



**UTMACH**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD**

**CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA**

**Validación de un Método Voltamperométrico para la determinación de  
Arsénico en Concentrado Aurífero en Planta de Beneficio Metalesa Periodo  
2022.**

**BRAVO TORRES JULEYSIE CAROLINA  
INGENIERA QUIMICA**

**RIOS HIDALGO MAYLIN DEL CARMEN  
INGENIERA QUIMICA**

**MACHALA  
2022**



**UTMACH**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD**

**CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA**

**Validación de un Método Voltamperométrico para la determinación  
de Arsénico en Concentrado Aurífero en Planta de Beneficio  
Metalesa Periodo 2022.**

**BRAVO TORRES JULEYSIE CAROLINA  
INGENIERA QUIMICA**

**RIOS HIDALGO MAYLIN DEL CARMEN  
INGENIERA QUIMICA**

**MACHALA  
2022**



**UTMACH**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD**

**CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA**

**TRABAJOS EXPERIMENTALES**

**Validación de un Método Voltamperométrico para la  
determinación de Arsénico en Concentrado Aurífero en Planta de  
Beneficio Metalesa Periodo 2022.**

**BRAVO TORRES JULEYSIE CAROLINA  
INGENIERA QUIMICA**

**RIOS HIDALGO MAYLIN DEL CARMEN  
INGENIERA QUIMICA**

**PESANTEZ FREDIS FRANCO**

**MACHALA  
2022**

# VALIDACIÓN DE UN MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN CONCENTRADO AURÍFERO EN PLANTA DE BENEFICIO METALES PERIODO 2022

*por* Juleysie Bravo Torres

---

**Fecha de entrega:** 11-mar-2023 07:26p.m. (UTC-0500)

**Identificador de la entrega:** 2034865546

**Nombre del archivo:** TESIS\_turnitin.docx (279.13K)

**Total de palabras:** 7616

**Total de caracteres:** 39390

# VALIDACIÓN DE UN MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN CONCENTRADO AURÍFERO EN PLANTA DE BENEFICIO METALESA PERIODO 2022

## INFORME DE ORIGINALIDAD

<b>7</b> %	<b>7</b> %	<b>0</b> %	<b>2</b> %
INDICE DE SIMILITUD	FUENTES DE INTERNET	PUBLICACIONES	TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

## FUENTES PRIMARIAS

<b>1</b>	<b>hdl.handle.net</b> Fuente de Internet	<b>1</b> %
<b>2</b>	<b>repositorio.ucsg.edu.ec</b> Fuente de Internet	<b>1</b> %
<b>3</b>	<b>produccioncientificaluz.org</b> Fuente de Internet	<b>1</b> %
<b>4</b>	<b>www.dspace.uce.edu.ec</b> Fuente de Internet	<b>1</b> %
<b>5</b>	<b>Submitted to Universidad Nacional de Colombia</b> Trabajo del estudiante	<b>1</b> %
<b>6</b>	<b>scielo.sld.cu</b> Fuente de Internet	<b>&lt;1</b> %
<b>7</b>	<b>pdfs.semanticscholar.org</b> Fuente de Internet	<b>&lt;1</b> %
<b>8</b>	<b>www.buhlmannlabs.ch</b>	<b>&lt;1</b> %

---

9	<a href="http://issuu.com">issuu.com</a> Fuente de Internet	<1 %
10	<a href="http://repository.uwc.ac.za">repository.uwc.ac.za</a> Fuente de Internet	<1 %
11	Submitted to Pontificia Universidad Catolica del Ecuador - PUCE Trabajo del estudiante	<1 %
12	<a href="http://cenma.cl">cenma.cl</a> Fuente de Internet	<1 %
13	<a href="http://repositorio.unprg.edu.pe">repositorio.unprg.edu.pe</a> Fuente de Internet	<1 %
14	<a href="http://patents.google.com">patents.google.com</a> Fuente de Internet	<1 %
15	<a href="http://fr.slideshare.net">fr.slideshare.net</a> Fuente de Internet	<1 %
16	<a href="http://idpc.net">idpc.net</a> Fuente de Internet	<1 %
17	<a href="http://repository.najah.edu">repository.najah.edu</a> Fuente de Internet	<1 %
18	<a href="http://www.msdmanuals.com">www.msdmanuals.com</a> Fuente de Internet	<1 %
19	PM Costa, MH Costa. "Biochemical and histopathological endpoints of in vivo cadmium toxicity in Sparus aurata", Ciencias Marinas, 2008	<1 %

20

[www.calidadbioquimica.com.ar](http://www.calidadbioquimica.com.ar)

Fuente de Internet

<1%

---

Excluir citas

Apagado

Excluir coincidencias < 10 words

Excluir bibliografía

Apagado



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

Las que suscriben, BRAVO TORRES JULEYSIE CAROLINA y RIOS HIDALGO MAYLIN DEL CARMEN, en calidad de autoras del siguiente trabajo escrito titulado Validación de un Método Voltamperométrico para la determinación de Arsénico en Concentrado Aurífero en Planta de Beneficio Metalesa Periodo 2022., 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.

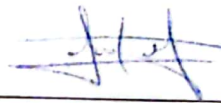
Las autoras como garantes de la autoría de la obra y en relación a la misma, declaran que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asumen la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

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.



BRAVO TORRES JULEYSIE CAROLINA

0750527095



RIOS HIDALGO MAYLIN DEL CARMEN

0706385671

## **DEDICATORIA**

Dedico este trabajo principalmente a mi Familia, la cual siempre estado apoyándome para seguir adelante con mis estudios, a mi esposo a mi hijo y demás familiares que me han sabido orientar en este camino para llegar hasta donde estoy.

**Bravo Torres Juleysie Carolina**

Dedico este trabajo a mi querida madre por ser mi mayor apoyo en todo el transcurso de mi vida, también a mi padre que desde el cielo me guía y protege para alcanzar cada uno de mis propósitos.

**Rios Hidalgo Maylin del Carmen**

## **ÁGRADECIMIENTO**

Agradezco a mi esposo e hijo por ser mi apoyo incondicional siempre ante cualquier adversidad, sé que siempre podre apoyarme en ellos, así mismo mi tutor el Dr. Fredis Pesantez por guiarme en este trabajo de tesis, a mi Cotutor Dr. Hugo Romero que nos a impartido los conocimientos necesarios para el manejo del equipo y demás ayuda.

**Bravo Torres Juleysie Carolina**

Agradezco de manera especial al Dr. Hugo Romero por la ayuda brindada y conocimientos impartidos en todo el lapso de mi formación profesional, de la misma manera a mi tutor Dr. Fredis Pesantez por orientarme en mi tesis.

**Rios Hidalgo Maylin del Carmen**

## RESUMEN

Los metales pesados se encuentran en forma natural sobre la corteza terrestre, entre ellos podemos enunciar al As, el mismo que en altas concentraciones es sumamente toxico y perjudicial para la salud humana. Por otra parte, la minería juega un papel fundamental en la contaminación por As, ya que este elemento se encuentra en mayor proporción en los procesos hidrometalúrgicos, entre los cuales podemos mencionar a la flotación la cual consiste en concentrar la mayor parte de mineral de interés mediante el uso generalmente de aire u otros reactivos.

Así mismo algunas de las diferentes empresas mineras, presentes en la provincia de Azuay, en el cantón Ponce Enríquez están sujetas a penalizaciones por la existencia de este metal en sus concentrados, ocasionando con esto perdidas incalculables para el país y para la empresa en cuestión.

Algunas de las técnicas empleadas para la determinación de As, son la Espectroscopia de Absorción Atómica, la cual lleva utilizándose ya desde hace algunos años atrás en el cantón Ponce Enríquez, pero esta técnica no es cien por ciento efectiva para la determinación del metal, algunas falencias que presenta esta técnica son principalmente que utiliza reactivos caros, poca precisión del método y el alto costo de los equipos.

Para la validación del método presente en esta tesis se ha utilizado principalmente un equipo conocido como potenciostato el cual permite medir las señales electrolíticas mediante el uso de un electrodo de trabajo, en este caso será dopado de punta de Au, un electrodo de referencia constituido de Ag/AgCl y un contraelectrodo el cual está constituido de alambre de platino.

Se utilizo un buffer de L-Cisteína y HCl para para reconocer en el equipo la señal electrónica y los picos más altos a diferentes concentraciones.

Se midió el pH de la solución buffer, siendo 1,30 el más optimo así mismo para la optimización se realizó una cronoamperometría la cual arrojó un voltaje de -0,3 a 60 segundos y para la fase de voltamperometría se utilizó una frecuencia de 60 Hz, una amplitud de pulso de onda de 0,05 V.

Para la validación del método se realizó una curva de calibración con la utilización de la solución buffer al 0,01 M a diferentes concentraciones 10,25,50,75 y 100 ppm.

Con esto se obtuvieron los parámetros de validación los cuales fueron  $R^2 = 0,9956$  la pendiente de 0,1037 y la sensibilidad de 0,0025 los cuales son datos aceptables para la validación del método. Así mismo se evaluó la precisión la cual se obtiene por la aplicación de porcentaje de variación que un valor de 0,52%, los límites de cuantificación y detección, demostrado así que el método cumple con lo establecido en la literatura expuesta.

Finalmente se analizó la muestra real la cual proviene del proceso de flotación de la planta METALESA S.A, se realizó una precipitación de hierro y aluminio, para eliminar estas interferencias y la muestra pueda ser analizada en el potencióstato, así mismo cabe destacar que la muestra no cumple con lo establecido en el libro del VI anexo 2 que menciona que para suelo industrial el límite máximo de As es de 5 mg/kg, por lo mismo se ven afectados a largo plazo, la salud de las personas, el ecosistema y el entorno.

**Palabras clave:** Flotación, Arsénico, concentrados de oro, cronoamperometría, Voltametría de onda cuadrada.

## ABSTRACT

Heavy metals are found naturally on the earth's crust, among them we can mention As, which in high concentrations is extremely toxic and harmful to human health. On the other hand, mining plays a fundamental role in As contamination, since this element is found in a greater proportion in hydrometallurgical processes, among which we can mention flotation, which consists of concentrating most of the mineral of interest. by the general use of air or other reagents.

Likewise, some of the different mining companies, present in the province of Azuay, in the Ponce Enríquez canton, are subject to penalties for the existence of this metal in their concentrates, causing incalculable losses for the country and for the company in question.

Some of the techniques used for the determination of As are Atomic Absorption Spectroscopy, which has been used for some years in the Ponce Enríquez canton, but this technique is not one hundred percent effective for the determination of the metal, some The shortcomings of this technique are mainly that it uses expensive reagents, the low precision of the method, and the high cost of the equipment.

For the validation of the method present in this thesis, an equipment known as a potentiostat has been used, which allows to measure the electrolytic signals through the use of a working electrode, in this case it will be doped with an Au tip, a reference electrode made up of Ag/AgCl and a counter electrode which is made of platinum wire.

A buffer of L-Cysteine and HCl was used to recognize the electronic signal and the highest peaks at different concentrations in the equipment.

The pH of the buffer solution was measured, being 1.30 the most optimal; likewise, for optimization, a chronoamperometry was performed, which yielded a voltage of -0.3 at 60 seconds and for the voltammetry phase, a frequency of 60 was used. Hz, a wave pulse width of 0.05 V.

For the validation of the method, a calibration curve was made using the 0.01 M buffer solution at different concentrations: 10,25,50,75 and 100 ppm. With this, the validation parameters were obtained, which were  $R^2 = 0.9956$ , the slope of 0.1037 and the sensitivity of 0.0025, which are acceptable data for the validation of the method. Likewise, the precision was evaluated, which is obtained by the application of a percentage of variation that is a value of 0.52%, the limits of quantification and detection,

thus demonstrating that the method complies with the provisions of the exposed literature.

Finally, the real sample was analyzed, which comes from the flotation process of the METALESA S.A plant, a precipitation of iron and aluminum was carried out, to eliminate these interferences and the sample can be analyzed in the potentiostat, likewise it should be noted that the sample does not complies with the provisions of the book of VI annex 2 that mentions that for industrial land the maximum limit of As is 5 mg/kg, therefore the health of people, the ecosystem and the environment are affected in the long term.

