UTMACH

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE BIOQUÍMICA Y FARMACIA

DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA COMBINADA CON ONDA CUADRADA

MARIDUEÑA REYES CARMEN ELISA
BIOQUÍMICA FARMACÉUTICA

PESANTEZ HERRERA ANA GABRIELA
BIOQUÍMICA FARMACÉUTICA

MACHALA
2019

UTMACH

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE BIOQUÍMICA Y FARMACIA

Determinación de arsénico en soluciones acuosas mediante voltamperometría de redisolución anódica combinada con onda cuadrada

MARIDUEÑA REYES CARMEN ELISA
BIOQUÍMICA FARMACÉUTICA

PESANTEZ HERRERA ANA GABRIELA
BIOQUÍMICA FARMACÉUTICA

MACHALA
2019

UTMACH

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE BIOQUÍMICA Y FARMACIA

TRABAJO TITULACIÓN
TRABAJO EXPERIMENTAL

Determinación de arsénico en soluciones acuosas mediante voltamperometría de redisolución anódica combinada con onda cuadrada

MARIDUEÑA REYES CARMEN ELISA
BIOQUÍMICA FARMACÉUTICA

PESANTEZ HERRERA ANA GABRIELA
BIOQUÍMICA FARMACÉUTICA

SEGURA OSORIO MARISELA BRIGITTE

MACHALA, 11 DE FEBRERO DE 2019

MACHALA
2019

Nota de aceptación:

Quienes suscriben, en nuestra condición de evaluadores del trabajo de titulación denominado Determinación de arsénico en soluciones acuosas mediante voltamperometría de redisolución anódica combinada con onda cuadrada, hacemos constar que luego de haber revisado el manuscrito del precitado trabajo, consideramos que reúne las condiciones académicas para continuar con la fase de evaluación correspondiente.

SEGURA OSORIO MARISELA BRIGITTE
0704633692
TUTOR - ESPECIALISTA 1

MACKLIFF JARAMILLO CAROLINA GRACE
0701549719
ESPECIALISTA 2

LAM VIVANCO ADRIANA MERCEDES
0704798776
ESPECIALISTA 3

Machala, 11 de febrero de 2019

URKUND

Urkund Analysis Result

Analysed Document: tesis (ars{enico).docx (D47471885)
Submitted: 2/1/2019 1:15:00 AM
Submitted By: anapesantez1991@gmail.com
Significance: 0 %

Sources included in the report:

Instances where selected sources appear:

0

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

Las que suscriben, MARIDUEÑA REYES CARMEN ELISA y PESANTEZ HERRERA ANA GABRIELA, en calidad de autoras del siguiente trabajo escrito titulado Determinación de arsénico en soluciones acuosas mediante voltamperometría de redisolución anódica combinada con onda cuadrada, 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 dispociones 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, 11 de febrero de 2019

Carmen Maridueña

MARIDUEÑA REYES CARMEN ELISA
0704818780

Ana Pesantez

PESANTEZ HERRERA ANA GABRIELA
0706584216

DEDICATORIA

Dedico éste trabajo especialmente a Dios por darme la vida y la fuerza para continuar y culminar éste proceso tan anhelado para mí.

A mí adorada familia: Luis Antonio y Mercy Cecilia, quienes han sido el impulso y apoyo continuo, brindándome amor y comprensión incondicional a lo largo de toda mi carrera universitaria, a mi hermano Marco Antonio y mi sobrino Nathanael.

A mi amado hijo Thiago Antonio, mi compañero de vida, eres la luz, el amor más sincero, la fuerza e inspiración que tengo en mi vida y es por ti mi ardua lucha de superarme cada día y llegar a mi superación académica para brindarte un mejor futuro.

A mi enamorado Ramiro Mora, que me ha brindado su amor incondicional y confianza, gracias por ser mi amigo, mi compañero, mi confidente, por ser mi apoyo constante y no soltar mi mano, por brindarme palabras de aliento y sabios consejos para no decaer cuando sentía imposible concluir ésta meta.

Finalmente a mi prima hermana Patricia Benítez y a su esposo Manuel Molina por el apoyo y cariño en el transcurso de mi vida.

Carmen Maridueña Reyes

DEDICATORIA

Dedico el trabajo de investigación a mis padres Manuel Rosendo Pesantez Reyes y Luz Victoria Herrera Jiménez porque siempre están a mi lado brindándome su apoyo y darme consejos para ser una buena persona.

A mi hermano Jonathan Manuel Pesantez Herrera y su esposa Patricia Álvarez Cada por el apoyo constante y experiencias académicas impartidas para avanzar y no rendirme en mi meta.

A mi sobrina Leonela por alegrar mi vida con su sonrisa.

Ana Pesantez Herrera

AGRADECIMIENTO

Agradecemos en primer lugar a Dios por permitir que existamos en este mundo, por brindarnos vida y por ser nuestra fortaleza en momentos de fragilidad.

A nuestros queridos y abnegados padres, quienes han sido un apoyo incondicional en lo largo de nuestra carrera universitaria y por ellos se pudo culminar ésta meta tan dichosa para nosotras.

A nuestra tutora, Bioquímica Farmacéutica Marisela Segura Osorio, Mgs que nos brindó la amistad y confianza para desarrollar la tesis y al cotutor el Ingeniero Químico Jaime Ordoñez por brindarnos sus conocimientos en el transcurso de la investigación.

Eternamente agradecidas a nuestros docentes de la Carrera de Bioquímica y Farmacia que nos guiaron y otorgaron sus conocimientos y experiencias a lo largo de nuestra formación académica.

Finalmente queremos agradecer el constante apoyo de nuestras amistades Lisseth, Diana Vanessa, Katty, María Esther y a todos nuestros familiares en general.

¡Gracias!...

Carmen Elisa & Ana Gabriela

RESUMEN

La contaminación por arsénico es notorio y uno de los peligros más significativos globalmente que afecta al ambiente. En niveles bajo afecta a la salud siendo un co-carcinógeno, se ha demostrado que es susceptible al cerebro, y demás preocupante ya que puede atravesar la placenta retardando el crecimiento del feto y ocasionando defectos en el tubo neural.

Las diferentes técnicas electroquímicas son importantes para determinar o detectar arsénico, por ser un método fácil, eficaz y sobre todo de bajo costo a comparación de los métodos convencionales; por lo cual la presente investigación tuvo como objetivo determinar arsénico mediante voltamperometría de redisolución anódica combinada con onda cuadrada para soluciones acuosas, es la técnica más idónea utilizada en investigaciones experimentales ya que determina trazas de metales pesados con un límite de detección de 10^{-10} hasta 10^{-12} $molL^{-1}$ estipulados en los niveles de estándares de la Organización Mundial de la Salud.

Mediante un muestreo sistemático se optó que la Voltamperometría de redisolución anódica combinada con onda cuadrada es una técnica eficaz.

Para el desarrollo de nuestra tesis se utilizaron Buffers y soluciones auxiliares para la investigación experimental. Se empezó con el pesado de varios reactivos (Acetato Sódico Trihidratado, Fosfato Sódico Monobásico, Fosfato dibásico de Sodio) para la preparación de los respectivos Buffers.

En la sistematización metodológica luego de haber probado el pH y el tiempo de preconcentración se continuó probando las diversas modificaciones y electrodos convencionales y serigrafiados, se descartó la metodología menos favorable luego de haber probado en diversas condiciones electroquímicas.

Luego de obtener mejores resultados combinando las técnicas electroquímicas, medios electrolíticos y sensores electroquímicos con sus respectivas modificaciones se obtuvieron resultados favorables como se deseaba en la investigación.

