



# UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

VALIDACION DEL MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO DE  
REDISOLUCIÓN ANÓDICA PARA DETERMINAR ARSÉNICO EN  
AGUAS DE PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS EN EL CANTÓN  
PORTOVELO

CAMACHO VASQUEZ ANDREA GEOMARA  
INGENIERA QUÍMICA

PEÑA BERREZUETA STEVEN FRANCISCO  
INGENIERO QUÍMICO

MACHALA  
2020



# UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

VALIDACION DEL MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO DE  
REDISOLUCIÓN ANÓDICA PARA DETERMINAR ARSÉNICO EN  
AGUAS DE PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS EN EL CANTÓN  
PORTOVELO

CAMACHO VASQUEZ ANDREA GEOMARA  
INGENIERA QUÍMICA

PEÑA BERREZUETA STEVEN FRANCISCO  
INGENIERO QUÍMICO

MACHALA  
2020



# UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN  
TRABAJO EXPERIMENTAL

VALIDACION DEL MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO DE REDISOLUCIÓN  
ANÓDICA PARA DETERMINAR ARSÉNICO EN AGUAS DE PROCESOS  
HIDROMETALÚRGICOS EN EL CANTÓN PORTOVELO

CAMACHO VASQUEZ ANDREA GEOMARA  
INGENIERA QUÍMICA

PEÑA BERREZUETA STEVEN FRANCISCO  
INGENIERO QUÍMICO

ROMERO BONILLA HUGO ITALO

MACHALA, 18 DE DICIEMBRE DE 2020

MACHALA  
2020

# Tesis

## INFORME DE ORIGINALIDAD

9%

INDICE DE SIMILITUD

7%

FUENTES DE  
INTERNET

2%

PUBLICACIONES

3%

TRABAJOS DEL  
ESTUDIANTE

## FUENTES PRIMARIAS

1

[cybertesis.unmsm.edu.pe](http://cybertesis.unmsm.edu.pe)

Fuente de Internet

1%

2

[revistacta.agrosavia.co](http://revistacta.agrosavia.co)

Fuente de Internet

<1%

3

[repositorio.uptc.edu.co](http://repositorio.uptc.edu.co)

Fuente de Internet

<1%

4

[prezi.com](http://prezi.com)

Fuente de Internet

<1%

5

[repositorio.puce.edu.ec](http://repositorio.puce.edu.ec)

Fuente de Internet

<1%

6

[hdl.handle.net](http://hdl.handle.net)

Fuente de Internet

<1%

7

[www.dsi.uanl.mx](http://www.dsi.uanl.mx)

Fuente de Internet

<1%

8

[revistabionatura.com](http://revistabionatura.com)

Fuente de Internet

<1%

9

María Dolores Reyes Tolosa. "Modelo de

<1%

## CLÁUSULA DE CESIÓN DE DERECHO DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL

Los que suscriben, CAMACHO VASQUEZ ANDREA GEOMARA y PEÑA BERREZUETA STEVEN FRANCISCO, en calidad de autores del siguiente trabajo escrito titulado VALIDACION DEL MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA PARA DETERMINAR ARSÉNICO EN AGUAS DE PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS EN EL CANTÓN PORTOVELO, otorgan a la Universidad Técnica de Machala, de forma gratuita y no exclusiva, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de la obra, que constituye un trabajo de autoría propia, sobre la cual tienen potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

Los autores declaran que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las disposiciones definidas por la Universidad Técnica de Machala.

Se autoriza a transformar la obra, únicamente cuando sea necesario, y a realizar las adaptaciones pertinentes para permitir su preservación, distribución y publicación en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Técnica de Machala.

Los autores como garantes de la autoría de la obra y en relación a la misma, declaran que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asumen la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

Aceptando esta licencia, se cede a la Universidad Técnica de Machala el derecho exclusivo de archivar, reproducir, convertir, comunicar y/o distribuir la obra mundialmente en formato electrónico y digital a través de su Repositorio Digital Institucional, siempre y cuando no se lo haga para obtener beneficio económico.

Machala, 18 de diciembre de 2020



CAMACHO VASQUEZ ANDREA GEOMARA  
0750190100



PEÑA BERREZUETA STEVEN FRANCISCO  
0706484391

## **DEDICATORIA**

Todo el esfuerzo de este trabajo se la dedico a Dios, por permitirme llegar a este momento tan importante de mi vida profesional, se la dedico en especial a mis padres por su amor incondicional, ya que han sido un impulso importante en mi vida, a mi papá que a pesar de su enfermedad me ha enseñado a ser una mujer fuerte y valerosa, a mi mamá por el amor incondicional dándome ánimos en el transcurso del tiempo, a mi hermano que con su cariño he logrado culminar con éxito la tesis, a mi familia en general, ya que me han brindado su apoyo incondicional y han estado conmigo en los malos y buenos momentos, sin dejar de lado a mi querida abuelita Juana Vásquez que aunque no esté físicamente, siempre me motivó a ser una persona de bien, luchadora, que con su presencia espiritual siempre me ha alentado a culminar mi carrera con éxito.

Finalmente, a mi tutor por el apoyo brindado durante este tiempo y a todos los docentes que impartieron sus conocimientos en el transcurso de toda mi carrera.

**Camacho Vásquez Andrea Geomara**

Este trabajo se lo dedico principalmente a la única mujer que ha estado conmigo desde el principio, quien ha sido madre y padre para mí, todo lo que tengo se lo debo a ella, a mi querida madre y espero que este logro compense la paciencia y amor que me ha brindado.

**Peña Berrezueta Steven Francisco**

## **AGRADECIMIENTO**

Quiero agradecer a Dios por darme la oportunidad de estar con vida y salud, dándome la sabiduría de culminar con éxito mi trabajo de investigación. Gracias a mis padres y hermano por ser el motor de mis sueños, por el amor recibido, paciencia con la que cada día se preocupaban con el avance de esta tesis, apoyándome económica y emocionalmente.

Agradecer a mi tutor el Dr. Hugo Romero, por la orientación, supervisión, motivación y apoyo recibido a lo largo de todo este tiempo. Mi más profundo agradecimiento a la Dra. Viviana García, por la asesoría brindada para culminar este trabajo investigativo, a todos los docentes que impartieron sus conocimientos en el transcurso de toda mi carrera, a mis compañeros y amigos que fueron una motivación para culminar esta hermosa etapa de mi vida.

A todos ellos muchas gracias.

**Andrea Geomara Camacho Vásquez**

Agradezco a mi madre que siempre ha creído en mí y me ha enseñado a valorar todo lo bueno en la vida, por ser un ejemplo de superación, humildad y sacrificio, no fue sencillo pero gracias a ella puedo superar esta etapa de mi vida por todo el apoyo y amor que he recibido, agradezco a mi demás familia por ayudarme en mi formación tanto académica como personal, agradezco a mi tutor el Dr. Hugo Romero y a mis maestros que han aportado en la formación de mi carrera siendo un pilar fundamental de mi educación, gracias a ellos he aprendido muchas cosas que me ayudaran en mi ámbito laboral, agradezco también a mis compañeros de clases por toda su ayuda brindada, que gracias a sus aportes o críticas me han ayudado a superarme. Sin nada más que decir agradezco infinitamente a cada una de las personas a mí alrededor que hicieron posible esta meta. Gracias.

**Steven Francisco Peña Berrezueta**

## RESUMEN

La zona minera más antigua del Ecuador está ubicada en los cantones de Zaruma y Portovelo, por ello la población de estudio de la presente investigación es Zona Industrial El Pache - Portovelo, debido que existen 27 plantas de beneficio que se encuentran a la orilla del río Calera, esta industrialización está generando un impacto negativo al medio ambiente y a sus fuentes hídricas, debido a los reactivos que se utilizan para la refinación del material con el fin de obtener oro y plata, las aguas residuales que se producen en estos procesos generan grandes cantidades de metales pesados, entre ellos arsénico, plomo y cadmio, siendo el arsénico el más relevante en la presente investigación debido a la gran cantidad que se encuentra en el medio y denominado un enemigo mortal por la Organización Mundial de la salud donde se estima que 1 de cada 100 personas consumen este tipo de aguas en un rango mayor a 0,05 ppm, causando graves enfermedades como la melanosis, queratosis, cáncer de piel, vejiga, entre otras, esta intoxicación se presenta en un periodo de 5 a 20 años. La OMS destaca también que un limitante es encontrar una prueba sencilla, económica, que sea In Situ y que tenga un amplio límite de detección, por ello los autores tienen como objetivo principal validar el método Voltamperométrico de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada para detectar y cuantificar arsénico en aguas de procesos Hidrometalúrgicos, las técnicas electroanalíticas muestran tener un amplio límite de detección, alta sensibilidad, precisión, de metodología simple y más que todo de bajo costo.

La validación del método SWVAS se realizó con la utilización de un electrodo de teflón dopado con una punta de oro como trabajo, electrodo de referencia Ag/AgCl y contraelectrodo un alambre de platino, otro parámetro fundamental es el electrolito soporte que en la metodología se tuvo que comparar 2 agentes oxidantes, la L-Cisteína y el Ácido Ascórbico; en la presente investigación la utilización del buffer de L-Cisteína y HCl dieron mejores resultados ya que presenta mejor señal electroanalítica y un pico más pronunciado, esto se debe al límite de cuantificación, mientras que el ácido ascórbico el pico era más bajo y la señal se pierde debido al límite de detección que según la literatura es hasta 0.1 ppm. Para determinar el pH y el punto de oxidación para la cuantificación de arsénico se estudió el diagrama de Pourbaix que explica que a un

pH de 0 a 2, se encuentra el As en un rango de 0.5 a 1V, mediante el análisis de las muestras se determinó el pH óptimo de 1.75 arrojando picos de oxidación pronunciados en el valor de 0.6V.

Para la optimización de los resultados, el análisis se dividió en dos partes, primero la pre-concentración del analito que se realizó mediante cronoamperometría a un potencial de -0.3V a un tiempo de 180s, la segunda fase es la redisolución utilizando la voltamperometría de onda cuadrada obteniendo como parámetros óptimos la frecuencia 60Hz, amplitud de onda 60mV y el incremento del escaneo a 5mV.

Para validar el método SWVAS se realizó una curva de calibración a concentraciones de 0.05, 0.5, 1, 2, 4, 7 ppm de arsénico, a partir de un patrón de 1000 ppm y una solución soporte de 2% de L-Cisteína y 0.01 M de HCl, cada muestra fue previamente burbujeada con N<sub>2</sub> por 15min, los parámetros de validación fueron aceptables ya que se obtuvo una linealidad de  $R^2 = 0.9962$  y  $r = 0.9982$ , una pendiente 0.0042 y un intercepto 0.0109, la sensibilidad de 0.0042, la precisión fue evaluada a partir del %coeficiente de variación que es 0.67 %, la exactitud también se evalúa mediante el %Recuperación donde se obtuvo que fue de 100,94 %, el límite de detección y cuantificación fue de 0.02 y 0.05 ppm, demostrado que cada parámetro cumple con lo establecido en la literatura.

Finalmente se analizaron las muestras de agua de los procesos hidrometalúrgicos (molienda, lixiviación, flotación, relave y recirculación), estas muestras contienen una gran variedad de elementos por ello se digirieron para eliminar los demás analitos y solo encontrar arsénico, el proceso de digestión se lo encuentra descrito en la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 980, la ecuación que se obtuvo de la curva de calibración sirve para determinar la concentración de As en las muestras reales, donde se obtuvo en la muestra de molienda 0.03 ppm, en lixiviado 0.69 ppm, flotación 7.11 ppm, relave 0.35 ppm y recirculación 0.33 ppm, cabe recalcar que en el libro VI Anexo 1 del TULSMA está establecido que los límites permisibles para vertidos de aguas es de 0.05 ppm y como se puede observar en los relaves no se cumple con dicha norma demostrando que las fuentes hídricas de la población de estudio está gravemente contaminada y a largo plazo puede afectar gravemente a la salud de sus pobladores y al ecosistema.

**Palabras claves:** Arsénico, cronoamperometría, voltametría de redisolución anódica, voltametría de onda cuadrada, electrodo de oro, procesos hidrometalúrgicos.

## ABSTRACT

The oldest mining area in Ecuador is located in the cantons of Zaruma and Portovelo, so the study population of this research is Zona Industrial El Pache - Portovelo, because there are 27 profit plants that are located on the bank of the Calera River, this industrialization is generating a negative impact on the environment and its water sources, due to the reagents used for the refining of the material in order to obtain gold and silver, the wastewater produced in these processes generates large amounts of heavy metals, including arsenic, lead and cadmium, with arsenic being the most relevant in this research due to the large amount found in the medium and called a mortal enemy by the World Health Organization where it is estimated that 1 of every 100 people consume this type of water in a range greater than 0.05 ppm, causing serious diseases such as melanosis, keratosis, skin cancer, bladder, among others, this poisoning occurs over a period of 5 to 20 years. The OMS also emphasizes that a limitation is to find a simple, economical test, that is In Situ and that has a wide detection limit, so the authors have as their main objective to validate the Voltamperometric method of Adodic Resolution by Square Wave to detect and quantify arsenic in waters of Hydrometalurgical processes, electroanalytic techniques shows to have a wide limit of detection, high sensitivity, precision, simple methodology and more than anything low cost.

The validation of the SWVAS method was performed with the use of a teflon electrode doped with a gold tip as work,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  reference electrode and counter-electrode a platinum wire, another fundamental parameter is the support electrolyte that in the methodology had to compare 2 oxidizing agents, L-Cysteine and Ascorbic Acid; in this research the use of the L-Cysteine and HCl buffer gave better results as it presents better electroanalytic signal and a more pronounced peak, this is due to the quantization limit, while the ascorbic acid the peak was lower and the signal is lost due to the detection limit that according to the literature is up to 0.1 ppm. To determine the pH and oxidation point for arsenic quantification, the Pourbaix diagram was studied which explains that at a pH of 0 to 2, the Ace is in a range of 0.5 to 1V, by analyzing the samples the optimal pH of 1.75 yielding oxidation peaks pronounced at the value of 0.6V was determined.

For the optimization of the results, the analysis was divided into two parts, first the pre concentration of the analyte that was performed by chronoampometry to a potential of -

0.3V at a time of 180s, the second phase is the resolution using square wave voltamperometry obtaining as optimal parameters the frequency 60Hz, wave amplitude 60mV and the increase of the scan to 5mV.

To validate the SWVAS method, a calibration curve was performed at concentrations of 0.05, 0.5, 1, 2, 4, 7 ppm of arsenic, starting with a pattern of 1000 ppm and a support solution of 2% L-Cysteine and 0.01 M of HCl, each sample was previously bubbled with N<sub>2</sub> by 15min, the validation parameters were acceptable as a linearity of R<sup>2</sup>-0.9962 and r-0.9982 was obtained, a slope 0.0042 and an intercept 0.0109, the sensitivity of 0.0042, the accuracy was evaluated from the %coefficient of variation which is 0.67 %, the accuracy is also evaluated by the %Recovery where it was obtained that was 100.94 %, the detection and quantification limit was 0.02 and 0.05 ppm, shown that each parameter complies with the literature.

Finally, water samples from hydrometallurgical processes (milling, leaching, flotation, relave and recirculation), these samples contain a wide variety of elements so they were digested to remove the other analytes and only find arsenic, the digestion process is described in the Ecuadorian Technical Standard NTE INEN 980, the equation obtained from the calibration curve serves to determine the concentration of Ace in the actual samples, where it was obtained in the grinding sample 0.03 ppm, in leachate 0.69 ppm, flotation 7.11 ppm, 0.35 ppm and recirculation 0.33 ppm, it should be emphasized that TULSMA Book VI Annex 1 provides that permissible limits for water discharges are 0.05 ppm and as can be seen in the relays this standard is not met by demonstrating that the water sources of the study population are severely contaminated and long-term can severely affect the health of its inhabitants and the ecosystem.

**Keywords:** Arsenic, chronoampometry, anodic redissolution voltametry, square wave voltametry, gold electrode, hydrometallurgical processes.

# INDICE

DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTO.....	II
RESUMEN.....	III
INTRODUCCION.....	2
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	4
JUSTIFICACION DEL PROBLEMA.....	5
OBJETIVOS.....	6
HIPOTESIS.....	7
VARIABLES.....	7
CAPITULO 1: MARCO REFERENCIAL.....	8
1.1 Minería en el Ecuador.....	8
1.1.1. Definición.....	8
1.1.2. Procesos Hidrometalúrgicos.....	8
1.2. Metales pesados.....	10
1.3. El arsénico y sus propiedades.....	10
1.3.1. Arsénico.....	10
1.3.2. Toxicidad.....	11
1.3.3. Fuentes y vías de exposición.....	11
1.3.4. Límites permisibles de arsénico en el agua.....	12
1.3.5. Mecanismos de absorción.....	13
1.3.6. Metabolismo del Arsénico.....	13
1.3.7. Trazabilidad.....	13
1.3.8. Especiación.....	14
1.4. Técnicas analíticas para cuantificar arsénico en aguas.....	15
1.5. Técnicas electroanalíticas.....	17
1.5.1. Principios Fundamentales.....	17

1.5.2.	<i>Componentes requeridos para la determinación analitos</i>	19
1.6	Técnicas voltamperométrica	21
1.6.1	<i>Voltamperometría cíclica</i>	22
1.6.2	<i>Fundamentos de la Voltamperometría de Redisolución Anódica</i>	23
1.7	Técnicas de validación de un método	25
1.7.1	<i>Validación de un método</i>	25
1.7.2	<i>Parámetros de validación</i>	25
CAPITULO 2: METODOLOGIA		28
2.1	Materiales y métodos	28
2.1.1	<i>Materiales</i>	28
2.1.2	<i>Reactivos</i>	28
2.1.3	<i>Equipos</i>	29
2.1.4	<i>Métodos</i>	29
2.2	Población y muestra	29
2.2.1	<i>Recolección de las muestras de agua</i>	29
2.3	Desarrollo experimental	30
2.3.1	<i>Preparación de soluciones analíticas</i>	30
2.3.2	<i>Lecturas de muestras sintéticas de Arsénico</i>	31
2.3.3	<i>Digestión de las muestras de agua de procesos hidrometalúrgicos</i>	32
2.3.4	<i>Lecturas de muestras de agua de procesos hidrometalúrgicos</i>	32
CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSION		33
3.1.	Optimización y limpieza del electrodo de trabajo	33
3.2.	Optimización de los parámetros de voltamperometría de redisolución anódica para determinar arsénico	34
3.2.1.	<i>Potencial de Oxidación de Arsénico</i>	34
3.2.2.	<i>Efecto de la solución del electrolito soporte</i>	34

3.2.3.	<i>Efecto del pH de la solución del electrolito soporte para detección de As</i>	
		35
3.2.4.	<i>Efecto de la Frecuencia</i> .....	36
3.2.5.	<i>Efecto de la Amplitud de la Onda</i> .....	36
3.2.6.	<i>Efecto del incremento de escaneo</i> .....	37
3.3	Análisis de arsénico en muestras sintéticas mediante el método de voltamperometría de redisolución anódica por onda cuadrada.....	37
3.3.1.	<i>Efecto de la pre concentración del analito mediante Cronoamperometría</i>	37
3.3.2.	<i>Redisolución del método mediante Onda Cuadrada para determinar Arsénico en muestras de aguas.</i> .....	38
3.4	Validación del método voltamperométrico de redisolución anódica por onda cuadrada para determinar arsénico en muestras sintéticas.....	39
3.4.1	<i>Linealidad y Sensibilidad</i> .....	40
3.4.2	<i>Precisión</i> .....	41
3.4.3	<i>Exactitud</i> .....	42
3.4.4	<i>Límite de Detección y Límite de Cuantificación</i> .....	43
3.4.5	<i>Parámetros de validación del método SWVAS para cuantificar arsénico</i>	43
3.5	Muestras reales.....	44
3.5.1	<i>Determinar arsénico en muestras de aguas de procesos hidrometalúrgicos</i>	44
3.5.2	<i>Pruebas estadísticas mediante el Software IBM SPSS Statistics.</i> .....	47
CAPITULO 4: CONCLUSIONES .....		50
CAPITULO 5: RECOMENDACIONES.....		52
BIBLIOGRAFÍA .....		53
ANEXOS .....		59

