



# UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

DETERMINACIÓN DE CADMIO MEDIANTE VOLTAMETRÍA DE ONDA CUADRADA EN AGUAS RESIDUALES DE MINA VERTIDAS EN LA QUEBRADA EL PANTEÓN

BERECHE ESPINOZA KIARA ESTHEFANIA  
INGENIERA QUÍMICA

MEDINA PELAEZ DAYANA BRIGITTE  
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA  
2022



# UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

DETERMINACIÓN DE CADMIO MEDIANTE VOITAMETRÍA DE  
ONDA CUADRADA EN AGUAS RESIDUALES DE MINA  
VERTIDAS EN LA QUEBRADA EL PANTEÓN

BERECHE ESPINOZA KIARA ESTHEFANIA  
INGENIERA QUÍMICA

MEDINA PELAEZ DAYANA BRIGITTE  
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA  
2022



# UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN  
TRABAJO EXPERIMENTAL

DETERMINACIÓN DE CADMIO MEDIANTE VOITAMETRÍA DE ONDA  
CUADRADA EN AGUAS RESIDUALES DE MINA VERTIDAS EN LA QUEBRADA  
EL PANTEÓN

BERECHE ESPINOZA KIARA ESTHEFANIA  
INGENIERA QUÍMICA

MEDINA PELAEZ DAYANA BRIGITTE  
INGENIERA QUÍMICA

ROMERO BONILLA HUGO ITALO

MACHALA, 21 DE FEBRERO DE 2022

MACHALA  
2022

# DETERMINACIÓN DE CADMIO MEDIANTE VOLTAMETRÍA DE ONDA CUADRADA EN AGUAS RESIDUALES DE MINA VERTIDAS EN LA QUEBRADA "EL PANTEÓN"

## INFORME DE ORIGINALIDAD

3%

INDICE DE SIMILITUD

3%

FUENTES DE INTERNET

1%

PUBLICACIONES

2%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

## FUENTES PRIMARIAS

1

Submitted to Aliat Universidades

Trabajo del estudiante

1%

2

[lunazul.ucaldas.edu.co](http://lunazul.ucaldas.edu.co)

Fuente de Internet

1%

3

[repositorio.untumbes.edu.pe:8080](http://repositorio.untumbes.edu.pe:8080)

Fuente de Internet

1%

Excluir citas

Apagado

Excluir coincidencias < 1%

Excluir bibliografía

Apagado

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

Las que suscriben, BERECHE ESPINOZA KIARA ESTHEFANIA y MEDINA PELAEZ DAYANA BRIGITTE, en calidad de autoras del siguiente trabajo escrito titulado DETERMINACIÓN DE CADMIO MEDIANTE VOTAMETRÍA DE ONDA CUADRADA EN AGUAS RESIDUALES DE MINA VERTIDAS EN LA QUEBRADA EL PANTEÓN, 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.

Las autoras 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.

Las autoras 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, 21 de febrero de 2022



BERECHE ESPINOZA KIARA ESTHEFANIA  
0750921017



MEDINA PELAEZ DAYANA BRIGITTE  
0750626079

## **DEDICATORIA**

*Dedico el presente trabajo a mis padres por todo el apoyo y confianza que me han brindado durante todos estos años de formación académica permitiéndome así cumplir con un objetivo más en mi vida, a mis hermanas que siempre han estado ahí para mí. También le dedico a mis hijos Alaska, Jade y Zeus por siempre estar ahí y brindarme su amor perruno sincero.*

***Kiara Esthefania Bereche Espinoza***

*Este logro se lo dedico a mi madre, la mujer que más admiro por su fortaleza y por todos los valores que me ha inculcado, a mis abuelos, que me criaron con tanto amor, a mi hermano, el niño más noble y cariñoso, a mi novio, por estar ahí apoyándome en las buenas y en las malas desde que inicié mi carrera, y a mis mejores amigas, que desde el colegio han sido pilar fundamental en mi vida. Gracias a cada uno por impulsarme a seguir adelante para cumplir mis metas, a ellos les debo todo lo que tengo y lo que soy.*

***Dayana Brigitte Medina Peláez***

## **AGRADECIMIENTO**

*Agradezco a Dios por todas las bendiciones que ha derramado en mi vida, permitiéndome conocer personas maravillosas a lo largo de mi carrera, quiénes me han apoyado cada vez que lo he necesitado. Gracias a mi familia por haber confiado en mí, y a mis compañeras de curso por brindarme una amistad tan sincera. También agradezco a mi tutor, el Dr. Hugo Romero por sus enseñanzas y motivación para culminar exitosamente con nuestro proyecto, así como a cada docente que ha aportado en mi formación profesional.*

***Dayana Brigitte Medina Peláez***

*Primeramente, doy gracias a Dios por permitirme cumplir con este logro y rodearme de excelentes personas que han confiado y han estado ahí para mí. Así también mis más sinceros agradecimientos a mis padres, hermanas, amigos por brindarme su amor. Gracias a todos mis docentes por aportar con sus conocimientos y enseñanzas, especialmente a mi tutor Dr. Hugo Romero por apoyarnos a culminar de manera exitosa el presente proyecto.*

***Kiara Esthefania Bereche Espinoza***

## RESUMEN

La presente investigación aborda el tema de la contaminación por metales pesados en aguas residuales de mina, teniendo como objetivo principal determinar la concentración de cadmio en la quebrada El Panteón, ubicado en la provincia de El Oro cantón Santa Rosa, aplicando la técnica de Voltametría de Onda Cuadrada (VOC). Se planteó una metodología con enfoque descriptivo y analítico ya que se detallaron tanto los procesos como las actividades que se deben aplicar a las muestras de estudio.

El método VOC consiste en medir la corriente en intervalos en tiempos cortos, generando un voltograma con pico simétrico. Para el análisis de esta técnica se usó un electrodo de trabajo dopado con punta de oro, como electrodo de referencia el de Ag/AgCl y como contra electrodo el de alambre de platino. La población fueron las aguas que desembocan en la microcuenca del río Santa Rosa, y para la recolección de las muestras se seleccionaron cuatro puntos de muestreo: La captación de agua en Torata, la descarga de agua en las concesiones mineras Torata Mining y Tabito, y por último, en la quebrada El Panteón. Para determinar Cd en aguas residuales de mina que desembocan en el río Santa Rosa se tomaron las muestras por triplicado en intervalos de 5 minutos, a mediados del mes de septiembre, es decir, durante el verano, las mismas que fueron tomadas durante dos días consecutivos, y se le determinaron los parámetros físicos in situ, como pH, temperatura, sólidos totales y turbidez.

Así mismo, se validó analíticamente el método de voltametría de onda cuadrada, cumpliendo los parámetros de validación de linealidad, sensibilidad, precisión, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación. Además, de acuerdo con el análisis realizado, se concluye que el agua de descarga en la Concesión Minera Tabito presenta la mayor contaminación por Cd tanto para el día 1 y día 2, con una concentración de 0.32 ppm y 0.29 ppm respectivamente y una desviación estándar de  $\pm 0.000339$ , esto ocurre cuando se desechan los lixiviados sin un previo tratamiento de aguas residuales dispuesto por las normativas ecuatorianas. Así también se realizaron las pruebas estadísticas requeridas, donde se aplicó un tes de Shapiro Wills y el Análisis de Varianza de medias repetidas, mediante estas pruebas se aceptó la hipótesis alternativa la cual nos indica que las concentraciones de cadmio si superan los límites permisibles dispuestos por la normativa ecuatoriana y que van a variar dependiendo del lugar de muestreo de donde sea tomado, para corroborar con esto se representaron mediante cajas de bigotes las concentraciones de cadmio en los cuatro puntos de muestreo.



Además, de acuerdo a los resultados obtenidos, se determina que los cuatro puntos de muestreo supera el límite permisible de Cd de 0.001 ppm establecido para agua dulce en el Reglamento a la Ley de Gestión Ambiental para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental, TULSMA (Texto unificado de legislación secundaria del medio ambiente) del Libro VI Anexo 1; Tabla 3: los criterios de calidad permitidos para la preservación de vida acuática y silvestre en aguas dulces.

**Palabras claves:** Cadmio, voltimetría cíclica, cronoamperometría, voltimetría de onda cuadrada, electrodo de oro, aguas residuales de mina.

## ABSTRACT

This research addresses the issue of heavy metal contamination in mine wastewater, with the main objective of determining the concentration of cadmium in the El Panteon stream, located in the province of El Oro, Santa Rosa canton, applying the technique of square wave voltammetry. A methodology with a descriptive and analytical approach was proposed.

The VOC method consists of measuring the current in short time intervals, generating a voltogram with a symmetrical peak. The population was the water that flows into the Santa Rosa River micro-basin, and four sampling points were selected for the sample: the water catchment in Torata, the water discharge in the Torata Mining and Tabito mining concessions, and finally, in the El Panteón stream. Samples were taken in triplicate for the analysis, which were taken on two consecutive days. According to the analysis performed, it is concluded that the discharge water at the Tabito Mining Concession has a higher Cd concentration of 0.31ppm, which occurs when leachates are disposed of without prior wastewater treatment as required by Ecuadorian regulations. In addition, according to the results obtained, it is determined that the four sampling points exceed the permissible Cd limits established in the Regulations to the Environmental Management Law for the Prevention and Control of Environmental Contamination, TULSMA (Unified Text of Secondary Environmental Legislation) Book VI, Annex 1.

To determine cadmium in mine wastewater that flows into the Santa Rosa River, samples were taken in triplicate at 5-minute intervals in mid-September, that is, during the summer, and were taken on two consecutive days, and physical parameters such as pH, temperature, total solids and turbidity were determined in situ. Likewise, the square wave voltammetry method was analytically validated, complying with the validation parameters of linearity, sensitivity, precision, accuracy, detection limit and quantification limit. In addition, according to the analysis performed, it is concluded that the discharge water at the Tabito Mining Concession presents the highest Cd contamination for both day 1 and day 2, with a concentration of 0.32 ppm and 0.29 ppm respectively and a standard deviation of  $\pm 0.000339$ , this occurs when leachates are disposed of without prior wastewater treatment required by Ecuadorian regulations. The required statistical tests were also performed, where a Shapiro Wills test and the Analysis of Variance of repeated means were applied, by means of these tests the alternative hypothesis was accepted, which indicates that cadmium concentrations do exceed the permissible limits established

by Ecuadorian regulations and that they will vary depending on the sampling site from where it is taken, to corroborate this, the cadmium concentrations in the four sampling points were represented by whisker boxes.

In addition, according to the results obtained, it is determined that the four sampling points exceed the permissible Cd limit of 0.001 ppm established for freshwater in the Regulation to the Environmental Management Law for the Prevention and Control of Environmental Contamination, TULSMA (Unified Text of Secondary Environmental Legislation) Book VI Annex 1; Table 3: the quality criteria allowed for the preservation of aquatic and wild life in freshwater.

**Keywords:** Cadmium, cyclic voltammetry, chronoamperometry, square wave voltammetry, gold electrode, mine wastewater.

# Índice

<b>DEDICATORIA</b> .....	<b>I</b>
<b>AGRADECIMIENTO</b> .....	<b>II</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>III</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>V</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>2</b>
<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	<b>3</b>
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>4</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>5</b>
Objetivo General.....	5
Objetivos Específicos.....	5
<b>HIPÓTESIS</b> .....	<b>6</b>
<b>VARIABLES</b> .....	<b>6</b>
Variables dependientes .....	6
Variables independientes .....	6
<b>ANTECEDENTES</b> .....	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>9</b>
<b>MARCO CONCEPTUAL</b> .....	<b>9</b>
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>10</b>
<b>1.1 Explotación minera en Ecuador</b> .....	<b>10</b>
<b>1.1.1 Historia de la explotación minera en la provincia de El Oro.</b> .....	<b>10</b>
<b>1.1.2 Procesos Hidrometalúrgicos.</b> .....	<b>11</b>
1.1.2.1 Recepción del material. ....	11
1.1.2.2 Trituración y Molienda. ....	11
1.1.2.3 Lixiviación o cianuración. ....	11
1.1.2.4 Flotación.....	11
1.1.2.5 Relavera. ....	11
<b>1.2 Aguas residuales mineras</b> .....	<b>12</b>
<b>1.3 Metales Pesados</b> .....	<b>12</b>
<b>1.3.1 Cadmio.</b> .....	<b>12</b>
1.3.1.1 Uso de cadmio en la industria. ....	13
1.3.1.2 Toxicidad de cadmio.....	14
1.3.1.3 Toxicocinética.....	15
1.3.1.4 Cadmio en el ambiente hídrico.....	16
1.3.1.5 Límites aceptables de cadmio en aguas.....	16
1.3.1.6 Especiación química. ....	17
1.3.1.7 Trazabilidad de cadmio en aguas residuales.....	18

<b>1.4 Métodos para cuantificación de metales pesados .....</b>	<b>19</b>
<b>1.4.2 Métodos Electro analíticos. ....</b>	<b>19</b>
1.4.2.1 Potenciometría. ....	21
1.4.2.2 Conductimetría. ....	21
1.4.2.3 Electro gravimetría. ....	21
1.4.2.4 Culombimetría. ....	21
1.4.2.5 Voltametría. ....	21
<b>1.4.3 Voltamperometría. ....</b>	<b>21</b>
1.4.3.1 Voltametría de pulso diferencial (VPD). ....	22
1.4.3.2 Voltametría de Onda Cuadrada (VOC). ....	23
<b>1.4.4 Validación. ....</b>	<b>23</b>
1.4.4.1 Linealidad. ....	24
1.4.4.2 Sensibilidad. ....	24
1.4.4.3 Exactitud. ....	24
1.4.4.4 Precisión. ....	25
1.4.4.5 Límite de Detección (LD). ....	25
1.4.4.6 Límite de Cuantificación (LC). ....	25
<b>CAPITULO II.....</b>	<b>27</b>
<b>METODOLOGÍA .....</b>	<b>27</b>
<b>2.1 Materiales y Métodos.....</b>	<b>27</b>
2.1.1 Materiales. ....	27
2.1.2 Reactivos. ....	28
2.1.3 Equipos. ....	28
2.1.4 Métodos y técnicas. ....	28
<b>2.4 Población y muestra de estudio .....</b>	<b>30</b>
<b>2.4.1 Recolección de las muestras. ....</b>	<b>30</b>
<b>2.5 Desarrollo experimental .....</b>	<b>31</b>
2.5.1 Preparación de soluciones analíticas. ....	31
2.5.2 Preparación de las muestras sintéticas de Cd. ....	32
2.5.3 Análisis de las muestras de agua residual provenientes de mina. ....	32
<b>CAPITULO III.....</b>	<b>34</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>34</b>
<b>3.1 Optimización y limpieza del sistema electroquímico .....</b>	<b>34</b>
<b>3.2 Validación y optimización de los parámetros de VOC para determinar Cd .....</b>	<b>35</b>
3.2.1 Efecto de la solución buffer de Tiourea 0.01M + ácido sulfúrico 0.0035M. ....	35
3.2.2 Efecto del pH en la solución buffer para determinación de Cd. ....	36
3.2.3 Efecto de la frecuencia. ....	36
3.2.4 Efecto del tamaño de pulso ( $\Delta E_p$ ). ....	37
3.2.5 Efecto del incremento de escaneo ( $\Delta E_s$ ). ....	38
3.2.6 Efecto de la pre concentración del analito mediante Cronoamperometría. ....	39
3.2.7 Efecto de la concentración de cadmio en muestras sintéticas. ....	40
<b>3.3 Validación del método de VOC para determinar cadmio en muestras sintéticas .....</b>	<b>41</b>
3.3.1 Linealidad y Sensibilidad. ....	41
3.3.2 Precisión. ....	43

3.3.3 Exactitud .....	44
3.3.4 Límite de Detección y Límite de Cuantificación. ....	44
3.3.5 Parámetros de validación del método de Voltametría de Onda Cuadrada para cuantificar cadmio.....	45
<b>3.4 Muestras reales .....</b>	<b>45</b>
3.4.1 Parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua residual. ....	45
3.4.2 Determinación de cadmio en muestras de agua residual. ....	46
3.4.2 Pruebas estadísticas mediante la aplicación de Jamovi. ....	49
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>55</b>
<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>56</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>57</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>61</b>

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Límites máximos permisibles de cadmio en un cuerpo de agua dulce y salada .....	17
<b>Tabla 2:</b> Características de los puntos de muestreo.....	29
<b>Tabla 3:</b> Muestras sintéticas de cadmio para determinar su concentración por VOC..	32
<b>Tabla 4:</b> Disoluciones de muestra de agua residual provenientes de mina para la determinación de Cd mediante VOC. ....	32
<b>Tabla 5:</b> Parámetros óptimos para la determinación de cadmio mediante la aplicación de VOC.....	39
<b>Tabla 6:</b> Intensidad de corriente (mA) a diferentes concentraciones de cadmio mediante VOC .....	42
<b>Tabla 7:</b> Datos obtenidos para determinar la linealidad del método de VOC .....	42
<b>Tabla 8:</b> Análisis de la precisión de la técnica VOC .....	43
<b>Tabla 9:</b> Análisis de la exactitud de la técnica VOC.....	44
<b>Tabla 10:</b> Análisis de la Intensidad de Corriente del Blanco .....	44
<b>Tabla 11:</b> Límite de Detección y Límite de Cuantificación de la técnica VOC .....	45
<b>Tabla 12:</b> Parámetros de validación de la técnica VOC para cuantificar Cd.....	45
<b>Tabla 13:</b> Análisis de parámetros fisicoquímicos de muestras de agua residual.....	46
<b>Tabla 14:</b> Muestras de agua residual.....	46
<b>Tabla 15:</b> Análisis de cadmio en muestras de aguas residuales de mina .....	47
<b>Tabla 16:</b> Análisis de cadmio en muestras de aguas residuales de mina .....	47
<b>Tabla 17:</b> Concentraciones de Cd en muestras de aguas residuales de mina .....	48
<b>Tabla 18:</b> Parámetros estadísticos de las concentraciones de cadmio del día 1. ....	49
<b>Tabla 19:</b> Parámetros estadísticos de las concentraciones de cadmio del día 2. ....	50
<b>Tabla 20:</b> Test de normalidad de Shapiro-Wills del día 1.....	50
<b>Tabla 21:</b> Test de normalidad de Shapiro-Wills del día 2.....	50
<b>Tabla 22:</b> Anova de medias repetidas aplicada para las concentraciones de Cd del día 1. ....	51
<b>Tabla 23:</b> ANOVA para medias repetidas del día 2. ....	51
<b>Tabla 24:</b> Límite inferior y superior de las concentraciones de Cd del día 1 con un 95% de confianza. ....	52
<b>Tabla 25:</b> Límite inferior y superior de las concentraciones de Cd del día 2 con un 95% de confianza. ....	53

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones en trazabilidad metrológica.....	19
<b>Figura 2:</b> Representación de la excitación empleada en la voltimetría de pulsos diferencial.....	22
<b>Figura 3:</b> Método de VOC (señal excitación-potencial) y voltagrama.....	23
<b>Figura 4</b> Ubicación del laboratorio de investigación.....	29
<b>Figura 5.</b> Puntos de muestreo para la determinación de cadmio mediante VOC. Fuente:EMAPASR-EP.....	30
<b>Figura 6:</b> Voltimetría cíclica aplicada a una solución de ferrocianuro de potasio, mediante 6 ciclos (colores indicados en esta figura). ....	35
<b>Figura 7:</b> Voltagrama de VOC analizando diferentes pH (1.5, 2.0 y 2.3), en una solución Buffer en presencia de 1.2 ppm de Cd. Parámetros óptimos: $f= 65\text{Hz}$ ; $\Delta E_p= 80\text{mV}$ ; $\Delta E_s= 6\text{mV}$ . ....	36
<b>Figura 8:</b> Voltagrama de VOC evaluando los distintos niveles de frecuencia (55, 65 y 75 Hz), en una solución buffer en presencia de 1.2 ppm de Cd. Parámetros óptimos; $\Delta E_p= 80\text{mV}$ ; $\Delta E_s=6\text{mV}$ ; $E_i= 0\text{ V}$ ; $E_f = 1.1\text{ V}$ y $f= 55, 65$ y $75\text{ Hz}$ . ....	37
<b>Figura 9:</b> Voltagrama de VOC analizando los distintos niveles de pulso de amplitud (40, 60 y 80 Hz), en una solución de buffer con una concentración de 1.2 ppm de Cd. Parámetros óptimos; $\Delta E_s=6\text{mV}$ y $f= 65\text{Hz}$ y $\Delta E_p= 40, 60$ y $80\text{mV}$ .....	38
<b>Figura 10:</b> Cronoamperograma a una concentración de 0.2 ppm de Cd en solución de Tiourea 0.01 M y ácido sulfúrico 0.0035 M. Potencial de pre concentración de -0.3 V y tiempo de pre concentración de 100 segundos. ....	40
<b>Figura 11:</b> Voltagrama de VOC a diferentes concentraciones de Cd en solución de Tiourea 0.01 M y ácido sulfúrico 0.0035 M. Parámetros $F= 65\text{Hz}$ ; $E_i= 0\text{ V}$ ; $E_f= 1.1\text{ V}$ ; $\Delta E_s= 6\text{mV}$ ; $\Delta E_p= 80\text{mV}$ ; a concentraciones de 0.4, 0.6, 0.8, 1 y 1.2 mg/L (ppm). ....	41
<b>Figura 12:</b> Curva de Calibrado de muestras sintéticas para la determinación de Cd mediante la técnica VOC. ....	43
<b>Figura 13:</b> Voltagrama de VOC para determinar Cd en los puntos de muestreo. Potencial de pre concentración de -0.3 V y tiempo de pre concentración de 100s. Parámetros $F= 65\text{Hz}$ ; $E_i= 0\text{ V}$ ; $E_f= 1.1\text{ V}$ ; $\Delta E_s= 6\text{mV}$ ; $\Delta E_p= 80\text{mV}$ .....	49
<b>Figura 14.</b> Concentraciones de cadmio por cada punto de muestreo del día 1. ....	52
<b>Figura 15.</b> Concentraciones de cadmio por cada punto de muestreo del día 2. ....	53