En el diagnóstico cíclico sin pretratamiento a las muestras y ni modificaciones algunas a los electrodos, la respuesta electroquímica fue nula. Inmediatamente se procedió con las

técnicas de preconcentración en potencial de -0.35 V, velocidad de escaneo de 50 mV/s y un paso potencial de 0.004V dónde se probaron intervalos de tiempos de preconcentración entre 10 y 160 segundos, mostrando un incremento de intensidad de corriente de respuesta hasta los 120 segundos a partir de aquí el aumento de tiempo de preconcentración no favoreció a las respuestas electroquímicas.

Las modificaciones electroquímicas en electrodos serigrafiados solo presentaron una buena respuesta en las tres primeras lecturas, a partir de éstas la línea base de los calibrados fue incrementándose hasta ocultar por completo la intensidad de las concentraciones más bajas presentes en las celdas electroquímicas debido al desgaste del pseudo electrodo de referencia (Ag/ClAg) lo cual se descartó y se procedió continuar las investigaciones con electrodos de mayor robustez o convencionales.

Los electrodos de mayor robustez en los cuales se prolongó los tiempos de preconcentraciones de aditivos y modificadores sobre la superficie activa del electrodo indicador; comprobando la afinidad de Oro con el Arsénico diluido en medios ácidos, al probar el carbón vítreo modificado con nanotubos de carbono; frente al Carbón vítreo modificado con nanopartículas de Oro, Carbón vítreo modificados con nanotubos de Carbono y nanopartículas de Oro y el electrodo de Oro modificado con nanotubos de Carbono de múltiples paredes. Dando mejores resultados en los sustratos que tenían Oro en su estructura (Oro con nanotubos de Carbono con múltiples paredes y Carbón vítreo con nanopartículas de oro).

Para la continuidad de la investigación se seleccionó al Oro con nanotubos de carbono por presentar una ligera ventaja frente a todas las modificaciones de Carbón vítreo.

La metodología presentada en esta investigación muestra linealidades significativas para concentraciones mayores a 50 μg/L y para concentraciones menores a 40 μg/L, en la técnica de Voltamperometría Lineal y pulsada, ambas combinadas con redisolución anódica teniendo factores de correlación y determinación de r= 0.9987 y 0.9998 R^2= 0.9958 y 0.9974 respectivamente.

Continuando con nuestro objetivo que es encontrar una técnica sensible, precisa y confiable para tratar de bajar lo mayor posible el límite detección de las técnicas normal y pulsada, trabajando con HCl 0,2 M en concentraciones superiores a 50 μg/L y HCl

0.5 M para concentraciones pequeñas, donde presentan linealidades significativas de R^2= 0.9979 y 0.9988.

La sensibilidad de ambos sistemas fueron significativas reflejadas en los límites detección de LODx= 4.3625ng/mL y 4,6357ng/mL y límites de cuantificación Lqx= 13,2705ng/Ml y 6,7804ng/ml la exactitud en la Voltamperometría de Barrido Lineal fue del 97% y la Voltamperometría de Onda Cuadrada fue de 98%.

La precisión y la repetibilidad de ambos métodos se comprobó mediante las pruebas de Test de student y con una desviación estándar relativa CV%= < 2%.

La precisión intermedia se comprobó entre las estudiantes autoras de ésta investigación realizando las pruebas en el laboratorio de investigaciones de la Universidad Técnica de Machala y laboratorio particular AMES.SA teniendo varianzas y co-varianza dentro de los límites aceptables para los métodos de validación y normalización de técnicas analíticas.

Finalmente se ha confirmado que ambas técnicas presentan linealidad, precisión, precisión intermedia, exactitud, sensibilidad y robustez significativas para la determinación de Arsénico en soluciones acuosas ácidas, quedando abierta la investigación para futuras modificaciones y/o mejoras como aumentar la sensibilidad al sistema y reducir la acidez para lecturas óptimas con resultados que superen a lo obtenido en ésta investigación y lo cual favorezcan para la determinación insitu del analito de interés abordado en éste estudio.

Palabras claves: Arsénico, preconcentración, Voltamperometría de Onda Cuadrada, electrodos serigrafiados, electrodos convencionales.

ABSTRACT

The contamination by arsenic is notorious and one of the most significant hazards globally that affects the environment. In low levels it affects the health being a co-carcinogen, it has been shown to be susceptible to the brain, and also worrying because it can cross the placenta retarding the growth of the fetus and causing defects in the neural tube.

The different electrochemical techniques are important to determine or detect arsenic, as it an easy, effective and above all low cost method compared to conventional methods; therefore, the objective of this research was to determine and validate the square wave voltammetry technique of anodic redissolution to determine arsenic in aqueous solutions, it is the most suitable technique used in experimental investigations since it determines traces of heavy metals with a limit of detection of 10^{-10} to 10^{-12} mol/L stipulated in the standards levels of the World Health Organization.

By means of a systematic sampling it was decided that the voltammetry of anodic redissolution combined with square wave is an effective technique.

Buffers and auxiliary solutions for experimental research were used to develop our thesis. We started with the weighing of several reagents (Sodium Acetate Trihydrate, Sodium Phosphate Monobasic, Dibasic Sodium Phosphate) of the preparation of the respective buffers.

In the methodological systematization after having tested the pH and the preconcentration time, the various modifications and conventional and screen-printed electrodes were continued; the less favorable methodology was discarded after having tested in various electrochemical conditions.

After obtaining better results combining electrochemical techniques, electrolytic media and electrochemical sensors with their respective modifications, favorable results were obtained as desired in the investigation.

In the cyclic diagnosis without pretreatment to the samples and no modifications to the electrodes, the electrochemical response was zero.

Immediately we proceeded with the techniques of potencial pre-concentration of -0.35V, scanning speed of 50mV/s and a potencial step of 0.004V where preconcentration time intervals between 10 and 160 seconds were tested, showing an increase in current intensity of response up to 120 seconds from here the increase in preconcentration time did not favor the electrochemical responses.

The electrochemical changes in screen-printed electrodes only showed a good response in the first three readings, from these the base line of the calibrated was increased until completely hiding the intensity of the lowest concentrations present in the electrochemical cells due to the wear of the pseudo reference electrode (Ag/ClAg) wich was discared and proceeded to continue the investigations with electrodes of greater robustness or conventional.

The electrodes of greater robustness in wich the preconcentration times of additives and modifiers were prolonged on the active surface of the indicator electrode; checking the affinity of gold with Arsenic diluted in acidic media, by testing the modified glass carbon with carbon nanotubes against the vitreous coal modified with gold nanoparticles, vitreous coal modified with carbon nanotubes and gold nanoparticles and the modified gold electrode with multi-walled carbon nanotubes. Giving better results in the substrates that had gold in its structure (gold with carbon nanotubes with multiple walls and vitreous carbon with gold nanoparticles).

For the continuity of the research, gold was select with carbon nanotubes because it presented a slight advantaje over all the vitreous carbon modifications.

The methodology presented in this investigation shows significant linearities for concentrations greater than 50 μg/L and for concentrations lower than 40 μg/L , in the Linear and Pulsed Voltammetry technique, both combined with anodic redisolution having correlation factors and determination of r= 0.9987 and 0.9998 R^2= 0.9958 and 0.9974 respectively.

Continuing with our objective is to find a sensitive, accurrate and reliable technique to try to lower as much as possible the limit of detection of normal and pulsed tecniques, working with 0.2 M HCl in more than 50 μg/L and 0.5 M HCl to obtain small, where significant linearities of R2= 0.9979 and 0.9988 are presented.

The sensitivity of both systems was significant reflected in the detection limits of LODx= 4.3625ng/mL and 4.6357ng/mL and limits of quantification Lqx= 13.2705ng/mL and 6.7804ng/mL the accuracy in the linear sweep voltammetry. It was 97% and the square wave voltammetry was 98%.

The accuracy and repeatability of both methods was verified by the student test and with a relative standard deviation CV%= <2%.

Intermediate precision was verified among the female authors of this research, performing the tests in the research laboratory of the Technical University of Machala and the private laboratory AMES.SA, having variances and co-variance within the acceptable limits for validation and standardization methods of analytical tecniques.