**Keywords:** Flotation, Arsenic, gold concentrates, chronoamperometry, square wave voltammetry.

## CONTENIDO

	Pag.
DEDICATORIA .....	1
ÁGRADECIMIENTO .....	2
RESUMEN .....	3
INTRODUCCIÓN .....	13
OBJETIVOS .....	14
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
1. MARCO TEORICO.....	15
1.1 Antecedentes .....	15
1.2 Piritas y Arsenopiritas .....	15
1.4 Digestión acida.....	17
1.5 Contaminación por metales pesados .....	17
1.5.1 Arsénico.....	18
1.5.2 Vías de exposición.....	18
1.5.3 Límites permisibles en suelo.....	18
1.5.4 Niveles trazas y ultratrazas.....	19
1.7 Técnicas electroanalíticas .....	20
1.7.1 Métodos potenciométricos. ....	21
1.7.2 Métodos coulombimétricos.....	21
1.7.3 Métodos voltamperométricos.....	21
1.8.1 Voltamperometría cíclica.....	22
1.8.2 Voltamperometría Pulso diferencial. ....	23
1.8.3 Voltametría de Onda Cuadrada.....	23
1.8.4 Voltamperometría de redisolución anódica.. ..	24
1.9 Técnicas para validación de métodos .....	24
1.9.1 Curvas para la calibración de métodos. . ....	24
1.9.2 Parámetros para validar métodos. ....	25
1.9.3 Parámetros para validar los métodos voltamperométricos en arsénico. ....	26
2. METODOLOGIA .....	27
2.1 Ubicación del área de estudio .....	27
2.2 Materiales, Reactivos y Equipos.....	28
2.2.1 Materiales .....	28
2.2.2 Reactivos.....	28
2.2.3 Equipos.....	28



2.3 Desarrollo Experimental.....	29
2.3.1 Solución para limpieza de los materiales .....	29
2.3.2 Solución electrolítica de Soporte .....	29
2.3.3 Solución Patrón en muestras sintéticas.....	29
2.3.4 Preparación de muestras sintéticas.....	29
2.4 Preparación de muestras reales del concentrado de oro .....	30
2.4.1 Muestra de concentrado de oro. ....	30
2.4.2 Tratamiento de la muestra de concentrado de oro. ....	30
2.4.3 Medio acuoso de la muestra de concentrado de oro. ....	30
2.4.4 Lectura de muestras obtenidas a partir de la digestión ácida del concentrado de oro.....	31
2.4.5 Precipitación de la muestra Real con diferentes Reactivos .....	32
3. RESULTADOS Y DISCUSION.....	33
3.1 Limpieza de electrodo de trabajo .....	33
3.2 Optimización de los parámetros para la determinación de arsénico mediante SWV .....	34
3.2.1 Solución electrolítica. ....	34
3.2.2 pH de la solución de buffer de L-Cisteína y Ácido Clorhídrico. ....	34
3.2.3 Evaluación de la Frecuencia y Amplitud de Onda Cuadrada.....	35
3.3 Análisis de As en muestras sintéticas por el método de SWVAS .....	35
3.3.1 Efecto de la Cronoamperometría. ....	35
3.3.2 Método de Onda Cuadrada para la determinación de As en muestras sintéticas.....	36
3.4 Parámetros para validación del método Voltamperométrico para Arsénico .....	36
3.4.1 Sensibilidad y Linealidad.....	37
3.4.2 Precisión.....	38
3.4.3 Límites de detección y cuantificación .....	39
3.5 Resultados para muestras Reales .....	40
3.5.1 Concentración de ppm en muestra sólida de concentración de Au. ....	43
4. CONCLUSIONES .....	43
5. RECOMENDACIONES .....	45
ANEXOS .....	52

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Criterios de calidad del suelo.....	19
<b>Tabla 2.</b> Parámetros para validar arsénico por voltamperometría de onda cuadrada .	26
<b>Tabla 3.</b> Coordenadas Planta de Beneficio METALESA S.A.....	27
<b>Tabla 4.</b> Diluciones de As para diferentes concentraciones .....	29
<b>Tabla 5.</b> Diluciones para Muestras Reales .....	32
<b>Tabla 9.</b> Concentración versus corriente media de As.....	39
<b>Tabla 10.</b> Límites de detección y cuantificación para As .....	40
<b>Tabla 11.</b> Análisis de Arsénico en muestras de concentrado aurífero.....	41

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Técnicas Electroanalíticas más usuales .....	20
<b>Figura 2.</b> Voltametría Cíclica .....	22
<b>Figura 3.</b> Señales de excitación aplicada en DPV .....	23
<b>Figura 4.</b> Voltamperometría de Onda Cuadrada .....	24
<b>Figura 5.</b> Curva de calibrado para $\text{FeSCN}_2^+ \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .....	25
<b>Figura 6.</b> Mapa de planta de beneficio Metalesa S.A. ....	27
<b>Figura 7.</b> Proceso para obtención de las muestras reales.....	31
<b>Figura 8.</b> Curva para limpieza de electrodo de trabajo; voltametría cíclica con solución de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M.....	33
<b>Figura 10.</b> Voltamograma de respuesta electroanalítica de la muestra de concentrado de oro. Potencial inicio: 0 V, potencial final: 1.1 V. Frecuencia: 60 Hertz. ....	41

## INDICE DE ANEXOS

<b>Anexo 1:</b> Materiales y Equipos utilizados para la validación del Método Voltamperométrico.....	53
<b>Anexo 2:</b> Procedimiento para el secado y digestión de la muestra de concentrado de Au.....	54
<b>Anexo 3:</b> Análisis por espectrometría de absorción atómica realizado a la muestra de concentrado de Au.....	57
<b>Anexo 4:</b> Análisis por espectrometría de absorción atómica realizado a la muestra de concentrado de Au.....	58

## INDICE DE ILUSTRACIONES

<b>Ilustración 1.</b> Electrodo de referencia, trabajo y contraelectrodo en celda electrolítica .....	52
<b>Ilustración 2.</b> Mufla acondicionada a una temperatura de 70°C .....	52
<b>Ilustración 3.</b> Concentrado de Au listo para secar .....	53
<b>Ilustración 4.</b> Secado del Concentrado de Au .....	53
<b>Ilustración 5.</b> Pulverizado de la muestra seca.....	54
<b>Ilustración 6.</b> Extracción de gases nitrosos en la campana extractora.....	54
<b>Ilustración 7.</b> Digestión acida de la muestra de concentrados de Au.....	55
<b>Ilustración 8.</b> Análisis por espectrometría de absorción atómica por el laboratorio METALOR.....	56
<b>Ilustración 9.</b> Análisis en el equipo de fluorescencia de rayos x para determinación del % As.....	58
<b>Ilustración 10.</b> Análisis por fluorescencia de Rayos x.....	58

## INTRODUCCIÓN

La minería en el Ecuador se remonta ya desde hace algunas décadas atrás para ser exactos en el siglo XVI, por las diferentes culturas que en dicha época se encontraban, pero a medida de la conquista española se fueron redescubriendo sitios para la explotación de diferentes minerales y piedras preciosas, todas estas concesiones mineras se encuentran ubicadas en su mayoría en la provincia de Azuay, cantón Ponce Enríquez.<sup>1</sup>

En su mayoría los minerales más apreciados en dicha provincia son el Au y el Cu, por lo mismo los concentrados se encuentran en grandes cantidades y estos son exportados a otros países, principalmente China donde se les da el tratamiento requerido para la extracción de diferentes metales que se encuentren en ellos.<sup>2</sup>

Por otra parte el As al ser un metal pesado, se encuentra en dichos concentrados lo cual acontece que las empresas mineras tengan penalizaciones las mismas que variarían dependiendo de la concentración de este metal, para lo cual en el presente trabajo los autores han optado por la validación de un método Voltamperométrico de redisolución anódica por onda cuadrada mejor conocido por sus siglas en inglés como (SWVAS) el mismo que debe cumplir con ciertos parámetros como son la sensibilidad, exactitud límites de detección y cuantificación.

El Método de voltamperometría es una de las técnicas más conveniente ya que por lo general preconcentra el analito de interés en la superficie de un electrodo de trabajo, el mismo que será dopado con punta de oro y así poder medir la cantidad de As presente en la muestra de interés. Por lo general es difícil de detectar ya que, al ser un metal pesado, solo puede ser medible en trazas o ultratrazas (ppm o ppb).

Así mismo se pretende realizar la validación del método con las muestras de concentrado de oro que serán extradías por flotación en la empresa minera METALESA S.A, dicha empresa está dedicada a la extracción de productos mineros como son el Au y los concentrados de Au y de Ag, donde su mayor comprador es Italia y China.<sup>3</sup>

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Validar un método voltamperométrico para determinación de arsénico en concentrado aurífero de Planta de Beneficio METALESA S.A periodo 2022.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Aplicar un método de digestión ácida para las muestras de concentrado de oro en la Planta de Beneficio METALESA S.A.
- Determinar la concentración de arsénico presente en concentrados de oro obtenidos mediante procesos auríferos de flotación, utilizando el método voltamperométrico de onda cuadrada.
- Establecer los parámetros de validación, para la determinación del método voltamperométrico.

## 1. MARCO TEORICO

### 1.1 Antecedentes

A nivel mundial la minería es una de las principales fuentes de ingresos para muchas familias y la que más PBI brinda a los países en vías de desarrollo, siendo la minería a pequeña escala la que más trabajo brinda a dichas familias.<sup>4</sup>

La historia menciona que ya desde el año 1500 o desde hace varios años atrás, mucho antes que llegaran los españoles al poder el Ecuador era ya un país minero, ya que los incas poseían herramientas arcaicas para extraer el oro, cobre y platino y realizar figuras o determinadas posesiones de valor. Esta se desarrollaba en aquella época en forma artesanal y de pequeña escala.<sup>5</sup>

Por otra parte la fiebre del oro ocurrió con la llegada de los españoles a América, y posteriormente a Quito, esto permitió la fundación de algunas ciudades importantes en la minería actual, entre las cuales destacan Zamora, Cuenca, Portovelo y Zaruma, en aquella época no existían las regulaciones correctas para la extracción de minerales preciosos, tras la explotación de algunos yacimientos ubicados en dichas ciudades se dio paso libre a que pequeños mineros y mineros artesanales realicen la extracción de minerales como oro, plata, cobre, platino, entre otros.<sup>6</sup>

La extracción de minerales preciosos, como oro o plata, se ve inmersa en una gran polémica, ya que algunas provincias se niegan rotundamente a la extracción de dichos minerales, pero se debe tener en cuenta que la minería a gran escala ya se encuentra enraizada en el País, esta se ha extendido a algunas provincias como son Zamora Chinchipe, Azuay, Guayas, Pichincha, Tungurahua, Chimborazo, Morona Santiago, Imbabura, entre otras.<sup>7</sup>

### 1.2 Piritas y Arsenopiritas

Las piritas se encuentran en mayor abundancia en la provincia de Azuay debido principalmente a su composición de limonita compactas y roca, la misma que por lo general se encuentra de manera libre, así mismo su estructura presenta hierro y azufre en mayor proporción este último, por lo mismo el Au presente en las betas se encuentra de manera encapsulada la cual procede a que el proceso de lixiviación no sea factible para este tipo de minerales, por lo mismo se utiliza la flotación la cual permite concentrar la mayor proporción de oro presente en el mineral.<sup>8</sup>



Por otra parte, el oro se encuentra ya sea se forma visible o invisible en este tipo de rocas como son las arsenopiritas, por lo mismo puede encontrarse desde algunas  $\mu\text{m}$  hasta micras, por lo mismo estas presentan su estructura betas de cuarzo un poco más compleja ya que en ella contiene Hierro, Azufre y Arsénico.<sup>9</sup>

En la antigüedad estas eran usadas como fuentes principales para la extracción de ciertos metales entre ellos el As, Au, Fe entre otros por lo tanto los procesos de extracción son sencillos ya que por lo general la arsenopirita es estable en condiciones cuando el agua llega a saturar la roca o mineral, por lo tanto, puede pasar décadas almacenada sin presentar ningún tipo de problemas.<sup>10</sup>

### **1.3 Concentrados de oro**

Por lo general los concentrados de oro solo son obtenidos cuando la empresa minera realiza flotación, este concentrado es expendido a diferentes países sin ningún tratamiento previo y solo con ciertos controles de la cantidad de arsénico presente en el mismo, referentes al límite permisible de arsénico en el mismo concentrado. Por otra parte, actualmente no existen las tecnologías, ni los métodos adecuados para la extracción de los minerales encontrados en los concentrados.<sup>11</sup>

La mayoría de estos concentrados son vendidos a empresas peruanas y empresas chinas que están dispuestas a comprarlos sin ningún tipo de regularización, pero en cuanto a la cantidad de arsénico es penalizado por la empresa que compra el concentrado o simplemente no es aceptado por dichas empresas.

Actualmente en Ecuador existe un solo proyecto minero a gran escala dedicado a la exportación de concentrados de oro la cual es conocido como fruta del norte, este proyecto de gran magnitud reporto 66,721 onzas de oro en concentrado, en el primer trimestre del año 2021 y la mayor parte de la exportación es redirigida directamente hacia China con alianzas estratégicas que mantiene el país.<sup>12</sup>

Ecuador y China mantienen una alianza estratégica para el fortalecimiento de varios recursos entre los cuales constan: energía, petróleo, inversión minera, pesca entre otros. Por citar un ejemplo, para la inversión minera, Ecuador ha tenido una participación del 5.4 % en las importaciones de China en los últimos 5 años y esto va en aumento, demostrando así que la relación económica con China se mantiene.<sup>13</sup>

Uno de los principales productos de exportación hacia China desde Ecuador son los concentrados de oro, los cuales no pagan ningún tipo de arancel para ingresar al país asiático.