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Límites máximos permisibles de arsénico en agua dulce y salada.....	12
<b>Tabla 2:</b> Constantes de disociación ácida (pKa) de algunas especies de arsénico.....	15
<b>Tabla 3:</b> Métodos Analíticos más usados para determinar Arsénico en aguas.....	16
<b>Tabla 4:</b> Diluciones de Arsénico para determinar por SWV.....	31
<b>Tabla 5:</b> Diluciones de muestras de aguas de procesos hidrometalúrgicos para determinar As por SWVAS.....	32
<b>Tabla 6:</b> Parámetros óptimos para determinar Arsénico mediante SWVAS.....	37
<b>Tabla 7:</b> Intensidad de Corriente (mA) obtenidos mediante Voltametría de Onda Cuadrada a diferentes concentraciones de Arsénico .....	40
<b>Tabla 8:</b> Datos obtenidos para determinar la linealidad del método SWVAS .....	40
<b>Tabla 9:</b> Análisis de precisión del método SWVAS .....	41
<b>Tabla 10:</b> Exactitud del método por medio del % Recuperación de cada muestra sintética de As.....	42
<b>Tabla 11:</b> Límite de Detección y Límite de Cuantificación del método SWV para determinar As. ....	43
<b>Tabla 12:</b> Parámetros de validación del método SWVAS para cuantificar As .....	43
<b>Tabla 13:</b> Análisis de As en muestras de aguas de procesos metalúrgicos. ....	45
<b>Tabla 14:</b> Prueba de normalidad de las muestras reales .....	47
<b>Tabla 15:</b> Prueba de homogeneidad de varianzas.....	48
<b>Tabla 16:</b> Prueba de Kruskal-Wallis para las muestras reales.....	48

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Diagrama de Pourbaix de especies de arsénico inorgánico.....	14
<b>Figura 2:</b> Especies de a) As (III) y b) As (V) en función del pH .....	15
<b>Figura 3:</b> Diagrama esquemático del sistema multicanal.....	19
<b>Figura 4:</b> Mosaico de la Voltametría Cíclica .....	22
<b>Figura 5:</b> Mosaico de Voltametría de Onda Cuadrada.....	24
<b>Figura 6:</b> Voltametría cíclica de una solución de 0.5nM de Ferricianuro de Potasio ...	33
<b>Figura 7:</b> Comparación entre las soluciones buffer de L-Cisteína y Ácido Ascórbico, a una concentración de 4 ppm de As.....	35
<b>Figura 8:</b> Voltamograma por SWVAS a diferentes niveles de pH con la solución buffer de L-Cisteína en una concentración de 4 ppm de As .....	36
<b>Figura 9:</b> Cronoamperograma a una concentración de 4 ppm de As en una solución buffer de L-Cisteína, electrodo de trabajo un electrodo de teflón dopado con una punta oro.....	38
<b>Figura 10:</b> Voltamograma de las respuestas electroanalíticas a diferentes concentraciones de As. Potencial de pre concentración -0.3 V y tiempo de pre concentración de 180s. ....	39
<b>Figura 11:</b> Linealidad del método SWVAS en respuestas de las lecturas de Arsénico	41
<b>Figura 12:</b> Voltamograma de las respuestas electroanalíticas de cada punto de muestreo de los procesos hidrometalúrgicos.....	46

## INDICE DE ANEXOS

<b>Anexo 1:</b> Materiales y Equipos.....	52
<b>Anexo 2:</b> Interfaz de la técnica voltamperométrica por onda cuadrada.....	54
<b>Anexo 3:</b> Recolección y puntos de muestreo de los procesos metalúrgicos.....	55
<b>Anexo 4:</b> Análisis de las muestras hidrometalúrgicos para determinar As por SWVAS.....	57

## INDICE DE ILUSTRACIONES

<b>Ilustración 1:</b> Materiales de vidrio para el análisis voltamperométrico.....	59
<b>Ilustración 2:</b> Potenciostato/Galvanostato, celda electroanalítica, electrodo de trabajo, referencia y contraelectrodo. ....	59
<b>Ilustración 3:</b> Electrodo de trabajo (electrodo de teflón dopado con punta de oro).....	60
<b>Ilustración 4:</b> Contraelectrodo (alambre de platino).....	60
<b>Ilustración 5:</b> Electrodo de referencia (alambre de plata con una solución saturada de KCl) .....	60
<b>Ilustración 6:</b> Parámetros óptimos para cuantificar de As por SWV.....	61
<b>Ilustración 7:</b> Diagrama de flujo de la Planta de Beneficio indicando cada punto de muestreo de los procesos hidrometalúrgicos. ....	55
<b>Ilustración 8:</b> Recolección de muestra en molienda. ....	1
<b>Ilustración 9:</b> Recolección de muestra en relavera. ....	1
<b>Ilustración 10:</b> Digestión de las muestras de los procesos hidrometalúrgicos.....	2
<b>Ilustración 11:</b> Muestras digeridas listas para su posterior análisis. ....	2

## LISTA DE ABREVIATURAS

As	Arsénico
Au	Oro
Ag	Plata
Pt	Platino
KCl	Cloruro de potasio
HCl	Ácido Clorhídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
OMS	Organización Mundial de la Salud
IN SITU	En el lugar
TULSMA	Texto unificado de legislación secundaria de medio ambiente
PPM	Partes por millón expresado en mg/L
VC	Voltimetría Cíclica
SWVAS	Voltimetría de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada
SWV	Voltimetría de Onda Cuadrada
AAS	Espectroscopia de Absorción Atómica
HG-AAS	Espectroscopia de Absorción Atómica mediante generación de hidruros
AFS	espectroscopia fluorescencia atómica
ICP-MS	Espectroscopia de Plasma con Espectroscopia de Masas
WE	Electrodo de Trabajo
CE	Contraelectrodo
ER	Electrodo de Referencia
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinación
r	Coefficiente de correlación
%C.V	Coefficiente de variación
%R	Porcentaje de recuperación
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación
Hz	Frecuencia
mV	Mili volteos
mA	Mili amperios

## INTRODUCCION

La minería en el Ecuador se remonta desde el siglo XVI, por las culturas Chorrera y Machalilla, pero con la conquista de los españoles se redescubrieron sitios de explotación de minerales hasta el siglo XVIII, ubicados principalmente en la provincia de El Oro en los cantones Zaruma y Portovelo, siendo explotadas durante décadas por la Empresa Estadounidense SADCO (South American Development Compañy) y por CIMA (Compañía Industrial Minera Asociada), después de que estas compañías abandonaron el territorio ecuatoriano, el Estado no pudo ocuparse de su administración y es donde se desarrollaron asentamientos informales de minería a pequeña escala<sup>1</sup>, desde entonces la actividad minera ha incrementado y actualmente se posiciona como una de las actividades de mayor relevancia económica para el país, otorgando un aporte al Banco Central de aproximadamente 153 millones de dólares al año.<sup>2</sup>

El crecimiento de la población y el avance tecnológico ha hecho que se incremente la generación diaria de estos contaminantes, que es debido al uso de fertilizantes, explotación de minas, refinación y procesamiento del material pétreo para la obtención de oro, plata y cobre, todos estos desechos en su gran mayoría no tienen una buena disposición final y terminan en las fuentes hídricas cargadas de grandes cantidades de metales pesados, principalmente de arsénico, provocando graves riesgos en la salud humana y animal.<sup>3</sup>

El Arsénico (As), considerado como peligroso se encuentra en el planeta en una proporción de 2mg/Kg, dependiendo del lugar y las características del suelo, la principal fuente de exposición de As es por el consumo de aguas contaminadas en cantidades superiores del 1 mg/L y puede causar daños neuronales, problemas estomacales, varios tipos de cáncer, ceguera y la muerte, esta toxicidad depende a su estado de oxidación, estructura química y solubilidad.<sup>4</sup>

No cabe duda que la actividad minera, genera impactos ambientales negativos para la biodiversidad, poniendo en riesgo la salud y la vida humana, siendo las zonas de mayor impacto las involucradas y afectadas por la explotación minera, correspondiéndole al Estado, como ente regulador, garantizar un modelo sustentable de desarrollo, ambientalmente equilibrado, que conserve la biodiversidad y asegure la satisfacción de las necesidades de las generaciones presentes y futuras, siendo obligatorio la adopción y aplicación de políticas y medidas oportunas de gestión ambiental de manera transversal, con la participación activa y permanente de las personas, comunidades, pueblos y nacionalidades afectadas, en la planificación, ejecución y control de toda actividad que genere impactos ambientales. Sin embargo, la falta de políticas públicas, así como de medidas oportunas y efectivas de control, regulación y aplicación de sistemas técnicos adecuados para la explotación, fundición y refinación de los minerales de mediana y alta escala en todo el territorio nacional y que no están siendo debidamente controlados, ni sancionados los responsables, por su actividad minera, especialmente en las zona del cantón Portovelo - provincia de El Oro.

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) la limitante de este problema es la falta de una prueba que sea sencilla, aplicable en cualquier tipo de terreno y de bajo costo, para conocer el alto alcance de esta contaminación<sup>5</sup>, es por ello que los autores tienen como objetivo principal determinar As validando la técnica de Voltamperométrica de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada (SWVAS), considerada como un método sencillo que tiene una excelente sensibilidad, con un amplio rango de concentración, es reconocido como una de las técnicas más convenientes para la medición de trazas de metales pesados, debido a su capacidad de pre concentrar el analito en la superficie del electrodo de trabajo, permitiendo cuantificar la cantidad de metal incluso a nivel de ppm o ppb.<sup>6</sup>

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A nivel mundial se vive una gran problemática en la salud pública debido a la contaminación de las fuentes hídricas, desde los años noventa algunos países de Asia como Bangladesh, India y Vietnam reportaron los primeros casos de pobladores que presentaban pigmentación en la piel, queratosis en las palmas de las manos y los pies, es ahí donde iniciaron la investigación de analizar el agua que consumían y se observó que había presencia de As en concentraciones muy elevadas, evidenciaron que en Bangladesh hay 20 millones de personas que consumen este tipo de aguas, actualmente en América latina, en países como Argentina, Perú y Chile, reportan que cuatro millones de personas que viven en la parte rural consumen diariamente agua de pozo contaminada con este metal.<sup>5</sup>

Ecuador también es afectado por este problema debido a la industrialización, en el cantón Portovelo - provincia de El Oro, se desarrolla la Industria Metalúrgica en su mayoría artesanal, esta actividad extractiva se desarrolla de manera extensiva e intensiva, los procesos de refinación para la obtención de minerales como oro, plata y cobre, generan aguas residuales que contienen grandes cantidades de As y son vertidas inescrupulosamente en los recursos hídricos, creando contaminación e impacto ambiental.<sup>7</sup>

La contaminación hídrica por As es uno de los problemas más graves que está aquejando a la población del lugar, afectando a la seguridad alimentaria, donde se reportan estudios de este metal en peces, carnes y productos populares como el café y derivados de los lácteos.<sup>8</sup>

Según la Organización Mundial de la Salud detallan al As como un enemigo mortal donde aproximadamente 1 de cada 100 personas consumen este tipo de aguas con un rango mayor a 0.05 ppm a lo largo de su vida y tienden a contraer enfermedades como melanosis, queratosis; cáncer de piel, vejiga, riñón y pulmón; posible diabetes, hipertensión arterial, esta intoxicación se manifiesta en un periodo de 5 a 20 años.<sup>5</sup>

## JUSTIFICACION DEL PROBLEMA

El cantón Portovelo es conocido como la zona minera más antigua del Ecuador, donde se ha desarrollado esta actividad desde la época precolombina desde entonces se ha generado contaminación por metales pesados en el agua, suelo y aire, afectando gravemente las fuentes hídricas del cantón como son los ríos Calera y Amarillo, además de ello causa graves repercusiones en la salud de los pobladores, en estas aguas se determina principalmente la presencia de arsénico, plomo y cadmio, de estos tres metales, el As tiene más relevancia en la investigación debido a que es un elemento presente en las aguas residuales mineras a nivel trazas, siendo tóxico para los seres vivos y de difícil remoción, causando enfermedades mortales como cáncer a la piel, pulmón y vejiga.<sup>7</sup>

Razón por el cual, la academia dentro de la línea de investigación Ambiente y conservación, propone emplear nuevas tecnologías mediante el desarrollo de técnicas electroanalíticas modernas para cuantificar metales como el As en mínimas concentraciones que están presentes en las aguas de procesos hidrometalúrgicos. La técnica de Voltamperometría de Redisolución anódica se destaca debido a su bajo costo, alta sensibilidad, y exactitud de resultados.<sup>9</sup>

Estas técnicas se han desarrollado hace décadas a nivel internacional, en Ecuador no se las utiliza en los laboratorios, ni existen registros de metodologías electroquímicas validadas ante el ente regulador. Este trabajo tiene como objeto determinar las concentraciones de As presentes en aguas de procesos hidrometalúrgicos de una Planta de Beneficio ubicada en el sector industrial el Pache - Cantón Portovelo, donde valida la técnica Voltamperométrica de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada, con el fin de presentar un método perfeccionado que dé servicio a la comunidad, entregando resultados confiables en poco tiempo e incluso realizar análisis insitu.<sup>4</sup>

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Determinar arsénico en muestras de aguas de procesos hidrometalúrgicos, mediante la validación de la técnica Voltamperométrica de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada, para cuantificar la cantidad de analito presente.

### **Objetivos específicos**

Desarrollar la metodología para determinar arsénico, mediante la Voltamperométrica de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada, con el uso de un electrodo de oro.

Definir las condiciones óptimas de detección y cuantificación de arsénico mediante la técnica de Cronoamperometría y Voltamperometría de Onda Cuadrada.

Cuantificar arsénico mediante la validación de la técnica Voltamperométrica de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada, utilizando parámetros como linealidad, sensibilidad, precisión, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación.

Verificar la concentración de arsénico presente en aguas residuales de procesos hidrometalúrgicos, mediante voltamperometría de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada

## **HIPOTESIS**

### **Hipótesis general**

Es posible determinar las concentraciones de arsénico en aguas residuales hidrometalúrgicos mediante la técnica voltamperométrica de redisolución anódica combinada con onda cuadrada.

### **Hipótesis específica**

Es posible encontrar arsénico en aguas residuales de plantas hidrometalúrgicos, en concentraciones que superan los límites máximos permisibles de la norma Ecuatoriana.

## **VARIABLES**

### **Variable Independiente:**

Tipo de electrolito soporte

pH

Tiempo de burbujeo con N<sub>2</sub>

### **Variable Dependiente:**

Cuantificación de la concentración de arsénico

# CAPITULO 1: MARCO REFERENCIAL

## 1.1 Minería en el Ecuador

### 1.1.1. Definición

La minería es una actividad de extraer minerales del suelo denominados yacimientos, y en el Ecuador se remonta desde los años 1500 con la llegada de los españoles, posicionándose en el yacimiento más antiguo que está ubicado en la provincia de El Oro en los cantones de Portovelo y Zaruma<sup>7</sup>, actualmente el gobierno apostado por promover esta actividad ya que es de gran potencial económico para el país, así como fue la explotación petrolera, pero esta decisión ha sido gravemente cuestionada por organizaciones sociales, debido a la gran contaminación que trae consigo, pero el gobierno con el sector empresarial han propuesto una opción de minería responsable, llamándose minería a gran escala, basándose en una supuesta disminución de la contaminación.<sup>10</sup> Con el paso de los años, la exploración y explotación de los suelos ha llegado a más provincias entre ellas; Azuay, Guayas, Pichincha, Tungurahua, Chimborazo, Morona Santiago, Imbabura, entre otras<sup>11</sup>.

Llegando a estar concentrada al sur del país, principalmente en las provincias del Azuay y El Oro, la explotación y extracción del material usualmente es realizado en el cantón Camilo Ponce Enríquez (Azuay) y es trasladado al Distrito Minero Zaruma – Portovelo (El Oro) para su posterior procesamiento metalúrgico, estas plantas de beneficio están ubicada a las orillas de los ríos Calera y Amarillo (Portovelo), contribuyendo a la contaminación del agua, suelo y aire causando graves daños en la salud de sus pobladores.<sup>7</sup>

### 1.1.2. Procesos Hidrometalúrgicos

Durante décadas en el Zona Industrial el Pache - Portovelo se ha realizado el refinamiento de metales, existiendo 27 plantas de beneficio, las mismas que emplean métodos gravimétricos, lixiviación y flotación para refinamiento principalmente de oro y plata, estas instalaciones suelen ser elementales hasta sofisticadas<sup>11</sup>.

Los procesos hidrometalúrgicos para la refinación de un mineral comprende de varias etapas:

#### *1.1.2.1.Recepción del material*

El material de mina es receptado en la planta de beneficio, el mismo que es rico en metales preciosos principalmente oro y plata, estos provienen de distintas partes del Ecuador.

#### *1.1.2.2.Trituración y Molienda*

En esta primera etapa del proceso, el material de mina llega en diferentes tamaños por eso es preferible mandarlo a una trituradora de mandíbulas y otra de conos o rodillos, con el fin de reducir su tamaño a 25 mm, el material después de ser triturado pasa a los molinos que puede ser chilenos o de bolas realizando la molienda en húmedo, el material obtenido debe tener una granulometría entre 0.03 a 0.05 mm para poder obtener la mayor cantidad de oro y plata.<sup>11</sup>

#### *1.1.2.3.Lixiviación o Cianuración*

El material que llega de los molinos se almacena en unos tanques donde se realiza el proceso de lixiviación, utilizando cal y cianuro de sodio a un pH de 10.5 con el fin de extraer el material precioso<sup>11</sup>.

#### *1.1.2.4.Floteación*

La flotación es otro método de extraer el material precioso, después de pasar el material por la molienda ingresa a un tanque denominado alimentación, y de ahí pasa por varios tanques de flotación con la adición de reactivos como son: Espumantes (MIBC o 350) consiste en aumentar la resistencia de las burbujas con el fin de atraer las partículas del mineral; Colectores (Xantato etílico) suministran propiedades hidrofóbicas y los Depresores (Z6, Z8, Z11, Sulfato de Zinc, Sulfato de Cobre, Cianuro) ayuda a disminuir la flotación con el fin de culminar el proceso<sup>12</sup>.

#### *1.1.2.5.Relavera*

Son piscinas que almacenan el agua residual con partículas de arenas de los procesos de molienda, lixiviación y flotación, contienen sustancias tóxicas como mercurio, cianuro y más metales a nivel traza, en el fondo debe tener una membrana impermeable con el fin de que el agua residual no se filtre a las aguas subterráneas, se les hace un leve tratamiento y se lo manda a recirculación, mientras que el sedimento se lo lleva a la relavera municipal.<sup>11</sup>

El Diagrama de flujo de los procesos metalúrgicos de la planta de beneficio se puede observar en la Ilustración 7.