Finally it has been confirmed that both tecniques present linearity, precision, intermediate precision, accuracy, sensitivity and robustness for the determination of Arsenic in acidic aqueous solutions, leaving the research open for future modifications and/or improvements such as increasing the sensitivity to the system and reducing the acidity for optimal Reading with results that surpass the obtained in this investigation and which favor for the in situ determination of the analyte of interest addressed in this study.

Keywords: Arsenic, preconcentration, square wave voltammetry, screen-printed electrodes, conventional electrodes.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA 1
DEDICATORIA 2
AGRADECIMIENTO 3
RESUMEN 4
ABSTRACT 7
ÍNDICE DE FIGURAS 13
ÍNDICE DE CUADROS 14
ÍNDICE DE TABLAS 14
ÍNDICE DE ILUSTRACIÓN 14
ÍNDICE DE ANEXOS 14
INTRODUCCIÓN 15
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 17
PROBLEMA CIENTÍFICO 17
OBJETIVOS 17
OBJETIVO GENERAL 17
OBJETIVOS ESPECIFÍCOS 17
HIPÓTESIS 17
1. MARCO REFERENCIAL 18
1.1 Arsénico 18
1.1.2 Límites permisibles del Arsénico en Agua 20
1.1.3 Efectos de Arsénico en el Organismo 22
1.1.4 Arsénico en el Medio Ambiente 22
1.2 Toxicidad del Arsénico 23
1.2.1 Efectos sistémicos de la exposición al arsénico 24
- Efectos hematológicos 24
- Efectos en la Piel 24
- Sistemas Respiratorios 25
- Sistema Gastrointestinal 25
- Sistema Nervioso 25
- Sistema Cardiovascular 25
- Sistema Urinario 25

- Sistema Hepático 25

1.2.2 Tipos de envenenamiento por Arsénico 26

1.3 Técnicas electroquímicas 27

1.3.1 Electroquímica 27

1.3.2 Potenciostato/galvanostato 28

1.3.3 Celda Electroquímica 29

1.3.4 Voltamperometría cíclica 31

1.3.5 Voltamperometría de Onda Cuadrada 31

1.3.6 Voltamperometría de Redisolución 32

1.3.7 Validación estándar para métodos analíticos 33

Linealidad: 33

Selectividad: 33

Sensibilidad: 33

Límite de detección: 33

Límite de cuantificación: 33

Precisión y exactitud 34

2. MATERIALES Y MÉTODOS 35

2.1 Tipos de estudios 35

2.1.1 Muestra 35

2.2 Materiales 35

2.3 Equipos 36

2.4 Reactivos 36

2.5 Soluciones preparadas (Buffers) 36

2.6 Técnica Operativa 37

2.7 Preparación de los buffer 37

- Buffer de HCl (0,1M) pH 0,7: 37
- Buffer de HCl (0.2 M) pH 0,4: 37
- Buffer de HCl (0.5 M) pH 0,78: 38
- Buffer de Fosfato (0.1 M) pH 4: 38
- Buffer de Acetato (0.1 M) pH 4: 38
- Buffer de Ácido Nítrico 38
- Buffer de Ácido Sulfúrico (0.1 M): 38

2.8 Soluciones Auxiliares 38

2.9 Condiciones analíticas 39

2.10 Metodología 39
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 41
Resultados 41
DISCUSIÓN 49
4. CONCLUSIONES 52
RECOMENDACIONES 53
GLOSARIO 54
ANEXOS 56
BIBLIOGRAFÍAS 58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo del Arsénico en el agua 19
Figura 2. Diagrama de pH del Arsénico 21
Figura 3. Exposición crónica de arsénico en la Salud. 24
Figura 4. Panel Frontal del Potenciostato 28
Figura 5. Conexión del equipo con los electrodos 29
Figura 6. Tipos de Electrodos en Celda Electroquímica 30
Figura 7. Voltamperometría Cíclica 31
Figura 8. Curva de calibración de Onda Cuadrada 32
Figura 9. Curvas de calibración de Redisolución Anódica 32
Figura 10. Diagnóstico cíclico de Electrodos de Oro y Carbón Vítreo sin modificación 41
Figura 11. Tiempo de preconcentración 42
Figura 12. Diagnóstico de Arsénico en medios ácidos 43
Figura 13. Voltamperometría de Barrido Lineal con Carbón Vítreo en concentraciones altas 44
Figura 14. Voltamperometría de Onda Cuadrada 45
Figura 15. Curva de calibración de Voltamperometría de Redisolución Anódica con Barrido Lineal 46
Figura 16. Voltamperometría de Onda Cuadrada 47
Figura 17. Voltamperometría de Onda Cuadrada en Muestras de Agua 48

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Límites permisibles de Agua. 20
Cuadro 2. Tres formas más comunes del arsénico (en agua) 21
Cuadro 3. Concentraciones de arsénico en el organismo. 22

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ecuaciones Electroquímicas 27
Tabla 2. Parámetros de aceptación 47

ÍNDICE DE ILUSTRACIÓN

Ilustración 1. Toxicidad en el ser humano. 26

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1. Patrón de Arsénico 56
ANEXO 2. Pesados de reactivos 56
ANEXO 3. Soluciones 57
ANEXO 4. Caja Faraday Soporte de Electrodos 57

INTRODUCCIÓN

Entre la variedad de metales pesados, el arsénico (As) es uno de los más peligrosos ambientales significativos porque amenaza la vida de millones de personas.[1] El arsénico como elemento ampliamente distribuido conduce a efectos adversos; los iones arsenitos son más solubles en agua y aproximadamente 50 veces más tóxicos que los iones arseniato es por ello que en el agua potable debe estar por debajo de 10 μg/L , según lo estipulado en la Organización Mundial de la Salud (OMS).[2]

En Estudios realizados en Perú, sobre el Arsénico se reconoció que es un agente carcinogénico y por ende ocasiona efectos negativos en la salud del ser Humano ya sea a corto o largo plazo; los cuales se establece bajo los estándares de la OMS.[3]

La Constitución de la República del Ecuador en los artículos 395, 396, 397 del Capítulo Segundo: Biodiversidad y recursos naturales, menciona que el Estado garantizará un desarrollo ambiental equilibrado respetando la biodiversidad cultural y el ecosistema por lo tanto asegurando la satisfacción de las necesidades de generaciones futuras, promoviendo la prevención y control hacia los impactos ambientales, uso y disposición final de materiales tóxicos que afecten a las personas o al ecosistema con medidas protectoras y eficaces.[4]

En estudios de la Universidad Técnica de Machala de la Provincia del Oro, en el campo de Química de los Alimentos, se obtuvo resultados a través de productos lácteos comercializados en el Cantón Arenillas, la presencia y concentración de Arsénico en la leche cruda, mediante técnicas electroquímicas. [5]

La técnica electroanalítica más prometedora es la voltametría de redisolución anódica (ASV) que consiste en un periodo específico de pre-concentración catódica de As(0) en la superficie del electrodo producida por la reducción de As(III) y luego la eliminación anódica de los depósitos de As (0).[2] La técnica ASV es capaz de distinguir entre los

diferentes estados de oxidación del arsénico y determinar con precisión el Arsénico (III) en los niveles de μg/L .[2] La Técnica de la Voltametría de redisolución anódica se ha aplicado ampliamente para detectar arsénico inorgánico debido a la alta sensibilidad, operación conveniente, bajo costo, bajo límite de detección (LOD) y la capacidad de valencia favorable.[6]

La característica principal de nuestra investigación es proporcionar información experimental validada a través del método de análisis más idóneo, para estudios futuros en el ámbito de la salud, aplicando técnicas de Voltamperometría para la detección de Arsénico en soluciones acuosas.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

PROBLEMA CIENTÍFICO

La necesidad de validar una técnica voltamperométrica para determinar presencia de arsénico en soluciones acuosas a concentraciones (µg/L) menores a los parámetros establecidos en la Organización Mundial de la Salud.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Determinar arsénico mediante voltamperometría de redisolución anódica combinada con onda cuadrada para soluciones acuosas.