Así mismo desde el año 2012 las exportaciones a dicho país han ido aumentando considerablemente registrando un crecimiento de más del 164%.<sup>13</sup>

#### **1.4 Digestión ácida**

La digestión ácida es la encargada de transformar un sólido en una solución acuosa mediante la mezcla de ácidos concentrados como:  $\text{HNO}_3$ -  $\text{HCL}$ -  $\text{HClO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ , para la obtención de una digestión total.<sup>14</sup>

*1.4.1 Tipos de digestión ácida.* Los métodos más comunes para realizar una digestión ácida son los siguientes: digestión asistida por ultrasonido y digestión asistida por microondas.

*1.4.1.1 Digestión asistida por ultra sonido.* El método de digestión asistida por ultrasonido dispone de energía facilitada del ultrasonido, esta es desarrollada mediante un proceso lento en donde su energía va incrementada. Los ácidos utilizados son el  $\text{HCL}$ -  $\text{HNO}_3$  en relación 3:1 respectivamente, se obtiene la digestión sumergiendo la muestra en un baño para que actúe la irradiación ultrasónica.<sup>15</sup>

*1.4.1.2 Digestión asistida por microondas.* Este método se enfoca de manera principal a un proceso de digestión mediante ácidos, también en extracción de compuesto volátil. Este tipo de microondas emplea rangos de frecuencia desde 300 hasta 300000 MHz. Según lo mencionado en la literatura, para este método se trabajará con 2450 Mhz.<sup>16</sup>

#### **1.5 Contaminación por metales pesados**

Por lo general estos metales pesados son esenciales para el organismo, algunos constituyen cofactores que ayudan a las funciones bioquímicas del cuerpo, el problema se ocasiona cuando estamos expuestos a compuestos inorgánicos como en este caso el arsénico que es sumamente tóxico en su presencia inorgánica, ocasionando graves enfermedades.<sup>17</sup>

La contaminación por metales pesados proviene de diferentes fuentes, citando una de las más importantes o relevantes para la investigación es la contaminación el suelo ya que a lo largo del tiempo la concentración de los mismos, como es el caso del arsénico, se ha ido acumulando por los procesos industriales que son producidos por la minería subterránea.<sup>18</sup>

Así mismo algunas de las contaminaciones por metales pesados son ocasionadas generalmente cuando su densidad es mayor a 4 g/mL y su peso atómico es superior a 20, citando algunos tenemos al cadmio, plomo, cobre, níquel y arsénico, todos con pesos atómicos muy elevados.<sup>19</sup>

*1.5.1 Arsénico.* Se mencionan las tres maneras comúnmente utilizadas para clasificar al arsénico las cuales son: compuesto de arsénico inorgánico, compuestos de arsénico orgánico y como gas arsina y arsinas sustituidas.<sup>20</sup>

El arsénico es un metaloide de origen natural presente en aire, suelo, agua. Cuenta con propiedades metálicas y no-metálicas, siendo el arsénico inorgánico uno de los elementos de mayor toxicidad, así mismo algunos factores que influyen en su nivel de toxicidad son la valencia con la que actúa, ya que de esta dependerá prácticamente la mayor parte de su toxicidad.<sup>21</sup>

*1.5.2 Vías de exposición.* Las principales vías de exposición por lo general son el suelo y el agua, debido a la extracción minera, el uso indebido de plaguicidas, herbicidas, etc.<sup>22</sup>

Por otra parte, es un elemento fundamental para la industria del algodón, de las tecnologías como son utilización en semiconductores y para la creación de materiales de fibra óptica. Así mismo la preocupación se debe a que este está presente en los suelos de cosecha de algunos alimentos importantes, como por ejemplo el arroz. El cual capta con facilidad a este metal, así que todas las personas están expuestas a este metal que es sumamente toxico, como ya se mencionado, y sumamente perjudicial para la salud.

*1.5.3 Límites permisibles en suelo.* La Legislación secundaria del Medio Ambiente informa mediante el libro VI en su anexo 2 las normas de calidad del recurso suelo, donde se establecen los criterios de la calidad del suelo para la cantidad de As de uso industrial son de 5 mg/kg, presentados en la tabla 1.

**TABLA 1. Criterios de calidad del suelo**

Sustancia	Unidades (concentración en peso seco)	Uso del suelo
<b>Parámetros generales</b>		
Conductividad	mmohs/cm	2
pH		6 a 8
<b>Parámetros inorgánicos</b>		
Relación absorción sodio		4
Arsénico(inorgánico)	mg/kg	5
Boro (soluble en agua caliente)	mg/kg	1
Cadmio	mg/kg	0.5

**Fuente:** TULSMA LIBRO VI ANEXO 2<sup>23</sup>

*1.5.4 Niveles trazas y ultratrazas.* Los elementos traza se encuentran de forma natural en el organismo en pequeñas concentraciones siendo medidos en ppm o ppb.

Por otra parte, los elementos traza se pueden considerar claros indicadores de contaminación ya sea por agua, suelo o aire, ya que mediante ellos se logra medir la concentración de los mismos utilizando diferentes parámetros y observando valores referenciales, así mismo es necesario que sean contabilizados de manera cuantitativa, ya que algunas literaturas mencionan que deben representar el 0,01% de la masa corporal, para no considerarse tóxicos o perjudiciales para la salud.<sup>24</sup>

Los elementos ultratrazas difieren un poco del término traza ya que los primeros se encuentran en el organismo, pero su límite de detección está muy por debajo del mismo, lo cual lo hace que sean mucho más difíciles de detectar, por lo cual algunas literaturas como<sup>25</sup> los consideran “posiblemente esenciales o indispensables”.

Y así mismo no existe una información certera o confiable que nos indique la esencialidad de los elementos ultratrazas en el organismo.<sup>26</sup>

No existen valores de referencia para estos elementos, pero si existe el grado de impregnación tóxica en ciertas poblaciones de referencia.

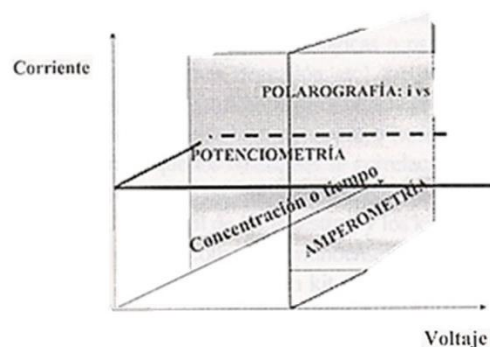
### 1.7 Técnicas electroanalíticas

En este tipo de técnicas solo interviene un electrodo y una muestra, suele realizarse de manera parecida a las reacciones redox, pero con esa pequeña diferencia mencionada, ya que en las reacciones redox por lo general intervienen dos muestras ya sean iguales o diferentes. Por lo tanto, estudian las propiedades eléctricas de una disolución en la llamada "célula electroquímica". Estas técnicas se caracterizan por una alta sensibilidad, su gran selectividad y elevada precisión. El límite de detección puede ser menor de 10-10 M.<sup>27</sup>

El equipo más utilizado en esta técnica es el potenciostato ya que aquí se mide el flujo de corriente entre los electrodos de trabajo y los de referencia mediante un potencial, teniendo como parámetros al potencial eléctrico, Resistencia e intensidad de la corriente.<sup>28</sup>

Las variables que se deben tener en cuenta para un análisis de un sistema electroanalítico son: la intensidad de corriente, la composición y el potencial. Por lo mismo en la figura 1 se exponen dichas variables al momento de realizar una técnica electroanalítica, se aprecia la potenciometría en primer plano, justo en la parte de en medio, paralelo a la corriente vs el voltaje, luego sigue la amperometría que toma en cuenta a la concentración o el tiempo de análisis del analito de interés y la polarografía en la parte superior se analiza a la corriente(i) vs el voltaje(V).

Figura 1. Técnicas Electroanalíticas más usuales



Fuente: Gómez<sup>29</sup>

Así mismo estas técnicas se pueden clasificar en tres grupos los cuales son:

- Métodos potenciométricos
- Métodos coulombimétricos
- Métodos voltamperométricos

*1.7.1 Métodos potenciométricos.* En estos se utiliza una celda electroquímica y por lo general mide el potencial y la actividad que se desea analizar en un analito. Aquí también es necesario utilizar electrodos de referencia los cuales deben tener las siguientes características: tener un potencial conocidos y constante.<sup>30</sup>

Los electrodos indicadores por otra parte ayudan a que exista una respuesta mucho más rápida y que el método sea reproducible a los cambios que se llegasen a presentar en el analito.

*1.7.2 Métodos coulombimétricos.* En estos se mide principalmente la cantidad de electricidad que se consume durante el análisis o durante el proceso, en el analito.

Estos métodos están basados en una serie de técnicas que incluyen la primera y la segunda Ley de Faraday, las cuales mencionan que la masa de una sustancia transformada en una interfase polarizada durante a electrolisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que se transfiere a dicho electrodo.<sup>31</sup>

Por lo general estos métodos son de orden cuantitativo y no necesitan que el producto final sea un sólido, ya que se puede realizar en soluciones acuosas, así mismo es muy preciso y se clasifican de manera general en coulombimetría potencioestática y coulombimetría amperostática.<sup>32</sup>

*1.7.3 Métodos voltamperométricos.* El método analiza la respuesta de la corriente y el potencial de un electrodo inducido en una solución como analito, por lo general mide la intensidad de la corriente que es aplicada sobre un electrodo indicador. En el caso para medir la concentración de arsénico se deben utilizar valoraciones amperométricas.<sup>33</sup>

## **1.8 Técnicas voltamperométricas**

Estas técnicas ofrecen una alta sensibilidad, mayor precisión y menores costos de operación.

Por el mismo fundamento hemos optado en aplicarla ya que muchas empresas mineras no realizan este tipo de técnicas o no tienen los equipos necesarios para la misma, una de las ventajas que poseen las técnicas voltamperométricas es que principalmente poseen una alta sensibilidad y un amplio rango de concentración para especies inorgánicas, en este caso el arsénico en su forma inorgánica. Otra ventaja importante es que los tiempos de análisis del analito son sumamente rápidos hablando simplemente de segundos.<sup>27</sup>

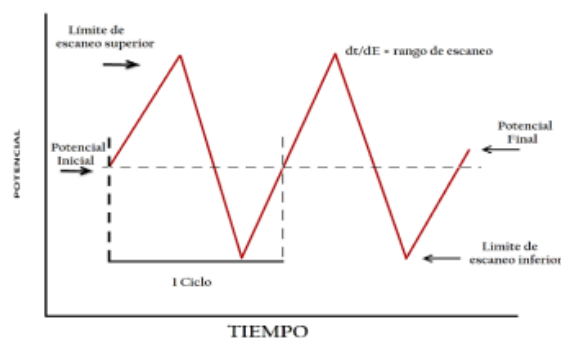
Por otra parte, las técnicas más comunes utilizadas en el análisis de metales pesados son las siguientes:

- Voltamperometría cíclica
- Voltamperometría pulso diferencial
- Voltamperometría de onda cuadrada

**1.8.1 Voltamperometría cíclica.** Esta técnica consiste en un procedimiento que ha sido utilizado ampliamente hoy en día ya que se la utiliza como una herramienta para evaluar la actividad de un analito, aquí se utiliza una sola celda electrolítica en ella se introduce el analito de interés con un sistema de tres electrodos como podrían ser electrodo de trabajo, electrodo de referencia y un electrodo de platino que sirve de manera auxiliar para el análisis.<sup>34</sup>

La figura 2 muestra principalmente una voltamperometría cíclica la cual está compuesta por las variables tiempo y potencial, así mismo cada pico indica el límite de escaneo del analito de interés.

Figura 2. Voltametría Cíclica

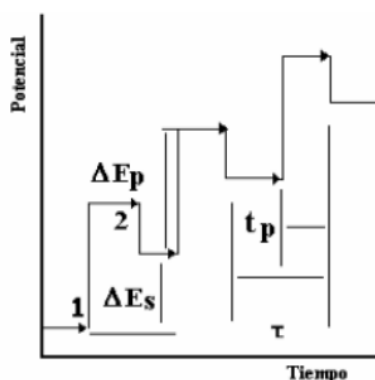


**Fuente:** Admiral Instruments<sup>35</sup>

1.8.2 *Voltamperometría Pulso diferencial*. Esta técnica es útil especialmente cuando los niveles de las trazas son de especies inorgánicas u orgánicas, consiste principalmente en enviar una serie de pulsos en forma de escalera, por donde la potencial irá aumentando gradualmente entre ciertos intervalos de 10 y 100 mV, la amplitud de pulso se mantendrá constante durante toda la trayectoria.<sup>36</sup>

La figura 3 muestra señales de excitación las cuales son aplicadas en DPV, así mismo estas se encuentran en relación al potencial y al tiempo, cada escalón es una diferencia de potencial que va en función del tiempo.

Figura 3. Señales de excitación aplicada en DPV



**Fuente:** Martínez<sup>36</sup>

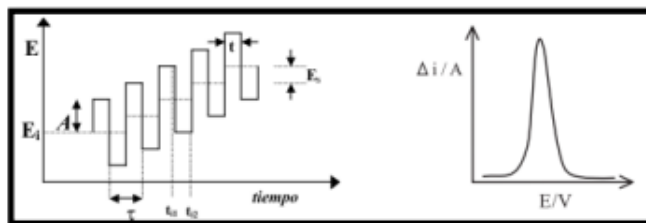
1.8.3 *Voltametría de Onda Cuadrada*. Es un método sensible y muy eficaz para evaluar a los metales pesados como analitos presentes en las muestras.<sup>37</sup> Consiste en medir la corriente durante ciertos intervalos de tiempo muy cortos, con lo que se consigue un voltagrama.