## INDICE DE ANEXOS

<i>Anexo 1: Toma de muestra en la Captación de agua en Torata.....</i>	<i>61</i>
<i>Anexo 2: Toma de muestra en la descarga de la Concesión Minera Torata Mining Resources S.A.....</i>	<i>61</i>
<i>Anexo 3: Toma de muestra en la descarga de la Concesión Minera Tabito .....</i>	<i>62</i>
<i>Anexo 4: Toma de muestra en la quebrada El Panteón.....</i>	<i>62</i>
<i>Anexo 5: Análisis fisicoquímicos in situ de las muestras recolectadas. ....</i>	<i>63</i>
<i>Anexo 6: Muestras de los cuatro puntos seleccionados en recipientes desechables de ámbar de 250 ml .....</i>	<i>63</i>
<i>Anexo 7: Acidificación de las muestras a un pH de 2.....</i>	<i>64</i>
<i>Anexo 8: Limpieza del electrodo de trabajo, de referencia y auxiliar.....</i>	<i>64</i>
<i>Anexo 9: Validación del método VOC usando muestras sintéticas de Cd a diferentes concentraciones .....</i>	<i>65</i>
<i>Anexo 10: Parámetros óptimos para cuantificar Cd por la técnica VOC.....</i>	<i>65</i>

## INTRODUCCIÓN

El agua es vital e indispensable para el crecimiento de todo ser vivo y por supuesto de las actividades humanas, no existe alguna actividad realizada por el ser humano en donde no intervenga el agua; un ejemplo de esto es nuestro cuerpo el cual está constituido por un 66% de este líquido esencial. En la provincia del Oro, cantón Santa Rosa, una de las mayores actividades que genera grandes ingresos para el cantón es la explotación minera metálica; que actualmente ha incrementado especialmente la minería ilegal, la misma que ha dado lugar a la contaminación de este recurso hídrico, con metales pesados de alta toxicidad como el cadmio; los cuales afectan de manera negativa al ecosistema y salud del ser humano, animales y cultivos agrícolas. Se tiene conocimiento que uno de los metales pesados con mayor toxicidad es el Cd, por ende, es de suma importancia.

El cadmio afecta al ser humano, este también es cancerígeno y si se lo llega a ingerir en niveles altos provoca una intoxicación donde los síntomas que se presentan son; vómito, fiebre, dolores musculares y diarrea. Esta ingesta de cadmio a través de alimentos se almacena en los riñones durante 18 o 30 años, lo cual provoca trastornos renales, cálculos renales y problemas respiratorios.

Actualmente se usan muchos métodos electroanalíticos para determinar metales pesados, en este sentido, la técnica de Voltametría de Onda Cuadrada (VOC) es uno de ellos, el cual consiste en la relación que tiene el potencial de la celda electroquímica versus la respuesta con respecto al tiempo empleado a tres electrodos uno de trabajo, de referencia y auxiliar; además esta técnica es muy eficaz, de bajo costo y sencilla. El método que se desarrolló tuvo niveles altos de sensibilidad obteniendo así resultados apropiados y exactos. Por todo lo mencionado anteriormente, en el presente trabajo experimental se determinó la concentración de cadmio en la quebrada El Panteón, ubicada en el cantón Santa Rosa mediante el desarrollo y validación del método de VOC. En el lugar de estudio mencionado se practican actividades ilegales como lo es la minería ya que no les dan un previo tratamiento a los desechos resultantes, generando contaminación, perjudicando así la salud de los moradores y de la población que consume el agua potable abastecida por este recurso hídrico.

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

A nivel mundial, los países que han sobresalido por casos de intoxicación de personas por metales pesados son Tailandia, India, Inglaterra, y Japón, habiendo más de 8000 personas heridas y 480 muertos por intoxicación de cadmio. Esto se debe a la contaminación de alimentos y aguas por parte de la industria minera y agropecuaria. En Ecuador se ha presentado un incremento de la minería artesanal e ilegal, por ende, ha aumentado significativamente la contaminación por metales pesados en los ríos o efluentes, provocando graves daños en los sectores aledaños.

El lugar elegido para el estudio, es la quebrada el Panteón, ubicado en el cantón Santa Rosa, se ha visto afectado en gran manera por la actividad minera desarrollada en la concesión el Guayabo, en donde se alteró la calidad del agua, y no se cumple con los reglamentos de regulación y control de la misma. Además, uno de los mayores problemas que representa esta contaminación minera, es que el agua de este río alimenta la Planta de Agua que sirve a 83000 habitantes, pero esta Planta no posee una unidad para el tratamiento de minerales pesados. Por otro lado, existen algunas actividades clandestinas mineras en esta zona, cuyas acciones son ilegales y no se regulan los procesos de tratamiento en las aguas residuales, lo que perjudica aún más el estado de la quebrada el Panteón, a tal punto, de extinguir la vida acuática en el mismo. Actualmente, se han presentado más de mil casos de intoxicación en el cantón Santa Rosa, y se estima que la causa es la contaminación en la Planta de Tratamiento de Agua que suministra al 85% de la población del cantón Santa Rosa.

## JUSTIFICACIÓN

El presente proyecto se enfocó en la determinación de metales pesados como el cadmio el cual se encuentra presente en aguas de la quebrada “El Panteón” proveniente de la explotación minera, por ende, conocer la concentración de este metal nos ayudará a la toma de decisiones necesarias especialmente en el área de salud, medio ambiente y en general a la parte social para aportar positivamente a los moradores del Guayabo perteneciente a la parroquia Torata, cantón Santa Rosa en la Provincia de El Oro. La contaminación por cadmio perjudica de distintas formas a los seres humanos, y en este caso aún más a los que se ven expuestos a este metal. La contaminación del agua por cadmio ocurre cuando las concesiones mineras desechan los residuos químicos sin ningún tratamiento previo, destruyendo así la fauna y flora a su alrededor. Este metal es muy tóxico, si se inhala o se ingiere va a provocar una intoxicación o en casos más graves un envenenamiento. La exposición a niveles muy elevados de cadmio, puede provocar una gastroenteritis que en su mayoría se da por ingerir agua contaminada, los síntomas que se presentan son náuseas, vómito, dolor abdominal, diarrea y fallo renal, si se llegase a inhalar los efectos serían problemas en los riñones que podría terminar en una enfermedad renal, que si se está expuesto de una manera más directa puede llegar a ocasionar cáncer de pulmón. Esto es de suma importancia principalmente en niños y adultos mayores que tienen defensas bajas ya que se verían más afectados, debido a la toxicidad que presenta este metal pesado. Por ello, en este estudio se analizaron las concentraciones de cadmio en el agua del lugar de estudio ya mencionado anteriormente, desarrollando así el método de VOC, comprobando y validando esta técnica con los resultados ya obtenidos. Así también se comparó las concentraciones de cadmio obtenidas con los límites permisibles dispuestos por el TULSMA Libro V; tabla 3.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

- Determinar la concentración de cadmio mediante voltametría de onda cuadrada en aguas residuales de mina provenientes de la quebrada “El Panteón”, ubicado en la provincia de El Oro cantón Santa Rosa.

### **Objetivos Específicos**

- Validar analíticamente el método de voltametría de onda cuadrada para cuantificar cadmio.
- Determinar por el método de voltametría de onda cuadrada la concentración de cadmio en aguas residuales de mina vertidas en la quebrada “El Panteón”.
- Determinar si la concentración de cadmio en muestras de agua de la quebrada “El Panteón” supera los límites permisibles presentes en la Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes de la TULSMA.

## **HIPÓTESIS**

### **Hipótesis General**

Se puede determinar la concentración de cadmio en aguas residuales de mina provenientes de la quebrada “El Panteón” mediante el método de voltametría de onda cuadrada.

### **Hipótesis específica**

La concentración de cadmio presente en el agua de la quebrada El Panteón supera los límites permisibles establecidos por el TULSMA.

## **VARIABLES**

### **Variables dependientes:**

- Concentración de cadmio presente en las muestras.

### **Variables independientes:**

- Puntos de muestreo de las aguas residuales de mina.

## ANTECEDENTES

En la Escuela Politécnica Nacional (Quito) Tafur Salazar (2016), realizó un estudio con la finalidad de determinar metales pesados Cd, Pb y Hg mediante Voltamperometría de Redisolución Anódica en aguas residuales mineras (Distrito minero Portovelo-Zaruma). Para validar la metodología tomaron en cuenta los siguientes parámetros; selectividad, límites de cuantificación y detección, veracidad, repetibilidad y exactitud. La técnica aplicada en este estudio (Voltametría de redisolución anódica) para la cuantificación de Cd (II), Pb (II) y Hg (II), es muy sensible que llegó a determinar concentraciones en niveles de ppb (partes por billón  $\mu\text{g/L}$ ), es una metodología en la cual se necesita tiempos relativamente cortos de análisis y preparación de muestras en comparación con técnicas como: espectroscopia de absorción atómica (EAA), cromatografía e incluso la espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Así también, tiene la ventaja de realizar análisis in-situ, el mantenimiento del equipo es mínimo y el costo por analito determinado aproximadamente es tres veces menos que las técnicas convencionales.

En la Universidad Técnica de Machala, Cabrera Villán y Torres Reyes (2020), realizaron un estudio con el objetivo de desarrollar la técnica de Voltametría de Onda Cuadrada para la determinación de cadmio en almendras de dos variedades de cacao; nacional e injerto proveniente de dos fincas ubicadas en el Cantón Santa Rosa, donde se realizan actividades metalúrgicas que generan residuos de metales pesados. Para poder validar esta técnica se rigieron por los siguientes parámetros: exactitud, precisión, linealidad, sensibilidad, límites de detección y cuantificación, obteniendo resultados satisfactorios, con un coeficiente de determinación  $R^2 = 0.9987$ , que permitieron la validación de la técnica brindando confiabilidad y alta sensibilidad, cumpliendo de esta manera con los parámetros ya mencionados. La cuantificación de cadmio (Cd) se realizó con un electrodo de trabajo de teflón dopado de oro obteniendo resultados de (0.30 – 0.14 ppm) para cacao nacional y (0.27 – 0.05 ppm) para cacao injerto, las cuales estaban dentro del límite permisible según la normativa de la Unión Europea (UE) la cual establece un límite máximo de 0.6ppm.

En la Universidad Técnica de Machala, Romero Hugo, Chiriboga Jazmín y Sigüenza Alisson (2018) presentaron el siguiente trabajo: “Determinación de ultratrazas de Cadmio (II) por técnicas voltamétricas con electrodo de carbón vítreo modificado con película de Bismuto”, cuyo objetivo consistió en la determinación de ultratrazas de cadmio mediante

la técnicas voltamétricas, modificando un electrodo de carbón vítreo con película de bismuto in situ con un potencial de pre-concentración  $E_{prec} = -1,2V$  y un tiempo de deposición de  $t_{prec} = 100s$  en medio de acetato de sodio/ácido acético 0,1M (pH 4,5) en ausencia de oxígeno, mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV) con concentraciones en intervalos de 100-800  $\mu g.L^{-1}$  y 2-10  $mg.L^{-1}$  y voltamperometría de onda cuadrada con concentraciones entre 50-800  $\mu g.L^{-1}$ . Dando como resultado una mejor sensibilidad en VOC observando picos más pronunciados tanto para cadmio y bismuto, ubicándose los potenciales de oxidación de cadmio para LSV en -0,701V, -0,68V y VOC en -0,701V, respectivamente.

En la Universidad de Caldas, Colombia, Macías Claudia, García Mauricio y Patricia Chaparro (2017) realizaron el estudio “Determinación electroquímica de plomo y cadmio en aguas superficiales”. El objetivo de la presente investigación fue determinar metales pesados en agua superficiales mediante técnicas electroquímicas. El estudio fue realizado usando solución Britton- Robinson como electrolito de soporte a pH 4,8, carbón vítreo como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y platino como electrodo auxiliar. La técnica presenta un límite de detección 211  $\mu g/L$  para Pb y 268  $\mu g/L$  para Cd. Dando una concentración de:  $Pb^{2+} 0,750 \pm 0,067 mg/L$  y  $Cd^{2+} 0,570 \pm 0,071 mg/L$ , los cuales sobrepasan los límites máximos establecidos por las normas nacionales e internacionales vigentes para aguas residuales. Los resultados fueron contrastados por el método de referencia espectrofotometría de absorción atómica aceptado como referencia, determinando que el método electroquímico genera resultados con un nivel de confianza del 95%.

En la Universidad Politécnica Salesiana Sede Cuenca, Angamarca Diego y Valarezo Leiver (2020) “Determinación de la contaminación del recurso hídrico provocado por la actividad minera en la cuenca alta del río Santa Rosa, provincia de El Oro”. La presente investigación tuvo como objetivo determinar la contaminación del recurso hídrico provocado por la actividad minera en la cuenca alta del río Santa Rosa. En este estudio se tomaron 20 muestras en diferentes puntos de la cuenca alta del río Santa Rosa; se tomó en la Quebrada el Panteón, en el sector el Guayabo, en la unión de la quebrada el Panteón y el río Santa Rosa, en el sitio Limón Playa, El Playón, el Remolino y en la planta de agua potable. Realizaron análisis fisicoquímicos, microbiológicos y metales pesados como Hg, As, Pb y Cd. Los resultados según los análisis de metales pesados si existe contaminación en el sector el Guayabo parroquia Torata.



# CAPÍTULO I

## MARCO CONCEPTUAL

**Aguas Residuales de Mina:** También se le conoce como relaves, estos en su mayoría contienen sustancias que resultan de distintos procesos de extracción, de refinación y del lavado de los materiales y equipos <sup>1</sup>.

**Cadmio:** Es un metal no muy abundante en la naturaleza, por lo tanto, es difícil encontrarlo en estado puro; se lo puede encontrar en suelos, rocas, fertilizantes y en el carbón. Así también está clasificado como uno de los metales más tóxicos del mundo, afectando principalmente a los pulmones <sup>2</sup>.

**Voltimetría:** Esta técnica es una de las más eficientes dentro de los métodos electroanalíticos, se basa en medir las corrientes del analito en estudio con respecto al potencial aplicado, obteniendo así voltagramas con picos simétricos <sup>3</sup>.

**Electrodo de trabajo:** es el principal electrodo ya que aquí ocurre la reacción electroquímica de estudio <sup>4</sup>.

**Electrodo de referencia:** el potencial de este electrodo nunca va a variar es decir será constante, generalmente se lo usa para la medición del potencial contra los otros dos electrodos dentro de una misma celda <sup>5</sup>.

**Electrodo auxiliar:** es un electrodo cuyo potencial se relaciona con la actividad de una o más de las especies que están en contacto con él <sup>6</sup>.

**TULSMA:** aquí se encuentran todas las leyes referentes al cuidado y protección de los recursos naturales. Sus siglas significan Texto Unificado de Legislación Secundario del Ministerio del Ambiente <sup>7</sup>.

## MARCO TEÓRICO

### 1.1 Explotación minera en Ecuador

#### *1.1.1 Historia de la explotación minera en la provincia de El Oro.*

En el Ecuador la explotación de minas inició a partir del siglo XVI, principalmente en los cantones de Portovelo y Zaruma. En 1549 los españoles fundaron Zaruma, sin embargo, previo a su llegada ya se llevaban a cabo extracciones mineras. Además, cuando la empresa minera de Estados Unidos, llamada SADCO (South American Development Company), tomó dominio del distrito en 1897, acelerando la extracción de oro. A mediados del siglo XX, SADCO se retiró, dando apertura a la creación de la empresa CIMA (Compañía Industrial Minera Asociada), la cual trabajó hasta el año 1970, ya que disminuyó la producción y no tuvo otra opción más que cerrar la mina <sup>8</sup>.

En la década de los 80 incrementaron los precios internacionales del oro, y como los oreños estaban atravesando una fuerte crisis económica, crearon distritos mineros en la región Ponce Enríquez, los cuales estaban agrupados a sociedades de mineros informales, ya que no contaban con un trabajo técnico-científico en la zona. Posteriormente, en la década de los 90, se fortaleció la pequeña minería mediante organizaciones empresariales, las cuales se trabajaban de manera legal y con un mejor proceso productivo, ya que se implementó el uso de nueva maquinaria para todo el proceso de la extracción de metales metálicos y no metálicos <sup>9</sup>.

La explotación minera en el país durante el periodo 2005 a 2012 tuvo una producción promedio de 4.9 toneladas de oro por año, incrementando su producción durante los años 2013 a 2016 a 7.7 toneladas de oro anualmente. Sin embargo, hubo un decrecimiento durante el 2016 y 2017, principalmente por el contrabando y la ilegalidad de la artesanal y pequeña minería <sup>9</sup>.

Para Ecuador la minería se encasilla en la minería artesanal y pequeña, las cuales son poco supervisadas por el Gobierno, lo que provoca el incumplimiento de normas ambientales, produciendo la contaminación de la fauna, flora, y salud de los pobladores aledaños. Actualmente, las zonas auríferas más importantes de nuestro país se encuentran en Nambija y Chinapintza de la provincia Zamora Chinchipe, en Bella Rica de la provincia del Azuay, en Portovelo, Zaruma, Birón y Bella María de la provincia de El Oro. Por lo que el Estado Ecuatoriano está tratando de impulsar la minería a gran escala

ya sea en estos distritos o nuevas zonas de explotación minera, de manera rentable y sustentable, y que se tome conciencia y cumplan los requerimientos ambientales y sociales <sup>10</sup>.

#### *1.1.2 Procesos Hidrometalúrgicos.*

Para la explotación y refinación minera se llevan a cabo una serie de procesos hidrometalúrgicos, generalmente los que se describen a continuación:

##### *1.1.2.1 Recepción del material.*

La recepción del material minero se lleva a cabo dentro de la planta de beneficio, ya que es el lugar en donde se extraen los minerales metálicos y no metálicos <sup>11</sup>.

##### *1.1.2.2 Trituración y Molienda.*

El material minero ya receptado llega en varios tamaños, por lo que es necesario triturarlo a través de un equipo de trituración, como el de mandíbulas, rodillos o conos, para poder disminuir su tamaño a máximo 25 mm. Una vez triturado, se pasa el material por el molino, pudiendo ser de bolas o chilenos, y como resultado debe tener una granulometría de 0.03 a 0.05 mm.

##### *1.1.2.3 Lixiviación o cianuración.*

Una vez molida la materia prima, se almacena en tanques de lixiviación, mediante el uso de cal y cianuro de sodio a un pH de 10.5, y así poder extraer los minerales de interés.

##### *1.1.2.4 Flotación.*

El proceso de flotación también es un método para la extracción minera, el cual no genera muchas repercusiones en el ambiente como la cianuración, por lo que después de molida la materia prima, pasa directamente a un tanque de alimentación, y posteriormente pasa por distintos tanques de flotación, donde se agregan reactivos, tales como: espumantes, colectores, y depresores.

##### *1.1.2.5 Relavera.*

Se denomina relavera a las piscinas donde se almacena el agua residual generada por los procesos anteriormente mencionados. Estas aguas contienen una alta concentración de sustancias tóxicas, como metales pesados a nivel de traza. Estas piscinas deben tener en el fondo una membrana impermeable con el fin de que el agua residual no se filtre en las aguas subterráneas, sometiendo estas aguas a tratamiento para que posteriormente recircule en el proceso, sin embargo, el sedimento se conduce a la relavera municipal.

## 1.2 Aguas residuales mineras

Generalmente, las aguas provenientes de industrias mineras, fundidoras y demás empresas que trabajan con metales, no reciben ningún tipo de tratamiento, por lo que representan un gran porcentaje de contaminación al ecosistema, y afectan gravemente la salud del hombre, la fauna y flora. Por ello, la contaminación por metales pesados mediante el agua se lo estima como uno de los mayores riesgos, ya que estos metales son muy tóxicos incluso en bajas concentraciones <sup>12</sup>.