OBJETIVOS ESPECIFÍCOS

- Determinar el método electroquímico más idóneo para detección de arsénico en soluciones acuosas.
- Comparar las técnicas de Voltamperometría de barrido lineal y onda cuadra combinadas y no combinadas con redisolución anódica.
- Comprobar la linealidad, exactitud, precisión, sensibilidad, límite de detección y cuantificación propuesto a través de análisis estadísticos para la detección de arsénico.

HIPÓTESIS

¿La técnica voltamperométrica de redisolución anódica combinada con onda cuadrada facilita la detección de arsénico en concentraciones (µg/L) en soluciones acuosas como aporte a la salud ambiental?

1. MARCO REFERENCIAL

1.1 Arsénico

El arsénico es metaloide potencialmente tóxico y carcinogénico, que está distribuido en la corteza terrestre y se lo encuentra tanto en el suelo, los sedimentos, el aire, las aguas naturales y organismos vivos.[7] El arsénico puede presentarse en muchas formas fisicoquímicas, están presentes predominantemente como arsenito inorgánico (As^{+3}) y arseniato (As^{+5}).[8]

Tabla 1. Características del arsénico

Propiedades	
Masa atómica	33
Peso atómico	74.9216
Densidad	5.78
Volumen atómica	13.0
Punto de ebullición	616 °C
Punto de fusión	816.8° C
Electronegatividad.	2.18
Abundancia %	5×10^{-4}

Fuente: U.N.A.M. (2016)
Elaborado por: Campos, Gonzalo

1.1.1 Fuentes y Ocurrencia del Arsénico

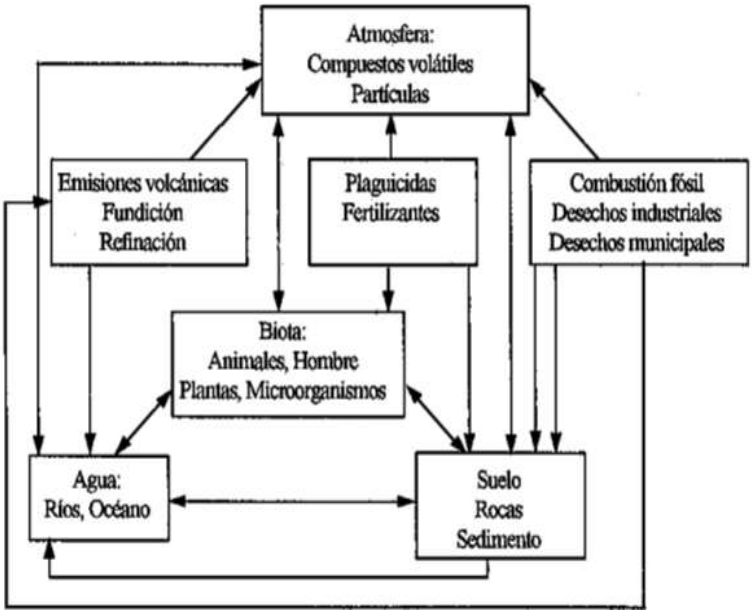
La presencia de arsénico en el suelo de la Región sudoriental del Ecuador se encuentra formando franca ricas en minerales de arsénico esto se debe a la actividad volcánica y la posicionamiento de la cordillera de los Andes en América Latina se reportan que los minerales de arsénico presentes en el suelo y subsuelos van incrementándose a medida que nos acercamos más al Sur del continente americano (Argentina). [9]

El arsénico tiende a un cambio de oxidación al momento de reaccionar con el oxígeno que se encuentra en el aire. [10] El arsénico en el medio ambiente se une al oxígeno, cloro y especialmente al azufre para formar arsénico inorgánico; mientras que en el arsénico orgánico se forma a partir del carbono e hidrógeno.[11]

El Arsénico principalmente se utiliza en la minería, industria, herbicidas, raticida, pinturas, imprenta, entre otros.[12]

También interviene en las reacciones climáticas, actividades biológicas, emisiones volcánicas, en cambio las actividades antropogénica. [7]

Figura 1. Ciclo del Arsénico en el agua



Descripción: El arsénico comienza a partir de los sedimentos, suelos, rocas donde se degrada hasta llegar a los ríos, océanos; se asocia a los ciclos vitales de los organismos vivos y por volatilidad llega a la atmósfera. El arsénico tiene un papel importante en las emisiones volcánicas, plaguicidas, combustión fósil.[12]

Fuente: Arsénico (1997).

Elaborado por: Albores, Arnulfo; Quintanilla, Betzabet; Razo, Luz María; Cebrián, Mariano.

1.1.2 Límites permisibles del Arsénico en Agua

En los países Europeos y Estados Unidos se estipula un rango máximo de 10 ug/L[10] o 0,01 mg/L[13] que está establecido en la Organización Mundial de la Salud. [14] En el Código Alimentario Nacional de Argentina (CCA) presente un valor establecido que es de 50 mg/L.[15]

En el Grupo I se encuentra un alto nivel de Arsénico en la Agencia Internacional de Cáncer, ya que este elemento deteriora a los órganos y tejidos ocasionando daños al corazón, pulmones, riñones e hígado; por ende el arsénico afecta a la salud del ser humano.[16]

Cuadro 1. Límites permisibles de Agua.

País	**Máximo valor permitido (ug/L)**
Argentina	50
México	50
Taiwán	50
Bangladesh	50
Australia	7
Organización Mundial de la Salud	10

Fuentes: Arsénico en agua potable (2011).
Elaborado por: Villalobos, H; Hidalgo, J.

Los valores de aguas superficiales del arsénico tiene un pH de 6.5 y 8.5; mientras que en las aguas subterráneas posee un rango de < 0.5 a 5.000 ug/L.[14] Los niveles de Arsénico estipulado en la Organización Mundial de la Salud, es más frecuente en el agua, suelo y cultivos que afecta principalmente a la salud del ser humana, se comprobó en estudios realizados en plantas de lechugas las cuales fueron cosechadas y sembradas en Bogotá que presentaban altos niveles de arsénico; obteniendo un resultado de 1 mg de As/kg. [17]

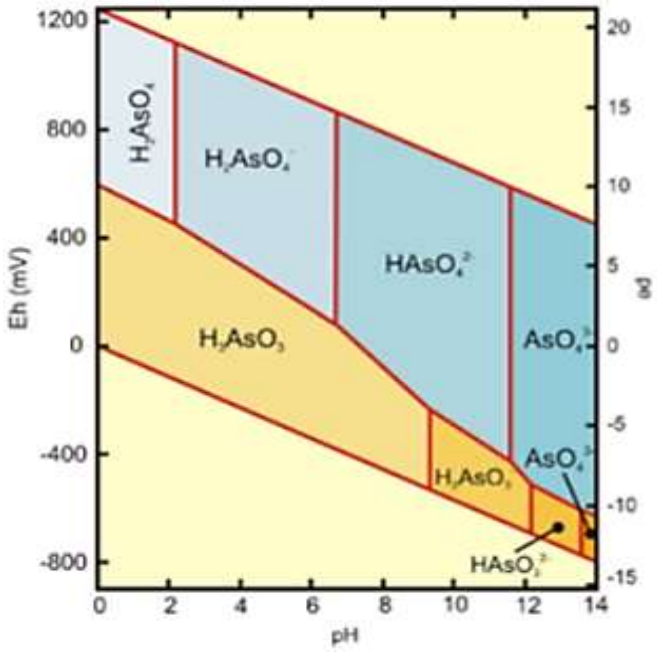
Cuadro 2. Tres formas más comunes del arsénico en agua

Compuestos	Densidad (g/cc)	Solubilidad en agua (g/l)
As	5.73	Insoluble
As_2O_3	3.74	37 A 20°C
As_2O_5	4.32	1500 a 16 °C

Fuentes: Arsénico en agua potable (2011).

