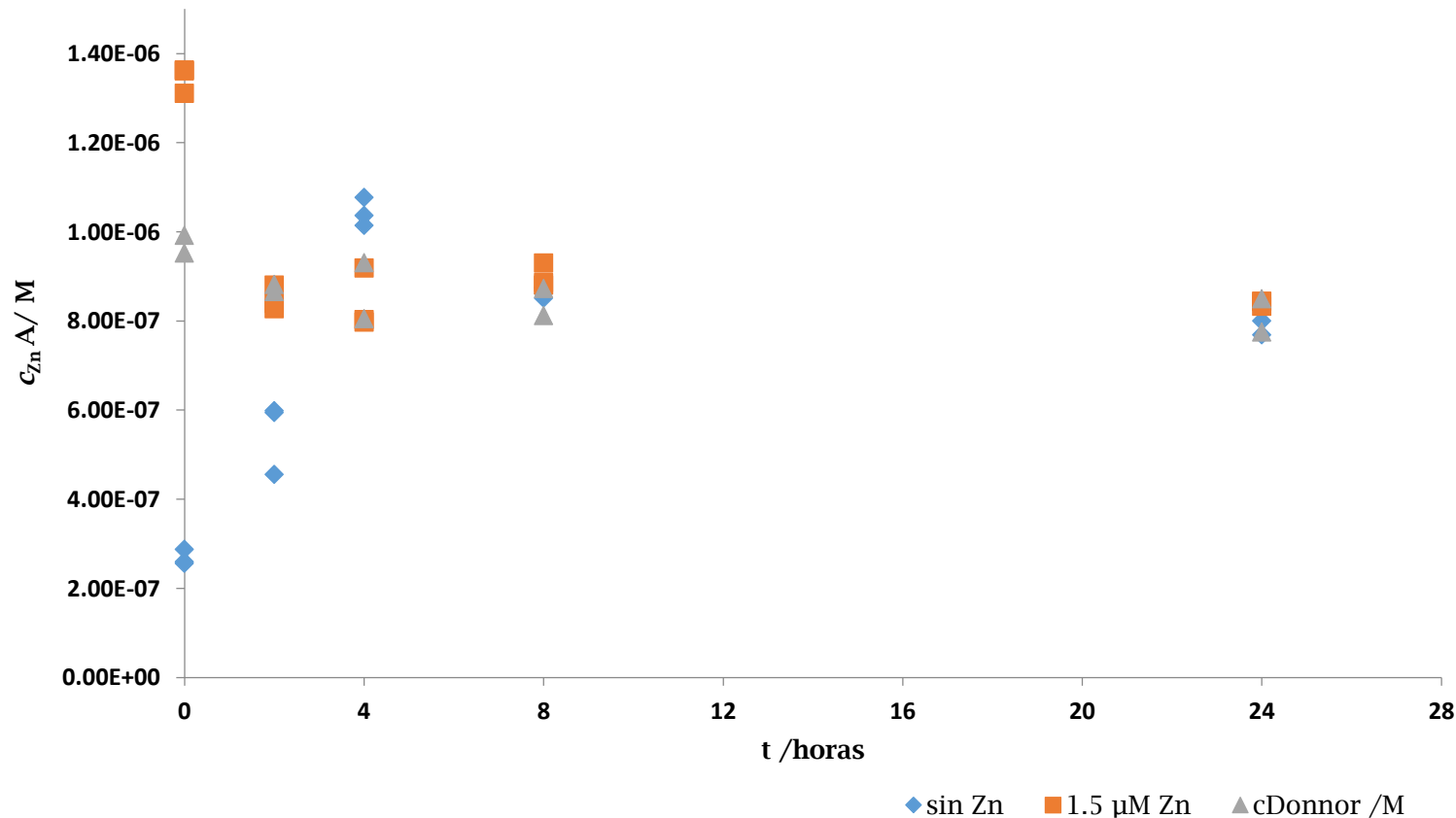


- Una alta concentración de aniones Cl^- en el medio de agua de mar sintética debe estar ayudando en la disolución de las NPs y también en la acumulación de AGNES, para que se alcancen niveles de attomol L^{-1} en menos de 1000 s (tiempo total de deposición).