## **1.2. Metales pesados**

Se consideran metales pesados a aquellos que su densidad es mayor a 4 g/ml y su peso atómico es superior a 20, entre ellos tenemos al cadmio (8.65 g/ml, 112.40 g/mol), plomo (11.4 g/ml, 207.19 g/mol), cobre (8.96 g/ml, 63.54 g/mol), arsénico (5.72 g/ml, 74.92 g/mol), níquel (8.9 g/ml, 58.71 g/mol), entre otros. Estos metales han atraído la atención de muchos investigadores por su alta toxicidad, persistencia y su bioacumulación en ecosistemas. Debido a estos valores se los considera tóxicos para el medio ambiente por ello muchas organizaciones han propuesto valores mínimos de estos metales en las fuentes hídricas para minimizar o mitigar el impacto ambiental que se produce.<sup>13</sup>

Algunos de los metales pesados son esenciales en nuestro organismo, constituyéndose cofactores en algunas enzimas y en variedades de funciones bioquímicas dentro de nuestro organismo, pero la presencia de compuestos inorgánicos con estos metales en nuestro cuerpo o en cualquier organismo vivo puede producir severos daños e incluso la muerte.<sup>14</sup> Teniendo en cuenta que la contaminación por As también se debe a partículas suspendidas en el aire que con el viento pueden llegar a contaminar diversos ecosistemas, en nuestra investigación nos centraremos en el As ya que este se considera como un agente cancerígeno y altamente tóxico para el ser humano, además la principal característica de estos metales es que no se pueden degradar y se van acumulando en el organismo a través de la cadena alimentaria.<sup>15</sup>

## **1.3. El arsénico y sus propiedades**

### *1.3.1. Arsénico*

El arsénico (As) es un elemento de la tabla periódica considerado un metaloide, con un peso molecular de 74.92 g/mol y una densidad de 5.72 g/ml, se puede encontrar tres estados alotrópicos en nuestro planeta; el gris o metálico, amarillo y negro, siendo el metálico su forma más estable. Desde 1997 fue clasificado como sustancia peligrosa de primer grado por la ATSDR, además la OMS ha sugerido disminuir la cantidad de arsénico en agua potable con respecto al valor de referencia provisional de 10 ug/L.<sup>16</sup>

### 1.3.2. Toxicidad

El arsénico al igual que su grupo de metales pesados en un compuesto altamente tóxico, esto depende de varios factores como su composición que puede ser orgánica e inorgánica, la valencia también es un factor importante ya que cada valencia lo hace más tóxico o menos tóxico; se puede ordenar los compuestos de arsénico para caracterizarlos, en la siguiente lista se aprecia el orden de menor a mayor toxicidad.<sup>17</sup>

- Arsénico elemental ( $As^0$ )
- Compuestos orgánicos pentavalentes
- Compuestos inorgánicos pentavalentes
- Compuestos orgánicos trivalentes
- Compuestos inorgánicos trivalentes

Como se puede apreciar el arsénico inorgánico es muy tóxico a diferencia que el orgánico y el arsénico elemental es menos tóxico, esto se debe a que los compuestos inorgánicos de arsénico como los arsenitos a arseniatos son altamente solubles en el agua a diferencia del arsénico elemental, por ello nuestro cuerpo absorbe estos compuestos fácilmente hacia nuestro organismo.

### 1.3.3. Fuentes y vías de exposición

El As se debe a resultados geológicos y actividades antropogénicas, la principal fuente de exposición de arsénico se debe a las actividades metalúrgicas aunque también podemos encontrar este metal en diversas áreas de trabajo; en la agricultura se lo usa como plaguicidas, herbicidas, insecticidas y durante el procesamiento de algodón se la utiliza para secado, en la industria se lo utiliza como materia prima para la elaboración de aleaciones de metal y baterías como semiconductor, además se utiliza para dopar el cristal en la creación de materiales de fibra óptica.<sup>18</sup>

El agua potable es una de las principales fuente de exposición de As por ende todas las personas que utilicen estas aguas se verán afectadas no al instante pero presentaran complicaciones en su salud posteriormente, alrededor de 200 millones de personas están expuestas a As en todo el mundo según datos de la OMS ya que estas aguas tienen un contenido mayor al nivel de referencia planteado por esta organización.<sup>19</sup>

Las principales vías de exposición del arsénico son por medio de la ingesta ya sean tanto por ingerir alimentos contaminados o por beber agua contaminada y también por

inhalación de partículas de arsénico en el aire. La exposición dérmica hacia este elemento también se considera una vía que aunque puede llegar a causar enfermedades esta representa un riesgo menor.<sup>17</sup>

#### 1.3.4. Límites permisibles de arsénico en el agua

Como ya se había mencionado antes la OMS ha establecido un nivel de referencia para todos los metales pesados, en este caso el As tiene un nivel de referencia de 10 ug/L. Aunque este dato está establecido por la máxima autoridad del cuidado en la salud a nivel mundial, esto se lo utiliza como referencia y cada país tiene derecho y obligación de reducir este valor para ayudar a prevenir y mitigar la contaminación ambiental.<sup>19</sup>

La Presidencia de la República del Ecuador a través del TULSMA (Texto unificado de legislación secundaria de medio ambiente) informa en el Libro VI Anexo 1 criterios de calidad admisibles de diferentes parámetros (entre ellos el As) para preservar la flora y fauna en diferentes tipos de aguas.<sup>20</sup>

**Tabla 1:** Límites máximos permisibles de arsénico en agua dulce y salada

LIMITE MAXIMO PERMISIBLE						
Parámetros	Expresados como	Unidad	Agua fría dulce	Agua fría dulce	Agua cálida dulce	Agua marina y de Estuario
<b>Sulfuro de</b>	H <sub>2</sub> S	mg/l	0,0002		0,0002	0,0002
<b>Hidrogeno Ionizado</b>						
<b>Amoniaco</b>	NH <sub>3</sub>	mg/l	0,02		0,02	0,4
<b>Arsénico</b>	As	mg/l	0,05		0,05	0,05
<b>Cadmio</b>	Cd	mg/l	0,001		0,001	0,005
<b>Cianuro</b>	CN <sup>-</sup>	mg/l	0,01		0,01	0,01
<b>Libre</b>						
<b>Plomo</b>	Pb	mg/l				0,01
<b>Cromo</b>	Cr	mg/l	0,05		0,05	0,05

**Fuente:** Tomado de <sup>20</sup>.

### *1.3.5. Mecanismos de absorción*

Una de las principales vías de ingreso del arsénico a nuestro organismo es a través de la inhalación y la ingestión, por estas vías su absorción va a depender de varios factores como su solubilidad, su tamaño de partícula y la especie. En el ambiente laboral respecto a la metalurgia, en el aire predomina el As III que se presenta en pequeñas partículas que entran a través del sistema respiratorio, allí las partículas de gran tamaño puede depositarse en la parte superior del tracto respiratorio y ser removidas hacia el exterior gracias a la mucosidad, pero las partículas que no se puedan remover llegaran al tubo digestivo y este dependiendo de su solubilidad los absorberá. Alrededor del 75% y 85% de las partículas menores a 7 $\mu$ m se absorben por el pulmón y si el arsénico esta disuelto en el agua se absorbe un 95% por la vía digestiva.<sup>21</sup>

### *1.3.6. Metabolismo del Arsénico*

El As luego de ser absorbido por el organismo pasa hasta la sangre agregándose a las globulinas, luego de 24 horas ya se encuentra en órganos como riñón, hígado, pulmón y bazo, y al entrar en contacto con los grupos sulfhídricos este se va acumulando. Cuando el arsénico se encuentra en el tejido óseo, se desplaza al fósforo y puede permanecer allí durante años. Los porcentajes de excreción renal para el arsénico III son de un 20% aproximadamente, para el MMA (monometil arsénico) es de un 15-20% y para el DMA (dimetilarsénico) es de 50-70%.<sup>21</sup>

El As se adhiere a los grupos sulfiditroliol formando enlaces covalentes con el azufre, esto hace que el arsénico ingrese a las reacciones bioquímicas al estar en presencia de agua. El arsénico además compite con el fosfato inorgánico en las reacciones de fosforilacion produciendo ésteres inestables y según investigaciones se sabe que todo su metabolismo ocurre dentro del hígado donde se forma los MMA y DMA a través de procesos en secuencia de metilación oxidativa. Aunque esto demuestra el metabolismo en el organismo no es del todo correcto ya que en investigaciones revisadas su transformación también depende del género, edad, IMC, entre otros.<sup>22</sup>

### *1.3.7. Trazabilidad*

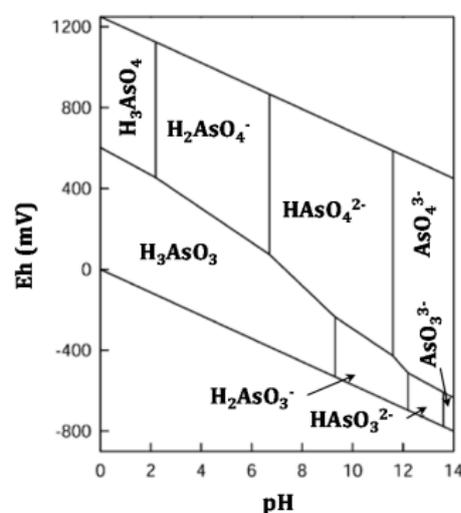
La trazabilidad es un tema muy importante ya que nos ayudará a visualizar mejor el cambio de nuestro analito en los patrones de arsénico, ayudándonos a identificar el analito gracias a la reacción redox que ocurre en el medio con respecto al electrodo. Las soluciones de arsénico se prepararon en el laboratorio de electroquímica de la facultad

de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala a partir de un patrón de arsénico de 1000 ppm y un buffer de L-Cisteína. Las muestras de agua se las obtuvo siguiendo el procedimiento descrito en la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2169:2013 que describe el muestreo, manejo y conservación de una muestra para su posterior análisis ya sea físico, químico o biológico. Esta norma se aplica a aquellas muestras las cuales no se pueden hacer análisis in-situ y se deban realizar en un laboratorio.<sup>23</sup>

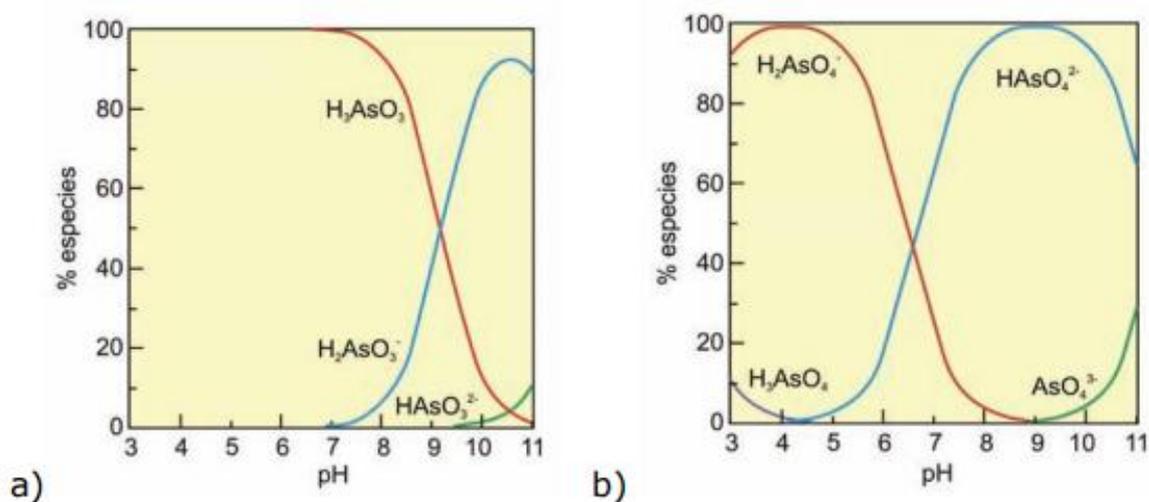
### 1.3.8. Especiación

#### 1.3.8.1. Especie inorgánica

La especie de arsénico que se presenta en forma inorgánica es el arsénico en sus estados de oxidación de +3 y +5, además la especiación del arsénico depende del potencial redox y del pH en el que se encuentre (Fig 1). En condiciones oxidantes se aprecia el arsénico principalmente como  $H_3AsO_4$  (qué es el arsénico trabajando en su valencia +5) cuando el pH del medio es menor a 2, y las especies de  $H_2AsO_4^-$  y  $H_2AsO_4^{2-}$  cuando el pH está en un rango de entre 2 y 11 (Fig 2). Cuando tenemos condiciones reductoras y valores de pH bajos la especie inorgánica predominante es  $H_3AsO_3$  (que es el arsénico trabajando en su valencia +3) pero este se transforma en  $H_2AsO_3^-$  cuando el pH del medio va en aumento. Cuando el pH del medio sea extremadamente básico la especie predominante será  $AsO_3^{3-}$  y también solo cuando el pH sea mayor a 12 se podrá encontrar la especie  $HAsO_3^{2-}$  (Fig 1).<sup>24</sup>



**Figura 1:** Diagrama de Pourbaix de especies de arsénico inorgánico  
**Fuente:** Tomado de <sup>25</sup>.



**Figura 2:** Especies de a) As (III) y b) As (V) en función del pH  
**Fuente:** Tomado de <sup>24</sup>

#### 1.3.8.2. Especie orgánica

Las especies orgánicas del arsénico son compuestos que forman metiladas, como el ácido monometil arsénico (MMA(V)), óxido de trimetilarsina (TMAO), ácido dimetilarsínico (DMA(V)) y el ion tetrametilarsonio (TETRA), además también se forman compuestos orgánicos más complejos como la arsenobetaina (AsB), arsenocolina (AsC), arsenolípidos, arseno azúcares y algunos compuestos con proteínas de base como fitoquelatinas y metalotioneínas. Además en la (Fig 4) se muestran las constantes de disociación de varias especies de arsénico antes mencionadas.<sup>25</sup>

**Tabla 2:** Constantes de disociación ácida (pKa) de algunas especies de arsénico.

Especie	As (III)	As (V)	MMA	DMA	TMAO	AsB
$pK_a$	9.2/12.1/12.7 <sup>a</sup>	2.3/6.8/11.6 <sup>a</sup>	4.1/8.7 <sup>a</sup>	6.2 <sup>a</sup>	3.6 <sup>b</sup>	2.2 <sup>b</sup>

**Fuente:** Tomado de <sup>25</sup>.

### 1.4. Técnicas analíticas para cuantificar arsénico en aguas

El arsénico (As) tiene un comportamiento químico muy complejo ya que depende de condiciones ambientales como ácidos, estado de oxidación – reducción, materia orgánica entre otras. En el ambiente está presente en bajas concentraciones por ello se

debe elegir una técnica analítica adecuada para su detección, que tenga alta sensibilidad, precisión y exactitud que permitan medir concentraciones en ppb.<sup>26</sup>

Para la determinación de este metal existe una variedad de técnicas analíticas como métodos espectrométricos atómicos, técnicas electroanalíticas, espectroscopia de rayos X, activación neutrónica entre otros. Pero los más utilizados con la espectroscopia de absorción atómica (ASS), espectroscopia fluorescencia atómica (AFS) y plasma de acoplamiento inductivo con espectrometría de emisión óptica (ICP-OES).<sup>27</sup>

En la siguiente tabla comparativa se indican los métodos analíticos más usados para determinar As en aguas, según el estudio realizado en América Latina por los autores (Litter & otros, 2019).<sup>26</sup>

**Tabla 3:** Métodos Analíticos más usados para determinar Arsénico en aguas

<b>MÉTODOS ANALÍTICOS</b>	Límite de Detección	Sensibilidad	Precisión	Metodología	Costos
<b>Espectrometría de Absorción Atómica (HG-AAS)</b>	0.1-0.6 ppb	Alta	Alta	Simple	Altos
<b>Espectrometría de plasma con espectrometría de masas (ICP-MS)</b>	0.1 ppb	Alta	Alta	Compleja	Altos
<b>Técnicas Electroanalíticas por Voltametría Anódica (SWVAS)</b>	0.1 y 300 ppb	Alta	Alta	Simple	Bajos
<b>Espectrometría molecular U-Visible</b>	10 y 50 ppb	Alta	Baja	Simple	Bajos

**Fuente:** Tomado de <sup>26</sup>.

El estudio fue una recopilación de 167 manuscritos científicos de los últimos 18 años, donde describe que la técnica más utilizada en América Latina para la determinación de arsénico es la espectrometría de absorción atómica mediante la generación de hidruros, esta técnica a pesar de que genera muy buenos resultados y de simple metodología, el valor de los análisis son altos debido al costo de los equipos que son adquiridos para realizar este análisis, en comparación de las Técnicas Electroanalítica por el método de Voltametría de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada, que tiene alta sensibilidad, precisión, de metodología simple y de bajos costos, esta técnica no se usa mucho debido a la falta de investigación que corroboren su efectividad para detectar estos metales a niveles trazas.<sup>26</sup>

## **1.5. Técnicas electroanalíticas**

Las técnicas electroquímicas forman una parte fundamental en el análisis rutinario, permite explicar los fenómenos. Estudian las propiedades eléctricas de una disolución, se caracterizan por su alta sensibilidad, selectividad y gran precisión, teniendo un límite de detección menor a  $10^{-10}$  M, una característica de esta técnica es que miden actividades no concentradas de analito.<sup>28</sup>

Los métodos electroquímicos se basan en reacciones de oxidación y reducción, que consiste en transferir electrones de una sustancia a otra, estas cuentan con variables como tipo de electrodo, solución soporte, transferencia eléctrica, pH de la solución y externas como la temperatura, el equipo más usado para estos procesos electroquímicos es el Potenciostato, que realiza controles de corriente mediante una celda electroanalítica, este equipo mide el flujo de corriente entre los electrodos de trabajo y referencia que mide la corriente con el transcurso del potencial y tiene como parámetros básicos: potencial eléctrico, intensidad de corriente y resistencia.<sup>29</sup>

### *1.5.1. Principios Fundamentales*

#### *1.5.1.1. Electroquímica*

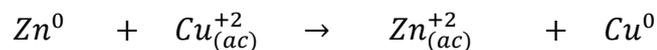
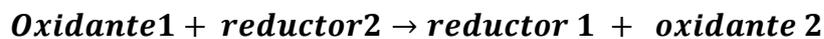
La electroquímica se dedica fundamentalmente al estudio de las reacciones química que dan origen a la producción eléctrica o que son producidas por el paso de una corriente eléctrica, también estudia la conductividad eléctrica de las distintas subsustancias, especialmente de las diluciones de electrolitos débiles y fuertes, se ha manifestado el interés de la conductividad de los sólidos, sales fundidas puras y mezclas de sales.<sup>30</sup>

La Electroquímica es una rama importante de la química y las demás ciencias debido a su utilidad en mecanismos como la corrosión de los metales, las transiciones de impulsos nerviosos, interacciones de los iones acuosos entre sí y con las moléculas de agua que los rodean, utilizándolo mucho en el estudio del comportamiento de muchos sistemas químicos durante óxido – reducción.<sup>30</sup> Es una opción innovadora para la cuantificación de metales pesados a nivel trazas se fundamenta en el comportamiento de la corriente y el potencial sobre la superficie del electrodo de trabajo.<sup>6</sup>

#### *1.5.1.2.Reacciones oxidación y reducción*

La oxido – reducción trata de una reacción que se puede dividir en dos semirreacciones, donde el objetivo principal es la transferencia de electrones, la especie de oxidación es la que pierde electrones, mientras que la especie que se reduce gana electrones.<sup>31</sup>

Estas semirreacciones no pueden ocurrir por separado, para ellos se presenta el siguiente caso:



De esta reacción se puede observar que la especie que oxida es el  $Zn^0$  debido a que pierde electrones, aumentando su número de oxidación y la que se reduce es  $Cu^{+2}$  esta semirreacciones gana electrones ya que se reduce su número de oxidación.

Para llevar a cabo estas reacciones existentes dos sistemas: Heterogéneo y Homogéneo, en electroquímica se trabaja más con el sistema heterogéneo debido a que existen dos o más fases a diferencia del Homogéneo que son con una fase (solución acuosa).<sup>31</sup>

El sistema Heterogéneo está dividido en dos fases:<sup>31</sup>

- La primera fase está constituida por un electrolito que debe ser una solución líquida, una sal fundida o líquido iónico.
- La segunda fase puede ser otro electrolito que sea un conductor solido o una membrana semipermeable.