Elaborado por: Villalobos, H; Hidalgo, J.

Figura 2. Diagrama de pH del Arsénico



Descripción: El estado de oxidación que presenta el arsénico se controla por medio de las condiciones redox en potencial Eh (mV) y el pH (**figura 2**).[18]

Fuente: Impacto de Arsénico (2015)

Elaborado por: Rangel, Montañez, Luévaños, Balagurusamy

1.1.3 Efectos de Arsénico en el Organismo

En el organismo humano existen varias vías de ingreso como: inhalación, por ingesta y por contacto cutáneo.[19]

El arsénico también se lo encuentra en alimentos como en mariscos, estableciendo que en los peces hay mayor contenido de arsénico orgánico. Se utiliza en la elaboración de plaguicidas; que pueden ser inhalados por el ser humano, afectando a la salud. [20]

La toxicidad por los plaguicidas se puede dividir en cuatro grupos como: toxicidad aguda que interviene la dosis letal 50% (DL_{50}), la toxicidad dérmica (es una sustancia que produce daños tóxicos), toxicidad por inhalación por los fumigantes, mientras la toxicidad crónica afecta rápidamente al sistema inmunológico. [21]

Cuadro 3. Concentraciones de arsénico en el organismo.

CONCENTRACIÓNES	EFECTOS EN EL ORGANISMO
0 – 10 > µg/L	No presenta efectos.
10 – 200 µg/L	Poco riesgo en la piel.
200 – 300 µg/L	Presenta alto riesgo de cáncer en la piel.
300 – 600 µg/L	Interviene la hiperpigmentación.
600 – 1000 µg/L	Envenenamiento crónico en la piel.
1000 – 10000 µg/L	Afecta al organismo y produce la muerte.
>10000 µg/L	Envenenamiento agudo.

Fuente: CNA (2009)

Elaborado por: Orellana D.

1.1.4 Arsénico en el Medio Ambiente

Los usos históricos del arsénico en productos farmacéuticos y la industria han llevado a importantes ideas sobre la toxicidad del arsénico. En la era moderna, la mayor parte del interés en la toxicología del arsénico proviene de exposiciones naturales. [22]

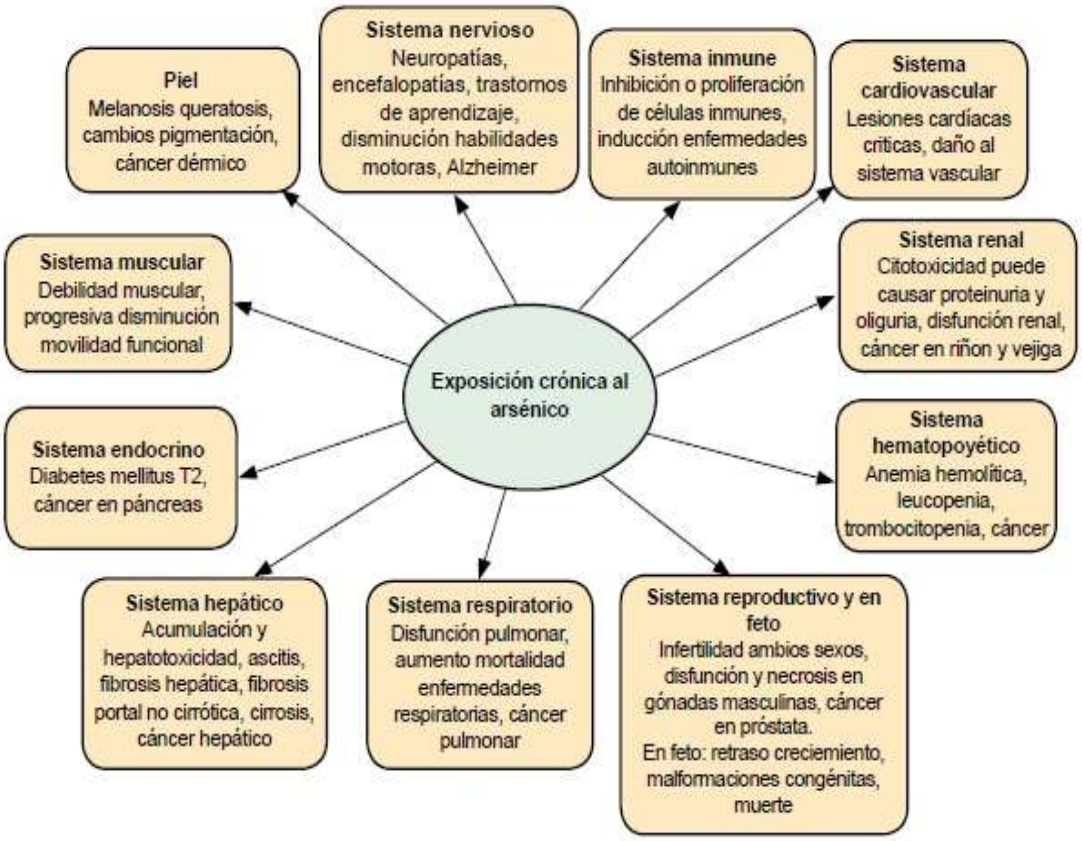
Un derivado del arsénico es el gas arsina que es un veneno hemolítico que aparece después de la exposición aguda. La presencia de arsénico en aguas superficiales y subterráneas proviene de la disolución de minerales también de la erosión y desintegración de rocas, y por deposición atmosférica. Se ha convertido en un problema global las altas concentraciones de arsénico ya sea en agua y o en suelo, la exposición prolongada puede causar daño en la salud. Un método alternativo favorable para disminuir el impacto ambiental tenemos a la biorremediación microbiana donde los microorganismos desempeñan importante papel en la especiación de arsénico.[23]

1.2 Toxicidad del Arsénico

Según los derivados del arsénico tenemos el gas arsina que es un compuesto más tóxico, y presenta una dosis de 250 ppm a 50 ppm en 30 minutos. El arsénico trivalente es una dosis letal de 5 mg/kg, no causa la muerte debido a la expulsión inmediata. Mientras que la toxicidad del arsenito es más potente que el arseniato. El Arsénico pentavalente presenta una dosis de 5 – 50 mg/kg y puede ser mortal. En los compuestos orgánicos del arsénico posee una dosis entre 0.1 a 0.5 g/kg del peso corporal. [24]

Se ha encontrado que la exposición de arsénico causa una elevación en las especies reactivas de oxígeno, como el ácido nítrico, el superóxido y los radicales hidroxilos, lo que provocan daños en el ADN y las proteínas, además altera la arquitectura celular, la permeabilidad y la supervivencia celular. El arsénico activa una serie de cascada de señalización relacionadas con el crecimiento celular, la proliferación y la apoptosis. La carcinogénesis inducida por arsénico puede surgir debido a la supresión de la vía p53 que conduce a una proliferación no regulado. La exposición del arsénico afecta al Sistema Nervioso Central al interferir con la eficiencia catalítica de la acetilcolinesterasa. El arsénico causa la formación de lípidos oxidados que generan más peróxidos e isoprostanos que inducen trastornos relacionados con el estrés oxidativo, incluida la aterosclerosis.[25] La exposición de arsénico afecta a todos los sistemas del cuerpo: respiratorio, gastrointestinal, nervioso, hepatobiliar, cardiovascular, urinario, renal y dermatológico. En regiones con altos niveles de arsénico provoca cáncer de vejiga, riñón, piel e hígado. [26]

Figura 3. Exposición crónica de arsénico en la Salud.