Existen valores permisibles de la concentración de estos contaminantes en el agua dentro de las legislaciones internacionales, sin embargo, muchas industrias no respetan estas normas, provocando cambios físicos, químicos y biológicos en el agua, como por ejemplo cambios del pH, viscosidad, turbidez, aumento de la demanda de oxígeno, etc.

## 1.3 Metales Pesados

Los metales pesados constituyen la corteza terrestre y son elementos químicos de la tabla periódica que se caracterizan por ser de alta densidad mayor a  $5 \text{ g/cm}^3$ , peso atómico y masa  $>$  a 20. Dentro de estos elementos, los que se encuentran mayormente en la naturaleza son: mercurio (Hg), cadmio (Cd), arsénico (As), aluminio (Al), cobre (Cu), hierro (Fe), plomo (Pb), níquel (Ni), zinc (Zn), oro (Au), entre otros. Sin embargo, algunos de estos metales son necesarios y no se deben eliminar por completo en una dieta alimenticia, ya que en dosis controladas resulta beneficioso para salud humana <sup>13</sup>.

Por otro lado, también existen ciertos metales pesados que son altamente peligrosos y no deben ser consumidos en lo absoluto, así como cadmio y plomo, los cuáles pueden llegar a ser ingeridos a través del agua que llega a sus hogares, ya que las PTAR no someten estas aguas a un tratamiento específico para disminuir la concentración de estos elementos <sup>14</sup>.

### 1.3.1 Cadmio.

Es un metal pesado considerado raro y que es poco abundante en la corteza terrestre. Fue descubierto por Stromeyer en el año de 1817, en el  $\text{ZnCO}_3$  como una sustancia peculiar y extraña, por lo que solo no se encuentra en estado puro en la naturaleza, sino como óxidos complejos o subproducto del plomo, zinc, cobre y otros metales. La simbología de este elemento químico es Cd, tiene un color blanco plateado y de apariencia brillante,

conforma el grupo 12 dentro de la tabla periódica, tiene una densidad de  $6.64 \text{ g/cm}^3$ , y es resistente a la corrosión. Cabe recalcar que este metal es de suma importancia ya que se caracteriza por su alta toxicidad para el ser humano en pequeñas concentraciones <sup>15</sup>.

Además, por consecuencia del incremento de la actividad industrial a nivel mundial desde principios del siglo XXI, ha aumentado la contaminación ambiental por este metal pesado. Actualmente la mayor producción de cadmio se debe a la contaminación de tierras por procesos industriales, actividad volcánica, corrosión de estructuras galvanizadas, lixiviación de rocas, y sobre todo por la extracción y fundición de minerales. El cadmio es uno de los metales más peligrosos, junto con Plomo, Mercurio y Arsénico, como lo indica la Agencia que lleva el registro de sustancias tóxicas y causantes de enfermedades en los seres humanos (ATSDR), con sede en Estados Unidos <sup>16</sup>.

Las diversas aplicaciones del cadmio en la galvanoplastia, la galvanostegia, y la galvanización, así como su uso en plásticos, pigmentos para crear tintes, pinturas y cerámica de color amarillo brillante (sulfato de cadmio), naranja, rojo (selenito de cadmio) y marrón, y en baterías de níquel y cadmio, se deben a su gran resistencia a la corrosión, a sus propiedades electroquímicas y a otras características químicas provechosas <sup>17</sup>.

De acuerdo a lo que menciona Pérez y Azacona en su publicación acerca de las diferentes utilidades del cadmio en la industria y como aporta de manera económica a la sociedad, esto no quiere decir que el cadmio tenga beneficios en la vida de los seres humanos, más bien, los procesos industriales que se llevan a cabo para producir estos productos químicos son altamente contaminantes y riesgosos para salud <sup>18</sup>.

#### *1.3.1.1 Uso de cadmio en la industria.*

Dentro de los principales usos del cadmio en la industria se encuentra la electrodeposición de metales como el acero y el hierro, ya que las propiedades que tiene el cadmio de ser resistente a la corrosión favorecen este proceso. Por ejemplo, algunas de las piezas que forman parte de los automóviles o aviones, están recubiertas por cadmio, y así evitar su corrosión. También se usa como estabilizadores térmicos de plásticos y en algunas aleaciones de plata, aluminio, y cobre, ya que el cadmio evita la descomposición de estos productos por las elevadas temperaturas <sup>19</sup>.

Por otro lado, el cadmio se puede presentar como sal, ya sea el  $CdCl_2$  o el  $CdS$ . El cloruro de Cd se presenta primordialmente en los cigarros, ya que esta sal se aplica como fungicida sobre las plantas de tabaco, contaminando el producto en sí. Mientras que el sulfuro de cadmio o sulfoseleniuro se usa para la fabricación de plásticos, esmaltes, pinturas, caucho, vidrios, textiles, lacas, tintas de impresión, etc. <sup>20</sup>.

### *1.3.1.2 Toxicidad de cadmio.*

Se considera que el cadmio es uno de los elementos más tóxicos en la naturaleza porque agrupa cuatro características propias de un agente tóxico, como son: bioacumulación, efectos negativos para la humanidad y el medio ambiente, permanencia o larga duración en el ambiente, y por último, que transcurre grandes distancias a través del agua o el viento.

La concentración de cadmio en aire de áreas industriales varía de 9,1 a 26,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  frente a 0,1 a 6  $\text{ng}/\text{m}^3$  en el aire de áreas rurales. El tiempo de permanencia del cadmio en suelos es de hasta 300 años y el 90% permanece sin transformarse <sup>21</sup>.

Según Rosolina, Chambers, Lee y Xue, nos indican que existe una gran diferencia de la concentración de cadmio dentro de zonas industriales a diferencia de lugares donde no hay, como en el campo. Además, el hecho de que es imposible su reciclaje, hace que perdure tanto tiempo en el ambiente <sup>21</sup>.

El cadmio contamina principalmente los suelos de zonas agrícolas por deposición aérea, uso de abonos de estiércol y de fertilizantes fosfatados. También contamina el ambiente a través de partículas de polvo de caucho procedente de los neumáticos de autos, la fabricación de cerámica glaseada, y de polímeros como el plástico con tintes coloreados de este metal. Cabe destacar que dentro de los hogares también se pueden intoxicar con cadmio al comprar o adquirir utensilios bañados con cadmio, cubiertos de cocina bañados plata y aleada con cadmio y pinturas a base del mismo <sup>22</sup>.

Por otro lado, la dieta alimenticia de una persona también puede ser perjudicial, al consumir vegetales o carnes contaminados con cadmio. Se ha determinado que las hojas contienen una mayor concentración de este metal que los frutos y semillas. Sin embargo,

el agua potable representa un menor riesgo de contaminación que los productos alimentos.

La ingesta de cadmio a través de alimentos se almacena en los riñones durante 18 o 30 años, lo que quiere decir que el cuerpo humano tiene mucha dificultad en quitarlo o eliminarlo dentro del organismo. Esto a su vez ocasiona generalmente trastornos renales, cálculos renales, problemas respiratorios, altos riesgos en caso de embarazo, alteraciones reproductivas y metabólicas, y en casos muy graves, edemas pulmonares, produciendo cáncer de pulmón.

### *1.3.1.3 Toxicocinética.*

#### **Absorción**

La absorción de cadmio es un poco lenta, aproximadamente se da en un periodo de 14 días de exposiciones extendidas. Al momento de calcular la concentración de Cd en el organismo ya sea de un trabajador o persona expuesto gravemente no se lo toma con mucha importancia, sin embargo, esto si interviene en lo que son los cálculos para rangos pequeños de exposición. Por el contrario, en la exposición no laboral, el principal medio por el cual se ingiere este metal es la alimentación. Con lo que respecta al tracto gastrointestinal la absorción es de más o menos el 50%, por este motivo si en nuestro organismo hace falta proteínas, hierro o calcio, esto provoca que se absorba mayor cantidad de cadmio.

La edad promedio para que se llegue a incrementar la cantidad corporal de cadmio es hasta los 50 años aumentando hasta 40 mg, esta cantidad puede llegar a ser el doble dependiendo de la persona; es decir si es una persona que fuma bastante esto le afectara más.

En cambio, cuando se trata de exposiciones en el trabajo, en su mayoría la aspiración es el medio de ingreso y absorción, dependiendo así de este medio saber que tipo de metal o compuesto se está inhalando, así también, de la cantidad de cadmio retenido en el pulmón y de su tamaño de partículas. Según investigaciones realizadas a personas que fuman en exceso se les determino hasta el 50% de cantidades adicionales de absorción debió a la inhalación de este metal <sup>23</sup>.

#### **Metabolismo**

El contenido o concentración aproximada de cadmio que se encuentra en la sangre es de 0,06%; es decir que dentro de la metalotioneína se encuentra un porcentaje mayor a 50, la misma que sirve de medio de transporte para que el cadmio llegue al plasma sanguíneo.

### **Excreción**

En el caso del cadmio su eliminación es demasiado lenta, por lo que se aglomera en el organismo, otro factor que influye es la edad y el tiempo, por eso a personas ya adultas y con mayor tiempo de exposición la concentración de este mal aumenta <sup>24</sup>.

#### *1.3.1.4 Cadmio en el ambiente hídrico.*

Las aguas superficiales contaminadas por cadmio se deben principalmente a las aguas residuales de refinerías como las industrias de pinturas, las de fabricación de baterías y las refinerías que se dedican a la extracción de metales pesados. Como ya se lo ha mencionado este metal es muy tóxico y al ser ingerido en pequeñas cantidades con el paso del tiempo conlleva efectos en el hígado y los riñones, que podría provocar enfermedades renales.

El total de cadmio que se absorbe en nuestro organismo equivale del 5 – 10%, ya sea porque se haya ingerido agua o algún alimento. Por ende, el contenido de este metal va a depender de la cantidad de proteínas y de vitamina D ingeridas, también tiene que ver con la cantidad de diferentes compuestos presentes en el organismo tales como calcio, zinc, selenio los cuales compiten con este metal. El cadmio en nuestro organismo tiene un periodo de vida muy largo, el rango aproximado está de 30 y 40 años, este metal se acumula principalmente en los riñones e hígado <sup>25</sup>.

#### *1.3.1.5 Límites aceptables de cadmio en aguas.*

El cadmio es un metal tóxico que contamina el medio ambiente, específicamente el agua para consumo humano mediante relaves o sedimentos resultantes de la explotación minera, así también impurezas de cinc, tuberías galvanizadas, y fertilizantes. Perjudicando la salud de los seres humanos que consumen esta agua contaminada. Sin embargo, se estima que hay un mayor riesgo de exposición diaria a este metal a través de los alimentos y el tabaco.

La cantidad de Cd que se encuentre en el agua de consumo varía en valores menores de concentración que 1 µg/l. Por otro lado, Las Normas internacionales para el agua potable de la OMS recién en el año 1963 determinaron la cantidad más alta de cadmio admisible



de 0.01 mg/l. Sin embargo, para el año de 1984 se dispuso una cantidad de referencia de 0.005 mg/l en lo que respecta a la Guía de la calidad de agua apta para el consumo humano en su primera edición, por otro lado, para el año de 1993 disminuyó este valor a 0.003 mg/l, debido a los crecientes casos de intoxicación por cadmio. Por el contrario la USEPA, que es la Agencia estadounidense de Protección Ambiental establece los niveles de contaminación máxima admisible por cadmio en aguas de consumo de 0,01 mg/L <sup>26</sup>.

En base a la norma técnica ambiental mediante la protección de la Ley de Gestión Ambiental y del Reglamento a la Ley de Gestión Ambiental para evitar, prevenir y poder controlar la contaminación ambiental, llamado TULSMA comunica a través del Libro VI Anexo 1 varios parámetros de aplicación obligatoria dentro de la República del Ecuador, como se señala en la siguiente tabla <sup>7</sup>.

**Tabla 1:** Límites máximos permisibles de cadmio en un cuerpo de agua dulce y salada

<b>Límite máximo permisible</b>				
<b>Parámetros</b>	<b>Expresado como</b>	<b>Unidad</b>	<b>Agua dulce</b>	<b>Agua marina y de estuario</b>
Cadmio	Cd	mg/l	0,001	0,005

*Fuente:* (TULSMA, 2011)

#### 1.3.1.6 Especiación química.

La especiación química no es nada más que la manera en la que está distribuido un elemento químico en específico en las distintas especies que existen, en relación a la disponibilidad según las situaciones medioambientales. Estas especies de metales suelen ser encontradas en forma de complejos o en estado ionizado, los mismos que dan inicio a diferentes ligandos. Los ríos y lagunas son los primordiales medios de transporte de los agentes químicos que van al suelo, generando así varias maneras químicas y físicas que se van a encontrar disponibles en el suelo para ser absorbidos por los seres vivos <sup>27</sup>.

La concentración de ligandos inorgánicos en aguas naturales es conocida como precisión, algunos ejemplos de estos son los carbonatos, sulfatos, fluoruros, sulfuros, cloruros, bicarbonato, entre otros; a diferencia de los ligandos orgánicos son denominados como parámetros colectivos, un ejemplo de esto están los ácidos orgánicos, materiales particulados, etc. A los ya mencionados se deben agregar el ácido nitrilotriacético y EDTA, estos se presentan en concentraciones de 7-10-10-8 molar <sup>28</sup>.

En la determinación de concentraciones ya sea de una o de un grupo de especies se presentan dificultades analíticas, las mismas que conllevan consecuencias tales como que se cuantifique el contenido total de elementos trazas en el medioambiente. Por otro lado, el análisis de las diferentes especies químicas es de mucha importancia al momento de pronosticar el comportamiento del ecosistema y así ayudar a determinar medidas que ayuden a la restauración en caso de alguna contaminación <sup>29</sup>.

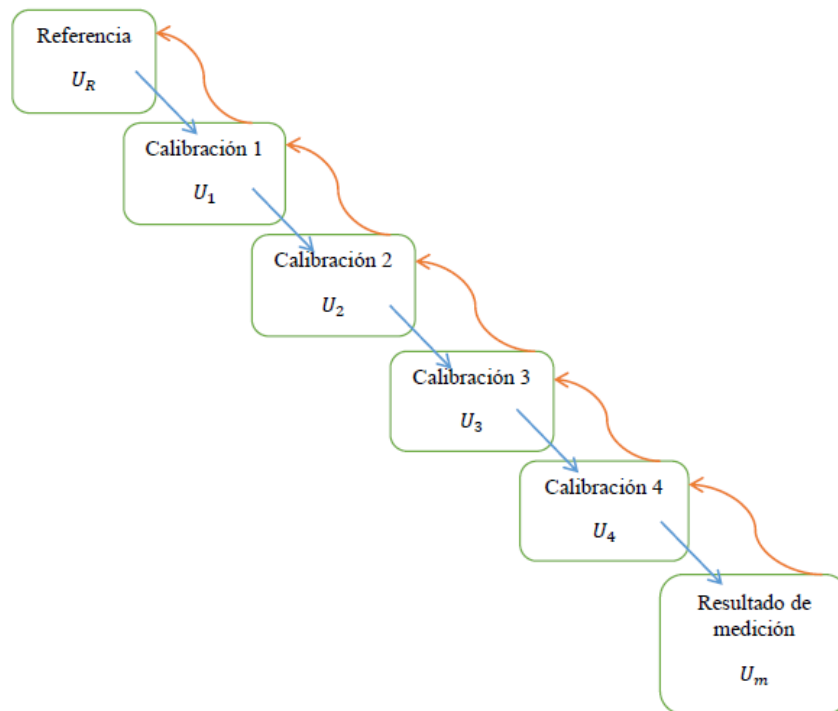
#### *1.3.1.7 Trazabilidad de cadmio en aguas residuales.*

La determinación de metales pesados en cantidades extremadamente pequeñas en la naturaleza no es un proceso sencillo, ya que se requiere el desarrollo de métodos selectivos y que sean altamente sensibles, lo cual a su vez hace que sean métodos muy costosos y que necesitan de un tiempo largo para finalizar el análisis completo. Como por ejemplo los siguientes métodos: Espectrofotometría de Fluorescencia de rayos X (XRF), Acoplamiento Inductivo en Espectrometría de Masas con Plasma (ICP-MS) y Espectrometría de Absorción Atómica (AAS). Por ello, llevar a cabo métodos electroquímicos para la determinación de estos metales tóxicos resulta más eficaz, rentable económicamente y amigable con el entorno natural <sup>4</sup>.

Estos métodos son una opción para el análisis de trazas de metales pesados, aniones, sulfuros, nitritos, nitratos y otros compuestos orgánicos en aguas, alimentos, productos químicos y baños galvánicos a niveles de ppt, ppb y ppm <sup>3</sup>.

Según lo mencionado por Socha, Colmenares y Chaparros este tipo de método se considera una buena alternativa, al abarcar una amplia gama de opciones para analizar compuestos químicos, entre ellos la aplicación de técnicas voltamperométricas <sup>3</sup>.

Además, de acuerdo a la Norma NTP ISO 17025 establece que el laboratorio tiene que determinar y conservar la trazabilidad metrológica de los efectos obtenidos de los análisis, a través de una serie suspendida y documentada de graduaciones, donde todas estas series aportan a la duda del cálculo, asociados con la alusión correcta <sup>4</sup>.



**Figura 1:** Cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones en trazabilidad metrológica.

**Fuente:** (Cabrera V. & Torres R., 2020)

#### 1.4 Métodos para cuantificación de metales pesados

Estas técnicas que por lo general se usan para determinar metales pesados como arsénico, mercurio, cadmio, níquel, plomo, estaño, entre otros, son; la Espectrometría de masas de acoplamiento con plasma, la Espectrometría de absorción atómica y de absorción fluorescencia de rayos X. Al utilizar estos métodos un poco complejos realizar un análisis involucra un elevado costo tanto de reactivos como de mantenimiento, sin embargo, las técnicas de electroquímica son más adecuadas ya que su forma de operar es fácil, exacta y además permite alcanzar niveles de sensibilidad superiores a las técnicas antes ya mencionadas. Es imprescindible identificar el estado en que se encuentra la muestra a la cual se le va a realizar el análisis, esto es porque puede que la muestra necesite algún tratamiento previo.

##### 1.4.2 Métodos Electro analíticos.

Estos métodos consisten en la medición de una magnitud eléctrica elemental como la potencia, conductancia, carga e intensidad. Estos métodos electroanalíticos se dividen en 2 grupos que son los iónicos y electrónicos <sup>30</sup>.

El método electrónico es aquel que se dispone de las medidas de magnitudes las mismas que están agrupadas a reacciones electroquímicas un ejemplo de esto son las cargas eléctricas, la resistencia, las corrientes de celdas, entre otras. Aquí se da lugar en la interfase disolución-electrodo, que pueden ser dinámicos o estáticos según como actúen las celdas electrolíticas ya sea que esté presente o ausente la corriente eléctrica. En lo que se diferencian estas dos corrientes está en el potencial de los estáticos los cuales se encargan de medir el equilibrio, en cambio los dinámicos si existe este fenómeno de electrólisis.

Probablemente uno de los motivos se encuentra en el déficit de conocimiento con respecto a este tema, sin embargo, la Electroquímica en comparación con la Espectro química no es muy difícil ni imprevisto, pero aun así no se sabe mucho de esto. A pesar de las dificultades antes mencionadas, estos métodos ofrecen importantes beneficios, a continuación, se mencionarán los más importantes;

- ✓ La mayor especificación cuando se trata de un estado de oxidación en específico.
- ✓ Muchos de estas técnicas nos brindan información acerca de la actividad que lleva cierta especie, en vez de que se haga en la concentración, lo que lo hace un poco interesante.
- ✓ Los equipos e instrumentación son accesibles y económicos.
- ✓ Como se sabe las técnicas electro-analíticas no son más que reacciones electroquímicas, por esto se suele relacionar con lo que son las reacciones químicas.

Estos métodos se clasifican en:

- ✓ Potenciometría
- ✓ Conductimetría
- ✓ Culombimetría
- ✓ Electro-gravimetría
- ✓ Voltimetría
- ✓ Reacciones electro químicas

A continuación, se describirán cada uno de estos métodos electroanalíticos

#### *1.4.2.1 Potenciometría.*

Este método permite medir el potencial que hay en un sistema electro-químico el cual está en equilibrio, ayudando así a determinar la actividad de ciertas sustancias de la solución. Cabe mencionar que aquí no existe paso de corriente perceptible. Esta técnica es una de las más usadas en lo que respecta a medidas instrumentales químicas <sup>31</sup>.

#### *1.4.2.2 Conductimetría.*

La conductimetría se usa en la medición de la conductividad de una solución ya sea esta salina o iónica; así mismo esto se da mediante el movimiento de estos en la solución <sup>32</sup>.