#### *1.5.1.3.Curva I/E*

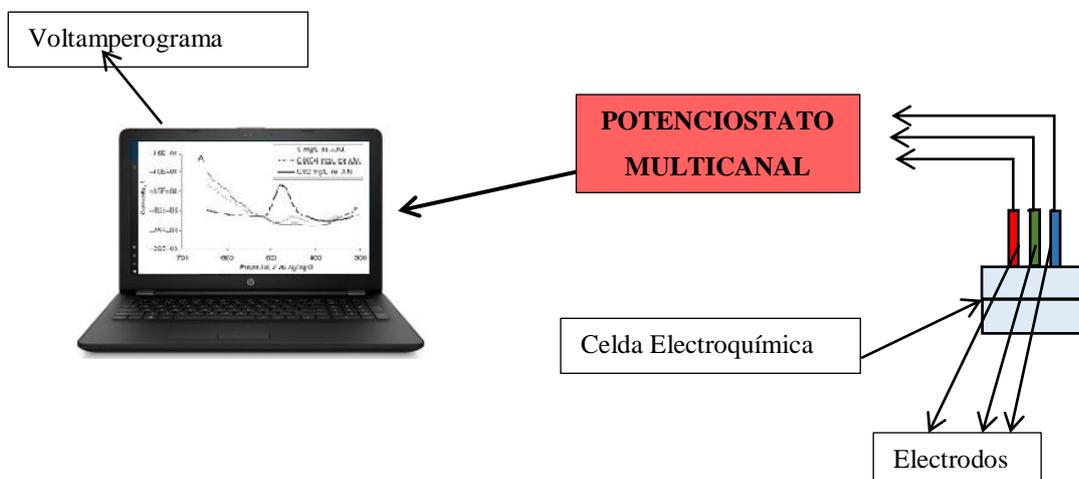
Esta curva de Intensidad vs Corriente ayuda determinar la corriente en función del potencial impuesto, obteniendo información emitida por el electrodo de trabajo.

Cuando el electrodo esta idealmente polarizado se muestra un cambio de potencial debido al paso de la corriente, comportamiento ET y cuando un electrodo no está idealmente polarizado, el potencial no cambia con el paso de la corriente, haciendo un electrodo de potencial fijo, comportamiento ER.<sup>31</sup>

### 1.5.2. Componentes requeridos para la determinación analitos

#### 1.5.2.1. Potenciostato

Es un equipo de monitoreo electroquímico que controla la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y referencia que se encuentran ubicados dentro de una celda electroquímica, está constituido por un control de voltaje y una medida de corriente. El primer bloque garantiza que no circule ninguna corriente por el electrodo de referencia, para este proceso se utiliza un amplificador de alta impedancia, es importante aplicar entre el electrodo de referencia y trabajo el voltaje establecido por la técnica que se pretende emplear. En el segundo bloque se debe procurar que no exista circulación de corriente por el electrodo de referencia.<sup>32</sup> La Figura 3 muestra el esquema de funcionamiento de un sistema multicanal que dependiendo de la técnica seleccionada es el funcionamiento del instrumento, para llevar a cabo el análisis se debe definir los parámetros como la velocidad de barrido, valores inicial, máximo y mínimo de la señal, etc. Estos valores se transmiten por un puerto USB al equipo de medida, aplicando electrodos (trabajo, contraelectrodo y referencia), mostrando señal de corriente en base al analito que se encuentra en la celda electroanalítica, los cuales se envían a la computadora donde son representados (Voltamogramas) y se almacenan para su posterior interpretación.<sup>32</sup>



**Figura 3:** Diagrama esquemático del sistema multicanal  
**Fuente:** Tomado de <sup>32</sup>.

#### *1.5.2.2. Voltamogramas*

Los datos obtenidos que se reúnen durante la experimentación se denominan voltamperogramas donde se muestra la corriente en relación al voltaje aplicado.<sup>33</sup> Son gráficos que tienen forma matemática llamada ondas Voltamperométricas que arroja el Potenciostato, en base a los paramétricos y técnicas establecidas dependiendo de lo que se vaya analizar.<sup>31</sup>

#### *1.5.2.3 Celdas electroanalíticas*

La celda electrolítica consiste en un recipiente de vidrio que cuenta con una tapa con orificios donde serán colocados los electrodos y nitrógeno, este elemento se usa para eliminar la cantidad de oxígeno presente en la solución y que no ocurra interferencia al momento de medir.<sup>31</sup> Es un sistema que contiene tres elementos esenciales para la obtención de un circuito eléctrico: Electrodo de trabajo (WE), contraelectrodo (CE), electrodo de referencia y la solución soporte o buffer que tiene como finalidad conducir la electricidad, cuando se usa la técnica de Espectroscopia de Impedancia (EIS), es posible arreglar la celda para que pueda trabajar con dos a cuatros electrodos, que usualmente se utilizan en aplicaciones biomédicas.<sup>32</sup>

#### *1.5.2.4 Electrodos*

##### - **Electrodo de trabajo**

Este electrodo determina el rango y la técnica voltamétrica a ser aplicada y es donde ocurre la oxidación-reducción, debe ser un conductor electrónico y electroquímicamente inerte en un amplio rango del potencial, está constituido por una superficie sólida que puede ser de oro, platino, carbón vítreo, entre otros. Cuando se escoja el material se debe tener en cuenta del potencial que se va a requerir, la velocidad de transferencia de electrones, velocidad que pueden variar de un material a otro, aunque sea para el mismo analito.<sup>34</sup>

##### - **Electrodo de referencia**

El electrodo de referencia debe tener un potencial estable con respecto al tiempo y temperatura, no debe cambiar cuando la corriente pasa por el electrodo y se realice la medición. Los electrodos de referencia se los obtienen comercialmente y el diseño incluye una membrana porosa.<sup>34</sup> Existen dos tipos de electrodos; los calomelanos que

consiste en un electrodo de mercurio sumergido en una solución saturada de cloruro mercurioso y cloruro de potasio y el electrodo de plata/cloruro de plata que consiste en un electrodo de plata sumergido en una solución saturada de cloruro de potasio.<sup>35</sup>

- **Electrodo de contraelectrodo**

Se utiliza para aplicar una corriente al electrodo de trabajo, haciendo una conexión eléctrica hacia el electrolito y tiene como función cerrar el circuito eléctrico dentro de la celda electroquímica. En este electrodo puede emplearse un material inerte para evitar su disolución en el medio, para ello siempre se usa un metal noble como es un alambre de platino, este generalmente actúa como ánodo cuando la celda se polariza.<sup>36</sup> El alambre de platino es muy utilizado en la electroquímica debido a su superficie rugosa que presenta un área superficial muy alta, con buenas propiedades catalíticas.<sup>28</sup>

- **Electrolito de soporte**

Es cualquier sustancia contiene iones libres los que se comportan como un medio conductor eléctrico, se utiliza para reducir al mínimo la resistencia de la solución, es necesario emplear un electrolito de soporte para evitar que el espesor de la capa afecte a la capacitancia y al potencial, ayudando a transportar la electricidad a través de la solución el mismo que debe cumplir con las siguientes características:<sup>34</sup>

- Debe ser un electrolito inerte
- Debe ser farádicamente inactivo
- Alta pureza
- No debe ser reactivo con el analito
- Alta conductividad
- Alta concentración

## **1.6 Técnicas voltamperométrica**

La voltamperometría comprende un grupo de técnicas electroanalítica que se basan en la respuesta corriente potencial de un electrodo en la solución que se analiza, consiste en estudiar los cambios de la corriente, como una función principal del potencial hacia la celda electroanalítica. Se basa en aplicar una señal de excitación a un electrodo de trabajo que se encuentra en una celda electroanalítica. Esta señal es, simplemente, un potencial variable que provoca una respuesta en la intensidad de corriente. Con el avance del tiempo Matherson y Nichols desarrollaron técnicas como la voltametría de

barrido lineal y cíclica, este avance constituye a la evolución de los métodos electroanalíticos, que cuentan con alta sensibilidad y un gran campo de aplicación en distintas áreas de la ciencia y la tecnología.<sup>30</sup>

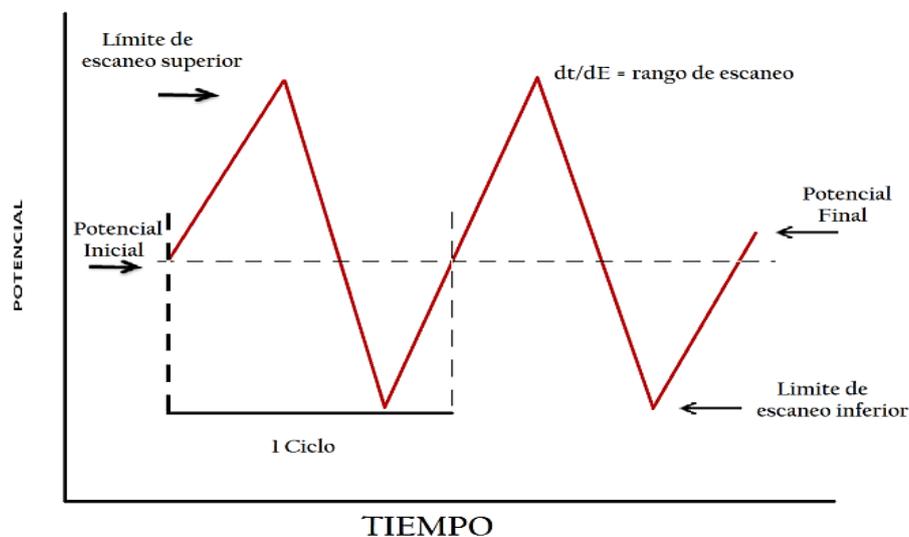
A continuación se mencionan las técnicas Voltamperométricas que son comúnmente usadas para determinar metales pesados:

- Voltamperometría cíclica
- Voltamperometría Pulso diferencial
- Voltamperometría de Onda Cuadrada

### 1.6.1 Voltamperometría cíclica

La voltametría cíclica (VC) es una de las técnicas más usadas, se utiliza para realizar análisis cualitativos sobre los catalizadores y las reacciones electroquímicas,<sup>37</sup> es una herramienta importante para establecer procesos mecánicos de óxido – reducción, para determinar la corriente es necesario modificar el potencial en un rango determinado cuando el electrodo está en estado estacionario en una solución en reposo.<sup>38</sup>

En lenguas electrónicas esta técnica es muy utilizada que fue propuesta en 1997, consiste en aplicar un potencial a la sustancia, varía en forma de rampa y lee las corriente que se producen en la reacción electroquímica, la variación de estas corrientes son expresadas como gráficos denominados Voltamogramas.<sup>39</sup>



**Figura 4:** Mosaico de la Voltametría Cíclica

**Fuente:** Tomado de <sup>38</sup>

En esta técnica el potencial varía entre dos puntos de un lado al otro a una tasa fija con respecto al tiempo, la figura 4 muestra los parámetros que se debe cumplir para tener un perfil de voltaje (E) con respecto al tiempo (T) durante un paso de voltametría cíclica.<sup>38</sup>

Descripción de los parámetros descritos en el Voltamograma de la Figura 4

- **Dirección de escaneo:** Para un escaneo positivo se debe escanear primero el vértice superior y para un escaneo negativo se debe escanear el vértice inferior.
- **Potencial Inicial:** Es el punto de partida de escaneo, se aplica durante un periodo de tiempo específico.
- **Límite de escaneo superior:** El más positivo de los dos límites y la dirección de exploración cambiara de positivo a negativo.
- **Límite de escaneo inferior:** El más negativo de los dos límites y la dirección de exploración cambiara de negativo a positivo.
- **Rango de escaneo:** La tasa de cambio de voltaje con el tiempo.

#### *1.6.2 Fundamentos de la Voltamperometría de Redisolución Anódica*

La voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV) es una técnica electroanalítica muy usada para determinar elementos en trazas y ultra trazas, debido a su bajo costo y alta sensibilidad a comparación con otras técnicas de determinación, fue desarrollada a partir de la polarografía que fue inventada en el año 1922 por Jaroslav Heyrovsky, la alta sensibilidad se debe a la pre concentración que se le realiza al analito sobre la superficie del electrodo de trabajo, por ello la ASV debe seguir una serie de pasos:<sup>40</sup>

##### *1.6.2.1 Pre concentración*

Se logra cuando está en control la diferencia de potencial aplicado, el tiempo que es utilizado para desarrollar la diferencia del potencial, la velocidad de agitación, temperatura y área del electrodo, cuando estén controlados todos estos parámetros, la pre concentración del analito se pondrá sobre la superficie del electrodo de trabajo.

##### *1.6.2.2 Periodo de reposo*

Se logra cuando se detiene la etapa de pre concentración y la agitación en un tiempo determinado, pero se mantiene la diferencia del potencial. Se disminuye los convectivos y que la transferencia de masa este controlada por la difusión.

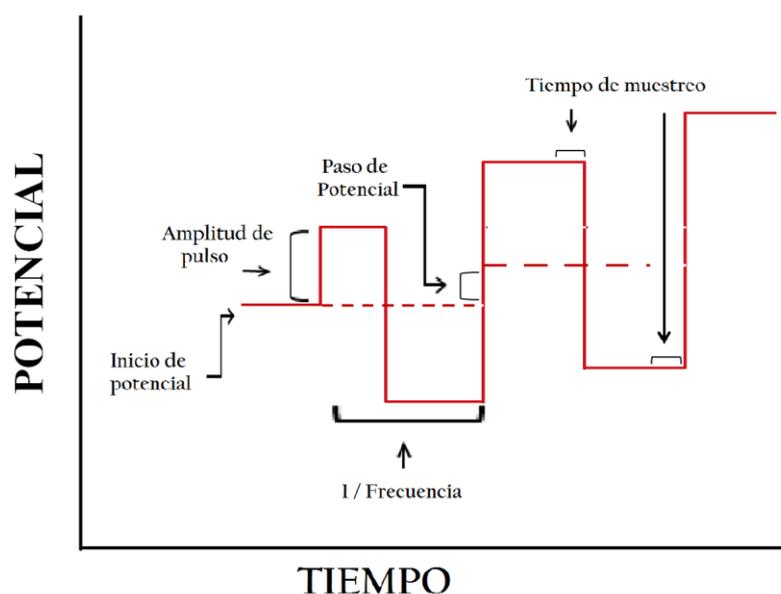
### 1.6.2.3 Etapa de re-disolución

Se aplica un barrido de potencial, generando una señal en forma de pico, cuya área es directamente proporcional a la concentración dependiendo del elemento químico que se esté midiendo, para realizar este barrido los métodos más usados son el pulso diferencial (DP) y onda cuadrada (SWV).

#### - Voltametría de onda cuadrada

La voltamperometría de onda cuadrada (SWV) se refiere a la relación de corriente con el potencial de la celda electroquímica y la respuesta con el tiempo aplicado a un electrodo de trabajo.<sup>38</sup> Esta técnica diferencial sirve para la detección de metales pesados a nivel trazas, ya que posee gran amplitud y de gran importancia debido a su bajo costo, selectividad, proporcionando alta sensibilidad, consta de una ondulación compuesta por una onda cuadrada simétrica que simula forma de escalera cuando el potencial aumenta.<sup>30</sup>

Siendo más eficiente que la voltametría lineal y pulso diferencial, la diferencia es que la voltametría de onda cuadrada mide la corriente al final de la aplicación de dos medias ondas, mientras que la de pulso diferencial mide antes y después de la aplicación de cada pulso, la intensidad de la corriente consiste en la suma de dos corrientes: ánodo (oxidación, fase positiva del impulso) y cátodo (reducción, fase negativa del impulso).<sup>34</sup>



**Figura 5:** Mosaico de Voltametría de Onda Cuadrada  
**Fuente:** Tomado de <sup>38</sup>

En esta técnica los pulsos cuadrados de potencial se superponen en una escalera, consta de un pulso hacia adelante y un pulso inverso de igual magnitud y duración. En la Figura 5 muestra el perfil del potencial con referencia al tiempo.

Descripción de los parámetros establecidos de la Figura 5:

- **Potencial inicial:** El equipo aplicara el valor inicial del escaneo.
- **Paso del potencial:** Diferencia entre los potenciales bases de pulsos cuadrados consecutivos.
- **Potencial Final:** Paso donde termina el potencial de la línea de base de un pulso cuadrado que sea igual o mayor.
- **Amplitud de pulso:** La magnitud de cada pulso.
- **Frecuencia:** Número de pulsos por segundos

## 1.7 Técnicas de validación de un método

### 1.7.1 . Validación de un método

La validación de un método consiste en una serie de requisitos indispensables para aplicar un método electroanalítico en un laboratorio, estos parámetros cuando son validados generan un alto grado de confianza y seguridad.<sup>41</sup> Para obtener un alto nivel de confianza se evalúan una serie de requerimientos denominados parámetros de validación, que tiene la finalidad de demostrar que el método que se pretende validar sea lineal, que tenga un alto grado de sensibilidad, precisión, exactitud, y que los límites de cuantificación y detección sean lo más óptimo posible en comparación con el resto de métodos.<sup>42</sup>

### 1.7.2 Parámetros de validación

#### 1.7.2.1 Linealidad

Este parámetro tiene la capacidad de proporcionar resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra que se encuentre dentro de un rango establecido, se lo puede expresar mediante un gráfico donde establezca el rango lineal de la concentración contra la respuesta.<sup>4</sup>

Se puede obtener mediante una transformación matemática bien definida y se debe tener muy en cuenta las siguientes consideraciones:

- El valor de  $r^2$  mínimo:  $\geq 0.99$  hasta  $\geq 0.9999$

- Debe utilizarse un mínimo de 5 puntos de datos para una evaluación adecuada.

### **Fórmula**

$$Y = mx + b \quad \text{Ec (1)}$$

**m**=Pendiente de la recta

**b**= Intercepto Y

#### *1.7.2.2 Sensibilidad*

La sensibilidad de un método se define mediante la pendiente de la curva de calibrado, donde explica que entre mayor es la pendiente más sensible es el método.<sup>43</sup>

#### *1.7.2.3 Precisión*

La precisión se refiere a la dispersión que existe en un conjunto de valores obtenidos en una medición, cuando menos es la dispersión mayor es la precisión, se puede estimar la función de la desviación estándar. Se determina para circunstancias específicas y pueden ser variadas las más común pueden ser la repetibilidad.<sup>44</sup> Esta se puede calcular mediante el cálculo del coeficiente de variación (%CV) donde dice que el criterio de aceptación es de  $\leq 2\%$ .<sup>45</sup>

$$\%CV = \frac{sb}{\bar{X}} * 100\% \quad \text{Ec (2)}$$

**Sb**= Desviación Estándar

$\bar{X}$ = Promedio de las réplicas de cada concentración

#### *1.7.2.4 Exactitud*

Se refiere a lo cerca que se esté del valor real, en términos estadísticos la exactitud está relacionada con el sesgo de una estimación. Se la puede definir como la proximidad de la concordancia entre el resultado de una medición y el valor mensurado, es la propiedad global desde el punto de vista de los errores.<sup>46</sup>

Este parámetro se determina por medio del porcentaje de recuperación que para ser aceptable debe estar entre un rango de 90 y 120%, y se calcula por medio de la siguiente ecuación.<sup>47</sup>

$$\%R = \frac{\text{Concentración calculada}}{\text{Concentración teórica}} * 100\% \quad \text{Ec (3)}$$

La concentración calculada es la respuesta real que se obtiene del análisis en el equipo, mientras que la concentración teórica es la que se prepara del cual se pretende recuperar un 100 %.<sup>48</sup>

#### 1.7.2.5 Límite de detección

El límite de detección consiste en escoger la menor cantidad que puede ser determinada cuantitativamente con una incertidumbre de confianza especificada.<sup>34</sup> Es importante saber cuál es la concentración más baja para obtener una confiabilidad en el método, la importancia de determinar surge del hecho que la probabilidad de detección no cambia repentinamente de cero a la unidad.<sup>44</sup>

Se establece mediante la siguiente fórmula.<sup>43</sup>

$$LOD = 3sb/m \quad \text{Ec (4)}$$

Dónde:

$sb$  = Desviación estándar del blanco

$m$  = Pendiente de la curva de calibración

#### 1.7.2.6 Límite de cuantificación

El límite de cuantificación son las concentraciones más bajas en las muestras cuantificadas y son aceptables cuando tienen un nivel aceptable de precisión de repetibilidad y veracidad.<sup>44</sup>

Se la determina mediante la fórmula.<sup>43</sup>

$$LOQ = 10sb/m \quad \text{Ec (5)}$$

Dónde:

$sb$  = Desviación estándar del blanco

$m$  = Pendiente de la curva de calibración

## CAPITULO 2: METODOLOGIA

### 2.1 Materiales y métodos

#### 2.1.1 *Materiales*

- Vasos de precipitación de 50 mL
- Vasos de precipitación de 100 mL
- Vasos de precipitación de 1000 mL
- Micropipeta de 1 – 20  $\mu$ L
- Micropipeta de 100 – 1000  $\mu$ L
- Balón volumétrico de 25 mL
- Balón volumétrico de 50 mL
- Balón volumétrico de 1000 mL
- Pipetas volumétricas de 10 mL
- Varillas de vidrio
- Luna de reloj
- Espátula
- Piseta
- Celda electroquímica de 25 mL
- Electrodo de teflón con punta de oro
- Electrodo de Ag/AgCl
- Electrodo de alambre de platino
- Guantes desechables
- Mascarillas desechables
- Botellas de plásticos ámbar de 250 mL estériles para recolección de muestras
- Cooler

#### 2.1.2 *Reactivos*

- Patrón de Arsénico de 1000  $\mu$ g/mL.
- Ácido Nítrico concentrado (99 %)

- Gas nitrógeno (99,99%)
- L-cisteína (99%)
- Ácido clorhídrico (35%)
- Cloruro de potasio
- Agua destilada
- Agua desionizada
- Alúmina

### 2.1.3 Equipos

- Balanza analítica (Radwag modelo AS 220.X2)
- Potenciostato (Admiral Instruments), equipado con un software Squidstat Plus
- Potenciómetro BOECO BT -6775
- Calentador agitador magnético

### 2.1.4 Métodos

Se utilizó un Potenciostato / Galvanostato de marca Admiral Instruments con software Squidstat Plus, para determinar As en aguas residuales de procesos hidrometalúrgicos, mediante la técnica voltamperométrica de redisolución anódica combinada con onda cuadrada utilizando un sistema de tres electrodos: Trabajo electrodo de teflón con punta Oro, Referencia electrodo Ag/AgCl y contraelectrodo alambre de platino.<sup>6</sup>

## 2.2 Población y muestra

Las muestras de agua fueron obtenidas en una Planta de Beneficio que se encuentra ubicada en la Zona Industrial El Pache del cantón Portovelo, esta población se la mantiene en anónimo debido a políticas internas de la industria minera, por ello la denominaremos Planta 1.