Fuente: Revista Scielo (2018)

Elaborado por: Medina, María; Robles, Pamela; Mendoza, Mónica; Torres, Celeste

1.2.1 Efectos sistémicos de la exposición al arsénico

- **Efectos hematológicos**

La anemia y la leucopenia son efectos más comunes en el envenenamiento crónico del arsénico. También en el grupo sulfhidrilo en la hemoglobina se oxida debido a la disminución de GSH, que causa la hemólisis de las células sanguíneas.[27]

- **Efectos en la Piel**

La exposición de arsénico provoca lesiones cutáneas, hiperpigmentación manchada, debido a su capacidad para atravesar la capa epitelial de la piel.[27]

- **Sistemas Respiratorios**

En la exposición aguda provoca enfermedades como: laringitis, bronquitis o traqueobronquitis, faringitis, rinitis, congestión nasal, enrojecimiento en los ojos y en la toxicidad crónica causa bronquitis asmática crónica. [27]

- **Sistema Gastrointestinal**

Los efectos gastrointestinales son más provenientes a la exposición aguda del arsénico; por ende causa síndromes agudo paralítico.[27] Mediante la ingesta crónica de arsénico produce una gran irritación gastrointestinal y esofagitis. [28]

- **Sistema Nervioso**

Produce síntomas como dolor de cabeza, confusión mental, alucinaciones, coma, distracción, disminución de memoria e irritabilidad anormal que provoca ataques de pánico.[27]

- **Sistema Cardiovascular**

El sistema cardiovascular se asocia con las enfermedades de Raynaud (es un trastorno poco frecuente en los vasos sanguíneos que afecta generalmente en las manos y pies), el infarto de miocardio, arritmias cardiacas y la hipertensión.[27]

- **Sistema Urinario**

Se asocia con los riñones que es el principal en la excreción del arsénico; ocasionando hematuria, proteinuria y oliguria.[27]

- **Sistema Hepático**

El hígado está principalmente asociado con la desintoxicación ya que tienden a acumular arsénico. Los síntomas incluyen sangrado de esófagos, ictericia o simplemente un hígado inflamado.[27]

Ilustración 1. Toxicidad del arsénico en el ser humano

Toxicidad crónica	• Leucopenia, anemia • enfermedades de Bowens • Tos crónica y enfermedades respiratorias • Gastritis, Esofagitis • Neuropatía Periferica • Aterosclerosis, Enfermedades de Blackfoot(denominado pies negros) • Hematuria • Paralisis
Sistemas	• Hematológica • Piel • Respiratorio • Gastrointestinal • Nervioso • Cardiovascular • Urinario • Hepático
Toxicidad aguda	• Coagulación intravenosa • Dermatitis, Melanosis • Irritación en la mucosa nasal, edema • Irritación Gastrointestinal • Neuropatía periférica • Anomalía cardiaca, hipertensión • Necrosis cortical • Necrosis central

Fuente: Arsénico, Exposición (2018)

Elaborado por: Flora J.

1.2.2 Tipos de envenenamiento por Arsénico

- **Envenenamiento Agudo:** Presentan síntomas como fiebre, hepatomegalia y arritmias (es un trastorno de la frecuencia cardíaca) que pueden ser muy fatales. La dosis alta de arsénico es de 70 a 180 mg que daña a la membrana de la mucosa del tracto gastrointestinal. Disminución de los glóbulos rojos ocasionando anemia, disminuye el número de glóbulos blancos que provoca la leucopenia (en particular la granulocitopenia).[27]

- **Envenenamiento Crónico:** Induce cambios en el epitelio de la piel, hiperpigmentación manchada, que aparece a los 6 meses y a los 3 años por el contacto con el arsénico. El arsénico inorgánico en el agua potable puede ocasionar trastornos cardiovasculares humanos. [27]

1.3 Técnicas electroquímicas

1.3.1 Electroquímica

La electroquímica es una rama de la química física que estudia la relación entre los parámetros eléctricos y los cambios químicos identificables, con la electricidad considerada como el resultado de un cambio químico particular. Basado en las técnicas electroquímicas, el método electroanalítico se ha desarrollado para analizar de manera cualitativa o cuantitativa. [29]

Tabla 2. Ecuaciones Electroquímicas

ECUACIONES	FÓRMULA	TÉRMINOS
DE NERNST	Ex= RT/ zF In X_2 / X_1	E: potencial de equilibrio R: constante de gases(8,31 J/ (K.mol) T: temperatura (°K) z: carga eléctrica F: constante de Faraday (96485. 34 C/mol) X1 y X2: concentraciones
Ley de Faraday	Q: nFN	Q: cargas eléctricas N: cantidad en mol
Corriente límite de transferencia (masa)	I: nFAmc	I: corriente (amperios) A: área del electrodo M: coeficiente (cm/s) C: concentraciones (mol/L)

Fuente: Ciobanu et al (2017)

Elaborado por: Orellana D.

1.3.2 Potenciostato/galvanostato

El µstat 400 es un Bipotenciostato/galvanostato de mano es para el uso de sensores electroquímicas o celdas electroquímicas, que es controlado por el software Dropview 8400.

El instrumento contiene un microprocesador que controla el potencial o la corriente aplicada al sensor y mide la respuesta actual o potencial.

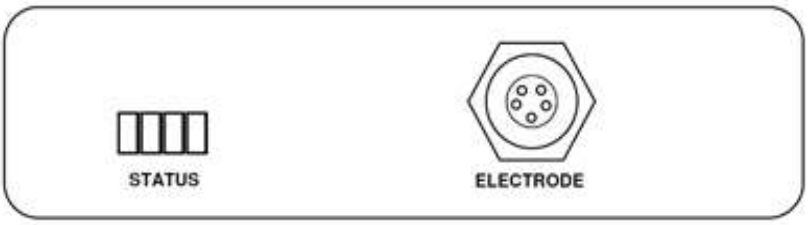
El µstat 400 es un Bipotenciostato/galvanostato el cuál se utiliza con sensores electroquímicos o celdas electroquímicas con tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar. Además se puede usar en modo bipotenciostato, con un sistema de dos electrodos de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar.

El µstat 400 se puede conectar a un PC a través de Bluetooth o mediante un cable USB.

Estado: indicador de leds

- Verde: el instrumento µstat está encendido.
- Naranja: medición
- Rojo: nivel de batería bajo.
- Azul: Bluetooth Activado.

Figura 4. Panel Frontal del Potenciostato



Fuente: Manual DropSens (2014)

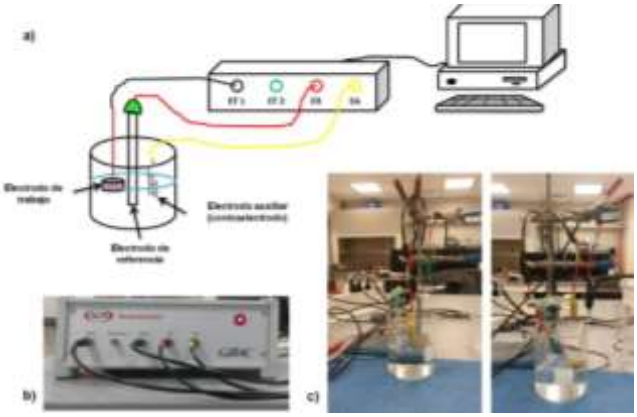
Elaborado por: Santos, David

El µstat 400 trabaja con los electrodos estándar impresos de pantalla dual de DropSens, para trabajar con electrodos convencionales.