5.2. Resultados preliminares con DMT / *Relevancia de la agitación*

Bucket 1 (agitación constante)



- ✓ Agitación constante $\rightarrow$ menos tiempo
- ✓ Con Zn en el acceptor $\rightarrow$ menos tiempo de equilibrio.

1. INTRODUCCIÓN

2. OBJETIVOS

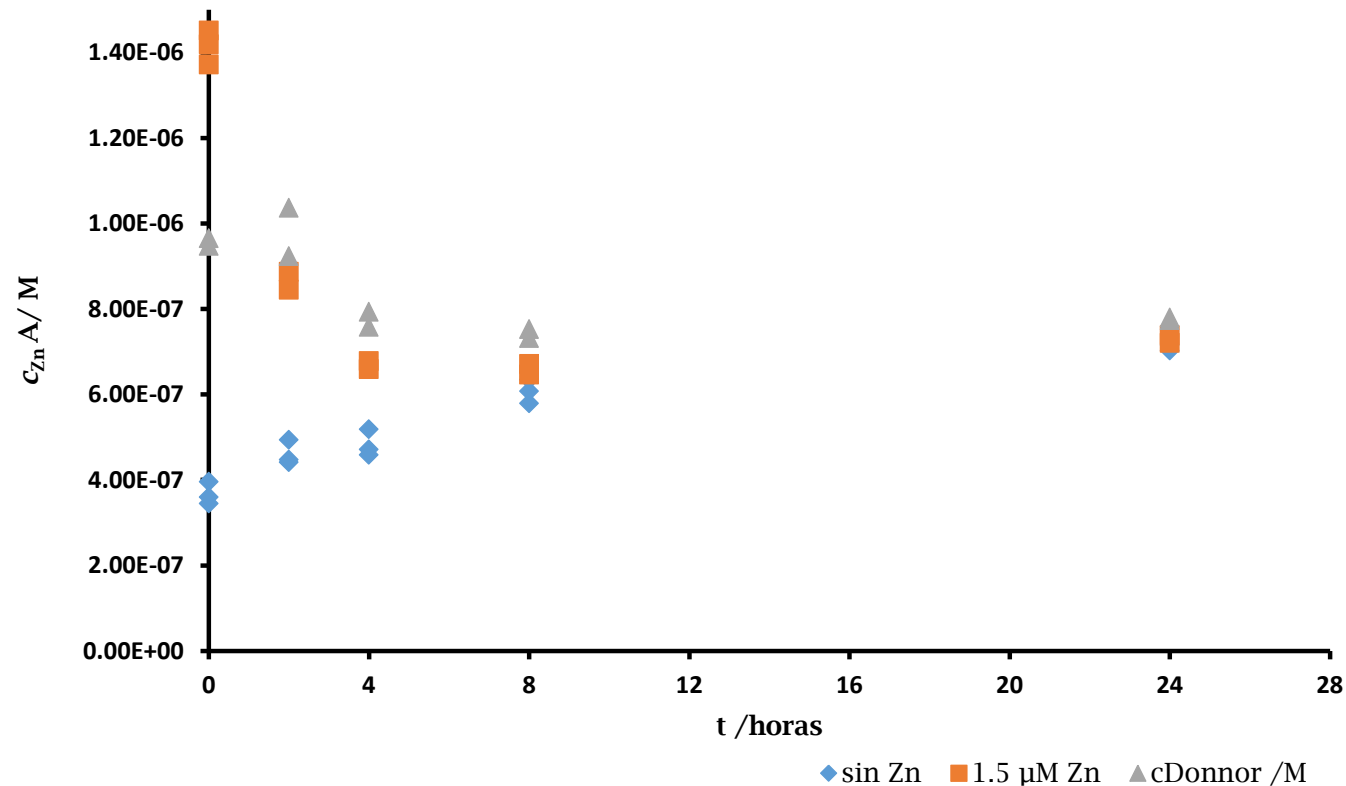
3. METODOLOGÍA
EXPERIMENTAL

4. CRONOGRAMA
PLAN DE TRABAJO

4. RESULTADOS
INICIALES

5.2. Resultados preliminares con DMT / *Relevancia de la agitación*

Bucket 2 (sin agitación)



- ✓ Sin agitación constante $\rightarrow$ mayor tiempo.
- ✓ Con Zn en el acceptor $\rightarrow$ menos tiempo de equilibrio.



GRACIAS