### 2.2.1 Recolección de las muestras de agua

Para el análisis de arsénico se tomaron dos muestras diarias durante dos días de las aguas de los procesos de molienda, lixiviación, flotación, recirculación y relave de la Planta 1 (Ilustración 7), para la recolección de las mismas se siguió la Norma Ecuatoriana INEN 2169:2013 que cita lo siguiente:<sup>23</sup>

- La recolección de muestras de agua para análisis de arsénico la norma sugiere utilizar recipiente desechable o de vidrio, preferible de color ámbar

de 500 ml, este material ayuda a prevenir cualquier tipo de contaminación, absorber humedad y la luz solar.

- Los recipientes deben estar lavados previamente con una solución de 1M de ácido nítrico o ácido clorhídrico durante 1 día y enjuagar con abundante agua des ionizada o destilada.
- Los recipientes se deben llenar completamente y debe estar herméticamente cerrado, para que no entre aire e impida determinar los parámetros físicos y químicos con exactitud.
- Luego de obtener las muestras se las debe transportar en una caja refrigerante que mantenga una temperatura entre 2 a 5 °C, hasta el laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala, para su posterior análisis, el tiempo máximo de preservación de la muestra de agua es de 1 mes.

## **2.3 Desarrollo experimental**

### *2.3.1 Preparación de soluciones analíticas*

#### *2.3.1.1 Solución de Ácido Nítrico a 0,1 M*

Se extrajo 4,17 mL de ácido nítrico puro en un balón volumétrico de 1000 mL, se afora con agua destilada y se agita ligeramente hasta homogenizar la solución, se utiliza para limpieza de materiales de vidrio.

#### *2.3.1.2 Buffer con L-Cisteína:*

Para la preparación de este buffer se colocó 20 g de L- Cisteína (2%) y 260 µL de Ácido Clorhídrico (0,01 M), estos dos elementos se colocaron en el balón volumétrico de 1L aforando con agua des ionizada homogenizando toda la solución, luego se colocó el Buffer de L-Cisteína en un Erlenmeyer para ser calentado a 80° C durante 30 min con el fin de reducir el As (V) presente en las muestras de As, dejar reposar la solución hasta que enfríe.

### 2.3.1.3 Solución madre de Arsénico

A partir de la solución patrón de Arsénico de 1000 ppm, se preparó 20 ppm, tomando 2 ml de Arsénico puro colocándolo en un balón volumétrico de 100 mL aforando con agua des ionizada y homogeneizando completamente.

### 2.3.2 Lecturas de muestras sintéticas de Arsénico

Se construyó una curva de calibración con muestras sintéticas de As, con el fin de detectar As en muestras reales mediante la ecuación de la recta que se obtiene de la validación del método voltamperométrico de redisolución anódica combinada con onda cuadrada.

- Se prepararon seis diluciones de arsénico a diferentes concentraciones (0.05 - 0.5 - 1 - 2 - 4 - 7 ppm)
- Se colocó la dilución preparada en balones volumétricos de 25 ml, y se aforó con la solución buffer.
- Se midió el pH el cual debe estar a 1.75 aproximadamente.
- Cada muestra fue burbujeada durante 15 min con gas nitrógeno, con el fin reducir la cantidad de oxígeno para que no afecte en el análisis.
- Se midió las muestras por individual en el Potenciostato.

La Tabla 4 describe las diluciones preparadas para cada concentración de As (0.05 a 7 ppm) para su posterior análisis mediante la Voltamperometría de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada (SWVAS).

**Tabla 4:** Diluciones de Arsénico para determinar por SWV

<b>Concentraciones de Arsénico (ppm)</b>	<b>Solución Buffer de L-Cisteína (pH 1.75) + concentraciones de As</b>
<b>7</b>	8750 $\mu$ L As + 16.25 ml buffer
<b>4</b>	5000 $\mu$ L As + 20 ml buffer
<b>2</b>	2500 $\mu$ L As + 22.5 ml buffer
<b>1</b>	1250 $\mu$ L As + 23.75 ml buffer
<b>0.5</b>	625 $\mu$ L As + 24.375 ml buffer
<b>0.05</b>	62.5 $\mu$ L As + 24.9375 ml buffer

**Fuente:** Elaboración propia

### 2.3.3 Digestión de las muestras de agua de procesos hidrometalúrgicos

Según la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 980, explica como digerir muestras de agua para determinar Arsénico, el cual consiste en transferir 100 ml de la muestra a un frasco Erlenmeyer agregar 5ml de ácido nítrico concentrado, colocar en una plancha de calentamiento a ebullición lenta hasta obtener 30 ml, retirar y dejar enfriar, luego colocar 5 ml de ácido nítrico y 10 ml de ácido sulfúrico, procurar enfriar la solución entre cada adición, llevar a calentamiento hasta remover todos los vapores nitrosos, enfriar y alcanzar un volumen de 35 ml, enfrascar en un Erlenmeyer para proceder al análisis.<sup>49</sup>

### 2.3.4 Lecturas de muestras de agua de procesos hidrometalúrgicos

- Se tomó 10 ml de agua de cada proceso, previamente digeridas.
- Se colocó la muestra en balones volumétricos de 25 ml, y se aforo con la solución buffer.
- Se realizaron 4 repeticiones de cada muestra.
- Se midió el pH a 1.75 aproximadamente.
- Cada muestra fue burbujeada durante 15 min con gas nitrógeno y se procedió con el análisis.

La Tabla 5 describe las diluciones preparadas para cada muestra de agua de los procesos hidrometalúrgicos para su posterior análisis mediante la Voltamperometría de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada.

**Tabla 5:** Diluciones de muestras de aguas de procesos hidrometalúrgicos para determinar As por SWVAS.

<b>Muestras de aguas digeridas</b>	<b>Solución Buffer de L-Cisteína + muestras</b>
<b>Molienda</b>	10 ml + 15 ml buffer
<b>Lixiviación</b>	10 ml + 15 ml buffer
<b>Flotación</b>	10 ml + 15 ml buffer
<b>Recirculación</b>	10 ml + 15 ml buffer
<b>Relave</b>	10 ml + 15 ml buffer

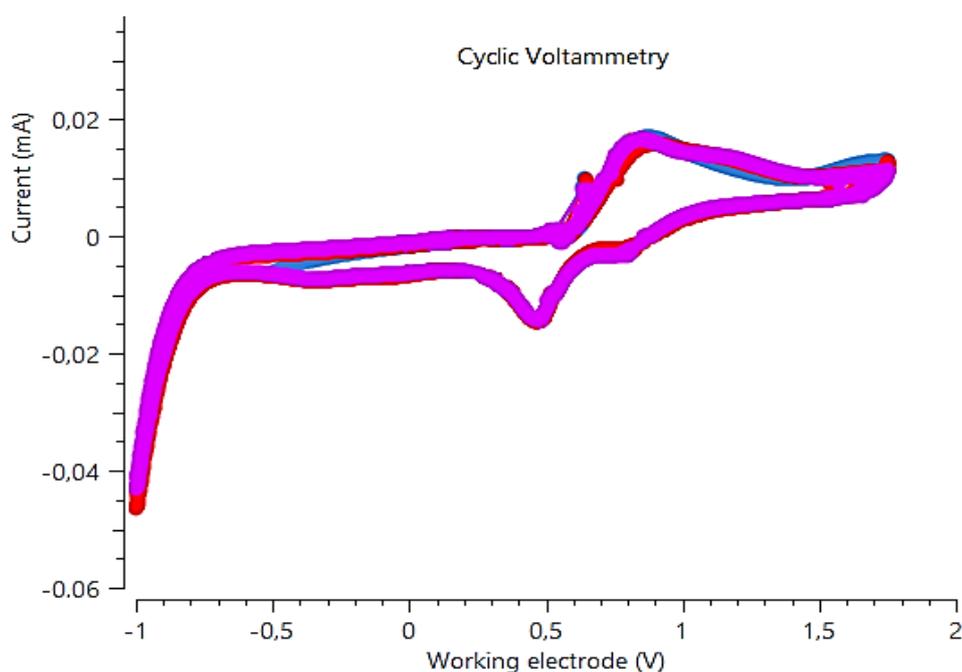
**Fuente:** Elaboración propia

## CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1. Optimización y limpieza del electrodo de trabajo

Para garantizar una excelente determinación del analito se debe realizar una limpieza a los electrodos. Se sometió a un proceso de pulido sobre un disco Felt Pad con alúmina de 0.5 mm a la superficie del electrodo de teflón dopado con una punta de oro por 15 min, se enjuago con agua destilada y se dejó secar completamente, para profundizar la limpieza y eliminar sustancias incrustadas de la superficie electródica se sometió al electrodo a una serie de ciclos con voltametría cíclica (de -0.5V a 1.75 V) en ácido nítrico a 0.2M cuando termine la limpieza en medio ácido el siguiente paso es verificar los potenciales de oxidación y reducción con una solución de 0.5nM de Ferricianuro de Potasio  $K_3[Fe(CN)_6]$ .<sup>4</sup>

La Figura 6 muestra la voltametría cíclica con la solución de 0.5nM de Ferricianuro de Potasio, esta solución es utilizada para comprobar la efectividad y limpieza del electrodo de trabajo, después de haber realizado 50 ciclos se puede observar que no existe interferencia ni sustancias incrustadas en el electrodo ya que no hay picos montados y la diferencia de los potenciales están cercanas a 0.



**Figura 6:** Voltametría cíclica de una solución de 0.5nM de Ferricianuro de Potasio  
**Fuente:** Elaboración propia

### **3.2. Optimización de los parámetros de voltamperometría de redisolución anódica para determinar arsénico**

Para determinar arsénico por SWV, se debe optimizar los parámetros establecidos en la metodología como son: potencial de pre concentración, tiempo de la pre concentración, amplitud del pulso de la onda, frecuencia y potencial de oxidación; para la selección de estas condiciones se construyó una curva de calibrado que va de concentraciones de 0.05 a 7 ppm de As en una solución de 2% de L-Cisteína y 0.01M de HCl.

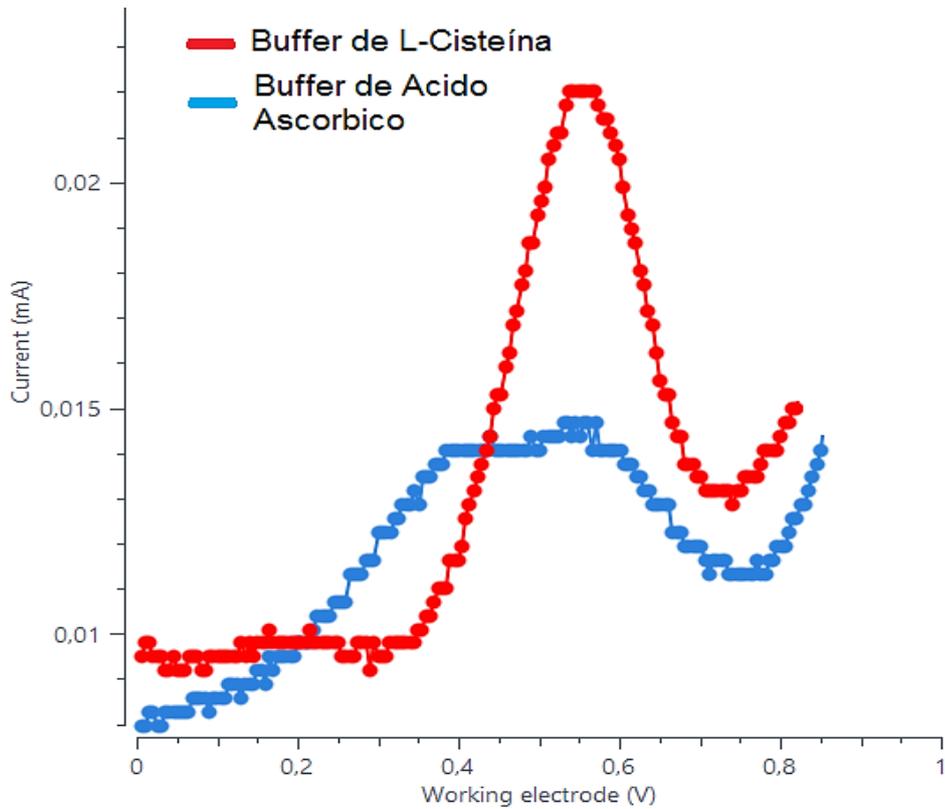
#### *3.2.1. Potencial de Oxidación de Arsénico*

Para encontrar el potencial de oxidación se utilizó el Diagrama de Pourbaix Figura 1, que muestra las distintas especies de Arsénico inorgánico, donde expresa que si deseamos encontrar arsénico de valencia +3 y +5 la solución debe estar en un pH de 0 a 2, encontrando As en un rango de voltaje de 0.5 a 1<sup>25</sup>. Según la experimentación realizada para determinar As, se trabajó a un pH de 1.75 y en el voltamograma el pico de oxidación se formó en el voltaje de 0.6 expresado en la Figura 7, cumpliendo con lo establecido según la literatura.

#### *3.2.2. Efecto de la solución del electrolito soporte*

Para optimizar el método SWV se evaluó el efecto del electrolito soporte HCl 0.01 M y se comparó los agentes oxidantes entre la L-Cisteína 2% (pH 1.75) y Ácido Ascórbico 1% (pH 5), el HCl en la solución ayuda a construir un puente iónico entre la superficie del electrodo de trabajo y los iones de arsénico<sup>4</sup>.

La Figura 7 muestra la comparación entre las soluciones soporte de L-Cisteína y Ácido Ascórbico, a una concentración de 4 ppm de As, observando que da mejor señal electroanalítica el Buffer de L-Cisteína, dando una intensidad de pico más pronunciada y definida, en comparación a la solución de ácido ascórbico que no muestra mucha señal electroanalítica, esto se debe al límite de detección de cada agente oxidante, el ácido ascórbico tiene un límite de detección hasta 0.1 ppm<sup>50</sup>, en comparación con la L-Cisteína que dio excelente resultados detectando As en un rango de 0.05 a 7 ppm.

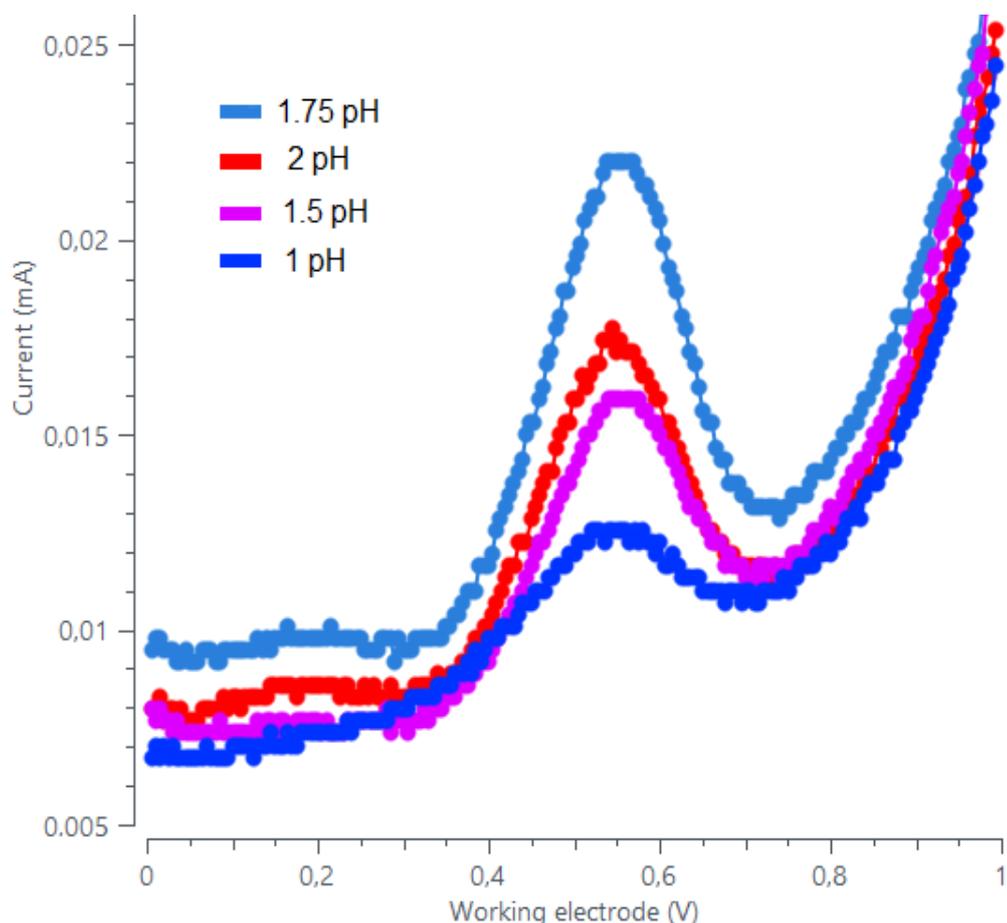


**Figura 7:** Comparación entre las soluciones buffer de L-Cisteína y Ácido Ascórbico, a una concentración de 4 ppm de As. Redisolución por SWV:  $E_i = 0$  V;  $E_f = 1.1$  V; Amplitud: 60mv; Frecuencia 60Hz;  $\Delta E_s = 5$  mV.