#### *1.4.2.3 Electro gravimetría.*

Esta técnica ayuda a determinar la cantidad de analito que se encuentra presente por medio del cambio electrolítico en un producto el cual es depositado y luego se lo pesa en un electrodo, se requiere del uso de corriente eléctrica <sup>33</sup>.

#### *1.4.2.4 Culombimetría.*

Para esta técnica la aglomeración del compuesto o analito se lo calcula cuando se mide la cantidad de descarga eléctrica que se requiere para poder transformarlo en un producto total.

#### *1.4.2.5 Voltametría.*

La voltametría consiste en medir la corriente según el potencial que se aplique a un electrodo; el mismo que tiene que ser pequeño y estar sumergido en una solución, cabe mencionar que dicha solución debe tener una especie de electro activa en condiciones de polarización. Con este método no se logra convertir mucho analito en producto <sup>34</sup>.

#### *1.4.3 Voltamperometría.*

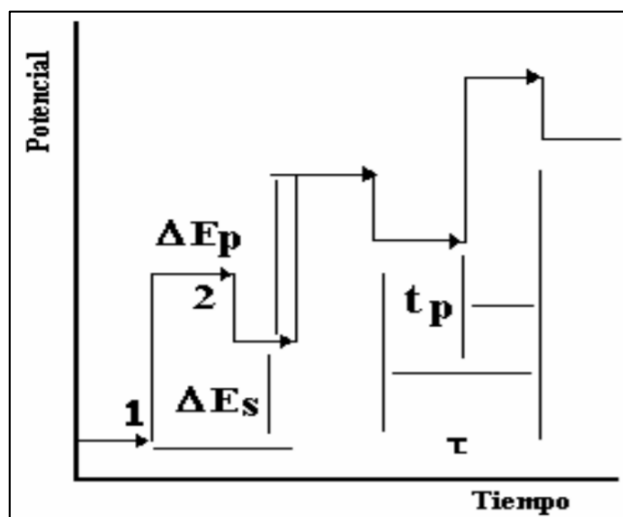
Este método ayuda a emplear un potencial variado a un electro indicador o de trabajo dentro de un sistema electroquímico, luego se debe medir la corriente respectiva, así también el flujo de corriente eléctrica se la puede obtener gracias a la acción de las reacciones redox las misma que se efectúan en la interfase disolución-electrodo, lo que permite que la reacción produzca el transporte de electrones mediante el circuito externo; por ende está conectado a un equipo que dispone de un voltímetro. Este voltímetro ayuda a la medición de ambos electrodos en lo que respecta la diferencia de potencial, es decir

ayuda a suscitar una corriente eléctrica la misma que es percibida por dicho equipo con ayuda de un amperímetro. <sup>35</sup>

Se tiene varias técnicas voltamperométricas que pueden ser desarrolladas, estas se distinguen especialmente por la modificación del potencial empleado, de los que se puede mencionar se encuentran; la VOC, la voltametría diferencial de impulsos, la polarografía normal y otras 48 más, aunque la primera técnica mencionada es de mayor importancia debido a que se han venido indagando y según todas estas investigaciones se logró demostrar que dicha técnica es muy eficiente y cuenta con una buena exactitud y sensibilidad para poder cuantificar metales tóxicos tales como Hg, As, Pb, entre otros; cabe mencionar que en unidades de ppm y ppb. El análisis voltamétrico es veloz ya que se estima que de unos 30 segundo a unos dos minutos es el tiempo que se demora en dar un análisis <sup>36</sup>.

#### 1.4.3.1 Voltametría de pulso diferencial (VPD).

En el año 1970 este método logró alcanzar una gran popularidad. Esta técnica su forma de onda como señal de excitación, se basa en una serie de pulsos que tienen la forma de una escalera, por consiguiente, el potencial básico va a aumentar paulatinamente en pequeños transcurros entre 10 y 100 mV; eso es el ancho de pulso. También hay que tener en cuenta que la amplitud de pulso junto al potencial básico va a hacer constante, en la Figura 2 se puede ver lo ya mencionado <sup>37</sup>.



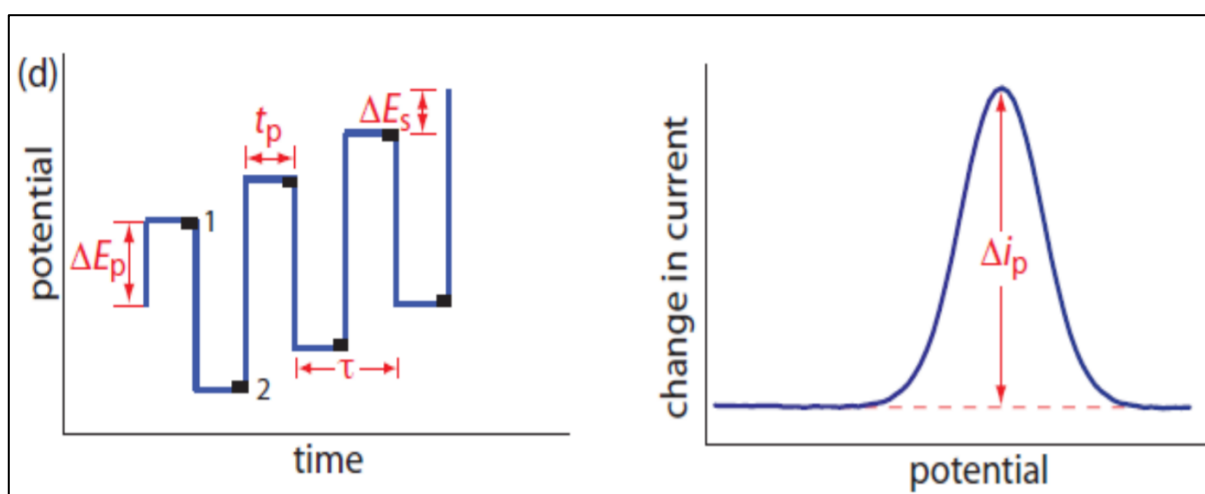
**Figura 2:** Representación de la excitación empleada en la voltametría de pulsos diferencial.

**Fuente:** (BURGOS CONTENTO, 2015)

### 1.4.3.2 Voltametría de Onda Cuadrada (VOC).

El método de voltametría de onda cuadrada consiste en medir la corriente en intervalos de tiempo cortos, aquí se toman dos ondas una positiva y otra negativa; la onda positiva apunta hacia arriba es decir al tiempo ( $t_1$ ), por otro lado, la onda que es negativa su dirección será hacia abajo con un tiempo ( $t_2$ ), esto nos va a permitir implantar diferencias entre la intensidad de corriente ( $i_1 - i_2$ ) la misma que se desarrolla según el potencial en escalón como lo indica la figura 3; lo que nos va a permitir que se produzca un voltagrama con un pico bien simétrico <sup>38</sup>.

La VOC sobresale de los otros métodos electroanalíticos como lo es la voltametría de impulso diferencial en una de las cosas que destaca es en la rapidez y una gran sensibilidad más o menos de 2 a 3 veces mayor que la voltametría de impulsos (su rango o intervalo oscila de 10 a 8 mol/L); esto se debe a que el total de la intensidad es igual a las dos corrientes agregadas, una de reducción y otra de oxidación, provocando que los voltagramas se generen en intervalos de tiempo muy cortos <sup>34</sup>.



**Figura 3:** Método de VOC (señal excitación-potencial) y voltagrama.

**Fuente:** (Christie, Turner, & Osteryoung, 1977)

### 1.4.4 Validación.

Este es un método el cual consiste principalmente en determinar si es factible o no un método, para que esto se pueda dar es necesario indagar y realizar experimentos a la muestra de interés en los laboratorios los mismos que nos permiten tener resultados descriptivos ayudando así a argumentar si esta técnica voltamperométrico es realizable para lo mencionado anteriormente. Se deben tener en cuenta las siguientes características analíticas al momento de validar un método como lo son <sup>39</sup>;

- ✓ Linealidad
- ✓ Sensibilidad
- ✓ Exactitud
- ✓ Precisión
- ✓ Límites de detección
- ✓ Límites de cuantificación

#### *1.4.4.1 Linealidad.*

Este tipo de validación se usa mucho y además es esencial para dichos métodos en los que se desea medir la concentración a su muestra de interés. Asiduamente esta validación no se la puede cuantificar, sin embargo, permite ser comprobada a través de test de significancia de lo que es la no linealidad o también mediante test de inspección rutinarias <sup>40</sup>.

#### *1.4.4.2 Sensibilidad.*

La sensibilidad se encarga de explicar la concentración y la pendiente de la curva de respuesta, indicando así cuando la pendiente va a tener una gran sensibilidad, es decir si esta tiene una pendiente elevada su sensibilidad será mayor, por el contrario, si la pendiente no esta tan elevada va a tener una sensibilidad baja.

#### *1.4.4.3 Exactitud.*

Este tipo de validación nos permite demostrar el valor más cercano al valor medio, en estadística a la exactitud se la vincula con el sesgo de estimación, entonces la estimación tendrá mayor exactitud cuando el sesgo sea bajo. Para poder calcular la exactitud se lo puede hacer a través de la siguiente formula <sup>41</sup>;

$$\%R = \frac{\text{Conc. calculada}}{\text{Conc. teórica}} \times 100$$

Donde;

- ✓ **%R;** Porcentaje de recuperación.
- ✓ **Conc. Calculada;** este dato es el que es medido por el equipo.
- ✓ **Conc. Teórica;** esta es la solución que se prepara.



Cabe mencionar que el porcentaje de recuperación debe tener un intervalo entre 90 % y 120%, para que esta sea aceptable.

#### 1.4.4.4 Precisión.

Esta técnica ayuda a determinar la difusión de un conjunto de valores los cuales se logran tener de diferentes mediciones, las mismas que son repetidas ayudando a saber que la precisión va aumentar cuando esta difusión o dispersión sea menor. La precisión se la puede determinar mediante el coeficiente de variación (CV), donde los rangos aceptables están entre 1% con lo que respecta a los análisis repetitivos y el 2% para los de precisión, seguidamente se presenta la fórmula para calcular el coeficiente de variación <sup>40</sup>;

$$\%CV = \frac{S_b}{\bar{X}} \times 100$$

Donde;

- ✓ **S<sub>b</sub>**; representa a la desviación estándar
- ✓  **$\bar{X}$** ; representa el promedio de repeticiones de cada concentración

#### 1.4.4.5 Límite de Detección (LD).

Se limita a una cierta concentración de la cual dará un resultado ya sea este de ruido o señal, tomando en cuenta la amplitud de estos resultados los mismos que son producidos por una línea de fondo, la concentración más pequeña se percibe desde el valor cero. El límite de detección se lo puede determinar mediante la siguiente formula;

$$LD = \frac{k S_b}{m}$$

Donde;

- ✓ **k**; es una constante que equivale a 10
- ✓ **m**; representa la pendiente de la curva de sensibilidad
- ✓ **S<sub>b</sub>**; representa la desviación estándar

#### 1.4.4.6 Límite de Cuantificación (LC).

Este es la medida más corta que abarca un analito y por ende puede analizarse con ayuda de un instrumento y ser cuantificado de una manera confiable. Esta técnica de validación dispone un rango de inquietud aceptable, teniendo en menor proporción esta

concentración de analito dentro de la muestra. Así también para poder establecer el valor del límite de cuantificación se debe aplicar la siguiente formula;

$$LD = \frac{k S_b}{m}$$

## CAPITULO II

### METODOLOGÍA

La investigación realizada fue de tipo descriptiva y analítico, debido a que se detallaron tanto los procesos como las actividades que se deben aplicar a nuestras muestras, así también se validó analíticamente el método de voltametría de onda cuadrada para tener resultados confiables del contenido de cadmio.

#### 2.1 Materiales y Métodos

##### 2.1.1 Materiales.

- Vasos de precipitación de 50, 100, 500 y 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
- Espátula
- Piseta
- Celda electroquímica de 25 mL
- Electrodo de teflón dopado con punta de oro
- Electrodo de Ag/AgCl
- Electrodo de alambre de platino
- Botellas de plásticos ámbar de 250 mL.

### 2.1.2 Reactivos.

- Tiourea seca 0.01 ml/L a partir de  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$  99.4% de pureza
- Ácido sulfúrico 0.0035 mol/L a partir de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% de pureza
- Ácido nítrico 0.1ml/L a partir de  $\text{HNO}_3$  70% de pureza
- Ácido clorhídrico 0.2 y 6 ml/L a partir de  $\text{HCl}$  38% de pureza
- Ferricianuro de Potasio 0.5 nM a partir de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  99% de pureza
- Solución estándar de cadmio a 1000 ppm
- Solución buffer de Tiourea +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 2.4)
- Agua des ionizada
- Agua destilada
- Alúmina

### 2.1.3 Equipos.

- Balanza Analítica RADWAG As.220.X2
- Medidor de pH/iones BOECO BT-6775
- Equipo Hach HQ440D, Medidor multiparámetro.
- Turbidímetro.
- Potenciostato/Galvanostato/FRA (SQUIDSTATTM PLUS) equipado con el software Squidstat User Interface v2.09.28.2018 Beta

### 2.1.4 Métodos y técnicas.

El método que se utilizó consistió en la voltametría de onda cuadrada, el cual consiste en medir la corriente en intervalos de tiempo cortos, aquí se toman dos ondas una positiva y otra negativa; la onda positiva apunta hacia arriba es decir al tiempo ( $t_1$ ), por otro lado, la onda que es negativa su dirección será hacia abajo con un tiempo ( $t_2$ ), esto nos va a permitir implantar diferencias entre la intensidad de corriente ( $i_1 - i_2$ ) la misma que se desarrolla según el potencial en escalón; lo que nos va a permitir que se produzca un voltograma con un pico bien simétrico.

## 2.2 Ubicación de la investigación (laboratorio UTMACh)

El presente trabajo de investigación se realizó en el laboratorio de investigaciones de Electroquímica y Bioenergía de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala, la cual se encuentra ubicada en la ciudad de Machala, en la Av. Panamericana Km5 ½ Vía a Pasaje. Figura 4.



**Figura 4** Ubicación del laboratorio de investigación

*Fuente: Google Earth*

## 2.3 Ubicación del área de estudio

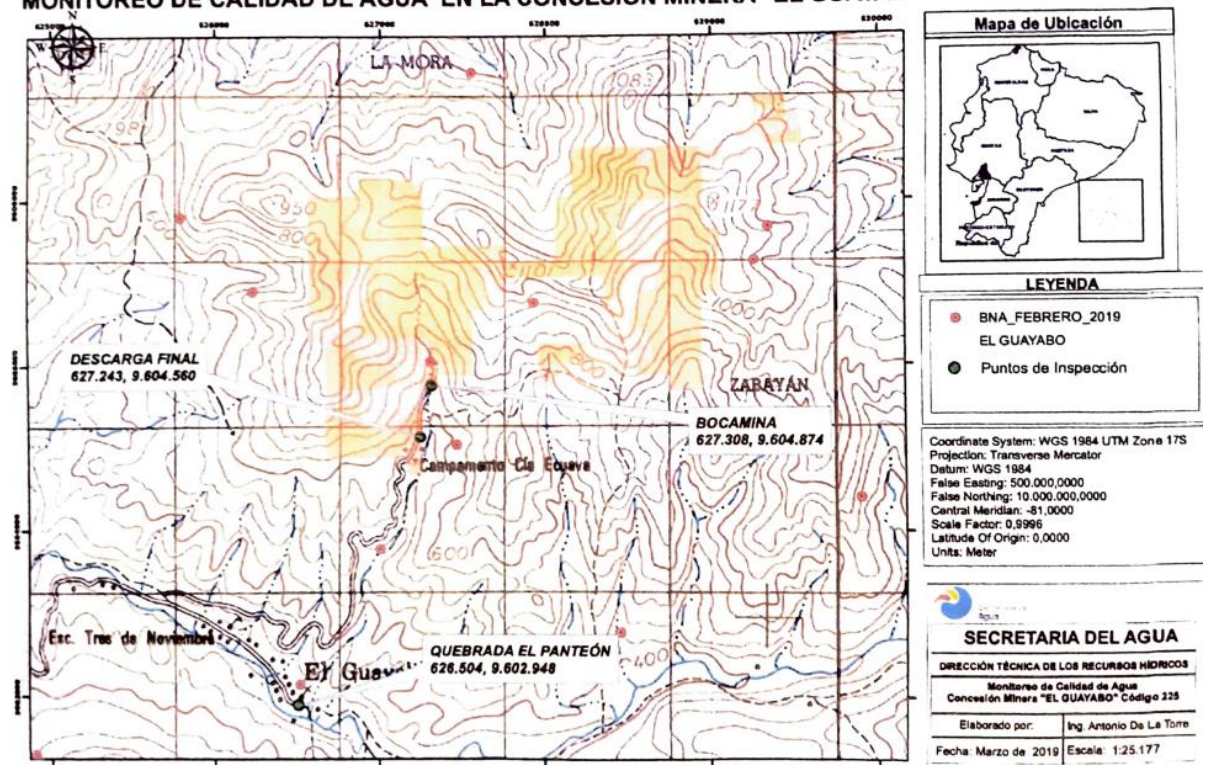
El área de estudio fue en 4 puntos ubicados en la parroquia Torata, ciudad Santa Rosa, provincia El Oro; el primer punto es en la captación de Torata, el segundo en Torata Mining Resources S.A., el tercero en la concesión minera Tabito y el cuarto la Quebrada El Panteón, esto se puede apreciar en la figura 5. Cabe mencionar que todas las aguas de estos puntos de donde se tomaron las muestras desembocan en el Río Santa Rosa.

**Tabla 2.** Características de los puntos de muestreo.

Características de los puntos de muestreo		
Ubicación	Longitud (x)	Latitud (y)
Captación Torata (Testigo)	627311	9605065
Torata Mining Resources S.A.	627260	9604582
Concesión Minera Tabito	627280	9604372
Quebrada El Panteón	626507	9602946

*Fuente: Elaboración propia.*

**SECRETARIA DEL AGUA - DEMARCACIÓN HIDROGRÁFICA DE JUBONES  
PARROQUIA TORATA, CANTÓN SANTA ROSA, PROVINCIA EL ORO  
MONITOREO DE CALIDAD DE AGUA EN LA CONCESIÓN MINERA "EL GUAYABO"**



**Figura 5.** Puntos de muestreo para la determinación de cadmio mediante VOC.  
**Fuente:** EMAPASR-EP

## 2.4 Población y muestra de estudio

En el presente estudio se analizó la concentración de cadmio en las aguas que desembocan en el río Santa Rosa, donde se seleccionaron cuatro puntos de muestreo: La captación de agua en Torata, la descarga de agua en las concesiones mineras Torata Mining y Tabito, y por último, en la quebrada El Panteón.

### 2.4.1 Recolección de las muestras.

Para el análisis de cadmio se tomaron 3 muestras en cuatro puntos de muestreo, es decir, la toma de muestra se realizó por triplicado; en la captación Torata, en la concesión Torata Mining Resources S.A., en la concesión minera Tabito y en la quebrada El Panteón, las mismas que fueron tomadas en el verano a mediados del mes de septiembre durante dos días consecutivos, para poder determinar y observar alguna variación de la concentración de cadmio presente en estas aguas.

Para realizar la recolección de muestras de agua para análisis de cadmio cumpliendo con la Norma NTE-INEN-2176, se utilizó un recipiente desechable de color ámbar de 250 ml,

este material ayuda a prevenir cualquier tipo de contaminación, absorber humedad y la luz solar. Para una óptima recolección de muestra se debe llevar todos los implementos, como guantes, mandil, hoja de registro de muestreo, los frascos en donde almacenaremos las muestras deben estar previamente esterilizados y rotulados como lo indica la Norma NTE-INEN-2176. Al momento de tomar la muestra se debe homogenizar el frasco de 2 a 3 veces, así también se midió el pH in situ, y los demás parámetros como conductividad, temperatura y sólidos totales se midieron posteriormente en el laboratorio. Luego de obtener las muestras es necesario transportar en una caja refrigerante (temperatura de 3 a 6 °C) y si no se analiza en el lapso de las 4 horas, se debe añadirle ácido nítrico para una mejor conservación de hasta 1 mes.

## **2.5 Desarrollo experimental**

### *2.5.1 Preparación de soluciones analíticas.*

#### *2.5.1.1 Preparación del Ácido Nítrico.*

Se utilizó 6.62 mL de ácido nítrico a 0.1 M, para un balón volumétrico de 500 mL, el mismo que se lo aforó con agua desionizada, por consiguiente, se agitó para poder homogenizar bien la solución y esta nos ayudara en la limpieza de los materiales que conforman el Potenciostato/Galvanostato.