Esta es la técnica que presenta mayor sensibilidad frente a otras ya que la intensidad de corriente resulta de dos corrientes sumadas como son la anódica, que es la fase positiva y en oxidación, Por otra parte, la catódica, que es la fase negativa y en reducción.<sup>38</sup>

La figura 4 muestra la relación del tiempo vs la corriente (E), como se observa para voltametría de onda cuadrada los tiempos son cortos y por lo general se interpreta que el pulso de onda es positivo cuando el número para el tiempo va hacia la derecha y cuando es hacia la izquierda este será negativo.



Figura 4. Voltamperometría de Onda Cuadrada



**Fuente:** Huertas<sup>38</sup>

**1.8.4 Voltamperometría de redisolución anódica.** Existen dos tipos de redisolución como son la catiónica y anódica, en el caso del presente proyecto se podrá utilizar la anódica debido principalmente a que el arsénico al ser un metal pesado solo puede ser medible en trazas y tiene un límite de detección que va desde  $10^{-10}$  hasta  $10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup>.<sup>39</sup>

La voltamperometría de redisolución anódica preconcentra el analito mediante su reducción en una película delgada sobre el electrodo de trabajo (electrodo de oro). Adicionalmente, el potencial se vuelve más positivo y oxida la especie en la solución. La corriente medida durante la oxidación es proporcional a la cantidad de analito que fue depositada en la misma.<sup>27</sup>

Por otra parte, esta técnica es sumamente importante ya que tiene un alto grado de confianza, la cual es necesaria para la calidad de los resultados finales.

## 1.9 Técnicas para validación de métodos

Para que la validación de un método analítico sea eficaz es importante verificar y documentar los parámetros de validación como, por ejemplo: exactitud, precisión, robustez, selectividad, cuantificación, límite de detección y sensibilidad.<sup>40</sup>

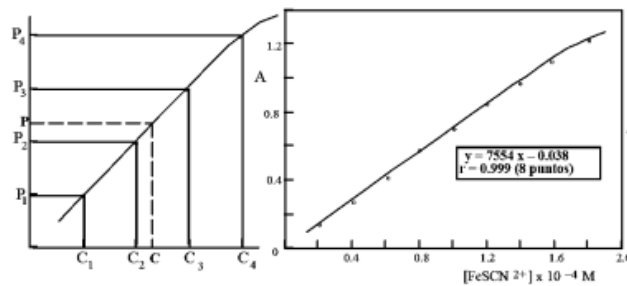
Por otra parte, la finalidad de la validación de un método es principalmente demostrar que este es apto para el propósito planteado y que los resultados obtenidos de la validación sean confiables.

**1.9.1 Curvas para la calibración de métodos.** Estas son obtenidas a través de una serie de patrones y a través de muestras con concentración conocidas para la cual todas ellas deben tener las mismas condiciones.

Esta es empleada para determinar la concentración de una muestra desconocida por lo cual se mide la magnitud de los patrones obteniendo resultados por interpolación.

La figura 5 presenta una curva de calibrado para la especie de tiocianato de hierro ( $FeSCN2^+$ ), en la misma se representa una curva de calibrado la cual tiene una  $R^2$  de 0,999 exactos, lo cual indica que la curva es óptima para posteriores análisis.

Figura 5. Curva de calibrado para  $FeSCN2^+ \cdot 10^{-4} M$



**Fuente:** Niño<sup>41</sup>

1.9.2 *Parámetros para validar métodos.* Algunos de los parámetros que siempre se deben tomar en cuenta son:

- **Límite de detección:** Mide la concentración más baja del analito, su importancia radica principalmente en que la probabilidad de detección no cambia ocasionalmente de 0 a 1 por lo cual, cuando cruza por cierto umbral se puede determinar con la siguiente ec. (1):<sup>28</sup>

$$L_0D = 3s \quad (1)$$

Donde:

$L_0D$  : equivale al límite de detección

$s$  : Desviación estándar

- **Exactitud:** Este parámetro expresa la cercanía al verdadero valor o valor real y por lo general se estudia en forma de veracidad que no es más que la cercanía de la media de un conjunto de resultados que son producidos por el método con referencia al valor real. Y es expresada en forma de sesgo.<sup>55</sup>
- **Precisión:** Por otra parte, la precisión mide la cercanía de los resultados con respecto a otros y se expresa en desviación estándar, la misma que describe la dispersión de los resultados.

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad (2)$$

Donde:

$s$  : Desviación estándar

$\bar{x}$  : Media aritmética

- **Sensibilidad:** Es la pendiente de la curva, el cambio de la concentración del analito que se desea analizar.
- **Límite de cuantificación:** Se basa en un método analítico por el cual se mide la concentración mínima del analito por medio de condiciones experimentales optimas,<sup>27</sup> calculado con la siguiente formula:

$$LOQ = 10s \quad (3)$$

Donde:

$LOQ$  : Limite de cuantificación.

$s$  : Desviación estándar.

1.9.3 *Parámetros para validar los métodos voltamperométricos en arsénico.* Según Vásconez <sup>42</sup>, elegir el potencial de preconcentración más adecuado, asegura que todo el arsénico presente en la muestra se preconcentre sobre la superficie del electrodo de oro. La tabla 2 demuestra los parámetros propios para la validación del método por voltamperometría de onda cuadrada en aguas residuales.

**TABLA 2. Parámetros para validar arsénico por voltamperometría de onda cuadrada**

Indicadores	Valores
Starting potential	0
Voltage step	0,006 V
Pulse amplitude	0,05 V
Square wave frequency	60 Hz
Current ranging	1 mA

**Fuente:** Camacho<sup>19</sup>

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Ubicación del área de estudio

La planta de beneficio METALESA S.A se encuentra ubicada geográficamente en las coordenadas UTM cuyo punto de partida y demás vértices están referenciados al DATUM PSAD-56, zona geográfica 17 S.<sup>43</sup> Ver tabla 3 y la figura 6.

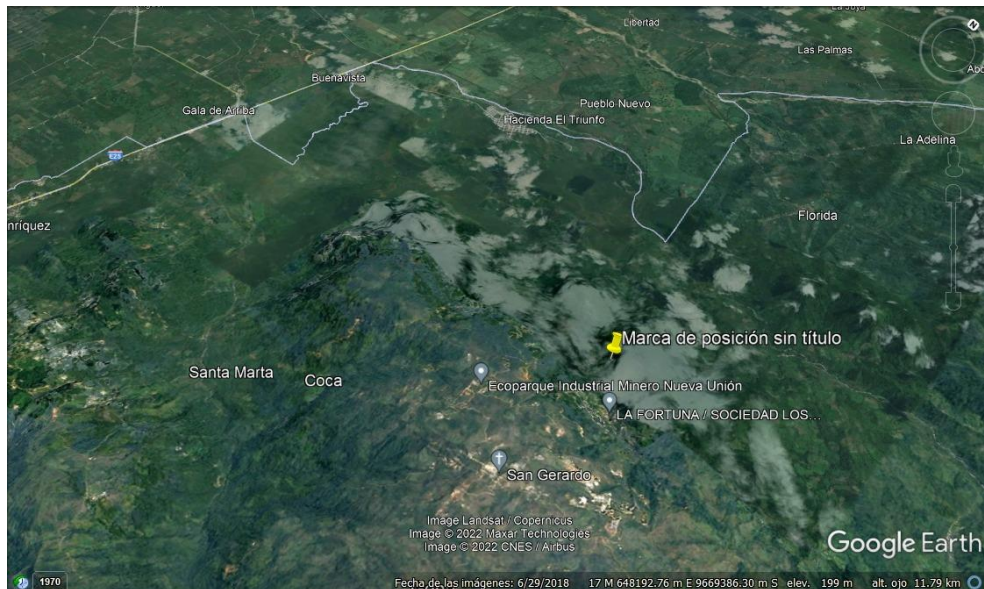
**TABLA 3. Coordenadas Planta de Beneficio METALESA S.A**

PUNTOS	X-E	Y-S
P. P	652400	9665700
1	652600	9665700
2	652600	9665300
3	652400	9665300

**Fuente:** Basurto<sup>43</sup>

La figura 6 muestra el mapa de la planta de beneficio METALESA S.A, donde se realizó las respectivas tomas de muestras para concentrados de Au.

Figura 6. Mapa de planta de beneficio METALESA S.A



**Fuente:** Google Earth

## 2.2 Materiales, Reactivos y Equipos

### 2.2.1 Materiales

- Fundas ziploc para toma de muestra
- Bata de laboratorio
- Palas
- Espátula
- Balón volumétrico (25; 100; 250; 100) ml
- Micropipetas de 1; 20  $\mu\text{L}$
- Micropipetas de 1; 100  $\mu\text{L}$
- Piseta
- Varilla de agitación
- Recipientes de vidrio con tapa
- Celda electroquímica 25 mL
- Electrodo de Referencia (Ag/ AgCl)
- Contra electrodo (alambre de platino)
- Electrodo de trabajo (teflón dopado con punta de oro)

### 2.2.2 Reactivos

- Solución patrón de arsénico 1000 ppm
- Ácido Nítrico concentrado al 99% ( $\text{HNO}_3$ )
- Ácido Clorhídrico concentrado 35% ( $\text{HCl}$ )
- L-Cisteína 99% ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ )
- Alúmina Micro Polish Powder 0.05 micron
- Agua destilada
- Agua desionizada
- Cloruro de potasio (KCl)
- Ferricianuro de Potasio  $\text{K}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$

### 2.2.3 Equipos

- Balanza analítica Marca Radwag, Modelo AS 220.X2
- Potenciómetro Marca Boeco, Modelo BT-675
- Termoreactor digital Marca Hach, Modelo DRB 200

- Potenciostato- Admiral instruments, acoplado a un software Squidstat Plus

## 2.3 Desarrollo Experimental

2.3.1 *Solución para limpieza de los materiales.* Para realizar la solución de limpieza de los materiales se agrega 4468  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  0,1 M químicamente puro en un balón volumétrico de 1000 mL aforado con agua destilada, se procede a homogenizar la solución.

2.3.2 *Solución electrolítica de Soporte.* Se pesa aproximadamente 20 g de L-Cisteína y 306,4  $\mu\text{l}$  de HCl aforados en conjunto con agua desionizada en un balón volumétrico de 1000 ml, se homogeniza y se deja reposar hasta su posterior uso.

2.3.3 *Solución Patrón en muestras sintéticas.* Mediante la fórmula de disolución se prepara una solución de patrón secundaria de 20 ppm de As, se vierte la sustancia en un balón volumétrico de 100 mL aforando con agua desionizada para luego ser homogeneizada.

2.3.4 *Preparación de muestras sintéticas.* Se preparó 5 diluciones de As con diferentes concentraciones (10, 25, 50, 75, 100) ppm.

Los cálculos para la preparación de las soluciones se realizaron utilizando la ec. (4):

$$V_1C_1 = V_2C_2 \quad (4)$$

En la Tabla 4 se presentan los valores para las diluciones de As en diferentes concentraciones. Cabe recalcar que se realiza este paso para determinar los parámetros óptimos para la determinación de As, que luego serán utilizados para las muestras reales.

**TABLA 4. Diluciones de As para diferentes concentraciones**

Concentraciones de As (ppm)	Concentraciones de As +Solución buffer
10	2,5 mL de As+ 22,5 mL
25	6,25 mL de As + 18,75 mL
50	12,5 mL de As + 12,5 mL

**TABLA 4. (Continuación)**

<b>Concentraciones de As (ppm)</b>	<b>Concentraciones de As +Solución buffer</b>
100	22,5 mL de As + 2,5 mL

**Fuente:** Elaboración Propia.

## **2.4 Preparación de muestras reales del concentrado de oro**

2.4.1 *Muestra de concentrado de oro.* La recolección de las muestras de concentrados de oro, se las obtendrán en diferente tiempo, de manera quincenal, donde se podrá evaluar el contenido de arsénico presente en ellas.

Se llegarán a recolectar aproximadamente 100 gramos que se depositaran luego en fundas ziploc con sello hermético, lo que ayudará a que la muestra no se contamine.

2.4.2 *Tratamiento de la muestra de concentrado de oro.* El procedimiento correspondiente a la extracción solido-liquido se realizó siguiendo los siguientes pasos:

- Recolectar aproximadamente 100 g de concentrado de oro en fundas ziploc
- Homogeneizar la muestra obtenida de concentrado de oro.
- Realizar un cuarteo a la muestra.<sup>44</sup>
- Almacenar la nueva muestra del cuarteo en fundas ziploc.
- Secar la muestra en la estufa a 70°C por 20 min.
- Pulverizar hasta obtener un polvo fino.
- Conservar en frascos con tapa hermética en el desecador hasta su posterior uso.