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.2.3. Efecto del pH de la solución del electrolito soporte para detección de As

A continuación la Figura 8 hace referencia al voltamograma de arsénico a una concentración de 4 ppm en la solución buffer de L-Cisteína, evaluando el efecto del pH a niveles de 1 a 2, los resultados de estos análisis mostraron picos definidos, pero la diferencia fue que a un pH de 1.75 da mayor señal electroanalítica a diferencia del resto de niveles, permitiendo mayor límite de detección en el potencial característico del arsénico, que según la experimentación es de 0.6V.



**Figura 8:** Voltamograma por SWVAS a diferentes niveles de pH con la solución buffer de L-Cisteína en una concentración de 4 ppm de As a condiciones de redisolución:  $E_i = 0$  V;  $E_f = 1.1$  V; Amplitud: 60mV; Frecuencia 60Hz;  $\Delta E_s = 5$  mV

**Fuente:** Elaboración propia

#### 3.2.4. Efecto de la Frecuencia

Se evaluó la frecuencia en un rango de 20 a 100 Hz, pero realizando los análisis se pudo determinar que la frecuencia óptima es de 60Hz, ya que este valor da una señal electroanalítica más definida y genera mayor señal de corriente, en cambio a menores o mayores frecuencias no se produce la reacción de oxidación adecuada y se perdía el análisis, por ello todos los análisis de SWVAS se trabajaron con 60 Hz.

#### 3.2.5. Efecto de la Amplitud de la Onda

Para encontrar la amplitud de onda adecuada se siguió un reporte de literatura donde se varió la amplitud de 50 a 100 mV con respecto al electrodo de referencia, en dicho reporte obtuvieron una amplitud de onda adecuada en 75mV<sup>4</sup>, pero en la experimentación realizada nos da una mejor señal de corriente y se define mejor el

voltamograma en 60mV, aplicando esta amplitud en todos los análisis de As por SWVAS.

### 3.2.6. Efecto del incremento de escaneo

Para establecer el incremento de escaneo se realizó una exploración de 1 – 10 mV, obteniendo una mejor velocidad de exploración a 5 mV, ya que a mayores o menores valores la onda cuadrada se alteraba y no se mostraba definida.

La Tabla 6 muestra los valores y parámetros óptimos para el desarrollo del método SWVAS para determinar arsénico en muestras de aguas.

**Tabla 6:** Parámetros óptimos para determinar Arsénico mediante SWVAS.

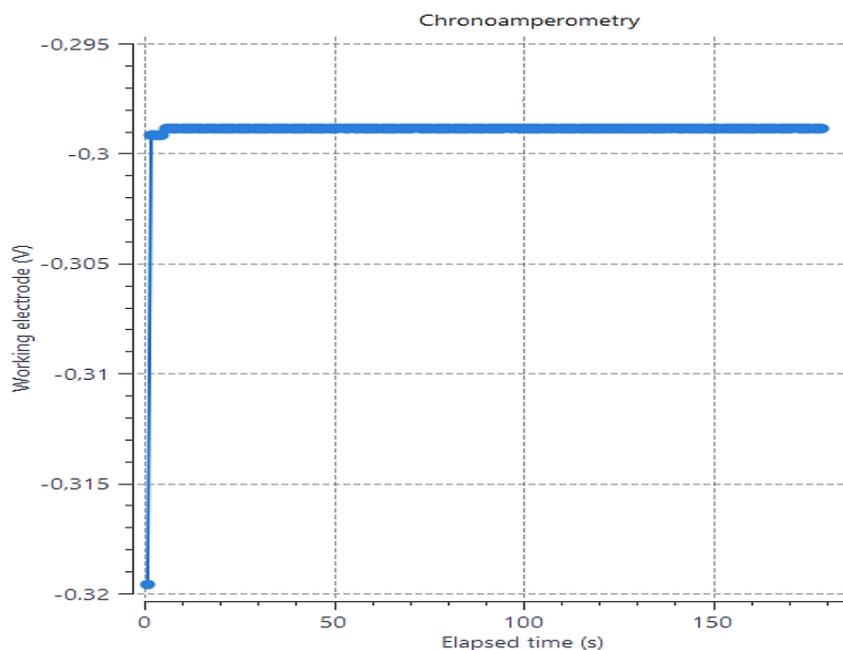
PARÁMETROS PARA SWVAS	VALORES ÓPTIMOS
Buffer	L-Cisteína 2% + 0.01M HCl
pH	1.75
Frecuencia	60 Hz
Potencial de Oxidación	0.6 V
Amplitud de la Onda	60mV
Incremento de escaneo	5 mV

**Fuente:** Elaboración propia

## 3.3 Análisis de arsénico en muestras sintéticas mediante el método de voltamperometría de redisolución anódica por onda cuadrada.

### 3.3.1. Efecto de la pre concentración del analito mediante Cronoamperometría

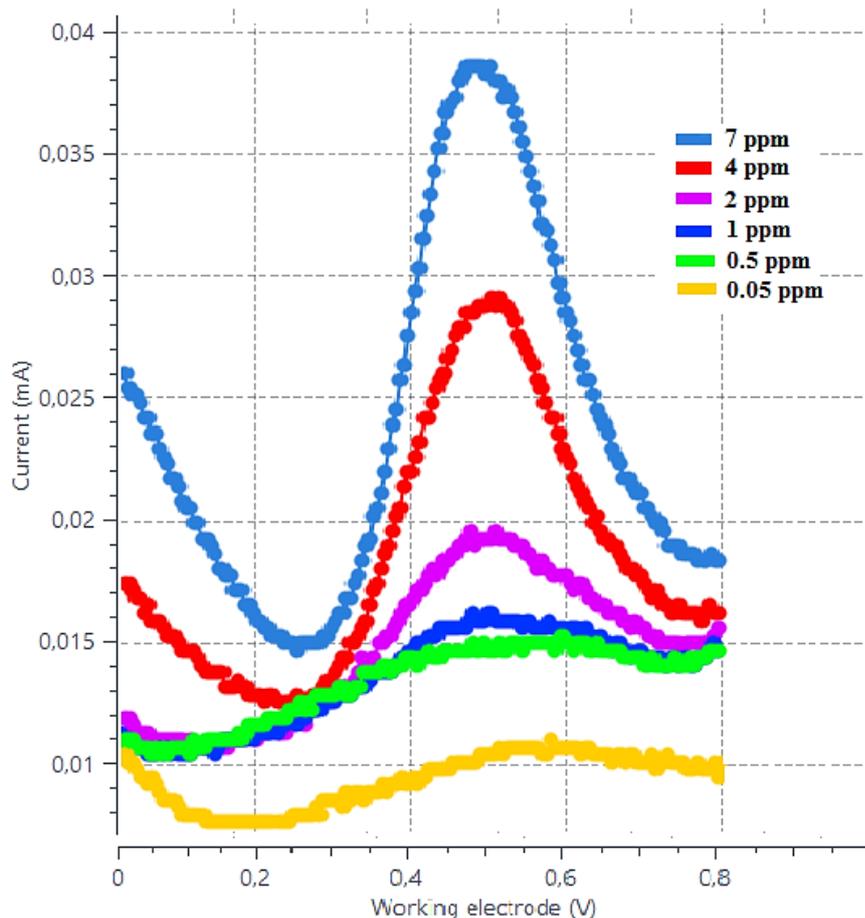
La técnica de Voltamperometría de Redisolución Anódica fue utilizada en el presente trabajo de investigación, en la Figura 9 se observa el primer paso a realizar, lo que consiste en una pre concentración del analito, para ello se utilizó cronoamperometría, método que consiste en elegir el potencial correcto, asegurándose que el arsénico se pre concentre en el electrodo de oro, según la literatura el potencial de pre concentración para As varía entre -0.1 V a -0.4V, mediante las experimentaciones se obtuvo que -0.3 el voltaje se mantiene constante y no se genera burbujas de aguas en la superficie del electrodo de trabajo, el tiempo de la pre concentración fue otro factor importante, se analizó entre 30 a 180 seg., dando que a 180 seg. da una mejor señal electroanalítica debido a que más tiempo se pre concentre genera mayor corriente en la redisolución.<sup>4</sup>



**Figura 9:** Cronoamperograma a una concentración de 4 ppm de As en una solución buffer de L-Cisteína, electrodo de trabajo un electrodo de teflón dopado con una punta oro. Potencial de pre concentración -0.3 V y tiempo de pre concentración de 180s.  
**Fuente:** Elaboración propia

### 3.3.2. Redisolución del método mediante Onda Cuadrada para determinar Arsénico en muestras de aguas.

La Figura 10 muestra el voltamograma de As en una solución soporte de L-Cisteína a un pH 1.75, observando el pico de intensidad de corriente que aumenta dependiendo la concentración que se aplica siendo evaluadas a un potencial de 0.6V, para poder llegar a estas condiciones previamente se optimizo cada parámetro como se puede visualizar en la Tabla 6. Después de ello se realizó la redisolución por el método de Onda Cuadrada evaluando cada concentración de As, utilizando como electrodo de trabajo un electrodo de teflón dopado con una punta oro, electrodo de referencia Ag/AgCl y el contraelectrodo un alambre de platino.



**Figura 10:** Voltamograma de las respuestas electroanalíticas a diferentes concentraciones de As. Potencial de pre concentración -0.3 V y tiempo de pre concentración de 180s. Condiciones de redisolución:  $E_i = 0$  V;  $E_f = 1.1$  V; Amplitud: 60mv; Frecuencia 60Hz;  $\Delta E_s = 5$  mV

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.4 Validación del método voltamperométrico de redisolución anódica por onda cuadrada para determinar arsénico en muestras sintéticas.

Para validar el método de Voltamperometría de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada y detectar As en muestras sintéticas, se realizaron 6 repeticiones a concentraciones de 0.05 a 7 ppm, utilizando L- cisteína 2% y HCl 0.01M como solución soporte, esta técnica se llevó a cabo bajo los criterios de linealidad, sensibilidad, precisión, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación, todas las soluciones fueron preparadas con las mismas condiciones analíticas y los análisis estadísticos se realizaron por Microsoft Excel.

### 3.4.1 Linealidad y Sensibilidad

Para determinar la linealidad del método se realizaron 6 réplicas de cada concentración de arsénico, en la Tabla 7 se encuentran todos los análisis realizados expresados en intensidad de corriente (mA) de acuerdo a cada concentración de As que va de 0.05 a 7 ppm, de las cuales se obtuvo la media de cada concentración para la construcción de la curva de calibrado.

**Tabla 7:** Corriente (mA) obtenidos mediante Voltametría de Onda Cuadrada a diferentes concentraciones de Arsénico

Réplicas	Corriente de cada concentración de As					
	7	4	2	1	0.5	0.05
1	0,03957	0,02892	0,01857	0,01521	0,01305	0,01102
2	0,03954	0,02886	0,01892	0,01462	0,01304	0,01103
3	0,03953	0,02886	0,01852	0,01462	0,01303	0,01103
4	0,03987	0,02885	0,01813	0,01468	0,01304	0,01102
5	0,03984	0,0283	0,01813	0,01468	0,01304	0,01102
6	0,03992	0,02869	0,01896	0,01499	0,01305	0,01102
<b>MEDIA</b>	0,03971	0,02875	0,01854	0,01480	0,01304	0,01102

**Fuente:** Elaboración propia

De la Tabla 7 se obtuvieron las medias de la intensidad de corriente de cada concentración de arsénico y se las colocó en la Tabla 8 para la construcción de la curva de calibrado que va a servir para la validación del método voltamperométrico de redisolución anódica por onda cuadrada.

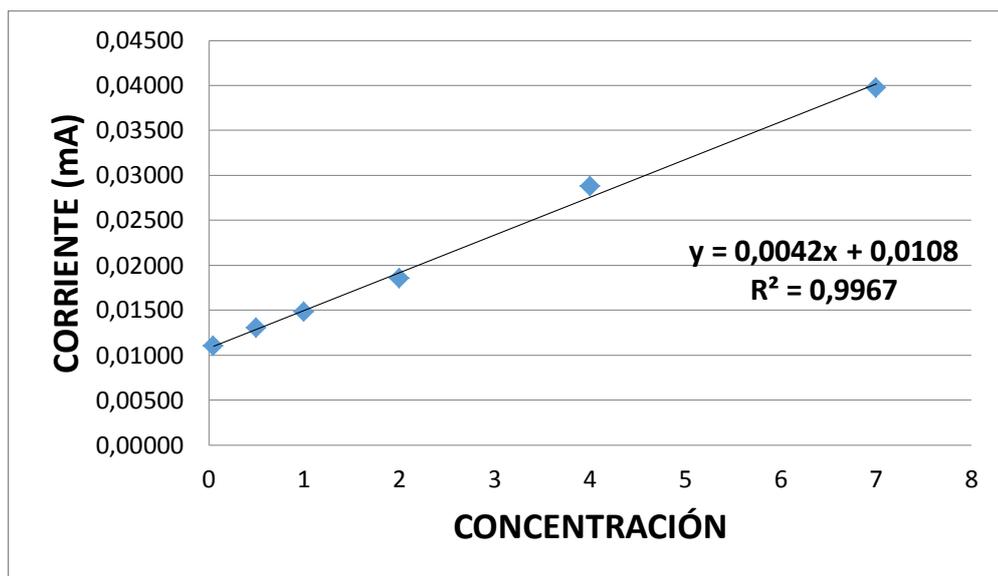
**Tabla 8:** Datos obtenidos para determinar la linealidad del método SWVAS

Concentraciones de arsénico (ppm)	Media de la corriente (mA)
7	0,03971
4	0,02875
2	0,01854
1	0,01480
0,5	0,01304
0,05	0,01102

**Fuente:** Elaboración propia

Por su parte la gráfica de la curva de calibración obtenida para las 6 concentraciones de arsénico se muestra en la figura 11, obteniendo un  $R^2= 0.9962$ ,  $r= 0.9982$ , pendiente 0.0042 y un intercepto de 0.0109, esto comprueba que los coeficientes de correlación y determinación son aceptables debido a que la corriente aumenta linealmente con el incremento de la concentración de As. La sensibilidad del método es de 0.0042 y se la obtuvo de la pendiente de la curva de calibrado, cuanto mayor sea la pendiente más sensible es el método, la ecuación de la recta obtenida a partir de la Figura 10, en base a la Ec (1) es la siguiente:

$$y = 0,0042x + 0,0108 \quad \text{Ec (6)}$$



**Figura 11:** Linealidad del método SWVAS en respuestas de las lecturas de Arsénico  
**Fuente:** Elaboración propia

### 3.4.2 Precisión

Para obtener la precisión del método se evaluó el porcentaje del coeficiente de variación donde se analizaron As a concentraciones de 0.05 a 7 ppm con 6 réplicas cada una, a partir de ello se determinó la desviación estándar relativa del método y por medio de la fórmula de coeficiente de variación (%CV) Ec (2), se obtuvo un valor total de 0.67 % lo cual indica que el método es aceptable, tal como lo demuestra en la Tabla 9.

**Tabla 9:** Análisis de precisión del método SWVAS

RÉPLICAS	Intensidad de Corriente de cada concentración de As						TOTAL
	7	4	2	1	0.5	0.05	
1	0,03957	0,02892	0,01857	0,01521	0,01305	0,01102	

2	0,03954	0,02886	0,01892	0,01462	0,01304	0,01103	
3	0,03953	0,02886	0,01852	0,01462	0,01303	0,01103	
4	0,03987	0,02885	0,01813	0,01468	0,01304	0,01102	
5	0,03984	0,0283	0,01813	0,01468	0,01304	0,01102	
6	0,03992	0,02869	0,01896	0,01499	0,01305	0,01102	
<b>MEDIA</b>	0,03971	0,02875	0,01854	0,01480	0,01304	0,01102	0,02098
<b>DESVIACIÓN E. %CV</b>	0,00018	0,00023	0,00036	0,00024	0,00001	0,00001	0,00018
	0.46	0.81	1.96	1.65	0.06	0.05	0.67

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.4.3 Exactitud

La exactitud se determinó mediante el porcentaje de recuperación de las 6 repeticiones de cada concentración de arsénico a niveles de 0.05 a 7 ppm, en total se evaluaron 36 muestras, por medio de la fórmula del %Recuperación Ec (3), se obtuvo una recuperación total de 100,94%, este resultado está dentro de los parámetros aceptados para que el método sea confiable.<sup>4246</sup> Los resultados de la exactitud se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10:** Exactitud del método por medio del % Recuperación de cada muestra sintética de As.

<b>MUESTRAS DE ARSENICO</b>		
<b>Concentración Teórica</b>	<b>Concentración Calculada</b>	<b>% Recuperación</b>
<b>7</b>	6,88	98,34
<b>4</b>	4,27	106,83
<b>2</b>	1,84	92,12
<b>1</b>	0,95	95,24
<b>0.5</b>	0,53	106,75
<b>0.05</b>	0,05	106,36
	<b>% Recuperación Total</b>	<b>100,94</b>

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.4.4 Límite de Detección y Límite de Cuantificación

Para encontrar el límite de detección y cuantificación del método se realizaron 6 repeticiones a la muestra denominada blanco (solución preparada con las mismas condiciones que las muestras sintéticas, pero sin analito), a partir de estos datos se obtuvo la señal promedio y la desviación estándar, conjuntamente con la pendiente general de la curva de calibración, tal como lo indica la Ec (4) y Ec (5), encontrando un límite de detección de 0.02 ppm y un límite de cuantificación de 0.05 ppm tal como lo expresa la Tabla 11.

**Tabla 11:** Límite de Detección y Límite de Cuantificación del método SWV para determinar As.

Señal promedio del blanco	0,010054 mA
Desviación Estándar	0,000023
Pendiente	0.0042
Límite de Detección	0.02 ppm
Límite de Cuantificación	0,05 ppm

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.4.5 Parámetros de validación del método SWVAS para cuantificar arsénico

Para cuantificar arsénico mediante voltamperometría se validó el método de Voltamperométrico de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada siguiendo una serie de literaturas de las cuales se extrajeron formulas y por medio del programa estadístico Microsoft Excel, se obtuvieron los resultados finales expresados en la Tabla 12, de los cuales se comprobó que el método empleado es aceptable para cuantificar arsénico en muestras reales.

**Tabla 12:** Parámetros de validación del método SWVAS para cuantificar As

PARAMETROS DE VALIDACION	RESULTADOS
Linealidad	$R^2 = 0.9962$ $r = 0.9982$
Sensibilidad	0.0042
Precisión	% CV = 0.67
Exactitud	% Recuperación = 100.64
Límite de detección	0.02 ppm
Límite cuantificación	0,05 ppm

**Fuente:** Elaboración propia

El trabajo de investigación de (Martínez & Gasquez,2005), indica la diferentes tecnologías y metodologías para determinar arsénico, del trabajo se obtuvo una comparación de las técnicas donde explica que la Espectroscopia de Absorción Atómica con generación de Hidruros tiene un límite de detección de 0.1 ppb, Espectrometría de Masa con Plasma Inductivamente acoplado tiene un límite de detección de 0.03 ppb, todas estas técnicas son aceptables pero son muy costosas, (ver más Tabla 3), en comparación de la técnica de Voltamperometría de Redisolución Anódica, según el trabajo de Martínez y Gasquez esta técnica tiene un límite de detección de 0.1 a 300 ppb<sup>51</sup>.

El presente trabajo de investigación consistió en validar el método de Voltamperometría de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada para cuantificar arsénico a concentraciones de 0.05 a 7 ppm del cual se obtuvo un límite de detección del método de 0.02 ppm, en comparación con el trabajo de Garrido, 2011 que consiste en determinar arsénico en aguas claras y residuales mediante la técnica de voltamperometría, este autor trabajó con concentraciones de 2.5, 5, 10 ppb obteniendo un límite de detección de 0.002ppm, diferente al nuestro trabajo debido a que Garrido trabajó con aguas claras, ya que las concentraciones de As son muy variables y se puede encontrar en rangos de 1 a 10 ppb en aguas dulces y de 100 a más de 50000 ppb en aguas de industria minera, esta técnica resultó ser más económica, se la puede realizar “In Situ”, y se adapta muy bien para determinar arsénico en muestras líquidas de cualquier tipo<sup>36</sup>.