#### *2.5.1.2 Preparación de ferrocianuro de potasio.*

Se pesaron 0.05 gramos de ferrocianuro de potasio 0.5nM, para diluirlo y aforarlo en un balón volumétrico de 50 mL con agua desionizada, luego se procedió a homogenizar para un mejor resultado.

#### *2.5.1.3 Preparación de solución buffer de Tiourea y Ácido Sulfúrico.*

Para la preparación de la solución buffer se pesaron 0.3807g de Tiourea 0.01M y se necesitó de 100uL de ácido sulfúrico a 0.0035 M, esto se lo aforó en un balón volumétrico de 500 mL con agua desionizada, luego se homogenizó y se ajustó el pH adecuado; en nuestro caso fue de 1.5.

#### *2.5.1.4 Preparación de solución patrón de cadmio.*

Para la solución patrón de cadmio se necesitó preparar 10 ppm de Cd lo cual se lo hace mediante una solución estándar de 1000 ppm (mg/L), a partir de esta solución se tomó 1

mL de esta y lo colocamos en un balón volumétrico de 100 mL, luego aforamos con agua desionizada y se procedió a homogenizar bien, y ya con esto se pudo preparar nuestras muestras sintéticas.

### 2.5.2 Preparación de las muestras sintéticas de Cd.

Una vez preparada la solución patrón de cadmio se procedió a realizar 6 disoluciones con concentraciones en ppm de 1.2, 1.0, 0.8, 0.6, 0.4 y 0.2, en balones volumétricos de 25ml, los mismos que se aforaron con la solución buffer como lo indica la tabla 2, para su posterior análisis mediante la técnica de voltametría de onda cuadrada. Cabe mencionar que a partir de estas 5 concentraciones se construyó una curva de calibración (figura 12) la cual nos ayudó a determinar Cd en las muestras reales, las concentraciones reales de cadmio se lograron obtener mediante la ecuación de la recta.

**Tabla 3:** Muestras sintéticas de cadmio para determinar su concentración por VOC

Concentraciones de Cadmio (ppm)	Solución buffer de Tiourea y Ácido Sulfúrico (pH 1.5)
1.2	3000 uL Cd + solución buffer
1	2500 uL Cd + solución buffer
0.8	2000 uL Cd + solución buffer
0.6	1500 uL Cd + solución buffer
0.4	1000 uL Cd + solución buffer
0.2	500 uL Cd + solución buffer

**Fuente:** Elaboración propia

### 2.5.3 Análisis de las muestras de agua residual provenientes de mina.

Para un correcto análisis de las muestras de agua residual recogidas, es necesario conservar en buenas condiciones las mismas. Por ende, previo a su análisis se acidificaron cada una de las muestras con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado hasta un pH <2.

Más adelante, en un balón volumétrico de 25 mL se colocan 10 mL de muestra de agua residual acidificada de cada punto, se aforó con la solución buffer. Se realizaron 3 repeticiones por cada muestra tomada. Cabe mencionar que se tomaron 4 muestras y de ahí se procedió al análisis mediante la técnica de VOC con el equipo Potenciostato/Galvanostato. En la Tabla 4 se detallan las disoluciones realizadas a cada muestra de agua residual provenientes de mina, para su respectivo análisis mediante VOC.

**Tabla 4:** Disoluciones de muestra de agua residual provenientes de mina para la determinación de Cd mediante VOC.



<b>Muestras de agua acidificadas</b>	<b>Solución buffer + muestras de agua</b>
Captación Torata	10 ml muestra + 15 ml buffer
Torata Mining Resources S.A.	10 ml muestra + 15 ml buffer
Concesión Minera Tabito	10 ml muestra + 15 ml buffer
Quebrada El Panteón	10 ml muestra + 15 ml buffer

*Fuente: Elaboración propia*

## CAPITULO III

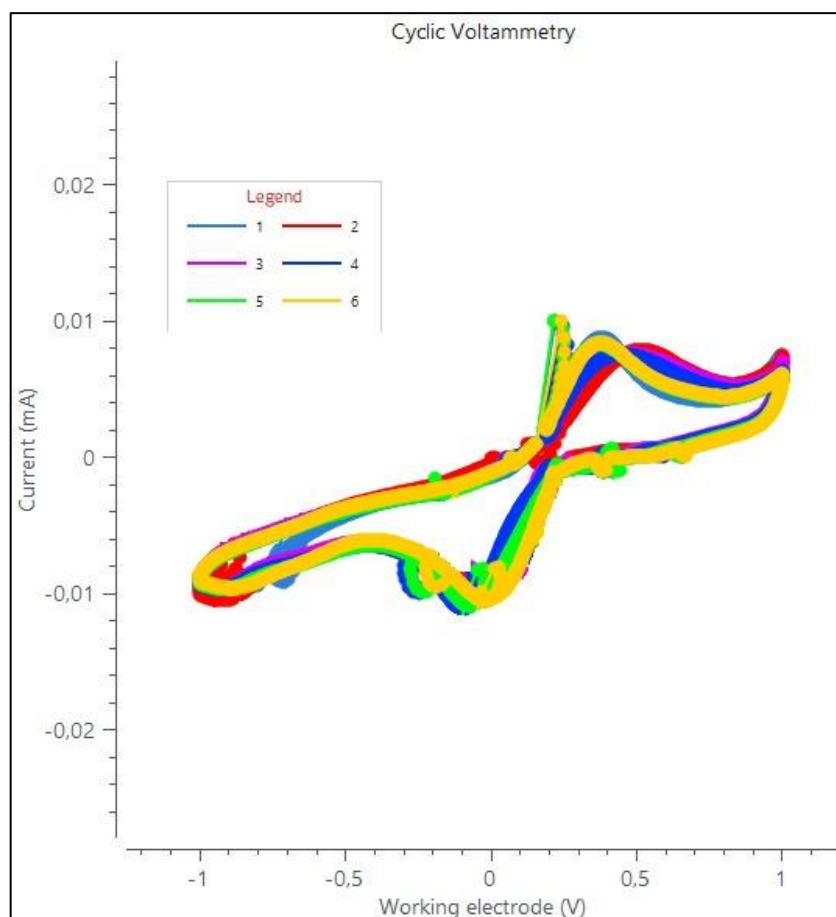
### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Optimización y limpieza del sistema electroquímico

Para obtener los mejores resultados en la determinación del analito (cadmio) es indispensable realizar una limpieza a los materiales del potenciostato, como lo son la celda de vidrio de capacidad de 25 mL la cual debe ser lavada con agua destilada y desionizada, para luego agregarle ácido nítrico, se recomienda dejara mínimo unas 6 a 8 horas con este ácido. También se deben limpiar los electrodos para evitar que hayan interferencias al momento de que el equipo nos de la lectura, para esto se comienza con la limpieza del electrodo de trabajo el cual es de teflón dopado de oro de 0.5 milímetros de diámetro, esto consiste en la pulida de la punta de este electrodo con alúmina sobre un disco Felt Pad en un tiempo de 10 a 15 min, se recomienda realizar el movimiento en forma de un infinito ( $\infty$ ) y con la mano alzada, luego de esto se enjuaga con agua destilada y se deja secar. Así también, se usó y se limpió con agua destilada el electrodo de referencia y el contraelectrodo. Como último paso de esta limpieza se aplica la voltametría cíclica, añadiendo en la celda de vidrio  $\text{HNO}_3$  0.1M, para de esta manera eliminar cualquier residuo o sustancia que haya quedado en el electrodo.

Una vez realizada la limpieza adecuada se procedió a activar y verificar los potenciales de oxidación, aplicando nuevamente la técnica de voltametría cíclica solo que esta vez en una solución de ferrocianuro de potasio de 0.5nM.

En la Figura 6 se observa la voltametría cíclica aplicada en una solución de ferrocianuro de potasio, como ya se lo mencionó esto nos ayudó a la comprobación y activación del electrodo de trabajo, se le realizaron varias series de ciclos, y en la última serie que fue de 6 ciclo se puede ver que ya no existen interferencias, ni picos o rayas, lo que nos indicó que el electrodo ya estaba listo para el análisis y así también estaba cercano a 0 la diferencia de los potenciales.



**Figura 6:** Voltametría cíclica aplicada a una solución de ferrocianuro de potasio, mediante 6 ciclos (colores indicados en esta figura).

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.2 Validación y optimización de los parámetros de VOC para determinar Cd

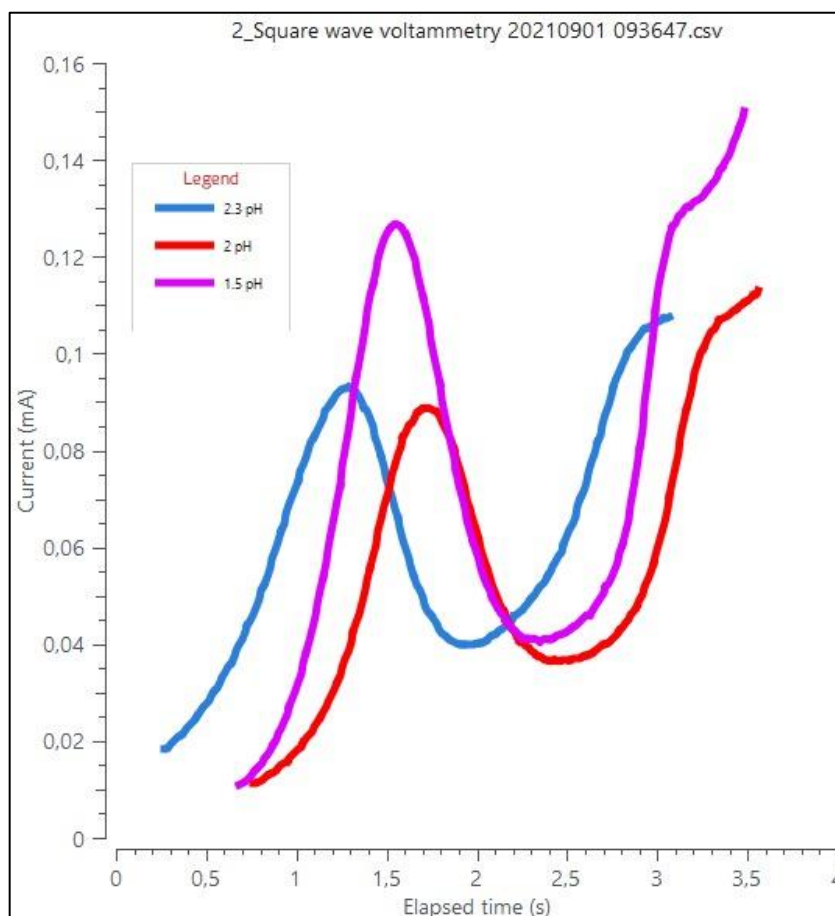
Para la determinación de cadmio mediante VOC, primero se validó y optimizó los parámetros como lo son el potencial de pre concentración, la amplitud de pulso, el tiempo de pre concentración, la frecuencia entre otros, para esto se realizó una curva de calibración con las concentraciones que van desde 0.2 a 1.2 ppm de cadmio en una solución de buffer (Tiourea + ácido sulfúrico). A continuación, se detalla la validación de cada uno de los parámetros con sus gráficas o tablas respectivas:

#### 3.2.1 Efecto de la solución buffer de Tiourea 0.01M + ácido sulfúrico 0.0035M.

El efecto para la solución buffer aplicando la técnica VOC se logró determinar usando tres electrodos, uno de trabajo (con punta de oro), un contra electrodo y un electrodo de referencia; sumergidos en una solución buffer de Tiourea (0.01M) y ácido sulfúrico (0.0035 M), para poder analizarla en una solución de 1.2 ppm de Cd. El potencial que se utilizó para la VOC fue de 0 y 1.1 voltios.

### 3.2.2 Efecto del pH en la solución buffer para determinación de Cd.

El efecto de pH en la solución buffer para la determinación de Cd se analizó a 3 niveles de pH; 1.5; 2.0 y 2.3; para lo cual se utilizó la concentración de 1.2 ppm de cadmio con solución buffer de Tiourea 0.01 M + ácido sulfúrico 0.0035 M. Como se observa en la Figura 7 el pH más óptimo y el que da una mejor respuesta electroquímica es de 1.5 en lo que respecta a la solución buffer, ya que nos muestra una curva bien pronunciada además tiene el pico más alto, debido a esto, se trabajó y se prepararon todas las soluciones de buffer con un pH de 1.5.



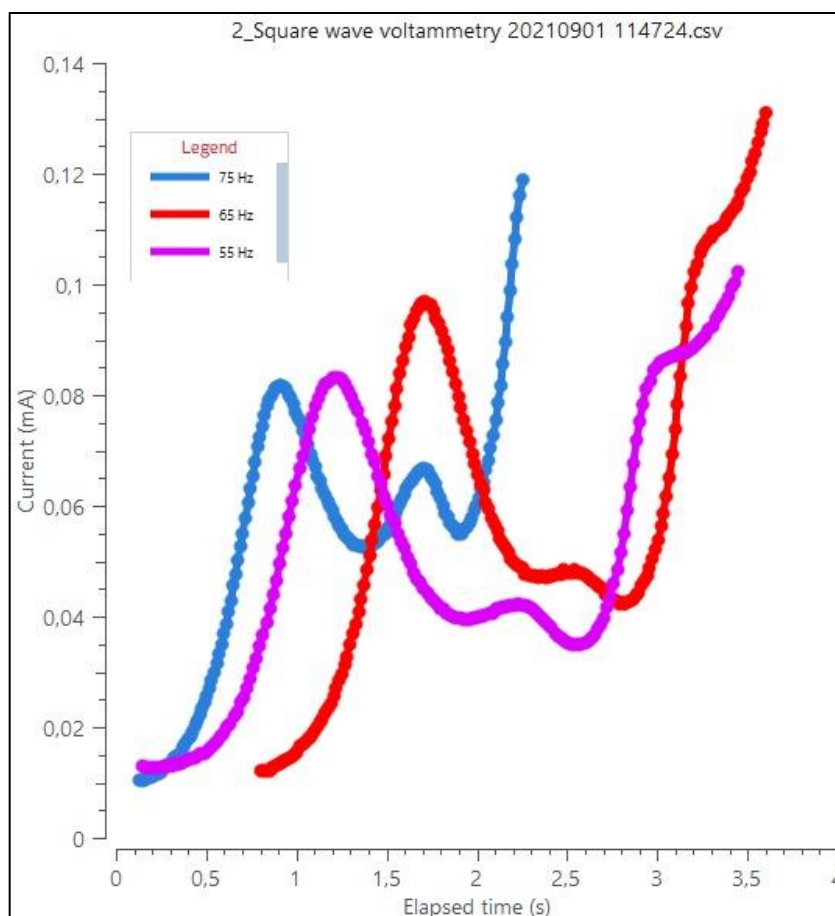
**Figura 7:** Voltagrama de VOC analizando diferentes pH (1.5, 2.0 y 2.3), en una solución Buffer en presencia de 1.2 ppm de Cd. Parámetros óptimos:  $f= 65\text{Hz}$ ;  $\Delta E_p= 80\text{mV}$ ;  $\Delta E_s= 6\text{mV}$ .

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.2.3 Efecto de la frecuencia.

Para analizar el valor óptimo de la frecuencia se evaluaron distintos parámetros de frecuencia (55 Hz, 65 Hz, 75 Hz) usando una concentración de 1.2 ppm (mg/L) de cadmio y aforando con solución buffer. Se logró identificar mediante la aplicación de VOC que la frecuencia más eficiente es de 65 Hz, ya que es la que mejor da una respuesta electroquímica, teniendo el pico con mayor altura y sin interferencias, a diferencia que,

si se usa un valor de frecuencia menor como el de 55 Hz, el voltograma es menor, por otro lado, al variar con 75 Hz o valores mayores la curva iba perdiendo su forma, además que a pesar de tener una mayor magnitud la curva no aumentaba conforme a las concentraciones establecidas como lo demuestra la Figura 8. Conforme a esta evaluación de diferentes niveles, el resto de análisis para la determinación de cadmio tanto en muestras sintéticas (0.2 a 1.2 ppm) como en las muestras reales se llevó a cabo con una frecuencia de 65 Hz.



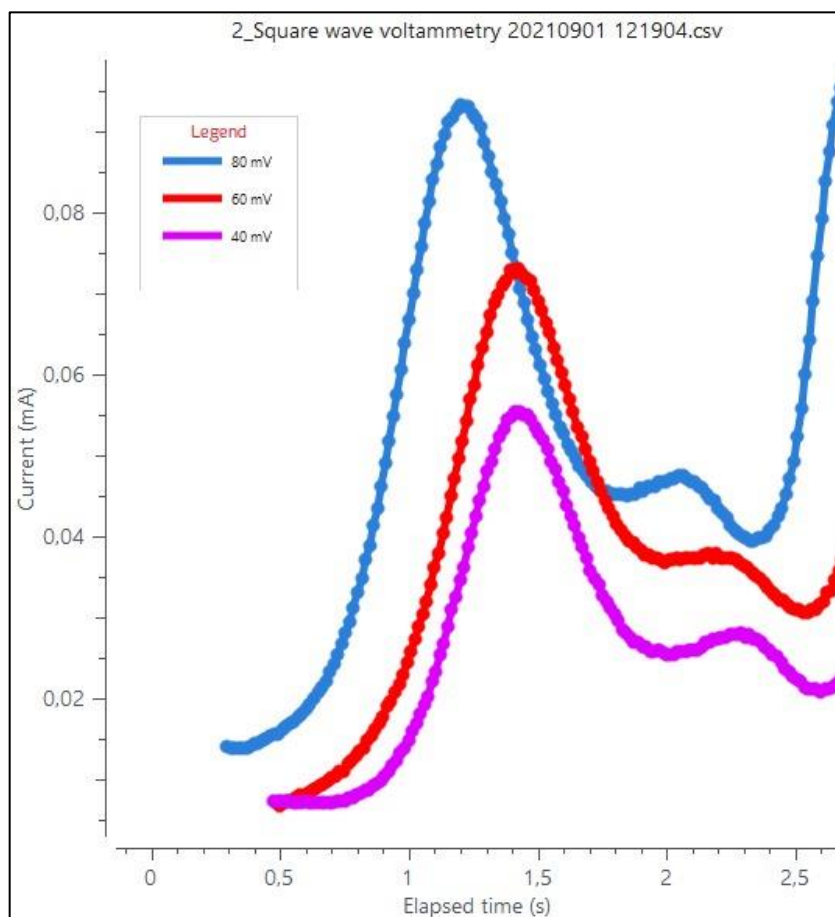
**Figura 8:** Voltograma de VOC evaluando los distintos niveles de frecuencia (55, 65 y 75 Hz), en una solución buffer en presencia de 1.2 ppm de Cd. Parámetros óptimos;  $\Delta E_p = 80\text{mV}$ ;  $\Delta E_s = 6\text{mV}$ ;  $E_i = 0\text{ V}$ ;  $E_f = 1.1\text{ V}$  y  $f = 55, 65$  y  $75\text{ Hz}$ .

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.2.4 Efecto del tamaño de pulso ( $\Delta E_p$ ).

El efecto del tamaño de pulso se analizó y evaluó a distintos niveles utilizando una concentración de 1.2 ppm de cadmio y aforando con la solución buffer. La Figura 9 nos indica que la respuesta electroquímica más óptima en el pulso de amplitud es de 80 mV, como se observa a 80mV se obtiene una curva bien pronunciada y con el pico más alto, ubicado en el potencial de oxidación del Cd, por el contrario, cuando se usaban valores

menores como 60 y 40 mV la curva decrecía y no estaba tan definida. Cabe mencionar que todos los análisis se los realizó con un pulso de amplitud de 80 mV, debido a que es el valor más adecuado y que soporta el montaje electroquímico, sin que haya una saturación en el electrodo.



**Figura 9:** Voltagrama de VOC analizando los distintos niveles de pulso de amplitud (40, 60 y 80 Hz), en una solución de buffer con una concentración de 1.2 ppm de Cd. Parámetros óptimos;  $\Delta E_s=6mV$  y  $f=65Hz$  y  $\Delta E_p=40, 60$  y  $80mV$ .

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.2.5 Efecto del incremento de escaneo ( $\Delta E_s$ ).

El efecto del incremento de escaneo en lo que respecta a la respuesta electroquímica se analizó a distintos niveles usando una concentración de 1.2 ppm de cadmio con una solución buffer. Aquí se hizo una exploración de 4mV, 6mV y 8mV, en donde se obtuvo una respuesta electroquímica a 6 mV, ya que se logra tener un voltagrama definido, que por el contrario si subíamos o bajábamos los valores la curva de onda cuadrada no tomaba mucha forma. La tabla 5 indica los parámetros óptimos para determinar cadmio en aguas residuales de mina aplicando VOC.