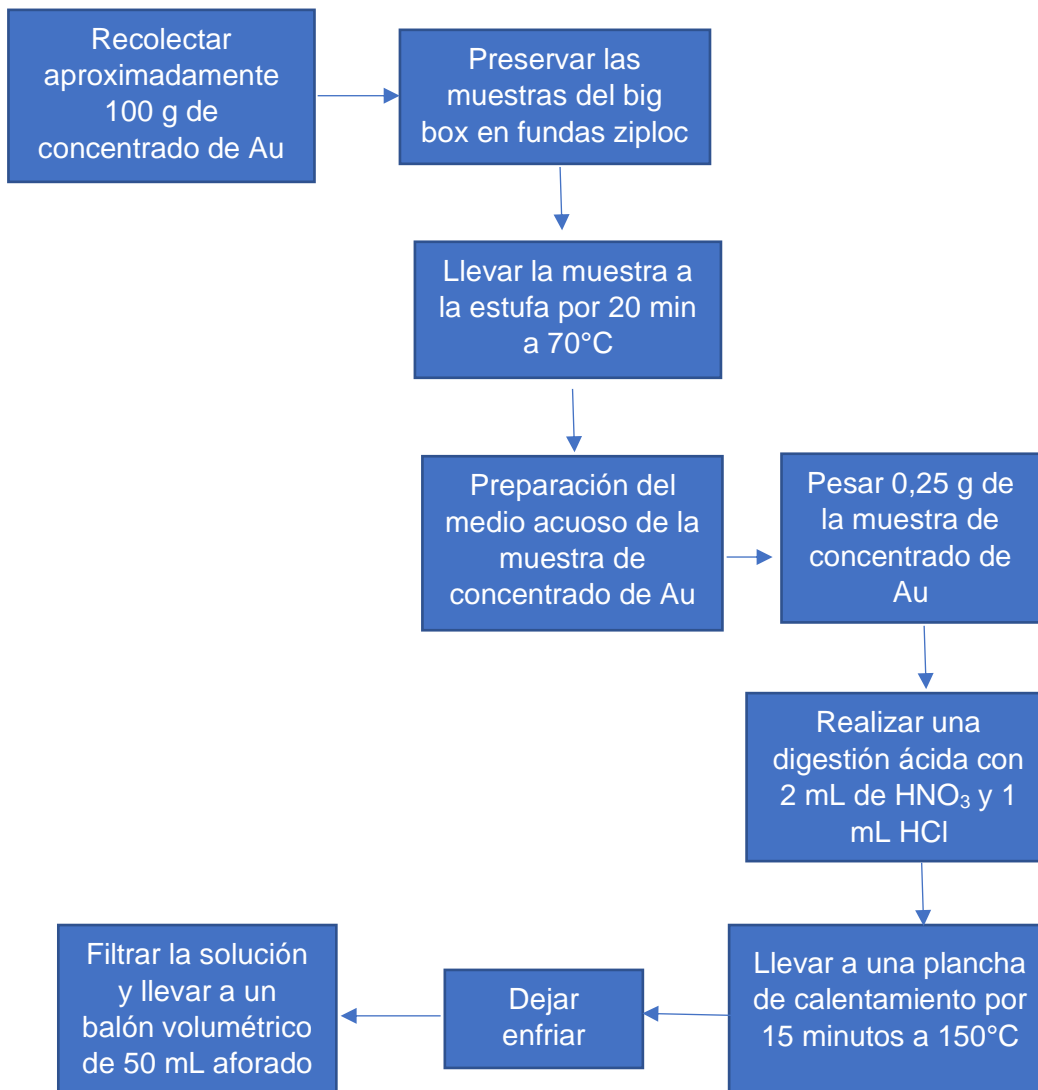
2.4.3 *Medio acuoso de la muestra de concentrado de oro.* Para poder obtener la muestra en un medio acuoso se prepara una digestión ácida con agua regia. Luego de esto se pesa aproximadamente 0,25 g de la muestra de concentrado de oro para ser depositada a continuación en frascos con tapa hermética, a esta se le agregará 2 mL de HNO<sub>3</sub> y 1 mL de HCl respectivamente.<sup>45</sup>

Esta muestra se llevará a una plancha de calentamiento a 150°C por 15 minutos o hasta que los gases nitrosos se hayan evaporado completamente, se deja reposar hasta que enfrié.

Para finalizar se filtra la muestra y se traslada a un balón volumétrico de 50 mL, aforado con agua desionizada hasta su posterior utilización.

La figura 7 muestra el diagrama de bloques en el cual se plantean los respectivos procedimientos a seguir para la obtención del medio acuoso de la muestra de concentrado de Au.

Figura 7. Proceso para obtención de las muestras reales



**Fuente:** Elaboración Propia

*2.4.4 Lectura de muestras obtenidas a partir de la digestión ácida del concentrado de oro.* Para la lectura de la muestra en el equipo de voltamperometría de onda cuadrada se realizaron 3 repeticiones de la muestra tratada.



Colocar volumen de 13 mL de muestra digerida en un balón volumétrico de 25 mL y aforado con la solución electrolítica la misma que tendrá un valor de pH aproximadamente de 1,30 luego se debe dar lectura a la muestra digerida en el potenciómetro.<sup>46</sup>

La tabla 5 muestra las diluciones de la muestra digerida obtenida por flotación de concentrado de oro y también los mL de la solución buffer más la muestra digerida.

**TABLA 5. Diluciones para Muestras Reales**

Muestra digerida		Solución buffer + muestra
Muestra por flotación de concentrado de oro	de	12 mL +13 mL

**Fuente:** Elaboración Propia.

#### 2.4.5 Precipitación de la muestra Real con diferentes Reactivos

2.4.5.1 *Precipitación para hierro.* Se deben realizar precipitaciones con diferentes reactivos en este caso se utilizó el ferricianuro de potasio que ayudaría a la precipitación del metal hierro. El mismo que se observara en el fondo de un tubo de ensayo que contiene a la solución.

Para esto se utilizó una relación 1:1 para la muestra real y para ferricianuro de potasio, los cuales se colocaron en un tubo de ensayo, y se observó una rápida precipitación del mismo, luego de esto se filtró la solución con papel filtro a un vaso de precipitación.<sup>47</sup>

2.4.5.2 *Precipitación para Aluminio.* Para este caso se utilizó amoníaco relación 1:1 con la muestra real filtrada anteriormente, así mismo se observó una rápida precipitación.<sup>48</sup>

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

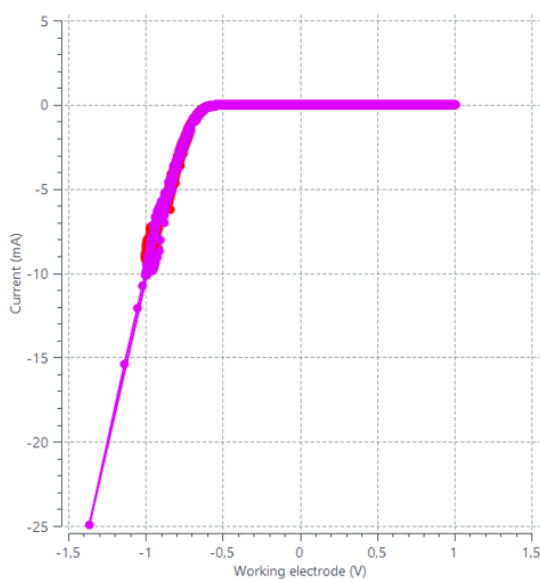
#### 3.1 Limpieza de electrodo de trabajo

Para garantizar el buen funcionamiento de los electrodos en donde se determinará arsénico de forma sintética y real, se empieza realizando la limpieza de los mismos para la debida determinación del analito; por lo cual, el electrodo de teflón dopado de punta de oro, será sometido a pulido sobre una superficie de disco Alúmina Micro Polish Powder 0,05 micrón por 5 minutos tratando de ir formando el número 8 en cada movimiento, se procede a enjuagar con agua destilada y se debe dejar secar.

Luego de esto se procede a eliminar las sustancias que se hayan incrustado en el electrodo mediante el método de voltamperometría cíclica con una solución previamente preparada de ácido sulfúrico 0,5 M.<sup>49</sup>

En la figura 8 se puede apreciar la corrida de dos ciclos con el potenciostato por lo mismo se observa claramente que en el electrodo de trabajo ya no existen ningún tipo de interferencias ya que principalmente forma un solo pico con curva recta, demostrando que no existen incrustaciones o interferencias en los electrodos.

Figura 8. Curva para limpieza de electrodo de trabajo; voltametría cíclica con solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M



**Fuente:** Elaboración propia

### 3.2 Optimización de los parámetros para la determinación de arsénico mediante SWV

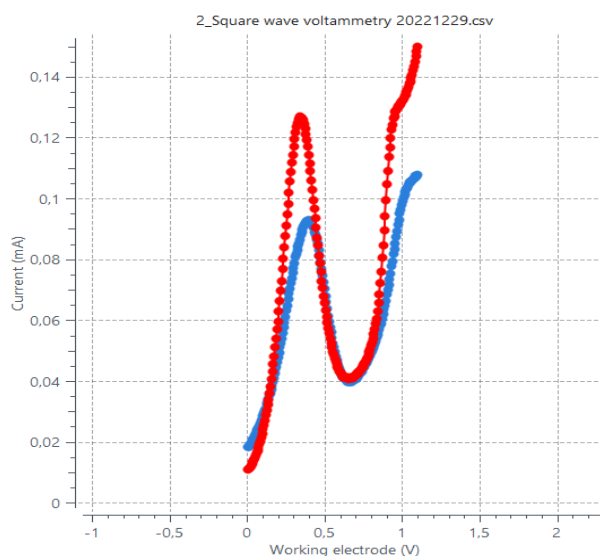
Se deben optimizar los parámetros más importantes para la correcta validación del analito de interés como el potencial de inicio, tiempo, paso de voltaje, potencial final, amplitud de pulso y frecuencia de onda cuadrada; para poder seleccionar los mejores parámetros se logró construir una curva la cual va desde concentraciones de 10 ppm de As hasta 100 ppm acompañado de la solución buffer de L-Cisteína aproximada de 0.3029 g y 76  $\mu$ L HCl todo ello en 250 mL de agua destilada.

*3.2.1 Solución electrolítica.* Se utilizó una solución electrolítica de HCl 0.01 M y L-Cisteína a pH 1,30 obteniendo buena señal electroanalítica.

En la figura 8 se logra observar un pico definido demostrando de que existe una señal óptima para el posterior análisis de muestra.

*3.2.2 pH de la solución de buffer de L-Cisteína y Ácido Clorhídrico.* La figura 9 muestra un voltamograma usando una solución buffer para medir la concentración de As en concentrado de Au, así mismo se logra observar que a un pH de 1,30 se obtiene mejor señal electroanalítica a diferencia de la solución a un pH 0,9, su pico es menor, concluyendo que el pH óptimo para la determinación de As es el primer parámetro.

Figura 9. Voltamograma del efecto del pH utilizando soluciones electrolíticas de L-Cisteína y HCL 0,01 M. a pH de 0,9 y 1,3



**Fuente:** Elaboración Propia

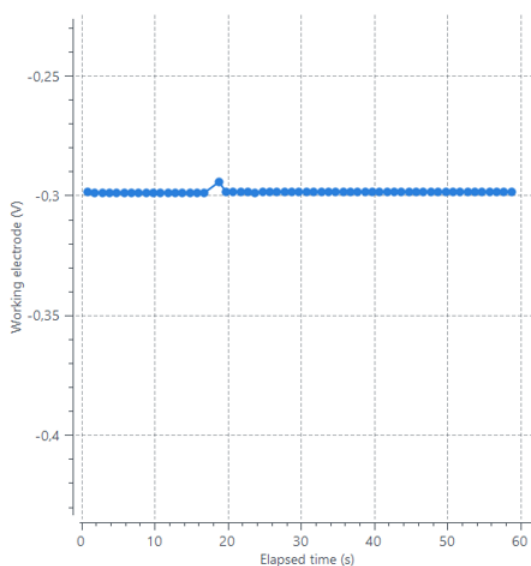
3.2.3 *Evaluación de la Frecuencia y Amplitud de Onda Cuadrada.* Mediante la experimentación se estimaron rangos de frecuencia a partir de 10 a 80 Hertz, donde se observó que, a una frecuencia de 60 Hertz y a una amplitud de pulso de 0,05 V se logró un mejor pico y por ende mayor señal electroanalítica, determinando parámetros óptimos para su validación.

### 3.3 Análisis de As en muestras sintéticas por el método de SWVAS

3.3.1 *Efecto de la Cronoamperometría.* El potencial que se eligió en el método de cronoamperometría fue de -0,3 V; resultados que indican una señal optima en donde no se ve involucrado burbujas alrededor del electrodo de teflón dopado con punta de oro, ni otras incrustaciones. A su vez, se trabajó con un tiempo establecido de 60 segundos.<sup>52</sup>

En la figura 10 se muestra una de la primera parte para la validación del método, se empieza con una cronoamperometría la cual consiste principalmente en la preconcentración del analito de interés, mediante el uso del potencial adecuado, con esto se puede asegurar que el As disuelto se concentre en el electrodo de trabajo y se obtengan mejores señales electrolíticas, mediante el análisis del tiempo establecido de 60 segundos y el potencial que fue de -0,3 V.