### **3.5 Muestras reales**

#### *3.5.1 Determinar arsénico en muestras de aguas de procesos hidrometalúrgicos*

El sector Industrial El Pache – cantón Portovelo, es conocido por la actividad minera que se realiza, pero el incremento del mismo está generando repercusiones en el río Calera, ya que sus aguas son contaminadas por metales pesados principalmente de arsénico, este analito se genera por las actividades que se realizan en las plantas de procesamiento de material.<sup>7</sup>

Por ello el objetivo principal del trabajo investigativo fue desarrollar una técnica Voltamperométrica para determinar As, la misma que sea de bajo costo en comparación con la de Espectrofotometría de Absorción Atómica, para este análisis se tomaron

muestras de aguas de varios procesos metalúrgicos como son: molienda, lixiviación, flotación, relave y recirculación, con el fin de observar donde se produce con más cantidad este analito.

Los resultados de la Tabla 12 muestra el análisis que se realizó al agua de cada punto de muestreo, con 3 réplicas se pudo determinar la concentración de As en cada proceso, donde se evidencia que en el proceso de molienda el arsénico es casi inexistente ya que se detectó 0.03 ppm, en cambio en los procesos de extracción se encontró arsénico en altas concentraciones; en lixiviación se obtuvo 0.69 ppm y en flotación se obtuvo 7,11 ppm, siendo la más alta debido a los aditivos que utilizan para extraer los minerales, por último se analizó las aguas residuales de los procesos de extracción, estas aguas reciben un tratamiento previo antes de desecharlas o a su vez la recirculan con el fin de mitigar la contaminación, de las cuales se obtuvo concentraciones bajas pero no cumplen con el límite permisible establecido por el Libro VI Anexo 1 del TULSMA (Tabla 1), en relave se obtuvo una concentraciones de 0.35 ppm y en recirculación 0.33 ppm de As, estos valores se los obtuvieron a partir de la ecuación de la recta que se muestra en la Figura 10 y el promedio de los análisis de la Tabla 12.

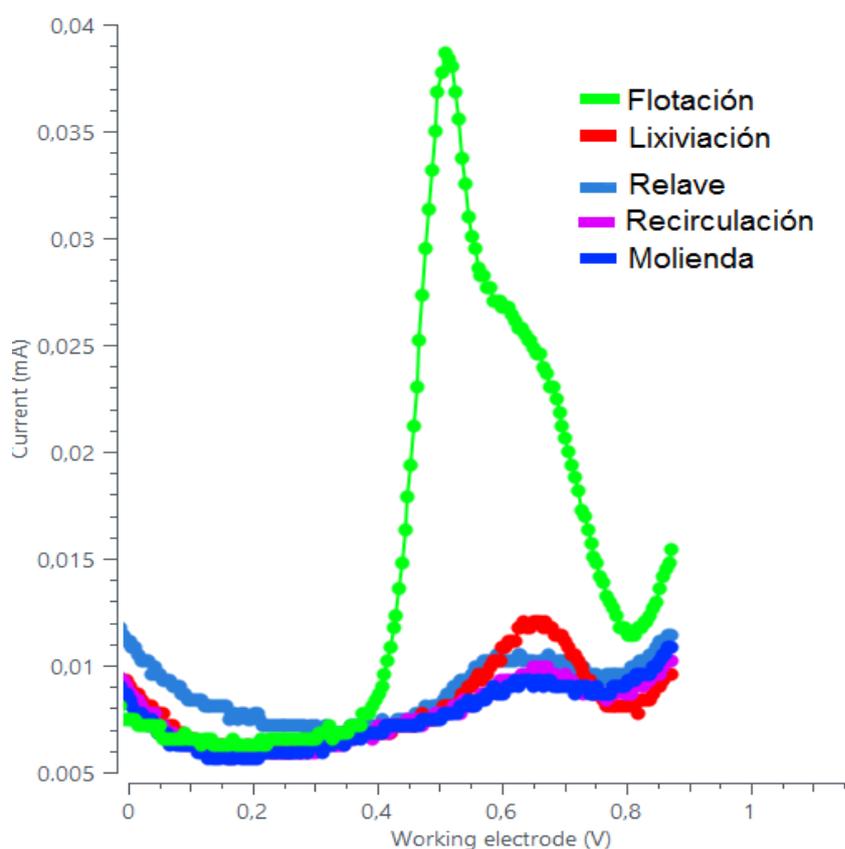
Para la determinar la concentración de cada punto de muestreo se despejo X de la Ec (6) que se obtuvo de la construcción de la curva de calibrado de las muestras sintéticas de As a niveles de 0.05 a 7 ppm.

**Tabla 13:** Análisis de As en muestras de aguas de procesos metalúrgicos.

REPLICAS (CORRIENTE)	PUNTOS DE MUESTREO				
	Molienda	Lixiviación	Flotación	Relave	Recirculación
1	0,01101	0,01376	0,03955	0,01223	0,01223
2	0,01070	0,01393	0,04261	0,01223	0,01201
3	0,01040	0,01346	0,03985	0,01232	0,01232
<b>Promedio</b>	0,01070	0,01372	0,04067	0,01226	0,01219
<b>Concentración</b>	0.03	0,69	7,11	0,35	0,33

**Fuente:** Elaboración propia

La Figura 12 muestra el voltamograma de las respuestas electroanalíticas de cada punto de muestreo de los procesos hidrometalúrgicos, utilizando una solución soporte de L-Cisteína a un pH 1.75, notando que el pico de define a un potencial de oxidación de 0.6 V, para obtener estas respuestas se siguió los parámetros que se visualiza en la Tabla 6 y se obtuvo un pico más elevado en la muestra de flotación, mientras que en las muestras de lixiviación, relave, recirculación y molienda los picos tuvieron una intensidad de corriente más baja debido a la concentración de As que presenta cada muestra de agua.



**Figura 12:** Voltamograma de las respuestas electroanalíticas de cada punto de muestreo de los procesos hidrometalúrgicos. Potencial de pre concentración -0.3 V y tiempo de pre concentración de 180s. Condiciones de redisolución:  $E_i = 0$  V;  $E_f = 1.1$  V; Amplitud: 60mv; Frecuencia 60Hz;  $\Delta E_s = 5$  mV.

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.5.2 Pruebas estadísticas mediante el Software IBM SPSS Statistics.

#### 3.5.2.1 Pruebas de normalidad

Se realizó una prueba de normalidad para las muestras reales con el uso de la prueba de Shapiro-Wills, la prueba de Kolmogorov-Smirnov no es aplicable al presente trabajo debido que esta prueba se la realiza cuando el número de datos es mayor a 50, como se aprecia en la Tabla 13; realizamos tres repeticiones por cada muestra del proceso que en total suman 15 datos, por lo cual para la prueba de normalidad se utilizó la prueba de Shapiro-Wills. Como se aprecia en la Tabla 14 la significancia para cada proceso es mayor al 0.05 lo cual según la teoría nos dice que nuestro conjunto de datos cumple con la distribución normal a excepción de las muestras de relave.

**Tabla 14:** Prueba de normalidad de las muestras reales

	PROCESO	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
CONCENTRACIONES	MOLIENDA	1.000	3	.982
	RELAVE	.750	3	.000
	LIXIVIADO	.975	3	.696
	RECIRCULACION	.944	3	.546
	FLOTACION	.823	3	.170

**Fuente:** Elaboración propia

#### 3.5.2.2 Anova

Se realizó también un ANOVA a nuestras muestras para poder comparar si las medias de la variable es la misma en todos los grupos, primero se realiza una prueba de homogeneidad de varianzas para poder verificar si se puede realizar un ANOVA, en la Tabla 15 se muestra la significancia de la prueba que nos arroja un valor menor a 0.05, esto indica que la media de nuestros grupos de variables son diferentes por lo tanto no se puede realizar una prueba ANOVA.

**Tabla 15:** Prueba de homogeneidad de varianzas

CONCENTRACIONES

Estadístico de Levene	df1	df2	Sig.
10.660	4	10	.001

**Fuente:** Elaboración propia

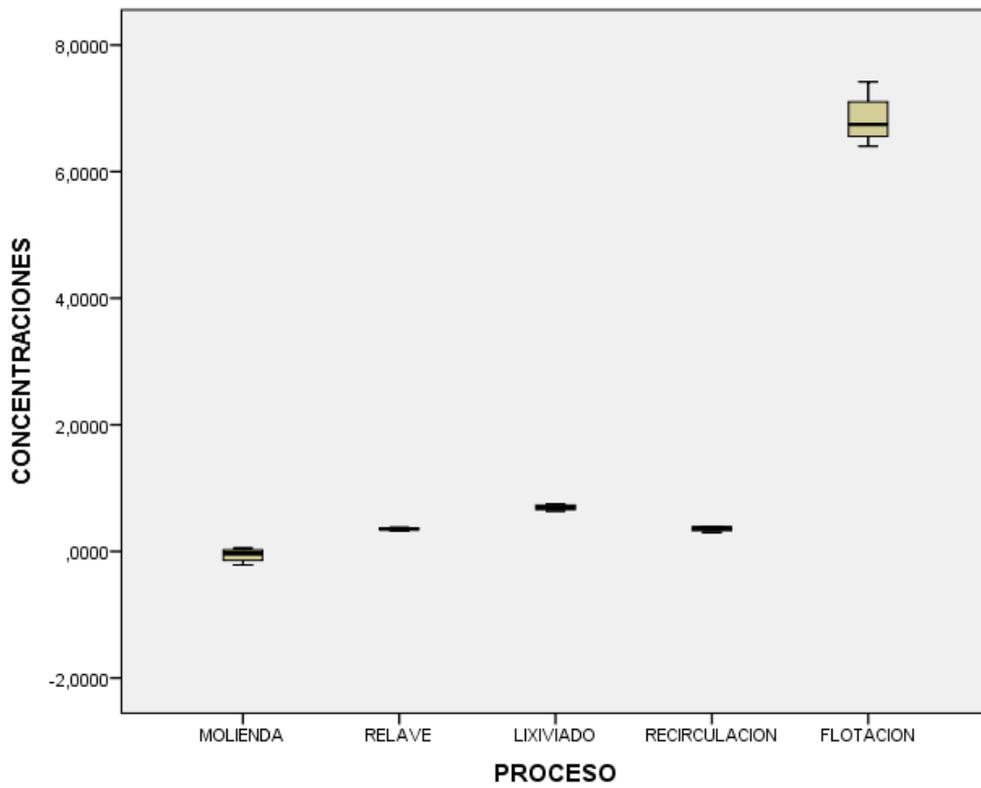
Ya que no se puede realizar un ANOVA lo que se puede realizar es un test no paramétrico para saber cuál o cuáles de los grupos difiere entre el resto, para ello se realizó una prueba de Kruskal-Wallis que se representa en la Tabla 16 y se aprecia que el grupo de FLOTACION difiere de los demás grupos ya que su media es de 7.111, lo cual es muy elevado con respecto a cualquier otro grupo, también se realizó un gráfico de caja y bigotes como lo muestra la Figura 13, con el fin de mostrar la significancia de cada proceso hidrometalúrgico.

**Tabla 16:** Prueba de Kruskal-Wallis para las muestras reales

	Hipótesis nula	Prueba	Sig.	Decisión
1	La distribución de CONCENTRACIONES es la misma entre las categorías de PROCESO.	Prueba de Kruskal-Wallis para muestras independientes.	.011	Rechace la hipótesis nula.

Se muestran significancias asintóticas. El nivel de significancia es 0.05.

**Fuente:** Elaboración propia



**Figura 13:** Grafico de cajas y bigotes con respecto a la prueba de Kruskal-Wallis  
**Fuente:** Elaboración propia

## CAPITULO 4: CONCLUSIONES

La minería en el Ecuador genera una gran economía para el país, pero también genera contaminación debido a los reactivos que se utilizan para procesar el material y obtener oro y plata, la utilización de agua en cada procesos metalúrgico es de vital importancia y cuando esta es desechada trae consigo grandes cantidades de metales pesados, principalmente arsénico y plomo, donde el arsénico tuvo relevancia en la investigación debido a las grandes cantidades que se encuentran en el medio.

Por lo descrito anteriormente el presente trabajo de investigación consiste en la validación de un método electro analítico para comprobar si se puede detectar arsénico en muestras de aguas residuales provenientes de procesos metalúrgicos, esto se realizó mediante el método de Voltamperometría de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada por medio la construcción de una curva de calibración en soluciones sintéticas de arsénico a concentraciones de 0.05, 0.5, 1, 2, 4 y 7 ppm elaborados a partir de una patrón de arsénico de 1000 ppm y un buffer de 2% de L-Cisteína y 0.01M de HCl, cada solución de arsénico se la preparo en balones volumétricos de 25 ml, verificando el pH de las soluciones con un potenciómetro las cuales deben estar aproximadamente en un valor de 1.75, como lo muestra la metodología realizada ya que la altura del pico en el voltamograma es más alta cuando el valor de pH es de 1.75 en comparación con los valores de pH de 1, 1.5 y 2, además de esto se burbujan las muestra con gas nitrógeno durante 15 minutos para evitar errores en el análisis.

Para la implementación del método SWVAS se utilizó un electrodo de teflón dopado con punta de oro como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino, se optimizaron los parámetros de control en la preconcentración y la redisolución, para preconcentrar el analito se utilizó la Cronoamperometría a un potencial de -0.3 V y a un tiempo de 180s, el mismo que se mantiene constante sin generar burbujas en el electrodo de trabajo, para la redisolución se utilizó la técnica de Onda cuadrada, el potencial de oxidación fue a 0.6V, una frecuencia de 60Hz, amplitud de onda de 60 mV y un incremento de escaneo de 5 mV.

La técnica de Voltamperometría de Redisolución Anódica por Onda Cuadrada según los parámetros de validación mostró ser muy aceptable con el uso de un electrodo de teflón

dopado con una punta de oro ya que mostró una linealidad de  $R^2= 0.9962$  y  $r=0.9982$ , una pendiente de 0.0042 y un intercepto de 0.0109, la sensibilidad del método se lo obtiene de la pendiente de la curva de calibración obteniendo un resultado de 0.0042, en la precisión del método se determinó la desviación estándar relativa y el coeficiente de variación, dicho coeficiente arrojó un valor de 0.67% lo cual indica que el método es aceptable, el porcentaje de recuperación total fue de 100.94% que según la literatura se encuentra dentro del rango de confiabilidad para que el método tenga exactitud por último el método tuvo un límite de detección de 0.02ppm y el límite de cuantificación de 0.05ppm, siendo estos límites bajos la técnica muestra ser una alternativa confiable, sencilla y económica en comparación de otras técnicas para determinar este analito.

Finalmente obtenemos la media de la intensidad de la corriente para cada proceso y mediante el uso de la ecuación de la recta se obtiene la concentración de As en cada muestra, para el proceso de molienda se obtuvo una concentración de 0.03ppm, para el proceso de relave de 0.35ppm, proceso de lixiviado la concentración de As es de 0.69ppm, en la recirculación se obtuvo una concentración de As de 0.33ppm y para el proceso de flotación se obtuvo una concentración de 7.11ppm. Podemos observar que en el proceso de flotación se encontró una concentración más elevada de As que en los demás procesos, esto es debido a que el agua que fue utilizada en flotación aún no recibe el tratamiento respectivo para eliminar los metales presentes en dichas aguas; de allí a que los valores de concentración de As sean muy elevadas.

Como se observa en el párrafo anterior y según lo descrito en el TULSMA los límites de As admisibles para vertidos en aguas dulces frías y cálidas para la preservación de la flora y fauna acuática es de 0.05ppm, y según los resultados obtenido el proceso de relave se encuentra que hay 0.35ppm de arsénico, esto demuestra que en las plantas de procesamiento de minerales no realizan el debido tratamiento a estas aguas, afectando gravemente al ecosistema y la salud de sus pobladores.

## CAPITULO 5: RECOMENDACIONES

Se recomienda antes de realizar el análisis hacer una limpieza al electrodo de trabajo, para ello se puede utilizar un disco felt pad con alúmina de 0.5 mm para pulir el electrodo, este proceso se lo realiza durante unos 15 min realizando movimientos en forma de 8 sobre el disco. Para mejorar la limpieza del electrodo se realiza una voltametría cíclica con una solución de ácido nítrico a 0.2M, esto con el fin de eliminar cualquier tipo de sustancias incrustadas en el electrodo, luego volver a realizar una voltametría cíclica con una solución de Ferricianuro de Potasio para poder verificar los potenciales de oxidación y reducción.

En el presente trabajo de investigación se utilizó un electrodo de teflón dopado con punta de oro el mismo que dio muy buenos resultados para detectar y cuantificar As, pero se recomienda seguir con el estudio probando este electrodo en otros elementos y se ampliar el análisis con la utilización del electrodo de diamante dopado con boro y una película de nanopartículas de oro.

Antes de realizar una investigación de este tipo se recomienda estudiar bien la solución soporte que se pretenda utilizar, ya que cada buffer tiene características diferentes como el límite de detección del analito, pH y el electrodo de trabajo, ya que puede reaccionar de forma negativa impidiendo un correcto funcionamiento y análisis.

Este método generó una buena linealidad, precisión, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación, pero se recomienda optimizar más los parámetros con el objetivo de poder determinar arsénico a niveles ultratrazas con el fin de reemplazar a la espectroscopia de absorción atómica ya que este método es muy costoso en comparación de la voltamperometría.

Para un posterior análisis se recomienda implementar un método para eliminar por completo o parcialmente el analito y que dicha agua no afecte a la flora y fauna acuática.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Guerra, M.; Zaldumbide, D. La Agonía Del Puyango: Agua, Minería y Contaminación. *Let. Verdes, Rev. Latinoam. Estud. Socioambientales* **2010**, No. 7, 35–36. <https://doi.org/10.17141/letrasverdes.7.2010.885>.
- (2) Banco Central del Ecuador. Reporte De Minería Dirección Nacional De Síntesis Macroeconómica. **2017**, 24.
- (3) Londoño Franco, L. F.; Londoño Muñoz, P. T.; Muñoz Garcia, F. G. LOS RIESGOS DE LOS METALES PESADOS EN LA SALUD HUMANA Y ANIMAL. *Biotechnología en el Sect. Agropecu. y Agroindustrial* **2016**, 14 (2), 145. [https://doi.org/10.18684/bsaa\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/bsaa(14)145-153).
- (4) Vasconez Mayra, Manciatì Carla, Fernandez Lenys, E. P. Validation of an Anodic Stripping Voltammetry Method for Determination of Arsenic in Water Samples. *researchGate* **2018**, No. February 2019, 12.
- (5) OMS. Mitigación de Los Efectos Del Arsénico Presente En Las Aguas Subterráneas. *Organ. Mund. la Salud* **2016**, 1.
- (6) Romero Hugo, Vera Thalia, Redrovan Felipe, Jumbo Jennifer, P. F. Aplicación De Voltamperometría De Redisolución Anódica Para La Determinación De Antimonio. *Rev. la Soc. Química del Perú* **2019**, 85 (3), 293–304. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v85i3.247>.
- (7) Oviedo Rodrigo, Molina Emy, Naranjo Jaime, B. M. Contaminación Por Metales Pesados En El Sur Del Ecuador Asociada a La Actividad Minera. *Bionatura* **2017**, 2 (4), 437–441. <https://doi.org/10.21931/rb/2017.02.04.5>.
- (8) Reyes Yulieth, Vergara Ines, Torres Omar, Díaz Mercedes, G. E. CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS: IMPLICACIONES EN SALUD, AMBIENTE Y SEGURIDAD ALIMENTARIA. *Rev. Ing. Investig. y Desarro.* **2016**, 16 (1), 1,2. <https://doi.org/10.1007/BF02796157>.
- (9) Rosolina Samuel, Chambers James, Lee Carlos, Z.-L. X. Direct Determination of Cadmium and Lead in Pharmaceutical Ingredients Using Anodic Stripping Voltammetry in Aqueous and DMSO/Water Solutions. *Anal. Chim. Acta* **2015**,

893, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.07.010>.