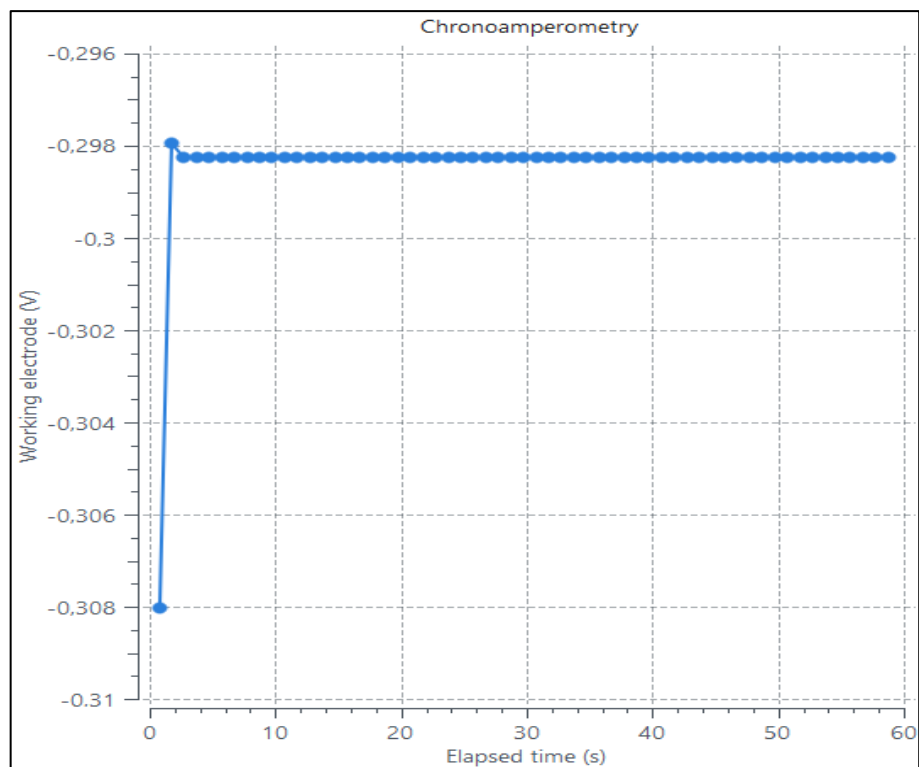
**Tabla 5.** *Parámetros óptimos para la determinación de cadmio mediante la aplicación de VOC.*

<b>PARÁMETROS PARA VOC</b>	<b>VALORES ÓPTIMOS</b>
Buffer	Tiourea 0.01 M + ácido sulfúrico 0.0035 M
pH	1.5
Frecuencia	65 Hz
Amplitud de onda	80 mV
Incremento de escaneo	6mV

**Fuente:** *Elaboración propia*

### *3.2.6 Efecto de la pre concentración del analito mediante Cronoamperometría.*

La Cronoamperometría consiste en atribuir un potencial constante al electrodo de trabajo y al electrodo de referencia, para que el potencióstato pueda pasar la suficiente corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, registrando así la corriente que circula en función del tiempo. En la Figura 10 se puede observar la pre concentración del analito aplicando la Cronoamperometría, donde al realizar varios experimentos se determinó que a -0.3 V el voltaje se mantiene constante y no produce burbujas de agua en la superficie el electrodo de trabajo, también es de suma importancia el tiempo de pre concentración, dando como tiempo más óptimo 100 segundos, ya que con estos parámetros la señal electroanalítica era mejor y más estable.



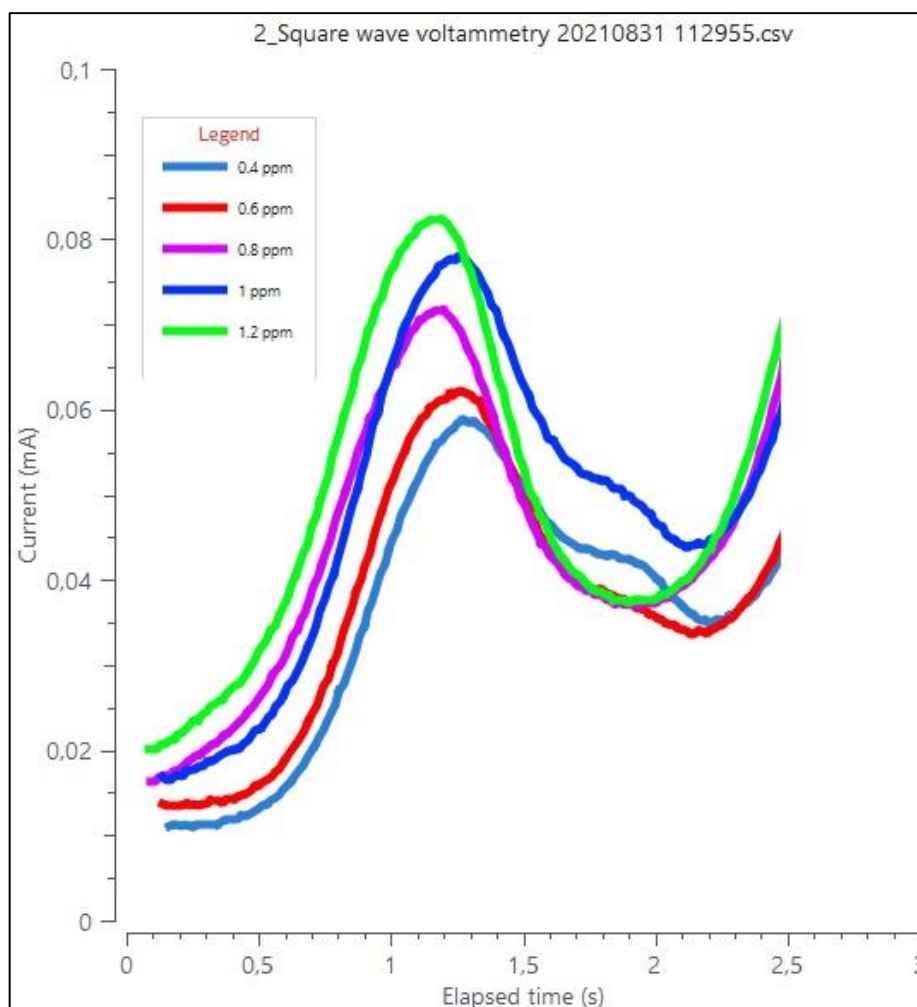
**Figura 10:** Cronoamperograma a una concentración de 0.2 ppm de Cd en solución de Tiourea 0.01 M y ácido sulfúrico 0.0035 M. Potencial de pre concentración de -0.3 V y tiempo de pre concentración de 100 segundos.

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.2.7 Efecto de la concentración de cadmio en muestras sintéticas.

Para la validación del método VOC se utilizó un electrodo de trabajo de teflón dopado de oro en una solución buffer de Tiourea 0.01 M y Ácido Sulfúrico 0.0035 M pH 1.5, obteniendo el voltagrama que se observa en la figura 11, donde se puede notar que la intensidad de la corriente aumenta gradualmente de acuerdo a la concentración aplicada.





**Figura 11:** Voltagrama de VOC a diferentes concentraciones de Cd en solución de Tiourea 0.01 M y ácido sulfúrico 0.0035 M. Parámetros  $F= 65\text{Hz}$ ;  $E_i= 0\text{ V}$ ;  $E_f= 1.1\text{ V}$ ;  $\Delta E_s= 6\text{mV}$ ;  $\Delta E_p= 80\text{mV}$ ; a concentraciones de 0.4, 0.6, 0.8, 1 y 1.2 mg/L (ppm).

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.3 Validación del método de VOC para determinar cadmio en muestras sintéticas

Para validar el método de VOC se realizaron 6 repeticiones de muestras sintéticas a concentraciones de 0.2; 0.4, 0.6, 0.8, 1 y 1.2 ppm para cuantificar cadmio, utilizando una solución buffer de Tiourea 0.01 M y Ácido Sulfúrico 0.0035 M pH 1.5. Analizando todas las muestras con las mismas condiciones analíticas, para posteriormente realizar los análisis estadísticos en Microsoft Excel. Este método se realizó de acuerdo a los criterios de linealidad, sensibilidad, precisión, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación.

#### 3.3.1 Linealidad y Sensibilidad.

Para determinar la linealidad de la técnica se prepararon 6 repeticiones de muestras sintéticas de cada concentración de cadmio, en la Tabla 6 están detallados los datos

obtenidos de las intensidades de corriente (mA) de acuerdo a las concentraciones de Cd de 0.2 a 1.2 ppm, calculando la media de cada una para posteriormente realizar la curva de calibrado.

**Tabla 6:** Intensidad de corriente (mA) a diferentes concentraciones de cadmio mediante VOC

Réplicas	Intensidad de Corriente de cada concentración de Cd					
	1.2 ppm	1 ppm	0.8 ppm	0.6 ppm	0.4 ppm	0.2 ppm
1	0,15300	0,14800	0,12930	0,10841	0,09162	0,06821
2	0,15350	0,14890	0,12943	0,10837	0,09116	0,06839
3	0,15360	0,14700	0,12938	0,10829	0,09114	0,06831
4	0,15570	0,14830	0,12927	0,10836	0,09115	0,06887
5	0,15320	0,14870	0,12931	0,10819	0,09113	0,06855
6	0,15360	0,14840	0,12951	0,10820	0,09119	0,06850
<b>MEDIA</b>	0,15377	0,14822	0,12937	0,10830	0,09123	0,06847

*Fuente:* Elaboración propia

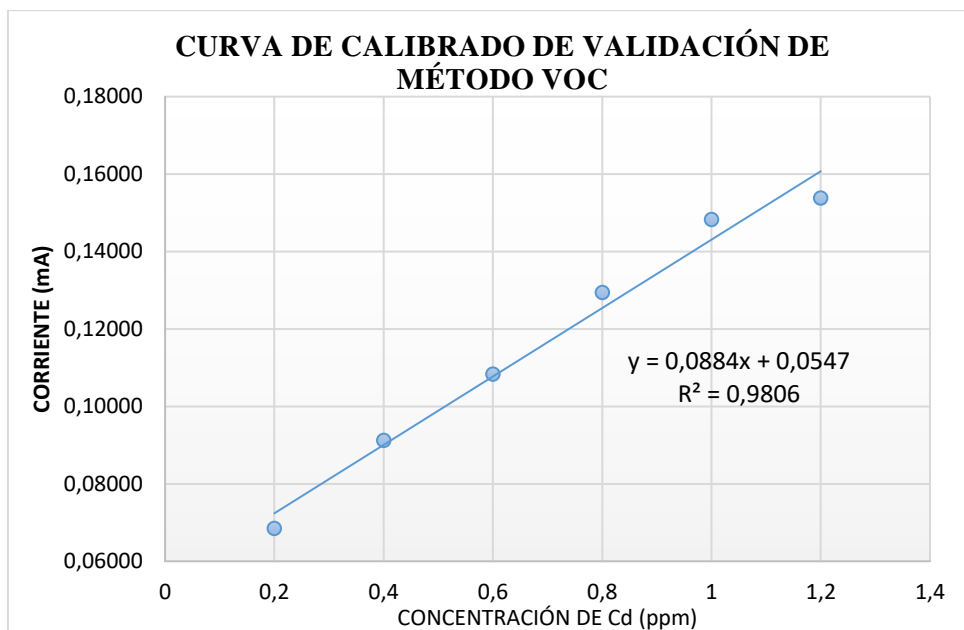
De la tabla 7 se calcularon las medias de la intensidad de corriente de cada concentración, sin embargo, es necesario crear otra tabla solo con este parámetro para una mayor facilidad al momento de diseñar la curva de calibración.

**Tabla 7:** Datos obtenidos para determinar la linealidad del método de VOC

Concentraciones de Cd	Media de la corriente
1,2	0,15377
1	0,14822
0,8	0,12937
0,6	0,10830
0,4	0,09123
0,2	0,06847

*Fuente:* Elaboración propia

En la figura 12 se muestra la curva de calibrado obtenida para 6 concentraciones, la cual nos da un  $R^2$  de 0.9806, una pendiente (m) de 0.0884 y un intercepto de 0.0547. Por ende, el método de VOC resulta tener una sensibilidad óptima. La ecuación de la recta es:  $Y = 0.0884 X + 0.0547$ . **EC.**



**Figura 12:** Curva de Calibrado de muestras sintéticas para la determinación de Cd mediante la técnica VOC.

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.3.2 Precisión.

La precisión de la técnica VOC se determinó a través del análisis de las 6 concentraciones de cadmio de 0.2 a 1.2 ppm, como lo muestra la Tabla 8, donde se calculó la desviación estándar relativa y el coeficiente de variación. Cuando el coeficiente de variación es próximo a cero, quiere decir que existe poca variabilidad en los datos, en nuestro caso obtuvimos un total de 0.30%, indicando que la precisión del método es óptima bajo los criterios establecidos.

**Tabla 8:** Análisis de la precisión de la técnica VOC

Réplicas	Intensidad de Corriente de cada concentración de Cd						TOTAL
	1.2 ppm	1 ppm	0.8 ppm	0.6 ppm	0.4 ppm	0.2 ppm	
1	0,15300	0,14800	0,12930	0,10841	0,09162	0,06821	
2	0,15350	0,14890	0,12943	0,10837	0,09116	0,06839	
3	0,15360	0,14700	0,12938	0,10829	0,09114	0,06831	
4	0,15570	0,14830	0,12927	0,10836	0,09115	0,06887	
5	0,15320	0,14870	0,12931	0,10819	0,09113	0,06855	
6	0,15360	0,14840	0,12951	0,10820	0,09119	0,06850	
<b>MEDIA</b>	0,15377	0,14822	0,12937	0,10830	0,09123	0,06847	0,11656
<b>DESVIACIÓN E.</b>	0,000977	0,000674	0,000091	0,000092	0,000192	0,000231	0,000376
<b>%CV</b>	0,64	0,45	0,07	0,09	0,21	0,34	0,30

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.3.3 Exactitud.

Para estimar la exactitud de la técnica se llevó a cabo el análisis de las 6 concentraciones de cadmio de 0.2 a 1.2 ppm, teniendo un total de 36 muestras sintéticas, de las cuales se calculó el porcentaje de recuperación aplicando las fórmulas establecidas. En la tabla 9 se muestra el porcentaje de recuperación total de 97,84%, lo que significa que la exactitud es altamente confiable.

**Tabla 9:** Análisis de la exactitud de la técnica VOC

<b>Concentración teórica</b>	<b>Concentración calculada</b>	<b>% Recuperación</b>
<b>1,2</b>	1,12	93,4
<b>1</b>	1,06	105,8
<b>0,8</b>	0,84	105,6
<b>0,6</b>	0,606372549	101,1
<b>0,4</b>	0,413242836	103,3
<b>0,2</b>	0,155788084	77,9
	<b>% Recuperación Total</b>	<b>97,84</b>

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.3.4 Límite de Detección y Límite de Cuantificación.

Para determinar los límites de detección y cuantificación de la técnica VOC se utilizó una muestra denominada blanco, la cual no es más que la solución buffer, es decir, que no contenga el analito, realizando 6 repeticiones del blanco, así como se muestra en la Tabla 10.

**Tabla 10:** Análisis de la Intensidad de Corriente del Blanco

<b>Réplicas</b>	<b>Intensidad de Corriente del Blanco (Sol. Buffer)</b>
<b>1</b>	0,1637
<b>2</b>	0,1638
<b>3</b>	0,1633
<b>4</b>	0,1636
<b>5</b>	0,1639
<b>6</b>	0,1630
<b>MEDIA</b>	0,16355
<b>DESVIACIÓN E.</b>	0,000339

**Fuente:** Elaboración propia

A partir de los datos obtenidos en la Tabla 11 se calculó la desviación estándar, límite de detección y el límite de cuantificación, dando como resultados 0.000339, 0.01, y 0.04 respectivamente.

**Tabla 11:** Límite de Detección y Límite de Cuantificación de la técnica VOC

<b>Desviación Estándar</b>	0.000339
<b>Límite de Detección (ppm)</b>	0.01
<b>Límite de Cuantificación (ppm)</b>	0.04

*Fuente:* Elaboración propia

### 3.3.5 Parámetros de validación del método de Voltametría de Onda Cuadrada para cuantificar cadmio.

Aplicando los fundamentos de la literatura y el programa estadístico Microsoft Excel se validó la técnica Voltamperométrica de Onda Cuadrada, obteniendo los resultados finales que se presentan en la Tabla 12, comprobando que efectivamente el método es fiable y óptimo para cuantificar Cd en muestras sintéticas, y por ende lo será para muestras reales también.

**Tabla 12:** Parámetros de validación de la técnica VOC para cuantificar Cd

<b>PARÁMETROS DE VALIDACIÓN</b>	<b>RESULTADOS</b>
<b>Linealidad</b>	$R^2 = 0.9806$
<b>Sensibilidad</b>	0.0547
<b>Precisión</b>	%CV = 0.30
<b>Exactitud</b>	%R = 97.84%,
<b>Límite de detección</b>	0,01
<b>Límite de cuantificación</b>	0.04

*Fuente:* Elaboración propia

## 3.4 Muestras reales

### 3.4.1 Parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua residual.

Se realizó un análisis de los parámetros fisicoquímicos in situ de las muestras recolectadas en los diferentes puntos de la micro cuenca alta del Río Santa Rosa durante el periodo 26 y 27 de septiembre de 2021. En la Tabla 13 se detallan los resultados obtenidos.

**Tabla 13.** Análisis de parámetros fisicoquímicos de muestras de agua residual

<b>Parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua residual</b>							
<b>N°</b>	<b>UBICACIÓN</b>	<b>DÍA</b>	<b>T°C</b>	<b>pH</b>	<b>STD mg/L</b>	<b>TURB NTU</b>	<b>OBSERVACIONES</b>
<b>1</b>	Captación	1	23.3	7.53	80.6	1.30	Agua natural
	Torata	2	22.3	7.51	60.2	0.776	crystalina. Presencia de materia orgánica
<b>2</b>	Torata Mining	1	23.9	7.21	776	2.49	Descarga final. Agua
	Resources S.A.	2	22.1	7.40	765	1.62	residual transparente
<b>3</b>	Concesión	1	23.5	7.73	89.2	12.30	Descarga directa.
	Minera Tabito	2	21.7	7.52	85.1	10.9	Agua residual verdosa
<b>4</b>	Quebrada El	1	23.9	7.91	112.1	8.90	Agua cruda.
	Panteón	2	22.2	7.01	113.4	15.9	Ligeramente turbia.

*Fuente:* Elaboración propia

### 3.4.2 Determinación de cadmio en muestras de agua residual.

Para determinar cadmio en aguas contaminadas por minas, se tomaron muestras por triplicado en cuatro puntos: en la captación Torata, en la Concesión Minera Torata Mining Resources S.A., en la Concesión Minera Tabito y en la quebrada El Panteón, las mismas que fueron tomadas durante dos días consecutivos, como se muestra en la tabla 14.

**Tabla 14:** Muestras de agua residual

	<b>N. muestras de agua residual</b>	
	<b>Día 1</b>	<b>Día 2</b>
<b>Captación Torata</b>	3	3
<b>Concesión minera Torata Mining Resources S.A</b>	3	3
<b>Concesión minera Tabito</b>	3	3
<b>Quebrada El Panteón</b>	3	3

*Fuente:* Elaboración propia

Los resultados de la tabla 15 representan el análisis de la concentración de cadmio en cada punto de muestreo realizado el día 22 de septiembre del 2021. Al obtener la corriente eléctrica que generaba cada muestra de agua residual, se calculó un promedio de las tres réplicas para después aplicar la ecuación de la recta obtenida en la curva de calibración

de muestras sintéticas:  $Y = 0.0884 X + 0.0547$ ; siendo Y la corriente eléctrica, y se despeja la X para obtener la concentración total de cadmio.

*Tabla 15: Análisis de cadmio en muestras de aguas residuales de mina*

<b>DÍA 1</b>				
<b>RÉPLICAS (CORRIENTE)</b>	<b>PUNTOS DE MUESTREO</b>			
	<b>Captación Torata</b>	<b>Torata Mining Resources S.A.</b>	<b>Concesión Minera Tabito</b>	<b>Quebrada El Panteón</b>
<b>1</b>	0,07332	0,07451	0,08380	0,07188
<b>2</b>	0,07371	0,07428	0,08228	0,08044
<b>3</b>	0,07392	0,07398	0,08245	0,07126
<b>Promedio</b>	0,07365	0,07426	0,08284	0,07453
<b>Concentración</b>	0,21	0,22	0,32	0,22

*Fuente: Elaboración propia*

Como se puede observar en la tabla 16 se indica la corriente de cada una de las réplicas que se le realizó a los cuatro puntos de muestro realizado el día 23 de septiembre del 2021. También se determinó un promedio con la lectura que nos dio el potencióstato de cada una de las réplicas, para finalmente obtener la concentración en ppm de cadmio mediante la ecuación de la recta, como ya se lo indico en la tabla 15.