Figura 10. Cronoamperograma de respuesta electro analítica de muestras sintéticas de Arsénico. Potencial pre concentración -0.3 V, a 60 segundos



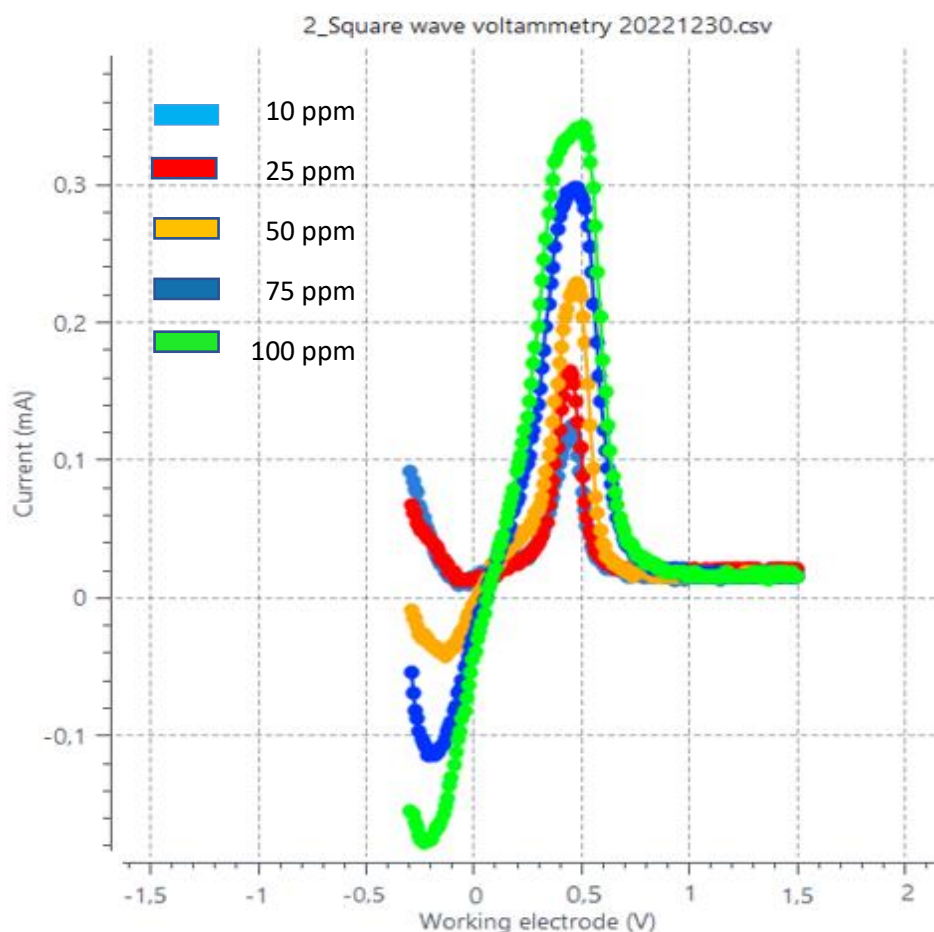
**Fuente:** Elaboración propia

3.3.2 Método de Onda Cuadrada para la determinación de As en muestras sintéticas. La figura 11 representa los voltamogramas de As a diferentes concentraciones empleando una solución electrolítica de L-Cisteína con HCl al 0,01 M a un pH aproximado de 1,30 para la validación de este método se utilizaron los siguientes electrodos:

- Electrodo auxiliar de Ag/AgCl.
- Contraelectrodo de alambre de Pt.
- Electrodo de Trabajo dopado con punta de Au.

Se tomaron en cuenta los parámetros de validación como el potencial de oxidación de inicio, de final y la frecuencia de onda cuadrada.

Figura 11. Voltamograma electroanalítico de muestras sintéticas con el analito de interés a diferentes concentraciones. Potencial inicio: 0 V. Potencial final: 1,5 V. Potencial de oxidación: 0,5. Frecuencia: 60 Hertz.



Fuente: Elaboración Propia

#### 3.4 Parámetros para validación del método Voltamperométrico para Arsénico

Para la validación del método voltamperométrico se realizaron 5 repeticiones de cada concentración, empleando buffer de L-Cisteína y HCl 0,01M mediante los criterios de validación para un método que se describen a continuación:

3.4.1 *Sensibilidad y Linealidad.* Para poder determinar la sensibilidad y linealidad se efectuaron 5 réplicas para muestras sintéticas, en la tabla 6 se demuestra las distintas concentraciones de As partiendo de 10 a 100 ppm, con ello se consigue una media aritmética para cada una y posteriormente la representación de la curva de calibración.<sup>50</sup>

**TABLA 6. Réplicas y corrientes de las concentraciones del analito de interés**

Réplicas	Corriente de diferentes concentraciones de As				
	10	25	50	75	100
1	0,1263	0,1676	0,2289	0,2971	0,3426
2	0,1232	0,1668	0,2281	0,2965	0,343
3	0,1242	0,1652	0,2279	0,297	0,3423
4	0,1243	0,1646	0,2283	0,2971	0,3435
5	0,1261	0,1636	0,2281	0,2986	0,3429
<b>Media</b>	0,12482	0,16556	0,22826	0,29726	0,34286

**Fuente:** Elaboración propia

De acuerdo a la tabla 6 se alcanzaron medias aritméticas en relación a las diferentes concentraciones de As, los valores obtenidos se colocaron en la Tabla 7 mediante estos se realizará la gráfica correspondiente de la curva de calibrado.

**TABLA 7. Descripción detalla de concentración de As vs corriente para la respectiva curva de calibrado**

Concentración As	Corriente(mA) media
10	0,12482
25	0,16556
50	0,22826
75	0,29726
100	0,34286

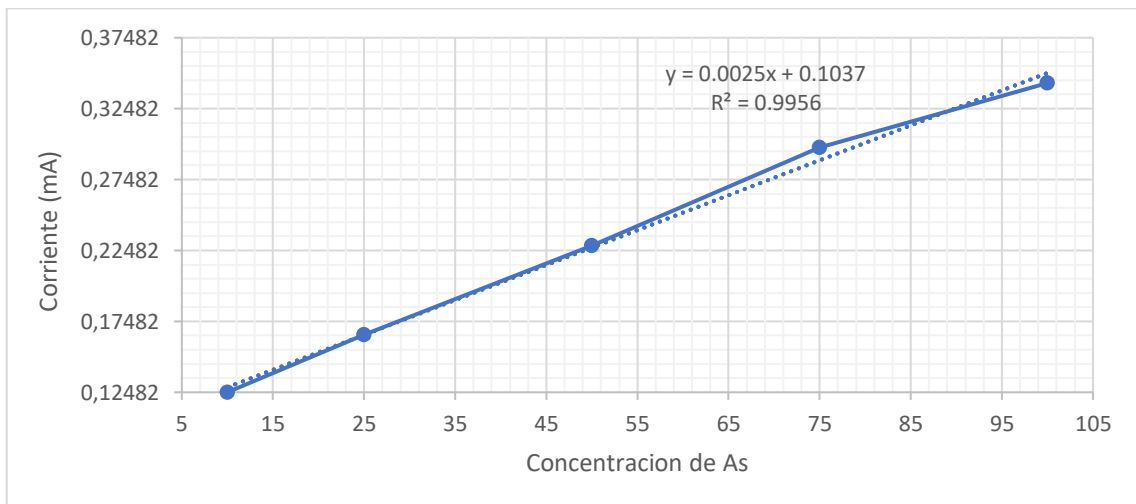
**Fuente:** Elaboración Propia

La figura 12 corresponde a la curva de calibrado, la cual se obtuvo mediante las variables de concentración vs corriente, logrando un  $R^2 = 0,9956$  un intercepto de 0,1037 y una pendiente de 0,0025, estos parámetros son aceptables ya que se pudo evidenciar que la corriente aumenta linealmente a media que va incrementando la concentración de Arsénico.

El método mostró una sensibilidad de 0,0025 obteniéndose de la pendiente en la ecuación de la curva de calibrado, a través de la tabla 7 se obtuvo la siguiente ecuación:

$$y = 0.0025x + 0.1037 \quad (5)$$

Figura 12. Curva de calibrado en la cual se observa la ecuación de la recta la  $R^2$  la misma que tiene un valor de 0,9956



**Fuente:** Elaboración Propia

**3.4.2 Precisión.** Para determinar la precisión se consideró el promedio de media aritmética de las corrientes a distintas concentraciones de As, de 10 a 100 ppm, mediante el programa Microsoft Excel se determinó el porcentaje de coeficiente de variación. Dada la literatura para que esta logre ser aceptable debe obtener un criterio de aceptación  $\leq$  al 2%. Por lo tanto, aplicando la ec. (2) se logró un %CV de 0,52 % representando la aprobación del método.<sup>53</sup>

La tabla 8 muestra la repetibilidad de las diferentes concentraciones de Arsénico seguido de sus respectivas réplicas, en el caso de la presente investigación se realizaron 5 repeticiones.

**TABLA 8. Réplicas de cada una de las concentraciones de As con sus respectivas corrientes (mA)**

Réplicas	Corriente de diferentes concentraciones de Arsénico					Total
	10	25	50	75	100	
1	0,1263	0,1676	0,2289	0,2971	0,3426	
2	0,1232	0,1668	0,2281	0,2965	0,343	
3	0,1242	0,1652	0,2279	0,297	0,3423	
4	0,1243	0,1646	0,2283	0,2971	0,3435	
5	0,1261	0,1636	0,2281	0,2986	0,3429	
<b>Media</b>	0,12482	0,16556	0,22826	0,29726	0,34286	0,23175
<b>Desviación Estándar</b>	0,00133	0,00162727	0,00038471	0,00079	0,00045	0,00092
<b>%CV</b>	1,068	0,983	0,169	0,266	0,131	0,523

**Fuente:** Elaboración Propia

La Tabla 9 muestra principalmente la concentración de As vs la corriente del mismo analito, se observa que en la concentración de 100 ppm la corriente es mayor y su desviación estándar difiere en 0,0004.

**TABLA 9. Concentración vs corriente media de As**

Concentración As	Corriente(mA) media
10	0,12482 ± 0,0013
25	0,16556 ± 0,0016
50	0,22826 ± 0,0003
75	0,29726 ± 0,0007
100	0,34286 ± 0,0004

**Fuente:** Elaboración Propia

**3.4.3 Límites de detección y cuantificación.** Cada uno de estos parámetros se los obtuvo utilizando las ecuaciones  $L_0D = 3s$  y  $LOQ = 10s$ .<sup>54</sup> Conforme los resultados obtenidos de las réplicas, se alcanzó un límite de detección de 0,002 ppm y un límite de cuantificación de 0,009 ppm.<sup>56</sup>



La tabla 10 muestra los parámetros de desviación estándar, el límite de detección y cuantificación con valores óptimos para la validación del método.

**TABLA 10.** Límites de detección y cuantificación para As

<b>Parámetros</b>	<b>Valores</b>
Desviación Estándar	0,00092
Límite de Detección	0,002 ppm
Límite de Cuantificación	0,009 ppm

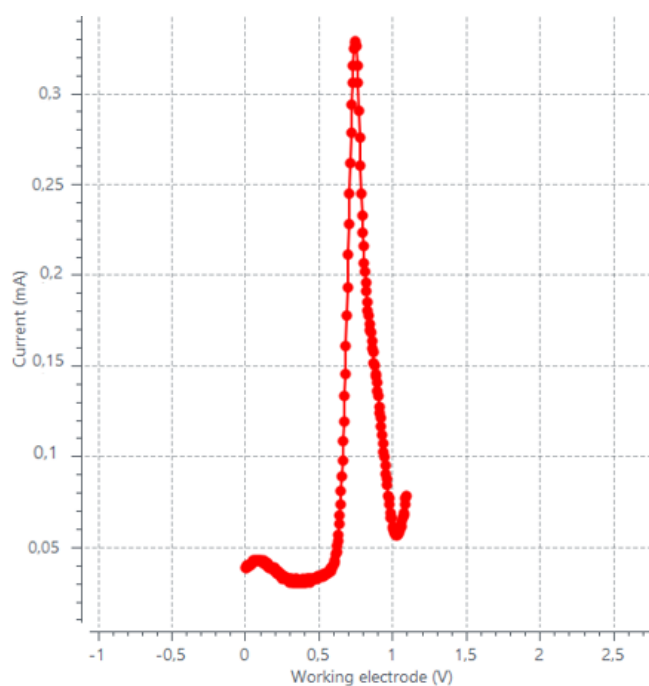
**Fuente:** Elaboración propia

### 3.5 Resultados para muestras Reales

La determinación de As en las muestras de concentrado aurífero recolectadas de la planta de beneficio Metalesa fueron desarrolladas mediante la técnica voltamperométrica empleando los parámetros ya establecidos anteriormente, por lo tanto, se evaluaron, los potenciales de inicio y de final para la determinación de As.<sup>57</sup>

La figura 10 indica que los resultados de la muestra de concentrado de oro digerida y acompañada con una solución electrolítica de L-Cisteína con HCl 0,01 M un pico alto, dado los análisis de espectrometría por absorción atómica realizados por el laboratorio METALOR, el porcentaje de As en el concentrado de oro es de 6,77% lo cual se puede apreciar en el Anexo 3. Por lo mismo se optó por realizar diluciones, esto se debe que durante el proceso de flotación se concentra mucho más el analito de interés.