Código de los electrodos:

- Rojo: electrodo de trabajo
- Amarillo (WE): electrodo de trabajo (2).
- Negro: electrodo auxiliar.
- Azul: electrodo de referencia

Figura 5. Conexión del equipo con los electrodos



Fuente: ResearchGate (2016)

Elaborado por: Montes, Omar; Garcés Roció; Reyes, Felipe; Calderón, Facundo

1.3.3 Celda Electroquímica

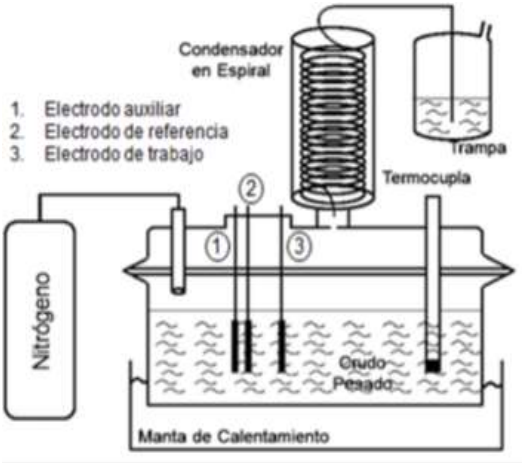
Las celdas electroquímicas se dividen en tres electrodos como; electrodo de trabajo, vidrio y referencia que son utilizadas en las soluciones de Buffer.[30]

- **Electrodo de trabajo:** Este electrodo es utilizado para el comportamiento corrosivo, también este electrodo es sumergido a la sustancia de ácido nítrico. [31]

- **Electrodo de referencia (vidrio):** El electrodo de referencia (Ag/AgCl) tiene una entrada al sistema de medición para que así no tenga contacto a la corriente por el mismo; y por ende es sumergido a la sustancia de cloruro de potasio.[32]

- **Electrodo de auxiliar:** Este electrodo sirve para transferir la corriente eléctrica acompañada con los otros electrodos de trabajo y platino en la celda electroquímica.[31]

Figura 6. Tipos de Electrodos en Celda Electroquímica



Fuente: Revista Materia (2016)

Elaborado por: Torres, J; Peña, D.

Reacción de equilibro (1)

$$H_3AsO_4 + Cl^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + 0\ Cl^-$$

Reacción de Reducción (2)

$$H_3AsO_3 + 3H + 3e^- \rightleftharpoons As_{(0)} + 3\ H_2O$$

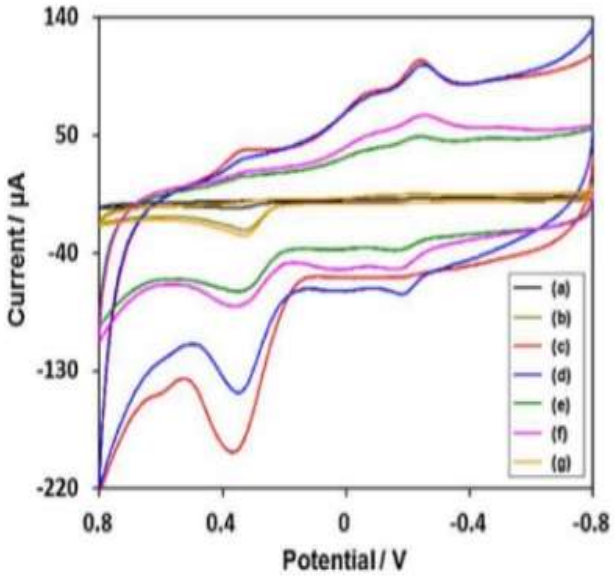
Reacción de oxidación (3)

$$As + 3\ H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_3 + 3H^+ + 3e^-$$

1.3.4 Voltamperometría cíclica

En la Voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica potenciodinámicas que más se emplea para estudiar mecanismo de reacción, debido a que aporta información rápida de los procesos redox utilizamos en el equipo de potenciostato. En el año 1997 la voltametría cíclica fue propuesta por primera vez, por ende esta técnica nos ayuda que el potencial de las sustancias forman unas series de rampas en las corrientes y forma un voltamograma.[33]

Figura 7. Voltamperometría Cíclica



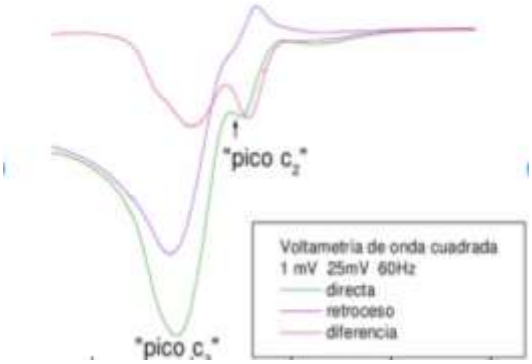
Fuente: Electroquímica (2015)

Elaborado por: Nadia V.

1.3.5 Voltamperometría de Onda Cuadrada

Esta técnica por primera vez se la utilizó en la cuantificación de los metales pesados como cadmio y plomo en aguas superficiales.[34] La Voltamperometría de Onda Cuadrada es una técnica diferencial de gran amplitud que consta de dos ondas; onda compuesta y onda simétrica por ende estás forman la unión del ciclo de las ondas.[35]

Figura 8. Curva de calibración de Onda Cuadrada



Fuente: ResearchGate (2017)

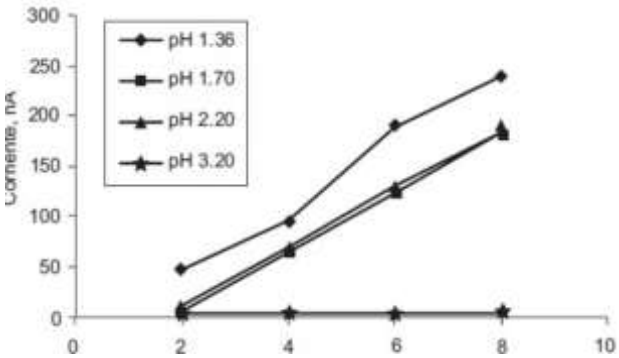
Elaborado por: Zulema, Angela; Gordillo, Gabriel; Ventura, Carlos.

1.3.6 Voltamperometría de Redisolución

Esta técnica es utilizada para determinación de los metales pesados. También existen dos tipos de Voltamperometría de redisolución como: redisolución anódica y catódica. La redisolución anódica se refiere a la determinación de trazas de metales pesados, tiene un límite de detección que es de 10^{-10} hasta 10^{-12} mol L^{-1}.

La técnica de Voltamperometría de redisolución catódica es más utilizada para los electrodos de mercurio.[10]

Figura 9. Curvas de calibración de Redisolución Anódica



Fuente: Revista scielo (2012)

Elaborado por: Espinoza E.

1.3.7 Validación estándar para métodos analíticos

La validación del método analítico es muy importante verificar y documentar su validez, para determinar si cumple con los requisitos establecidos; por ende esta validación interviene los tipos estadísticos como: robustez, límite de detección, selectividad, sensibilidad, cuantificación.[36]

Linealidad: La linealidad es la relación de la concentración del analito.[37] La linealidad es un método analítico que se encuentra dentro del intervalo, que se realiza con el fin de determinar la muestra realizada dentro del laboratorio. Los valores considerados en la linealidad son 0,99(r^2) que son aceptables. [38]

Fórmula

$$\mathbf{Y: mx \pm b} \qquad \mathbf{(1)}$$

Selectividad: La selectividad es utilizada para cuantificar los analito para que no haya la presencia de interferencia que se encuentra en la matriz. [38]

Sensibilidad: La sensibilidad depende de la pendiente (m) y la recta de calibración.[38]

Límite de detección: La validación del método analítico sobre el límite de detección se refiere a la concentración baja de los analito que se encuentra en la muestra.[39]

Fórmula

$$\boldsymbol{LD}: \frac{\boldsymbol{3DS}}{\boldsymbol{b}} \qquad \mathbf{(2)}$$

Límite de cuantificación: El límite de cuantificación son concentraciones más pequeñas en la muestras cuantificadas, por ende va acompañada con la precisión y exactitud.[39]