*Tabla 16: Análisis de cadmio en muestras de aguas residuales de mina*

<b>DÍA 2</b>				
<b>RÉPLICAS (CORRIENTE)</b>	<b>PUNTOS DE MUESTREO</b>			
	<b>Captación Torata</b>	<b>Torata Mining Resources S.A.</b>	<b>Concesión Minera Tabito</b>	<b>Quebrada El Panteón</b>
<b>1</b>	0,07355	0,07405	0,08169	0,07472
<b>2</b>	0,07341	0,07452	0,08013	0,07310
<b>3</b>	0,07293	0,07555	0,07910	0,07479
<b>Promedio</b>	0,07330	0,07471	0,08031	0,07420
<b>Concentración</b>	0,21	0,23	0,29	0,22

*Fuente: Elaboración propia*

En la tabla 15 se determinó la media de concentración de cadmio durante el primer y segundo día, donde se puede apreciar que la variación de la concentración es mínima. Así mismo, se evidencia que en la captación Torata, considerada como punto testigo, existe

una considerable concentración de Cd de 0.21ppm; mientras que en la salida del agua de la Concesión Minera Torata Mining Resources S.A. se obtuvo 0.22 ppm, siendo similar al anterior ya que estas aguas reciben un tratamiento previo antes de desecharlas; por otro lado, en el agua de la Concesión Minera Tabito se encontró una alta concentración de Cd, siendo de 0.30 ppm, ya que no contaba con un tratamiento previo; y por último, en la quebrada El Panteón se obtuvo de igual manera una concentración de 0.22 ppm, ya que es donde descienden todas las aguas de la microcuenca alta y se mezclan, hasta llegar al río Santa Rosa.

De acuerdo a los límites permisibles establecidos por el Libro VI Anexo 1 del TULSMA (Tabla 1), ninguno de estos puntos de muestreo cumple con la normativa, ya que superan los 0,001ppm de concentración de cadmio en cuerpos de agua dulce.

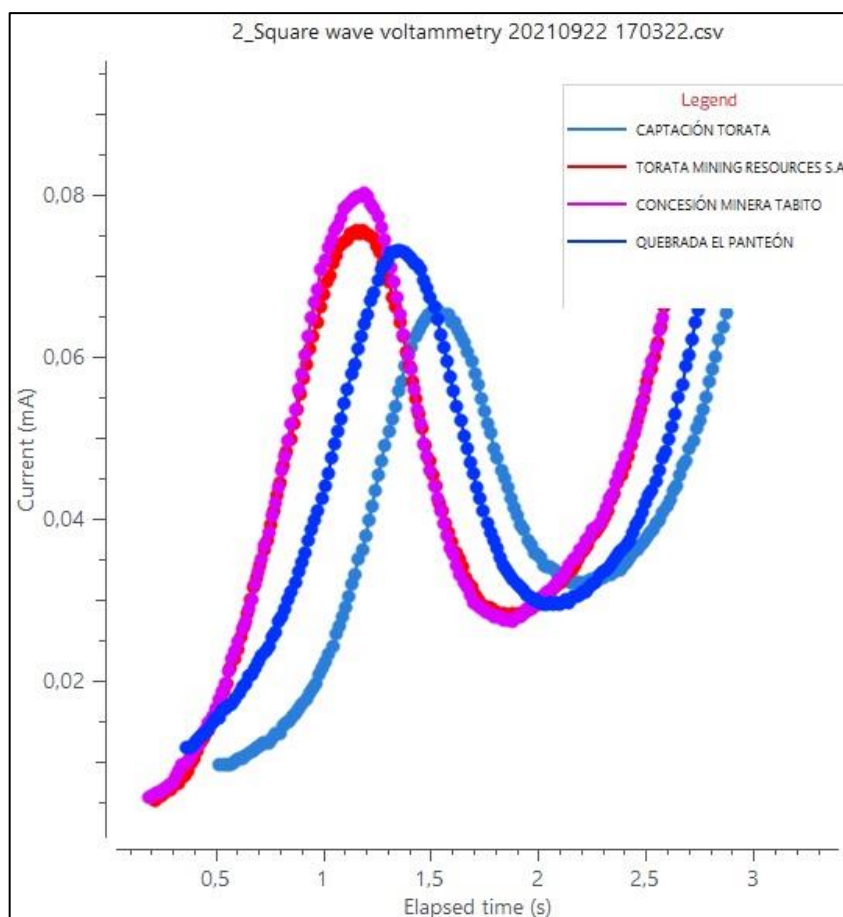
*Tabla 17: Concentraciones de Cd en muestras de aguas residuales de mina*

<b>CONCENTRACIONES (ppm)</b>				
	<b>Captación Torata</b>	<b>Torata Mining Resources S.A.</b>	<b>Concesión Minera Tabito</b>	<b>Quebrada El Panteón</b>
<b>Día 1</b>	0,21	0,22	0,32	0,22
<b>Día 2</b>	0,21	0,23	0,29	0,22
<b>MEDIA</b>	0,21	0,22	0,30	0,22

*Fuente: Elaboración propia*

En la figura 13 se indica el Voltagrama de las corrientes eléctricas obtenidas en cada punto de muestreo de las aguas residuales de mina del cantón Santa Rosa, donde se utilizó una solución soporte de Tiourea 0.01 M y ácido sulfúrico 0.0035 M, a su vez aplicando todos los valores óptimos obtenidos en la Tabla 5. El pico de corriente mayor se produjo en las muestras de la Concesión minera Tabito, siguiendo las muestras de Torata Mining Resources S.A. y la quebrada El Panteón, y siendo lógicamente el pico de corriente más bajo en la Captación Torata.





**Figura 13:** Voltagrama de VOC para determinar Cd en los puntos de muestreo. Potencial de pre concentración de  $-0.3\text{ V}$  y tiempo de pre concentración de  $100\text{ s}$ . Parámetros  $F= 65\text{ Hz}$ ;  $E_i= 0\text{ V}$ ;  $E_f= 1.1\text{ V}$ ;  $\Delta E_s= 6\text{ mV}$ ;  $\Delta E_p= 80\text{ mV}$

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.4.2 Pruebas estadísticas mediante la aplicación de Jamovi.

Como se observa en la tabla 18 y 19 del día 1 y día 2 respectivamente, se determinó el número de datos, la media, mediana, desviación estándar, el máximo y mínimo, con ayuda del programa Jamovi.

**Tabla 18.** Parámetros estadísticos de las concentraciones de cadmio del día 1.

DÍA 1				
	Captación Torata	Torata Mining Resources S.A.	Concesión Minera Tabito	Quebrada El Panteón
<b>N</b>	3	3	3	3
<b>Missing</b>	0	0	0	0
<b>Mean</b>	0.0736	0.0743	0.0828	0.0745
<b>Median</b>	0.0737	0.0743	0.0824	0.0719
<b>Standard deviation</b>	3.04e-4	2.66e-4	8.33e-4	0.00513
<b>Minimum</b>	0.0733	0.0740	0.0823	0.0713
<b>Maximum</b>	0.0739	0.0745	0.0838	0.0804

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 19. Parámetros estadísticos de las concentraciones de cadmio del día 2.

<b>DÍA 2</b>				
	<b>Captación Torata</b>	<b>Torata Mining Resources S.A.</b>	<b>Concesión Minera Tabito</b>	<b>Quebrada El Panteón</b>
<b>N</b>	3	3	3	3
<b>Missing</b>	0	0	0	0
<b>Mean</b>	0.0733	0.0747	0.0803	0.0742
<b>Median</b>	0.0734	0.0745	0.0801	0.0747
<b>Standard deviation</b>	3.25e-4	7.67e-4	0.00130	9.56e-4
<b>Minimum</b>	0.0729	0.0741	0.0791	0.0731
<b>Maximum</b>	0.0736	0.0756	0.0817	0.0748

Fuente: Elaboración propia.

### 3.4.2.1 Pruebas de normalidad.

Se aplicó el test de normalidad para muestras reales de Shapiro-Wills ya que estamos trabajando con pocos datos. Por ende, el test de Kolmogórov-Smirnov no se pudo utilizar en la presente tesis, ya que se debe tener más de 50 datos. Como se puede observar en la tabla 15 y 16, tenemos 3 réplicas por cada punto de muestreo que en total nos dan 12 datos.

Aplicando el test de normalidad de Shapiro-Wills nos dio una significancia mayor a 0,05 en cada uno de los puntos de muestreo; lo que nos indicó que cumple con la distribución normal, esto se lo puede apreciar en la tabla 18 y 19 para el día 1 y 2.

Tabla 20. Test de normalidad de Shapiro-Wills del día 1.

<b>DÍA 1</b>				
	<b>Captación Torata</b>	<b>Torata Mining Resources S.A.</b>	<b>Concesión Minera Tabito</b>	<b>Quebrada El Panteón</b>
<b>Mean</b>	0.0736	0.0743	0.0828	0.0745
<b>Shapiro- Wilk W</b>	0.971	0.994	0.833	0.800
<b>Shapiro- Wilk p</b>	0.672	0.855	0.195	0.115

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 21. Test de normalidad de Shapiro-Wills del día 2.

<b>DÍA 2</b>				
	<b>Captación Torata</b>	<b>Torata Mining Resources S.A.</b>	<b>Concesión Minera Tabito</b>	<b>Quebrada El Panteón</b>
<b>Mean</b>	0.0733	0.0747	0.0803	0.0742
<b>Shapiro- Wilk W</b>	0.909	0.956	0.986	0.781

<b>Shapiro-Wilk p</b>	0.414	0.595	0.775	0.070
-----------------------	-------	-------	-------	-------

*Fuente: Elaboración propia.*

### 3.4.2.2 Anova para medias repetidas.

Para poder determinar si cumple o no con la hipótesis planteada se procedió a aplicar el test paramétrico ANOVA de medias repetidas, debido a que en el presente trabajo tenemos iguales medias con respecto a una variable dependiente, solo que en distintos momentos ya sea de tiempo o de condiciones, en nuestro caso tenemos la medición de cadmio en 4 diferentes condiciones como lo son los puntos de muestreo.

En las tablas 22 y 23 se puede observar el valor estadístico de prueba F que nos da igual a 8.01 y 32.4 lo cual nos indica que es diferente a 1, así también se observó el nivel de significancia el cual es mayor a 0,05, con estos resultados se rechazó la hipótesis nula que consiste en que las concentraciones de cadmio descritas en la tabla 17 son iguales en los 4 puntos de muestreo y que están dentro de los límites permisibles. Por lo tanto, se tomó la hipótesis alternativa que nos indica que las concentraciones de cadmio si superan los límites permisibles dispuestos por el TULSMA y que van a variar dependiendo del lugar de muestreo de donde sea tomado. Las gráficas que se realizaron aportan a lo ya mencionado. Ver figura 14 y 15.

*Tabla 22. Anova de medias repetidas aplicada para las concentraciones de Cd del día 1.*

<b>DÍA 1</b>					
	<b>Sum of Squares</b>	<b>df</b>	<b>Mean Square</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>Puntos de muestreo</b>	1.71e-4	3	5.72e-5	8.01	0.016
<b>Residual</b>	4.28e-5	6	7.14e-6		

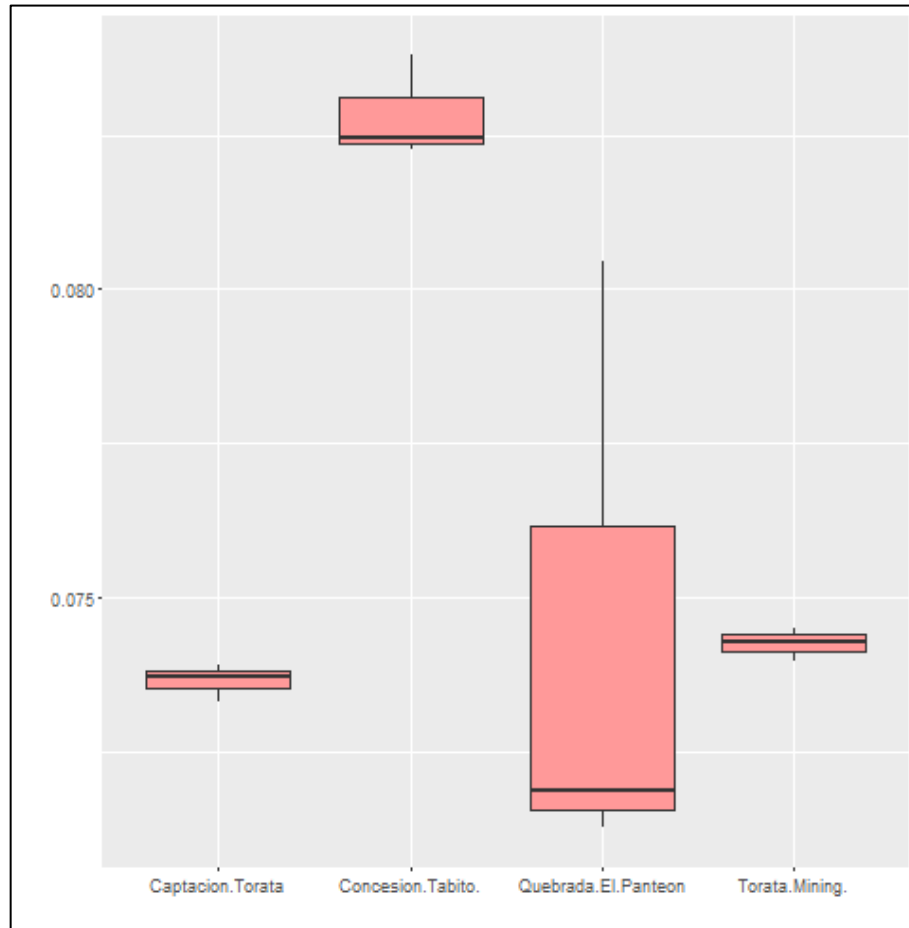
*Fuente: Elaboración propia.*

*Tabla 23. ANOVA para medias repetidas del día 2.*

<b>DÍA 2</b>					
	<b>Sum of Squares</b>	<b>df</b>	<b>Mean Square</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>Puntos de muestreo</b>	9.06e-5	3	3.02e-5	32.4	< .001
<b>Residual</b>	5.60e-6	6	9.33e-7		

*Fuente: Elaboración propia.*

A continuación, se representan mediante una caja de bigote los 4 puntos de muestreo con las concentraciones de cadmio obtenidas del día 1 y 2. Donde se pudo corroborar con lo ya obtenido de las pruebas estadísticas que la concesión minera Tabito es donde tiene la mayor concentración de cadmio, así también en las tablas 24 y 25 se puede ver el límite inferior y superior de confiabilidad del 95%.



**Figura 14.** Concentraciones de cadmio por cada punto de muestreo del día 1.

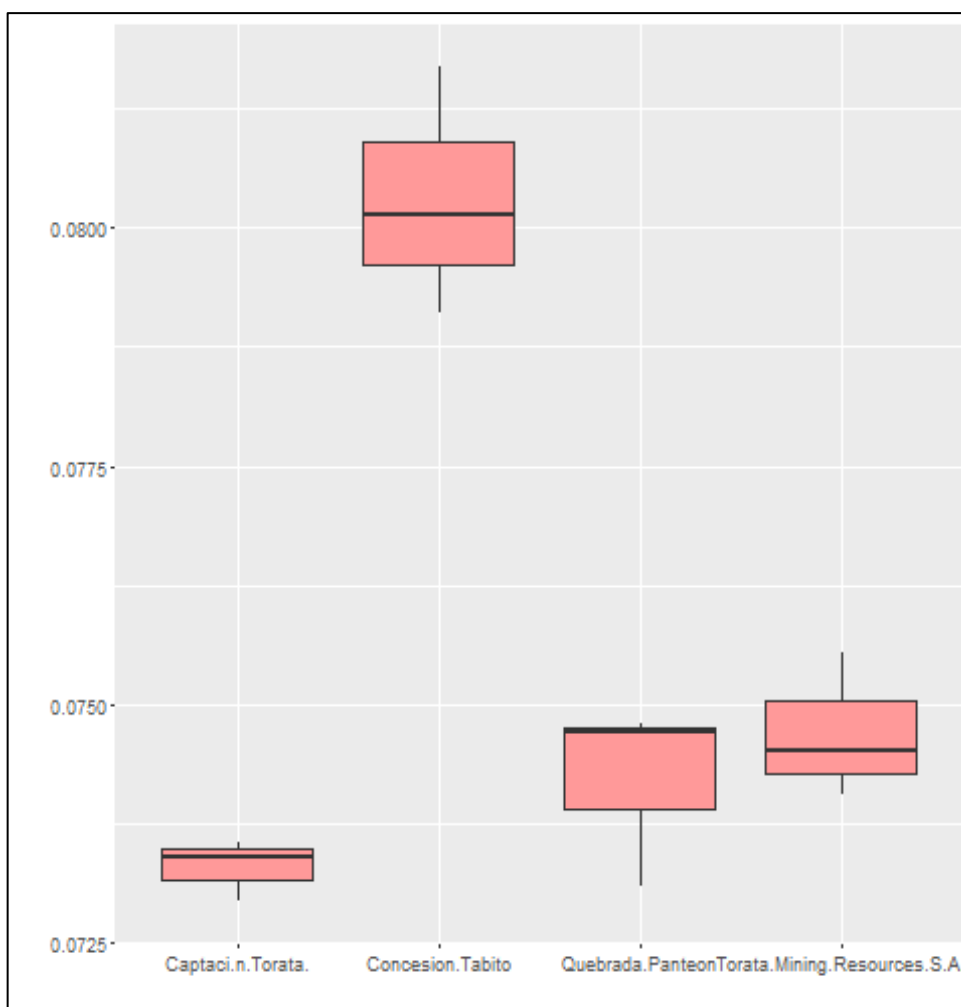
*Fuente:* Elaboración propia.

**Tabla 24.** Límite inferior y superior de las concentraciones de Cd del día 1 con un 95% de confianza.

**DÍA 1**

Puntos de muestreo	Mean	SE	95% Confidence Interval	
			Lower	Upper
Captación Torata	0.0737	1.76e-4	0.0729	0.0744
Torata Mining.	0.0743	1.53e-4	0.0736	0.0749
Tabito	0.0828	4.81e-4	0.0808	0.0849
Panteón	0.0745	0.00296	0.0618	0.0873

*Fuente:* Elaboración propia.



**Figura 15.** Concentraciones de cadmio por cada punto de muestreo del día 2.  
**Fuente:** Elaboración propia.

**Tabla 25.** Límite inferior y superior de las concentraciones de Cd del día 2 con un 95% de confianza.

**DÍA 2**

Puntos de muestreo	Mean	SE	95% Confidence Interval	
			Lower	Upper
Captación Torata	0.0733	1.88e-4	0.0725	0.0741
Torata Mining	0.0747	4.43e-4	0.0728	0.0766
Tabito	0.0803	7.53e-4	0.0771	0.0835
Panteón	0.0742	5.52e-4	0.0718	0.0766

*Fuente:* Elaboración propia.

A partir de los análisis estadísticos que se realizaron, se aceptó la hipótesis alternativa que se basa en que las concentraciones de Cd superan los límites permisibles de 0.001 dispuestos por el TULSMA y que van a variar dependiendo del punto de muestreo a estudiar. La concentración de Cd más alta fue en la Concesión Minera Tabito con 0.32 ppm y en la Quebrada el Panteón con 0.22 ppm.

Los resultados obtenidos tienen relación con lo que indica Pardo (2015) en su proyecto investigativo que existe contaminación por metales pesados en el sector El Guayabo específicamente en la quebrada El Panteón, debido a que se encuentran cerca concesiones mineras las cuales desechan estos residuos o lixiviados sin ser tratados como lo indican las normas ecuatorianas. Los resultados de su trabajo se obtuvieron en el laboratorio del EMAPASR-EP a partir del año 2005 al 2015, donde indican que el año en donde hubo mayor concentración de cadmio fue en el 2013 con un valor de 0,120 ppm y en el 2015 0,02 ppm sobrepasando los límites permisibles del TULSMA de 0.001 ppm de cadmio.

Así también los resultados que sostiene Angamarca (2020) y Valarezo (2020) concuerdan con el trabajo presente, ya que en su proyecto experimental en los parámetros físicos tomados in situ ellos obtuvieron un pH que de 8.0 y turbidez de 7 NTU en la Quebrada el Panteón.

## CONCLUSIONES

Se validó la técnica de VOC, para esto fue necesario optimizar cada uno de los parámetros ya mencionados en el capítulo III de resultados, en base a la curva de calibración obtenida con cada parámetro a concentraciones de 0.2 a 1.2 ppm de cadmio en una solución de buffer de Tiourea 0.01 M + ácido sulfúrico 0.0035 M. Los valores óptimos que se obtuvieron fueron: pH 1.5, Frecuencia 65 Hz, Amplitud de onda 80 mV e Incremento de escaneo 6mV. Los cuales se aplicaron para el análisis de muestras sintéticas de Cd, preparando 6 réplicas de cada concentración de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 y 1.2 ppm para la cuantificación de cadmio en la solución buffer. Por consiguiente, se procedió a calcular los parámetros de validación del método VOC, entre ellos, la linealidad con un  $R^2$  de 0.9806, sensibilidad de 0.0884, precisión de 0.30, exactitud de 97.84 %, límite de detección de 0.01 ppm y límite de cuantificación de 0.04 ppm.