Figura 9. Voltamograma de respuesta electroanalítica de la muestra de concentrado de oro. Potencial inicio: 0 V, potencial final: 1.1 V. Frecuencia: 60 Hertz.



**Fuente:** Elaboración Propia

La tabla 11 muestra principalmente las 3 réplicas realizadas a las muestras reales con sus respectivas corrientes a una concentración de 105,4 ppm, con esto queda demostrado que la concentración de As es elevada y no cumple con lo regido en la normativa descrita en el TULSMA del VI en su anexo 2.

**TABLA 11: Análisis de Arsénico en muestras de concentrado aurífero**

<b>Corriente de muestra de concentrado de oro</b>	
<b>Réplicas</b>	<b>(mA)</b>
1	0,3682
2	0,3665
3	0,3671
Promedio	0,3672
Concentración	105,4 (ppm)

**Fuente:** Elaboración Propia

*3.5.1 Concentración de ppm en muestra sólida de concentración de Au.* Los resultados del % As fueron obtenidos mediante el método de fluorescencia de rayos x, el espectro emite una luz, el cual ayuda a la determinación de diversos componentes que existen dentro de la muestra a ser analizada.

La ilustración 10 muestra que mediante el método se logró un valor de 5,106 % de As en muestra de concentrado de Au sin digerir.

#### 4. CONCLUSIONES

- La minería abarca gran parte de la economía del país, así mismo contribuye con la contaminación y destrucción del ecosistema. Algunas empresas optan por la remediación mediante la plantación de árboles y demás linealidades sujetas por el Ministerio del Ambiente, Agua y Transición Ecológica, pero la contaminación sigue ocasionando problemas de salud a sus pobladores por la ingesta de metales pesados, tal es el caso del As el cual es sumamente toxico y produce enfermedades renales hasta algunos tipos de cáncer.
- Por otra parte, la comercialización de los concentrados de Au es uno de los aspectos económicos de mayor relevancia en el país, pero en algunos casos estos concentrados se ven devaluados por su alto contenido de As, incitando al descenso del costo significando con ellos penalizaciones y perdidas para la empresa.
- Por lo mencionado anteriormente este trabajo presenta la validación de un método voltamperométrico en el cual se logró realizar una digestión acida, en la cual se implementó bibliografía complementaria para la obtención de la muestra real ya digerida así mismo este método ayuda a comprobar que si es posible la detección del As, así mismo se establecieron los parámetros de validación del método como son la precisión que se obtiene mediante el porcentaje de variación dando resultados de 0,52%, este valor se encuentra dentro del rango establecido que es  $\leq$  al 2%.
- Una alta sensibilidad con resultados de 0,0025, el límite de detección que fue de 0,002 ppm y un límite de cuantificación de 0,009 ppm, demuestran que la técnica es confiable, económica y de fácil manejo, en comparación con otras técnicas que son sumamente costosas porque se debe contar con reactivos de elevado valor en el mercado como es el argón y algunos equipos como cámara de grafito, entre otros.
- Finalmente cabe mencionar que el libro del VI en su anexo 2 menciona que para suelo industrial el límite máximo de As es de 5 mg/kg, por lo mismo se puede concluir que la empresa tendrá afectaciones a largo plazo ya que no está

realizando los análisis pertinentes para la detección de As en sus concentrados de Au, así mismo el ambiente y los pobladores de la zona seguirán con el mismo tipo de contaminación.

## 5. RECOMENDACIONES

- Antes de realizar cualquier análisis que involucre técnicas electroanalíticas, se realice una limpieza de los electrodos de trabajo que se vayan utilizar, esto se puede realizar mediante el uso de un disco de Alúmina Micro Polish Powder 0,05 micrón y pulido por 5 minutos luego de esto realizar dos voltametrías cíclicas la primera utilizando una solución de ácido sulfúrico al 0,5 M y la otra con ferricianuro de potasio, ya con esto se verificaría que el electrodo no contiene sustancias incrustadas y también los potenciales de oxidación y reducción de las especies implicadas.
- Se recomienda la optimización de parámetros para la validación, con el fin de que pueda detectar As a niveles mucho pequeños como es el caso de las ultratrazas y así poder reemplazar a otras técnicas como por ejemplo a la espectrometría de absorción atómica.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Peña Carpio, E.; Menendez-Aguado, J. M. Environmental Study of Gold Mining Tailings in the Ponce Enriquez Mining Area (Ecuador). *Dyna (Medellin)* **2016**, 83 (195), 237–245. <https://doi.org/10.15446/dyna.v83n195.51745>
- (2) Mora, A. *La Explotación Minera En El Cantón Ponce Enríquez y Su Impacto En El Desarrollo Económico Local*; Guayaquil, 2022. <http://repositorio.ucsg.edu.ec/handle/3317/18518> (Consultado 3 Sep 2022).
- (3) Empresa Nacional Minera. *Términos de Referencia Para La Comercialización de Minerales Procesados Oro, Plata, Concentrados de Oro.*; Quito, 2021. <https://www.enamiep.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2021/11/t%c3%89rminos-de-referencia-para-la-comercializaci%c3%93n-de-minerales-procesados-oro-plata-concentrados-signed-signed2-signed.pdf> (Consultado 9 Marzo 2023).
- (4) Mestanza-Ramón, C.; Cuenca-Cumbicus, J.; D'Orio, G.; Flores-Toala, J.; Segovia-Cáceres, S.; Bonilla-Bonilla, A.; Straface, S. Gold Mining in the Amazon Region of Ecuador: History and a Review of Its Socio-Environmental Impacts. *Land (Basel)* **2022**, 11 (2), 221. <https://doi.org/10.3390/land11020221>
- (5) Carrión-Mero, P.; Loo-Oporto, O.; Andrade-Ríos, H.; Herrera-Franco, G.; Morante-Carballo, F.; Jaya-Montalvo, M.; Aguilar-Aguilar, M.; Torres-Peña, K.; Berrezueta, E. Quantitative and Qualitative Assessment of the “El Sexmo” Tourist Gold Mine (Zaruma, Ecuador) as A Geosite and Mining Site. *Resources* **2020**, 9 (3), 28. <https://doi.org/10.3390/resources9030028>
- (6) Osorio, M.; Mejía, T.; Flores, A.; Villa, D.; Toledo, N.; Vaca, S.; Suárez, L.; Peñafiel, I.; Salazar, S.; Espinoza, J.; Mendoza, B. Evolución Cronológica Del Proceso de Explotación de Oro En El Mundo y En Ecuador y Sus Efectos Sobre El Ambiente. *Perfiles* **2018**, 2, 4–13.
- (7) Sánchez, L.; Espinosa, M.; Eguiguren, M. Percepción de Conflictos Socio - Ambientales En Zonas Mineras: El Caso Del Proyecto Mirador En Ecuador. *Ambient. Soc.* **2016**, 19, 22–44. <https://doi.org/10.1590/1809-4422ASOC129708V1922016>
- (8) Hidalgo Basurto, A. J Flotación Sostenida y Sustentable de Oro, Planta de Beneficio METALESA S.A., Código 10000543, La Fortuna-Camilo Ponce Enríquez; Quito, 2021.UCE.
- (9) Lee, M.; Shin, D.; Yoo, B.; Im, H.; Pak, S.; Choi, S. LA-ICP-MS Trace Element Analysis of Arsenopyrite from the Samgwang Gold Deposit, South Korea, and Its Genetic Implications. *Ore Geol Rev* **2019**, 114, 103147. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103147>
- (10) Álvarez-Ayuso, E.; Murciego, A. Stabilization Methods for the Treatment of Weathered Arsenopyrite Mine Wastes: Arsenic Immobilization under Selective

- Leaching Conditions. *J Clean Prod* **2021**, 283, 125265. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125265>.
- (11) García, N.; Vazquez, V. Biooxidación de Concentrados Refractarios de Oro Con Alto Contenido de Arsénico. *AFINIDAD LXXII* **2015**, 572.
- (12) Salazar, J. Lundin Gold Informó Récord de Producción de Mina Fruta Del Norte En Ecuador. *Tiempo MInero*. 2021. <https://camiper.com/tiempominero-noticias-en-mineria-para-el-peru-y-el-mundo/lundin-gold-informo-record-de-produccion-de-mina-fruta-del-norte-en-ecuador/> (consultado 1 Sep 2022).
- (13) García, K.; Macías, M. Análisis Del Impacto Económico de Las Exportaciones de Concentrados de Minerales de Ecuador Hacia China Durante El Periodo 2012 - 2015, Universidad Católica de Santiago de Guayaquil, Guayaquil, 2016.
- (14) Utreras-Peñafilel, J.; Tapia-Calvopiña, I.; Ramos-Guerrero, L. Comparación Estadística de Métodos de Extracción Para Determinar Cadmio En Granos de Cacao. *Facsalud* **2021**, 5, 63–71. <https://doi.org/10.29076/issn.2602-8360vol5iss8.2021pp62-71p>
- (15) Meneses-Escobar, J. Desarrollo de Un Método de Digestión Para Extracción de Cromo de Virutas de Las Curtiembres Aplicando Ultrasonido, Universidad Central Del Ecuador, Quito, 2019.
- (16) Lopez-Muñoz, K. Optimización de La Digestión Enzimática Asistida Por Microondas Para La Obtención de Péptidos Bioactivos a Partir de  $\alpha$ -Caseína de La Leche, Universidad de Concepción, Concepción, 2020.
- (17) Ravindra, K.; Mor, S. Distribution and Health Risk Assessment of Arsenic and Selected Heavy Metals in Groundwater of Chandigarh, India. *Environmental Pollution* **2019**, 250, 820–830. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.080>.
- (18) Rodríguez, D. Intoxicación Ocupacional Por Metales Pesados. *MEDISAN* **2017**, 21, 3372–3385.
- (19) Camacho, A.; Peña, S. Validación Del Método Voltamperométrico de Redisolución Anódica Para Determinar Arsénico En Aguas de Procesos Hidrometalúrgicos En El Cantón Portovelo, Universidad Técnica de Machala, 2020.
- (20) Nordberg, G. Metales: Propiedades Químicas y Toxicidad. In *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*; 2000; pp 5–75.
- (21) ATSDR. *La Toxicidad Del Arsénico*; 2013. [https://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/docs/arsenic\\_csem\\_spanish.pdf](https://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/docs/arsenic_csem_spanish.pdf) (consultado 1 Sep 2022).
- (22) Hussain, M. M.; Wang, J.; Bibi, I.; Shahid, M.; Niazi, N. K.; Iqbal, J.; Mian, I. A.; Shaheen, S. M.; Bashir, S.; Shah, N. S.; Hina, K.; Rinklebe, J. Arsenic Speciation and Biotransformation Pathways in the Aquatic Ecosystem: The Significance of Algae. *J Hazard Mater* **2021**, 403, 124027. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124027>



- (23) TULSMA. Norma de Calidad Ambiental Del Recurso Suelo y Criterios de Remediación Para Suelos Contaminados. In *LIBRO VI ANEXO 2*; 2015; pp 24–31.
- (24) García, A. Química Clínica de Elementos Traza En Nuestra Comunidad; El Selenio, Real Academia de Ciencias de Zaragoza, 2001.
- (25) González Muñoz, M.; Meseguer Soler, I.; Mateos Vega, C. Elementos Ultratrazas ¿Nutrientes o Tóxicos? *Rev. Toxicol.* **2009**, *26*, 93–103.
- (26) Rodamilans, M.; Bachs, M. Elementos Traza. In *Química Clínica*; 1984; pp 33–36.
- (27) Romero, H.; Vera, T.; Redrovan, F.; Jumbo, J.; Pesantez, F. Aplicación de Voltamperometría de Redisolución Anódica Para La Determinación de Antimonio. *Rev.Soc.Quím Perú.* **2019**, *85*, 3–12.
- (28) Segura, B.; Jimenez, N.; Giraldo, L. Potentiostat Prototype with Applications in Electrochemical Processes. *Chem. Eng. Prog.* **2016**, *101*, 60–69.
- (29) Gómez-Biedma, S.; Soria, E.; Vivó, M. Análisis Electroquímico. *Revista de Diagnóstico Biológico* **2002**, *51* (1), 18–27.
- (30) Salinas, G.; Frontana-Uribe, B. A. Electrochemical Analysis of Heavy Metal Ions Using Conducting Polymer Interfaces. *Electrochem* **2022**, *3* (3), 492–506. <https://doi.org/10.3390/electrochem3030034>
- (31) Olvera-García, F.; García-Mendoza, A.; Santiago-Zárate, A.; Baeza-Reyes, A. Detección de SO<sub>2</sub> En Vino Tinto Mediante Titulaciones Microfoto-Coulombimétricas En Ausencia de Puente Salino. *Rev. Cubana Quím.* **2018**, *30* (3).
- (32) Hereida, M. Sistema Microanalítico de Valoración Coulombiofotocolorimétrica de Instrumentación de Bajo Costo Para La Determinación de Ácido Ascórbico En Muestras de Jugos Artificiales, Universidad de Córdoba, 2020.
- (33) Veyna, A.; Vázquez, M.; Aguilera, M. Uso de Voltamperometría de Redisolución Anódica Para Determinar Pb En Diferentes Matrices. XXXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. *Electroquímica: sustentabilidad para el siglo XXI* **2020**, 20.
- (34) Garcia, I.; Reyes, H.; Rodriguez, J. Comparación Cuantitativa De La Actividad Antioxidante En Tomate Chonto Y Ahuyama Por Los métodos ABTS, DPPH Y voltamperometría cíclica / Comparação Quantitativa Da Atividade Antioxidante Em Tomates Chonto E Picante Pelos métodos ABTS, DPPH E Voltametria cíclica. *Braz. J. Anim. Environ. Res.* **2022**, *5*, 1431-1438. <https://doi.org/10.34188/bjaerv5n1-110>
- (35) Admiral Instruments. Squidstat Operating Manual. Arizona 2018, pp 32–53.
- (36) Martínez, Y. Diseño de Un Dispositivo Electroquímico Para La Deteccion de Serotonina y Dopamina, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, 2017.