- (10) Sánchez, L.; Espinosa, M.; Eguiguren, M. Percepción de Conflictos Socio - Ambientales En Zonas Mineras : El Caso Del Proyecto Mirador En Ecuador. *Scielo , Ambient. Soc.* **2016**, *19*, 22.
- (11) Guerrero Campos, D. I. Diagnóstico Ambiental de Las Descargas Mineras Líquidas y Sólidas, En Los Recursos Hídricos Superficiales y Subterráneos Del Cantón Portovelo, Escuela Politecnica Nacional, 2013.
- (12) Valderrama, L.; Gonzalez, M.; Santander, M.; Zazzali, B. Recuperación de Cobre Contenido En Escoria de Cobre Mediante Flotación. *Holos* **2018**, *5*, 40–50. <https://doi.org/10.15628/holos.2018.7118>.
- (13) Li, C.; Quan, Q.; Gan, Y.; Dong, J.; Fang, J.; Wang, L.; Jian Liu. Effects of Heavy Metals on Microbial Communities in Sediments and Establishment of Bioindicators Based on Microbial Taxa and Function for Environmental Monitoring and Management. *Sci. Total Environ.* **2020**, *749*, 141555. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141555>.
- (14) Boudebbouz, A.; Boudalia, S.; Bousbia, A.; Habila, S.; Boussadia, M. I.; Gueroui, Y. Heavy Metals Levels in Raw Cow Milk and Health Risk Assessment across the Globe: A Systematic Review. *Sci. Total Environ.* **2021**, *751*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141830>.
- (15) Sun, J.; Karuppiyah, V.; Chen, J. *The Mechanism of Heavy Metal Absorption and Biodegradation of Organophosphorus Pesticides by Trichoderma*; Elsevier B.V., 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819453-9.00014-3>.
- (16) Liu, X.; Wang, Q.; He, J.; Zhao, M.; Qiu, L.; Fan, L.; Meng, S.; Yang, G.; Li, T.; Li, Q.; Song, C.; Chen, J. Occurrence, Speciation Analysis and Health Risk Assessment of Arsenic in Chinese Mitten Crabs (*Eriocheir Sinensis*) Collected from China. *J. Food Compos. Anal.* **2020**, *94* (May), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103647>.
- (17) Gehle, K.; Coles, C.; Doyle, J.; Fowler, B.; Gehle, K.; Hall, S. L.; Hatcher, M.; Jenkins, K.; Jolly, R. T.; Riley, B. M.; Roberts, D.; Tarragó, O.; Tencza, B.; Chou, S. *La Toxicidad Del Arsénico*, 2013.

- (18) Paithankar, J. G.; Saini, S.; Dwivedi, S.; Sharma, A.; Chowdhuri, D. K. Heavy Metal Associated Health Hazards: An Interplay of Oxidative Stress and Signal Transduction. *Chemosphere* **2020**, 128350. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128350>.
- (19) Xie, J.; Schofield, J. R. M.; Liao, L.; Peng, H.; Uppal, J. S.; Zheng, Q.; Le, X. C. Simultaneous Removal of Arsenic and Antimony from Mining Wastewater. *J. Environ. Sci. (China)* **2020**, 93, 117–119. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.04.003>.
- (20) TULSMA Libro VI Anexo 1. Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes : Recurso Agua. *TULSMA Texto unificado Legis. Secund. del Minist. del Ambient.* **2011**, 8–9.
- (21) Ramírez, A. Nursing Provider Wins Payment for Services to AIDS Patient. *AIDS Policy Law* **1995**, 10 (4), 3.
- (22) Zhang, Q.; Hou, Y.; Wang, D.; Xu, Y.; Wang, H.; Liu, J.; Xia, L.; Li, Y.; Tang, N.; Zheng, Q.; Sun, G. Interactions of Arsenic Metabolism with Arsenic Exposure and Individual Factors on Diabetes Occurrence: Baseline Findings from Arsenic and Non-Communicable Disease Cohort (AsNCD) in China. *Environ. Pollut.* **2020**, 265, 114968. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114968>.
- (23) NTE INEN 2169:2013. *Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2169: 2013 Agua, Calidad de Agua, Muestreo Manejo y Conservación de Muestras.*; Quito, 2013.
- (24) Peregrino, C. Caracterización y Cuantificación de Las Especies de Arsénico Presentes En Acuíferos Que Abastecen de Agua Potable a La Ciudad de Chihuahua, Centro de Investigacion de las especies de arsenico presentes, 2011.
- (25) Salgado, S. G. Estudios de Especiación de Arsénico y Acumulación de Metales En Muestras de Interés Medioambiental, 2013.
- (26) Litter, M. I.; Armienta, M. A.; Villanueva Estrada, R. E.; Villaamil Lepori, E. C.; Olmos, V. Arsenic in Latin America: Part II. *Arsen. Drink. Water Food* **2020**, No. December, 113–182. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-8587-2\\_5](https://doi.org/10.1007/978-981-13-8587-2_5).

- (27) Alarcón, M.; Leal, L.; Martín, I.; Miranda, S.; Benavides, A. *Arsénico En Agua: Presencia, Cuantificación Analítica y Mitigación*; 2014; Vol. 2.
- (28) Bermejo, Raquel; Moreno, A. *A Instrumental Nálisis*; Sintesis, S. ., Ed.; España, 2000.
- (29) Segura B, Jimenez N, G. L. Potentiostat Prototype with Applications in Electrochemical Processes. *Chem. Eng. Prog.* **2016**, *101* (7), 61–69.
- (30) Martínez, Yris; Hernandez, Ricardo; Ortiz, R. Conductimetría y Potenciometría. **2006**, 31.
- (31) Baeza, Alejandro; Garcia, A. Principios de Electroquímica Analítica. *Principios Electroquim. Anal.* **2011**, 1–77.
- (32) Arrieta, Álvaro; Tarazona, R. Sistema Multipotenciostato Basado En Instrumentación Virtual. *Ing. Investig. y Tecnol.* **2014**, *15* (3), 321–337. [https://doi.org/10.1016/s1405-7743\(14\)70344-0](https://doi.org/10.1016/s1405-7743(14)70344-0).
- (33) Flores B., E. Voltametría Cíclica: La Espectroscopía Electroquímica. Parte I. *Rev. Química* **1995**, *9* (2), 165–172.
- (34) Berrezueta, M. Desarrollo y Validación de Un Método Para La Determinación de Mercurio En Aguas Residuales, Por Voltamperometría, Universidad Central del Ecuador, 2015, Vol. 13.
- (35) Gómez-Biedma, S.; Soria, E.; Vivó, M. Análisis Electroquímico. *Rev. diagnostico Biol.* **2002**, *51* (1), 18–27.
- (36) Garrido, M. “Validación De Métodos Analíticos Para La Determinación De Cobre Y Níquel Por Espectrofotometría De Absorción Visible Y De Mercurio Y Arsénico<sup>3+</sup> Por Voltametría, En Muestras De Aguas Claras Y Residuales,” Escuela Politecnica Nacional, 2012.
- (37) Díaz, Veronica; Fuentes, Ana; Avalle, Lucia; Díaz, E. F. F. Estudio Electroquímico de Electroodos de Óxido de Titanio En Solución Ácida. *Rev. Tecnol. y Ciencias Apl.* **2019**, *4*, 1–8.
- (38) Admiral Instruments. Squidstat Operating Manual. 2018: Arizona 2019, pp 34–53.

- (39) Arrieta, Alvaro; Fuentes, O. Lengua Electrónica Portátil Para El Análisis de Leche Cruda Basada en Tecnología PSoC (Programmable System on Chip) y Android. *Rev. Chil. Ing.* **2016**, 24 (3), 445–453. <https://doi.org/10.4067/S0718-33052016000300009>.
- (40) España Sánchez, C. A. Determinación de Arsénico En Suelos Usando Voltamperometría de Redisolución Anódica: Revisión Bibliográfica y Aproximación Experimental, Universidad Nacional de Colombia, 2018.
- (41) Hidalgo, C; Suárez, Y; Fernandez, M. Validación de Una Técnica Potenciométrica Para Determinar El Grado de Desacetilación de La Quitosana. *Ars Pharm* **2008**, 49 (3), 245–257.
- (42) George, C.; Trujillo, L. Application of the Modified Delphi Method for the Validation of a Questionnaire on the Incorporation of ICT in Teaching Practice. *Rev. Iberoam. Evaluación Educ.* **2018**, 11 (1), 113–135.
- (43) Rodriguez, Silvia; Pellerano, R; Romero, C. Validación de Un Método Analítico Para La Determinación de Boro En Muestras Foliaras de Citrus Reticulata. *Tumbaga* **2012**, 7 (1), 5.
- (44) Tafur Salazar, L. ; E.-M. DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS Cd (LI), Pb (LI) y Hg (LI) MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA, EN AGUAS RESIDUALES MINERAS (DISTRITO MINERO PORTOVELO, Escuela Politécnica Nacional, 2016.
- (45) Romero, H. ; Acaro, J.; Camacho, A.; Castillo, A.; Vega, C.; Dávila, K.; Gadway, K. Confiabilidad de Un Método Para La Determinación de CO<sub>2</sub> Por Cromatografía de Gases. *Rev. Cumbres* **2017**, 3 (1), 41–46.
- (46) Vera, L.; Uguña, M.; García, N.; Flores, M.; Vázquez, V. Eliminación de Los Metales Pesados de Las Aguas Residuales Mineras Utilizando El Bagazo de Caña Como Biosorbente. *Afinidad Rev. química teórica y Apl.* **2016**, 73 (573), 43–49.
- (47) Romero, H.; Vera, T.; García, C.; Lapo, B.; Pesantez, F. Desarrollo y Validación de Un Método Voltamétrico Para La Determinación de Antimonio En Medio Acuoso. *II Congr. Int. Cienc. y Technol.* **2017**, No. Cv, 736–745.

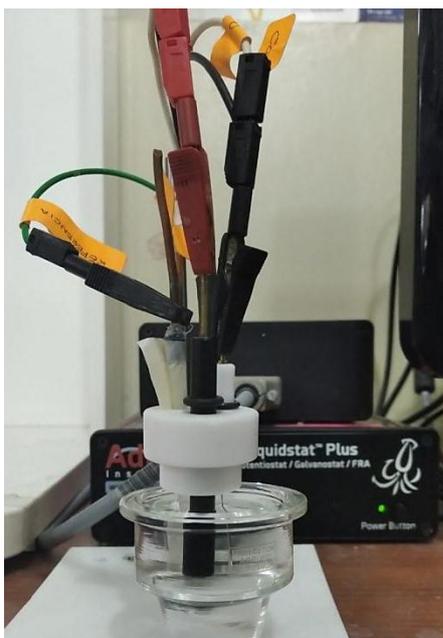
- (48) Ramírez, C.; Olarte, E.; Tellez, E.; Palma, M. Analytical Method Validation for Determination of Total Mercury in Human Blood by Zeeman Mercury Spectrometer Ra-915+ with the Pyrolysis Module Pyro-915+. *Rev. Colomb. Quim.* **2013**, *42* (3).
- (49) NTE INEM 980:2013. *NORMA TÉCNICA ECUATORIANA NTE INEN 980 : 2013 Primera Revisión*; Quito, 2013; Vol. First Edit.
- (50) Liu, Z. G.; Huang, X. J. Voltammetric Determination of Inorganic Arsenic. *Trends Anal. Chem.* **2014**, *60*, 25–35. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.04.014>.
- (51) Martínez, L. D.; Gasquez, J. A. Determinación de Arsénico En Aguas: Diferentes Técnicas y Metodologías. *Sitio Argentino Prod. Anim.* **2005**, No. Iii, 1–6.

## ANEXOS

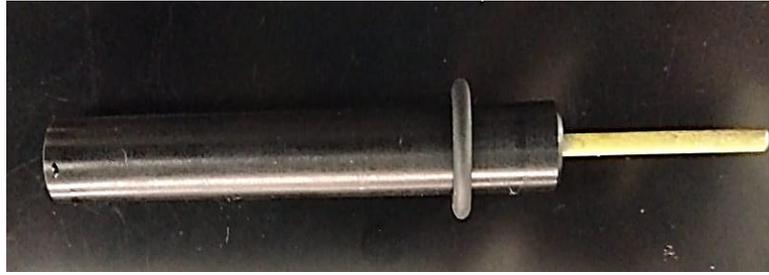
### Anexo 1: Materiales y Equipos.



**Ilustración 1:** Materiales de vidrio para el análisis voltamperométrico.  
**Fuente:** Elaboración propia



**Ilustración 2:** Potenciostato/Galvanostato, celda electroanalítica, electrodo de trabajo, referencia y contraelectrodo.  
**Fuente:** Elaboración propia



**Ilustración 3:** Electrodo de trabajo (electrodo de teflón dopado con punta de oro).  
**Fuente:** Elaboración propia



**Ilustración 4:** Contraelectrodo (alambre de platino)  
**Fuente:** Elaboración propia



**Ilustración 5:** Electrodo de referencia (alambre de plata con una solución saturada de KCl)  
**Fuente:** Elaboración propia

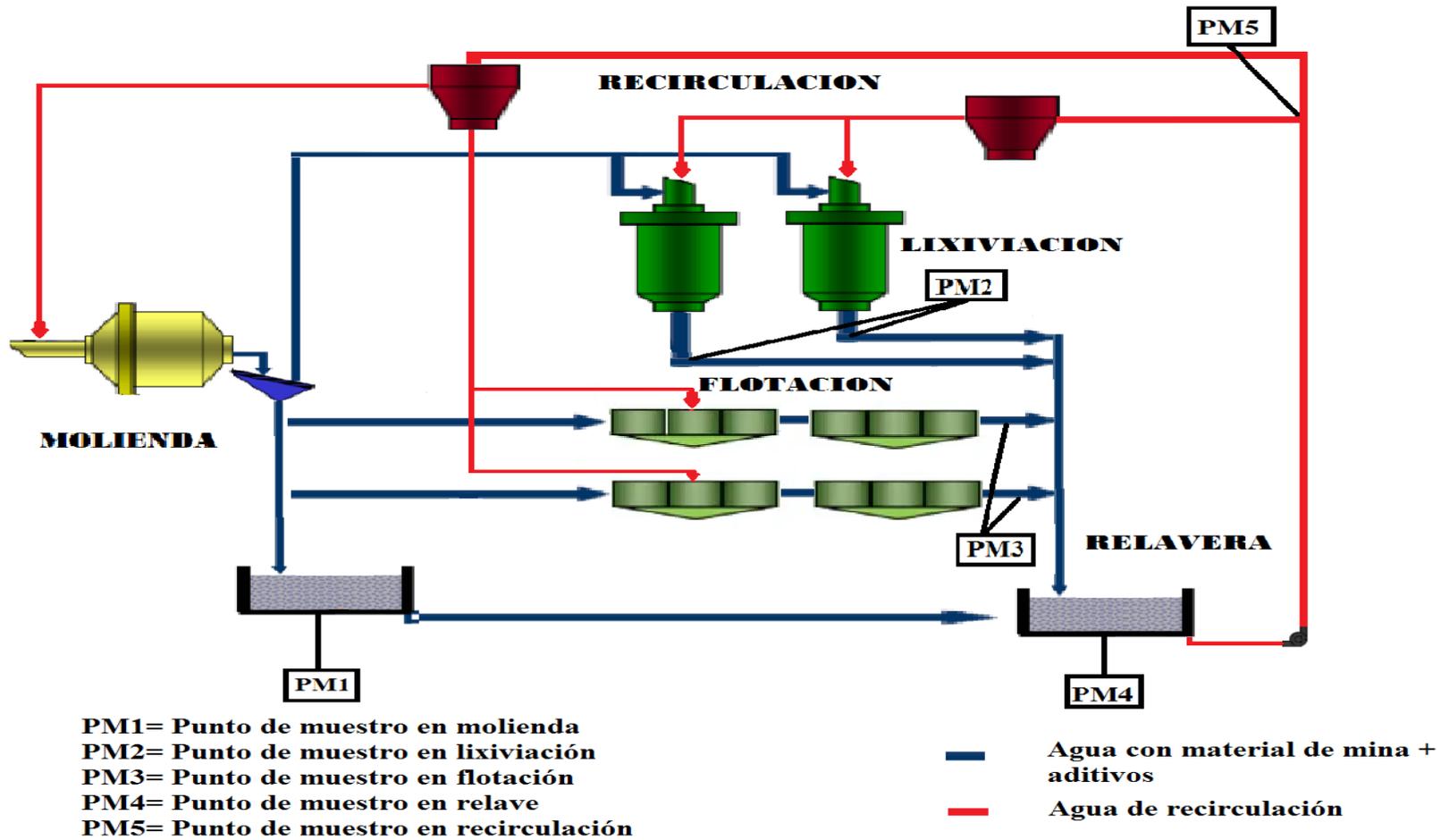
## Anexo 2: Interfaz de la técnica voltamperométrica por onda cuadrada

### Parameters

Starting potential:	<input type="text" value="0"/>	V
with respect to:	<input type="text" value="reference"/> ▼	
Quiet time:	<input type="text" value="5"/>	seconds
Voltage step:	<input type="text" value="0.006"/>	V
Final potential:	<input type="text" value="1.1"/>	V
with respect to:	<input type="text" value="reference"/> ▼	
Pulse amplitude:	<input type="text" value="0.05"/>	V
Square wave frequency:	<input type="text" value="60"/>	Hz
<b>Current ranging</b>		
Approx. max current:	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="mA"/> ▼

**Ilustración 6:** Parámetros óptimos para cuantificar de As por SWV.  
**Fuente:** Elaboración propia

**Anexo 3:** Recolección y puntos de muestreo de los procesos metalúrgicos.



**Ilustración 7:** Diagrama de flujo de la Planta de Beneficio indicando cada punto de muestreo de los procesos hidrometalúrgicos.  
**Fuente:** Elaboración propia

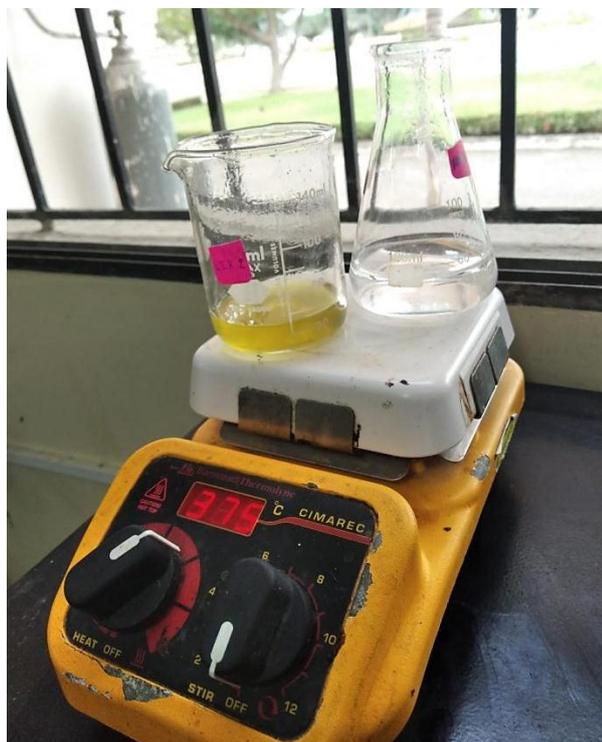


**Ilustración 8:** Recolección de muestra en molienda.  
**Fuente:** Elaboración propia



**Ilustración 9:** Recolección de muestra en relavera.  
**Fuente:** Elaboración propia

**Anexo 4:** Análisis de las muestras hidrometalúrgicos para determinar As por SWVAS.



**Ilustración 10:** Digestión de las muestras de los procesos hidrometalúrgicos.  
**Fuente:** Elaboración propia



**Ilustración 11:** Muestras digeridas listas para su posterior análisis.  
**Fuente:** Elaboración propia