Para la determinación de cadmio en aguas residuales de mina vertidas en la quebrada El Panteón aplicando la técnica de VOC, se tomó cuatro puntos de referencia y en cada uno se tomaron muestras por triplicado y en intervalos de tiempo de 5 min; lo cual se lo realizó durante dos días seguidos. Se usó un electrodo de trabajo de teflón dopado con punta de oro obteniendo las siguientes concentraciones de cadmio para el día 1 y 2 respectivamente; Captación Torata de 0.21 y 0.21 ppm; en Torata Mining Resources S.A. de 0.22 y 0.23 ppm; en la Concesión Minera Tabito de 0.32 y 0.29 ppm y en la quebrada El Panteón de 0.22 y 0.22 ppm. Se puede notar que existe una variación mínima de la concentración de cadmio comparando ambos días. Además, se concluye que la Concesión Minera Tabito presenta una mayor concentración de Cd comparado con los demás puntos de muestreo, lo que se puede apreciar en la figura 14.

La concentración de cadmio en el área de estudio supera los límites permisibles de 0.001 mg/l dispuestos en el Reglamento a la Ley de Gestión Ambiental para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental, TULSMA (Texto unificado de legislación secundaria del medio ambiente) del Libro VI Anexo 1; como se indica en la Tabla 3 los criterios de calidad permitidos para la preservación de vida acuática y silvestre en aguas dulces.

## RECOMENDACIONES

Para tener buenos resultados y graficas sin incrustaciones, se recomienda realizar la limpieza al electrodo de trabajo dopado con punta de oro, para realizar esto es necesario utilizar un disco felt pad con alúmina para de esta manera pulir la punta del electrodo realizando un 8, es recomendable realizar este proceso mínimo durante 10 min. Así también, se debe dejar la celda electroanalítica con una solución de ácido nítrico concentrado al menos 24 horas antes de realizar el respectivo análisis.

Se recomienda realizar una gráfica de cronoamperometría y de voltametría cíclica en una solución de ácido nítrico a 0.2m para evitar cualquier sustancia incrustada que no le permita al electrodo leer bien la concentración del analito.

Antes de realizar la optimización de los parámetros se recomienda estudiar la solución soporte que en nuestro trabajo es el buffer, ya que este varía según el analito que se vaya a analizar, por ende, es impredecible estudiar y verificar su pH.

Es eficiente la técnica de voltametría de onda cuadrada para determinar cadmio en aguas residuales de mina, pero se recomienda realizar este estudio con otro tipo de electrodo de trabajo como el de carbón vítreo. Así también se recomienda tener en cuenta la estación del clima y tomar muestras en mínimo 4 puntos y en intervalos de tiempo para mejores resultados.



## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Cartagena David, M. I. Biorremediación En Aguas Residuales Contaminadas Con Cianuro y Mercurio Generadas En El Proceso de La Minería Aurífera En Colombia, a Partir de Una Revisión Bibliográfica Entre Los Años 2008-2018. **2019**.
- (2) Tinkov, A. A.; Gritsenko, V. A.; Skalnaya, M. G.; Cherkasov, S. V.; Aaseth, J.; Skalny, A. V. Gut as a Target for Cadmium Toxicity. *Environ. Pollut.* **2018**, *235*, 429–434. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.114>.
- (3) Socha, C. M.; Colmenares, M. G.; Chaparros, P. Determinación Electroquímica de Plomo y Cadmio En Aguas Superficiales. *Rev. Luna Azul* **2017**, *44* (44), 27–38. <https://doi.org/10.17151/luaz.2017.44.3>.
- (4) Cabrera Villon, D. C.; Torres Reyes, J. J. Voltametría de Onda Cuadrada Para Determinar Cadmio En Almendras de Cacao (Theobroma Cacao): Nacional e Injerto Del Cantón Santa Rosa. Machala: Universidad Técnica de Machala 2021.
- (5) Nnamchi, P. S.; Obayi, C. S. *Electrochemical Characterization of Nanomaterials*; Elsevier Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101973-3.00004-3>.
- (6) Lindner, E.; Guzinski, M.; Khan, T. A.; Pendley, B. D. Reference Electrodes with Ionic Liquid Salt Bridge: When Will These Innovative Novel Reference Electrodes Gain Broad Acceptance? *ACS Sensors* **2019**, *4* (3), 549–561. <https://doi.org/10.1021/acssensors.8b01651>.
- (7) Tapia, L. Anexo 1 Del Libro VI Del Texto Unificado de Legislación Secundaria Del Ministerio Del Ambiente: Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes Al Recurso Agua. *Edición Espec.* **2015**, No. 387.
- (8) Guerrero Campos, D. I. Diagnóstico Ambiental de Las Descargas Mineras Líquidas y Sólidas, En Los Recursos Hídricos Superficiales y Subterráneos Del Cantón Portovelo. QUITO, 2013. 2013.
- (9) 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>.
- (10) Sigüencia Sunción, E. D. Causa Penal Nro. 20130115 Por Afectación Al Rio Caloguro Parroquia Bella María Del Cantón Santa Rosa Provincia Del El Oro. **2021**.
- (11) Camacho Vasquez, A. G.; Peña Berrezueta, S. F. Validación Del Método Voltamperométrico de Redisolución Anódica Para Determinar Arsénico En Aguas de Procesos Hidrometalúrgicos En El Cantón Portovelo. Machala: Universidad Técnica de Machala 2021.
- (12) Domínguez, M. C.; S., S. G.; A, A. N. A. Fitorremediación de Mercurio Presente En Aguas Residuales Provenientes de La Industria Minera. *UGCiencia* **2016**, *22* (1), 227–237.
- (13) Pabón Guerrero, S. E.; Benítez Benítez, R.; Sarria Villa, R. A.; Gallo Corredor, J. A. Contaminación Del Agua Por Metales Pesados, Métodos de Análisis y Tecnologías de Remoción. Una Revisión. *Entre Cienc. e Ing.* **2020**, *14* (27), 9–18. <https://doi.org/10.31908/19098367.1734>.
- (14) Londoño Franco, L. F.; Londoño Muñoz, P. T.; Muñoz Garcia, F. G. LOS RIESGOS DE LOS METALES PESADOS EN LA SALUD HUMANA Y ANIMAL. *Bioteología 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).
- (15) Renu, M. A.; Singh, K.; Upadhyaya, S.; Dohare, R. K. Removal of Heavy Metals from Wastewater Using Modified Agricultural Adsorbents. *Mater. Today Proc.* **2017**, *4* (9), 10534–10538. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.415>.
- (16) Romero Bonilla, H. Í.; Chiriboga Cabrera, J. C.; Siguenza Balladares, A. P. Determinación De Ultratrazas De Cadmio (II) Por Técnicas Voltamétricas Con Electrodo De Carbón Vítreo Modificado Con Película De Bismuto. *Rev. la Soc. Química del Perú* **2018**, *84* (1), 57–67. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v84i1.165>.
- (17) García, P.; Esmeralda, P.; Cruz, A.; Isabel, M. Los Efectos Del Cadmio En La Salud. *Rev. Espec. Médico-Quirúrgicas* **2012**, *17* (3), 199–205.
- (18) Awual, M. R.; Khraisheh, M.; Alharthi, N. H.; Luqman, M.; Islam, A.; Rezaul Karim, M.; Rahman, M. M.; Khaleque, M. A. Efficient Detection and Adsorption of Cadmium(II) Ions Using Innovative Nano-Composite Materials. *Chem. Eng. J.* **2018**, *343* (January), 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.116>.
- (19) Ortiz Sánchez, J. Ecotoxicología Del Cadmio, Riesgo Para La Salud Por La Utilización de Suelos Ricos En Cadmio. Madrid: Universidad Complutense 2017.
- (20) Peláez-Peláez, M.-J.; Bustamante-Cano, J.-J.; Gómez-López, E.-D. Presencia de Cadmio y Plomo En Suelos y Su Bioacumulación En Tejidos Vegetales En Especies de Brachiaria En El Magdalena Medio Colombiano. *Luna Azul* **2016**, *43* (43), 82–101. <https://doi.org/10.17151/luaz.2016.43.5>.
- (21) Rosolina, S. M.; Chambers, J. Q.; Lee, C. W.; Xue, Z. L. 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>.
- (22) Aguirre, H.; Viteri, P.; León, P.; Mayía, Y.; Cobos, P.; Mero, M. DE MAÍZ ECUATORIANAS. *Bioagro* **2022**, *34* (1), 3–14.
- (23) Sánchez, J. O. Trabajo Fin de Grado Ecotoxicología Del Cadmio, Riesgo Para La Salud Por La Utilización de Suelos Ricos En Cadmio. *Universidad Complutense*. 2017.
- (24) Basualdo Larrazabal, G. J.; Yacila Frías, J. D. Determinación de Arsenico y Cadmio En Aguas Del Río Rimac y Habas Cultivadas En El Distrito de San Mateo de Huanchur de La Region de Lima. **2015**.
- (25) Mero, M.; Pernía, B.; Ramírez-Prado, N.; Bravo, K.; Ramírez, L.; Larreta, E.; Egas, F. Concentration of Cadmium in Water, Sediments, Eichhornia Crassipes and Pomacea Canaliculata in the Guayas (Ecuador) River and Tributaries. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2019**, *35* (3), 623–640. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.03.09>.
- (26) Ghanei-Motlagh, M.; Taher, M. A. Novel Imprinted Polymeric Nanoparticles Prepared by Sol–Gel Technique for Electrochemical Detection of Toxic Cadmium(II) Ions. *Chem. Eng. J.* **2017**, *327* (II), 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.091>.
- (27) Rincón Ortiz, M.; Rodríguez, M. A.; Carranza, R. M. Efecto de La Especiación Química Del Carbonato Sobre La Corrosión En Rendijas de Una Superaleación de Níquel. *Rev. ION* **2017**, *30* (1), 7–19. <https://doi.org/10.18273/revion.v30n1-2017001>.
- (28) Cheng, S.; Liu, G.; Zhou, C.; Sun, R. Chemical Speciation and Risk Assessment of

- Cadmium in Soils around a Typical Coal Mining Area of China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, *160* (March), 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.05.022>.
- (29) Chavez, E.; He, Z. L.; Stoffella, P. J.; Mylavarapu, R. S.; Li, Y. C.; Baligar, V. C. Chemical Speciation of Cadmium: An Approach to Evaluate Plant-Available Cadmium in Ecuadorian Soils under Cacao Production. *Chemosphere* **2016**, *150*, 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.013>.
- (30) 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 Tecnol.* **2017**, No. Cv, 736–745.
- (31) Nualart Sanjuán, S. Aplicación de La Técnica de La Potenciometría de Inyección de Flujo (FIP) Para La Monitorización de Procesos de Biosorción Del Ión Cu (II) En Raspo de Uva. Universitat Politècnica de Catalunya 2009.
- (32) Tanyanyiwa, J.; Leuthardt, S.; Hauser, P. C. Conductimetric and Potentiometric Detection in Conventional and Microchip Capillary Electrophoresis. *Electrophoresis* **2002**, *23* (21), 3659–3666. [https://doi.org/10.1002/1522-2683\(200211\)23:21<3659::AID-ELPS3659>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1522-2683(200211)23:21<3659::AID-ELPS3659>3.0.CO;2-M).
- (33) Pérez, R.; Santacruz, S.; Muñoz, M.; Peña, M.; Mantilla, N. La Conductimetría En Las Prácticas de Laboratorio de Química-Física de Ciencias Farmacéuticas y Alimentarias. *Ciencias Farm. y Aliment.* **2016**, *2* (1), 1–12.
- (34) Frkonja-Kuczin, A.; Alicea-Salas, J. Y.; Arroyo-Currás, N.; Boika, A. Hot-SWV: Square Wave Voltammetry with Hot Microelectrodes. *Anal. Chem.* **2020**, *92* (13), 8852–8858. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c00427>.
- (35) Lu, Y.; Liang, X.; Niyungeko, C.; Zhou, J.; Xu, J.; Tian, G. A Review of the Identification and Detection of Heavy Metal Ions in the Environment by Voltammetry. *Talanta*. Elsevier B.V. February 1, 2018, pp 324–338. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.033>.
- (36) Mirceski, V.; Gulaboski, R.; Lovric, M.; Bogeski, I.; Kappl, R.; Hoth, M. Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress. *Electroanalysis* **2013**, *25* (11), 2411–2422. <https://doi.org/10.1002/elan.201300369>.
- (37) Gómez Avila, J.; Heredia, A. C.; Crivello, M. E.; Garay, F. Theory of Square-Wave Voltammetry for the Analysis of an EC Reaction Mechanism Complicated by the Adsorption of the Reagent. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *840* (January), 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.065>.
- (38) Mirceski, V.; Guziejewski, D.; Stojanov, L.; Gulaboski, R. Differential Square-Wave Voltammetry. *Anal. Chem.* **2019**, *91* (23), 14904–14910. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b03035>.
- (39) Valdiviezo, J.; Lapo, B.; Fernandez, L.; Carrera, P.; Carchi, T.; Muñoz, G. Validación de Método Electroanalítico Para Determinación In-Situ de Cadmio y Plomo En Agua Potable. *Cumbres* **2017**, *3* (1), 47–53.
- (40) Yokoo, T.; Hamilton, G.; Hernando, D.; Hu, H. H.; Kukuk, G. M.; Middleton, M. S.; Reeder, S. B. Linearity, Bias, and Precision of Hepatic Proton Density Fat Fraction Measurements by Using Mr Imaging: A Meta-Analysis. *Radiology* **2017**, *000* (0).
- (41) Chaparro G., A. L.; García F., J. J.; Cardona R., Y.; Bustamante C., J. J.; Peláez P., M. Desarrollo y Validación de Un Método Ambientalmente Amigable Para Determinación

de Metales Pesados En Pastos. *Rev. Ciencias Agrícolas* **2016**, 33 (2), 3.  
<https://doi.org/10.22267/rcia.163302.48>.

## ANEXOS



*Anexo 1: Toma de muestra en la Captación de agua en Torata.*

*Fuente: Elaboración propia.*



*Anexo 2: Toma de muestra en la descarga de la Concesión Minera Torata Mining Resources S.A.*

*Fuente: Elaboración propia.*



*Anexo 3: Toma de muestra en la descarga de la Concesión Minera Tabito*

*Fuente: Elaboración propia*



*Anexo 4: Toma de muestra en la quebrada El Panteón*

*Fuente: Elaboración propia*



*Anexo 5: Análisis fisicoquímicos in situ de las muestras recolectadas.*

*Fuente: Elaboración propia*



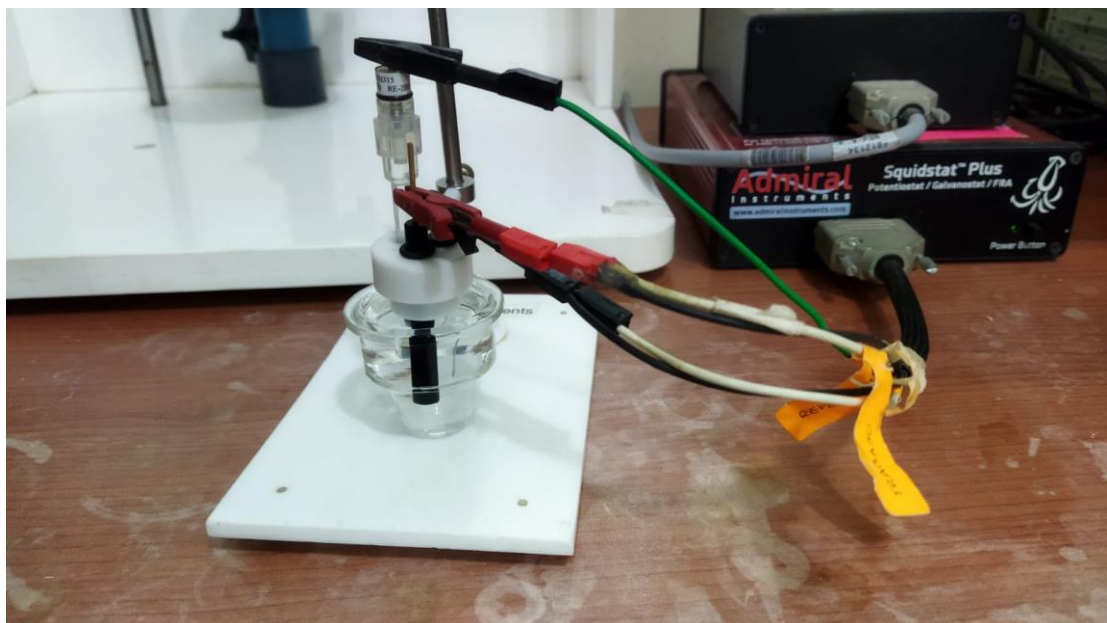
*Anexo 6: Muestras de los cuatro puntos seleccionados en recipientes desechables de ámbar de 250 ml*

*Fuente: Elaboración propia*



*Anexo 7: Acidificación de las muestras a un pH de 2.*

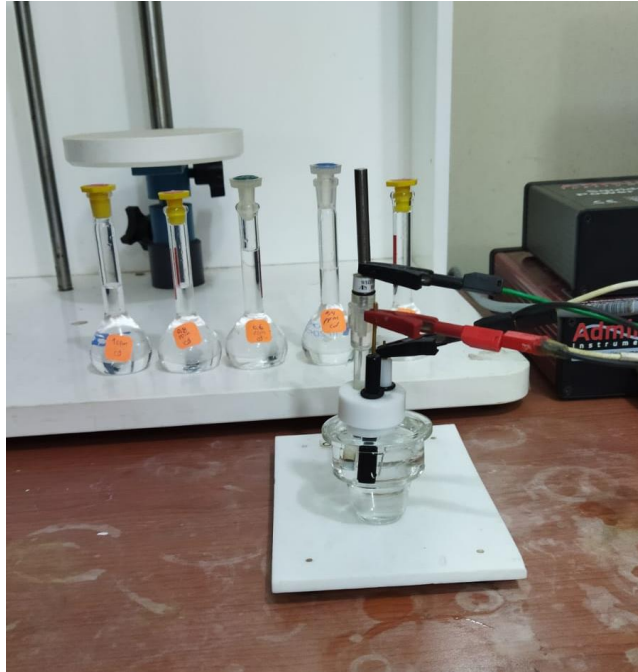
*Fuente: Elaboración propia*



*Anexo 8: Limpieza del electrodo de trabajo, de referencia y auxiliar.*

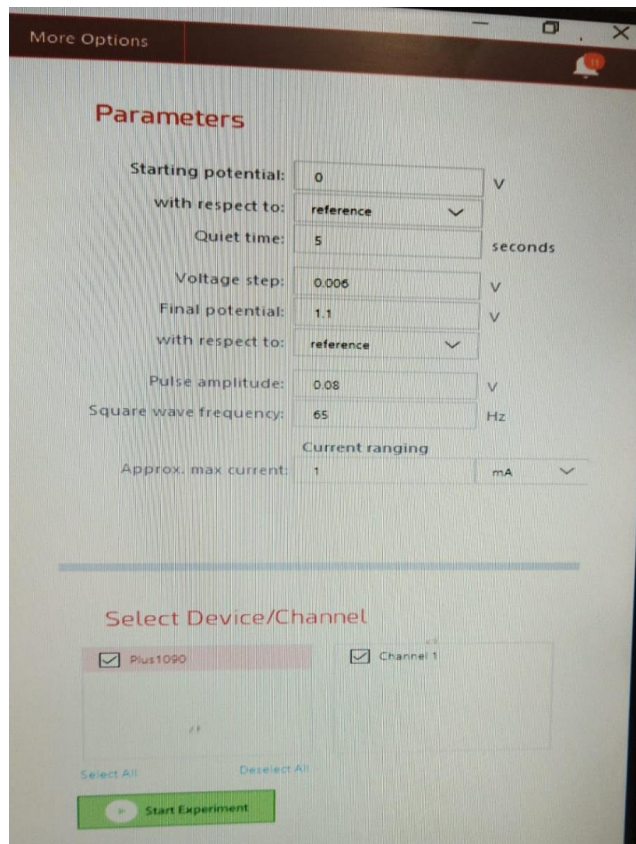
*Fuente: Elaboración propia*





*Anexo 9: Validación del método VOC usando muestras sintéticas de Cd a diferentes concentraciones*

*Fuente: Elaboración propia*



*Anexo 10: Parámetros óptimos para cuantificar Cd por la técnica VOC*

*Fuente: Elaboración propia*