- (37) Romero, H.; Chiriboga, J.; Siguenza, A. Determinación de Ultratrazas de Cadmio (II) Por Técnicas Voltamétricas Con Electrodo de Carbón Vítreo Modificado Con Película de Bismuto. *Rev. Soc. Quím Perú* **2018**, *84* (1).
- (38) Huertas, S. Determinación de La Cantidad de Plomo (II) Presente En Fresas Frescas Provenientes de La Vereda La Unión En El Municipio de Sibaté En Cundinamarca – Colombia, Por Medio de Voltametría de Onda Cuadrada (SWV)., Universidad Santo Tomas, Bogota, 2018.
- (39) Sullivan, C.; Lu, D.; Senecal, A.; Kurup, P. Voltammetric Detection of Arsenic (III) Using Gold Nanoparticles Modified Carbon Screen Printed Electrodes: Application for Facile and Rapid Analysis in Commercial Apple Juice. *Food Chem* **2021**, *352*, 129327. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129327>
- (40) Babar, N.-U.-A.; Joya, K. S.; Tayyab, M. A.; Ashiq, M. N.; Sohail, M. Highly Sensitive and Selective Detection of Arsenic Using Electrogenerated Nanotextured Gold Assemblage. *ACS Omega* **2019**, *4* (9), 13645–13657. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00807>
- (41) Niño-Bernal, I. Cuantificación de Cadmio En Cacao Proveniente Del Occidente de Boyacá Por La Técnica Analítica de Voltamperometría, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, 2015.
- (42) Vásconez-Novoa, M.; Manciatì, C.; Fernández, L.; Espinoza-Montero, P. Validación de Un Método Para La Determinación de Arsénico En Muestras de Agua Mediante Voltamperometría de Redisolución Anódica. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia* **2019**, *42*. <https://doi.org/10.22209/rt.v42n1a04>.
- (43) Basurto, J. Flotación Sostenida y Sustentable de Oro, Planta de Beneficio METALESA S.A., Código 10000543, La Fortuna-Camilo Ponce Enríquez. Carrera de Ingeniería de Minas, Universidad Central del Ecuador, Quito, 2021. <https://doi.org/http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/25187>.
- (44) Peña, E.; Menéndez, J. Estudio de Las Colas de Tratamiento de Oro de La Explotación Minera En Ponce Enríquez (Ecuador) Desde Una Perspectiva Ambiental. *Dyna (Medellin)* **2016**, *83* (195), 238–245. <https://doi.org/10.15446/dyna.v83n195.51745>
- (45) Avenalleda, A. Caracterización Química y Física de Un Mineral Aurífero de La Región de Nocupetaro, Michoacán y Diseño de Su Proceso de Beneficio., Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2018.
- (46) Borja, R.; Fernández, L.; Espinoza-Montero, P. Cuantificación de plomo en cerveza artesanal mediante voltametría de redisolución anódica con pulso diferencial sobre electrodo de diamante dopado con boro. *infoANALÍTICA* **2020**, *8* (2), 228–232. <https://doi.org/10.26807/ia.v8i2.166>
- (47) Wang, S.; Mulligan, C. N. Speciation and Surface Structure of Inorganic Arsenic in Solid Phases: A Review. *Environ Int* **2008**, *34* (6), 867–879. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2007.11.005>

- (48) Pranudta, A.; Patra, S.; Klysubun, W.; Amonpattaratkit, P.; Nguyen, T.; Nguyen, V.; El-Moselhy, M.; Padungthon, S. Insight into the Molecular Interaction of Trace As (III) and As(V) onto the Hybrid Anion Exchanger Impregnated with Fe/Mn Nanoparticles (HA502P-Fe/Mn). *Chemical Engineering Journal* **2023**, *454*, 139991. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.139991>
- (49) Cortés, S. P. M.; Galán-Vidal, C. A.; Ávila, J. A. R.; Romero, G. A. Á.; Páez-Hernández, M. E. Square Wave Anodic Stripping Voltammetry Determination of Arsenic (III) onto Carbon Electrodes by Means of Co-Deposition with Silver. *J Mex Chem Soc*, **2018**, *62* (2 Special Issue). <https://doi.org/10.29356/jmcs.v62i2.430>
- (50) M.I. Litter.; M.A. Armienta; S.S. Farías. *Metodologías Analíticas Para Determinación y especiación de Arsénico En Aguas y Suelos*. Editorial: CYTED. **2009**.pp 188-193. <https://docplayer.es/6722881-lberoarsen-metodologias-analiticas-para-la-determinacion-y-especiacion-de-arsenico-en-aguas-y-suelos.html> (consultado 30 Ene 2022).
- (51) Muhammad M.; Hussain J.; Irshad S.; Nabeel N.; Iqbal A.; Sabry M.; Safdar B. Noor S.; Kiran H.; Jörg R.; Arsenic speciation and biotransformation pathways in the aquatic ecosystem: The significance of algae, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 403, **2021**. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124027>
- (52) S. E. Pabón, R. Benítez, R. A. Sarria-Villa y J. A. Gallo. Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. Una revisión. *Entre Ciencia e Ingeniería*, vol. 14. **2020**.pp 9-18 <https://doi.org/10.31908/issn.1909-8367>
- (53) Connor S.; Dingnan L.; Brack.E; Drew. C.; Kurup. P. Voltammetric codetection of arsenic (III) and copper(II) in alkaline buffering system with gold nanostar modified electrodes, *Analytica Chimica Acta*, vol. 1107, **2020**. pp 63-73. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.02.015>
- (54) Arias B.; Urbina A.; Alvarado A. Validación de una metodología para la determinación de As (iii) y As(v) en aguas de consumo humano por Cromatografía de intercambio aniónico y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 2020, 36(1), 45-53. <https://doi.org/10.20937/rica.2020.36.53391>
- (55) Romero-Lázaro, E. M.; Ramos-Pérez, D.; Romero, F. M.; Sedov, S. Indicadores indirectos de contaminación residual en suelos y sedimentos de la cuenca del río sonora, México. *Rev. Int. Contam Ambient.* **2019**, *35*, 371-386. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.02.09>
- (56) Belizario G.; Coila J.; Ramos E.; Olarte D.; Chui H. Determinación del contenido de Fósforo y Arsénico, y de otros metales contaminantes de las aguas superficiales del Río Coata, afluente del lago Titicaca, Perú. *Revista Boliviana de Química*. **2019**. *36*. <https://doi.org/10.34098/2078-3949.36.5.4>

- (57) Zhenhong H.; Zhuanxi I.; Sarakiotia Ch.; Gijs L. Arsenic release: Insights into appropriate disposal of arsenic-loaded algae precipitated from arsenic contaminated water, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 384. **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121249>.

## ANEXOS

**Anexo 1:** Materiales y Equipos utilizados para la validación del Método Voltamperométrico

Ilustración 1. Electrodo de referencia, trabajo y contraelectrodo en celda electroquímica



**Fuente:** Elaboración Propia

**Ilustración 2.** Estufa acondicionada a una temperatura de 70°C



**Fuente:** Elaboración Propia

**Anexo 2:** Procedimiento para el secado y digestión de la muestra de concentrado de Au

Ilustración 3. Concentrado de Au listo para secar



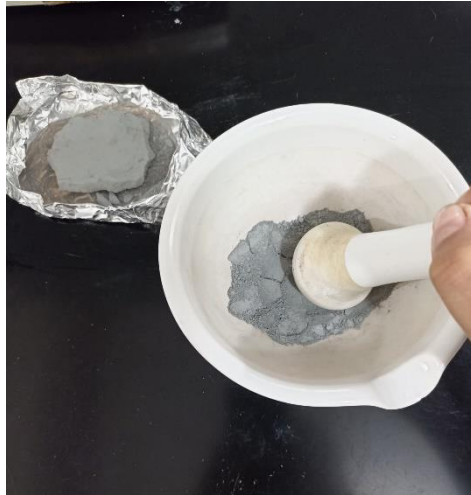
**Fuente:** Elaboración Propia

Ilustración 4. Secado del Concentrado de Au



**Fuente:** Elaboración Propia

Ilustración 5. Pulverizado de la muestra seca



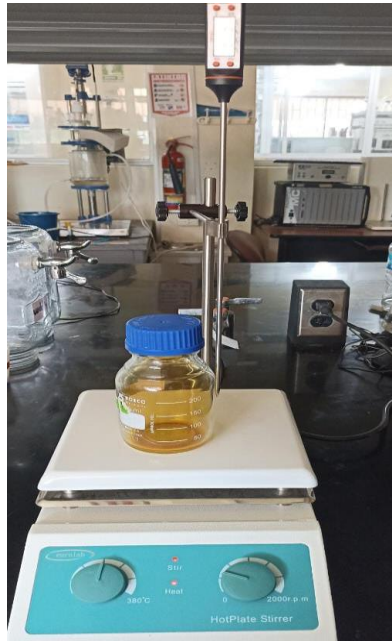
**Fuente:** Elaboración Propia

Ilustración 6. Extracción de gases nitrosos en la campana extractora



**Fuente:** Elaboración Propia

Ilustración 7. Digestión acida de la muestra de concentrados de Au



**Fuente:** Elaboración Propia



**Anexo 3:** Análisis por espectrometría de absorción atómica realizado a la muestra de concentrado de Au

Ilustración 8. Análisis por espectrometría de absorción atómica por el laboratorio METALOR



## LAB – METALOR

Laboratorio Químico Metalúrgico Oscar Reyes  
**INFORME DE ANÁLISIS METALÚRGICO**

Email: reyesosc@yahoo.es Celular: 0994457753

### DATOS INFORMATIVOS:

<b>Lugar:</b>	Zaruma, sector El Pache a 150 metros de la Gasolinera "Pioneros TAC" en la vía Pache – Portovelo	
<b>Fecha:</b>	Miércoles, 04 de enero de 2023	<b>No. Inf.</b> 03-1473
<b>Solicitado Por:</b>	Srta. Maylin Ríos	
<b>Empresa Minera:</b>	Universidad Técnica de Machala "UTMACH"	

### MÉTODO: ABSORCIÓN ATÓMICA

#### RESULTADOS:

DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA	Hierro (Fe) Total %*TM	Aluminio (Al) Total %*TM	Arsénico (As) Total %*TM
Mineral - Concentrado	17,00	1,28	6,77

#### DETALLES:

La muestra fue proporcionada por el cliente

#### MÉTODO:

1. Cu, Pb, Zn, As, Fe, Sb, Mn, Cd, Ca, K; LAB-METALOR-02 Determinación de elementos por digestión con ácidos concentrados, previo a lectura por absorción atómica.

#### SUGERENCIAS:

**Fuente:** LAB-METALOR

**Anexo 4:** Análisis por fluorescencia realizado de rayos x del concentrado de Au

Ilustración 9. Análisis en el equipo de fluorescencia de rayos x para determinación del % As.



**Fuente:** EVIDENT OLYMPUS

Ilustración 10. Análisis por fluorescencia de Rayos x

Elemento	Concentración (%)	Concentración (ppm)
Cr	40.20%	0.40
LE	14.94%	0.12
Fe	14.82%	0.16
Si	7.356%	0.070
S	6.14%	0.16
Al	5.777%	0.051
Ca	5.106%	0.042
As	3.33%	0.49
Mg	1.447%	0.021
K	3350	250
Ti	1238	45
Sb	909	53
Mn	804	27
Cu	671	25
Co	470	110
Ni	408	22
Cr	392	47
V	182	58
Pb	131	11

OLYMPUS 3.34.106

**Fuente:** EVIDENT OLYMPUS