Fórmula

$$\boldsymbol{LC}: \frac{\mathbf{10}\ \boldsymbol{DS}}{\boldsymbol{b}} \qquad (\mathbf{3})$$

Precisión y exactitud

La precisión son valores repetitivos que se hacen a unas series de muestras homogéneas de los analito (errores aleatorios); mientras que la exactitud son valores verdaderos (error sistemático).[39]

Fórmula precisión

$$\boldsymbol{CS}: \frac{\boldsymbol{DS}}{\boldsymbol{X}} \boldsymbol{x}\ \mathbf{100} \qquad (\mathbf{4})$$

Fórmula de exactitud

$$\%\boldsymbol{R}: \frac{\boldsymbol{Valor\ observado}}{\boldsymbol{Valor\ real}}\ \boldsymbol{x}\ \mathbf{100} \qquad \mathbf{(5)}$$

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Tipos de estudios

Corresponde a un estudio descriptivo, explicativo y transversal; se describe la presencia o el valor promedio del arsénico puro en soluciones acuosas mediante la técnica voltamperometría de redisolución anódica combinada con onda cuadrada, es transversal porque está diseñado para determinar el nivel de arsénico en agua y por ende explicativo porque se refiere a la interpretación de resultados a través de programas estadísticos (Microsoft Excel).

2.1.1 Muestra

Soluciones sintéticas (Arsenic AA03N-1)

Marca: AccuStandard@ (USA)

www.accustandart.com

A continuación se procede a detallar los materiales, equipos, reactivos y las diferentes soluciones preparadas para el proceso experimental del documento.

2.2 Materiales

- Vasos de precipitación de Marca MARIENFELD (250 ml)
- Agitador.
- Espátula.
- Probeta PYREX.
- Micropipetas automáticas LABMATE (5 µL – 100 µL).
- Frascos Ámbar (60 ml- 100 ml).
- Balones volumétricos BOECO (10 ml – 25 ml – 500 ml)

- Tubo de ensayo (Patrón de Arsénico).
- Papel Aluminio
- Soporte Universal

2.3 Equipos

- Potenciostato galvanostato µstat 400, Laptop LENOVO equipada con un software dropview 8400 µstat.
- Refrigeradora INDURAMA
- Balanza Analítica
- Reverbero eléctrico Matyc

2.4 Reactivos

- Agua Desionizada
- Agua Destilada
- Acetato Sódico Trihidratado
- Fosfato Sódico Monobásico
- Fosfato dibásico de sodio.
- Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- Ácido Nítrico (HNO_3)
- Ácido Acético Glacial
- Cloruro Ácido Áurico
- Cloruro de Potasio (KCl)
- Patrón de Arsénico

2.5 Soluciones preparadas (Buffers)

- Buffer de HCl (0,1 M – 0,2 M – 0.5 M).

- Buffer de Fosfato (PBS).
- Buffer de Acetato.
- Buffer de Ácido Nítrico.
- Buffer de Ácido Sulfúrico.

2.6 Técnica Operativa

Método utilizado para determinar arsénico

- Potenciostato galvanostato µstat 400
- Voltamperometría de redisolución anódica combinada con onda cuadrada.

Lecturas de muestras de arsénico

- Se realizó por día 5 ciclos de disoluciones a diferentes concentraciones de arsénico (5, 10, 15,20 y 30ng/mL).
- Se procedió colocando en un balón volumétrico de 25 ml cada cantidad de arsénico respectivamente y se lo llevó al ras con agua desionizada, obteniendo así 25 muestras por día.
- Mediante el equipo de potenciostato galvanostato µstat 400 se realizaron las 25 corridas respectivas de cada disolución.

2.7 Preparación de los buffer

- **Buffer de HCl (0,1M) pH 0,7:** Se agregó 4,4014 mL de HCl, se coloca la preparación en un vaso de precipitación con agua desionizada procedemos a agitar constantemente, y se vierte en un balón volumétrico de 500 mL donde terminamos aforando con agua desionizada.
- **Buffer de HCl (0.2 M) pH 0,4:** Se agregó 8,8028 mL de HCl, se coloca la preparación en un vaso de precipitación con agua desionizada agitando ligeramente y se vierte un balón volumétrico de 500 mL donde terminamos aforando con agua desionizada.

- **Buffer de HCl (0.5 M) pH 0,78:** Se agregó 22 mL de HCl, se coloca la preparación en un vaso de precipitación con agua desionizada procedemos agitar ligeramente, y se vierte la solución en un balón volumétrico de 500 mL donde terminamos aforando con agua desionizada.
- **Buffer de Fosfato (0.1 M) pH 4:** Se pesó 0,69 gramos de $NaH_2PO_4.H_2O$, se coloca el reactivo en un vaso de precipitación de 250 mL con agua desionizada procedemos a agitar constantemente, y se vierte la solución en un balón volumétrico de 500 mL donde terminamos aforando con agua desionizada.
- **Buffer de Acetato (0.1 M) pH 4:** Se pesó 0,6804 gramos $NaCH_3COO.3H_2O$, se coloca la sustancia en un vaso de precipitación con agua desionizada procedemos agitar ligeramente, y se vierte la solución en un balón volumétrico de 500 mL con agua desionizada.
- **Buffer de Ácido Nítrico:** Se agregó 3,43 mL HNO_3, se coloca en un vaso de precipitación con agua desionizada, procedemos agitar ligeramente y se vierte la preparación en un balón volumétrico de 500 mL finalmente se afora con agua desionizada.
- **Buffer de Ácido Sulfúrico (0.1 M):** Se agregó 2,72 mL H_2SO_4, se coloca en un vaso de precipitación de 250 mL con agua desionizada, se agita ligeramente y se vierte la solución en un balón volumétrico de 500 mL luego aforamos con agua desionizada. Para preparar una solución de 1 μM, se toma 0,25mL de la solución del Buffer Ácido Sulfúrico preparado en un balón volumétrico de 25 mL y se afora con agua desionizada.

2.8 Soluciones Auxiliares

2.1.8.1 Solución de Ácido Nítrico: Se utiliza para las limpiezas de materiales dentro del laboratorio.

2.1.8.2 Solución de Nanotubos de Carbono: es un amplificador de las señales al aumentar el área de contacto del electrodo con la solución en la celda por los puertos cavernosos de nanotubos de Carbono.

2.1.8.3 Solución de Nano-partículas de Oro: generalmente se utilizan para la modificación de superficies electroactivas del electrodo de trabajo.

2.9 Condiciones analíticas

El equipo utilizado fue el Potenciostato galvanostato µstat 400 Laptop LENOVO equipada con un software dropview 8400 µstat, empleándose la técnica de voltamperometría de redisolución anódica combinada con onda cuadrada.

Se emplearon 3 electrodos; de referencia, de trabajo y auxiliar de platino. Todas disoluciones empleadas en ésta investigación se prepararon con reactivo grado analítico y agua desionizada.

2.10 Metodología

- Todos los experimentos electroquímicos fueron realizados con un potenciostato/galvanostato 400 µstat de la marca Dropsens con un software interfaz humana Dropview 8400 (España).
- Una celda electroquímica de 10 mL con un sistema de tres electrodos convencionales conformados por electrodos de Carbono vítreo y un electrodo de Oro como electrodos de trabajo, Plata/Cloruro de Plata sumergido en una solución de KCl saturada, como electrodo de referencia y un alambre de Platino como electrodo auxiliar de la marca allchemie (China).
- Se utilizó electrodos de plataforma impresa de Carbón Vítreo como electrodo de trabajo y Plata/Cloruro de Plata como pseudo referencia y Platino como electrodo de control, integrados en una base de cerámica de la marca Dropsens (España).
- Se utilizó una balanza analítica de marca Ohrus para pesados de precisión de los reactivos sólidos.
- Un reverbero de la marca Matyc.

Todos los reactivos fueron de grado analítico y se los utilizaron tal como se los adquirió.

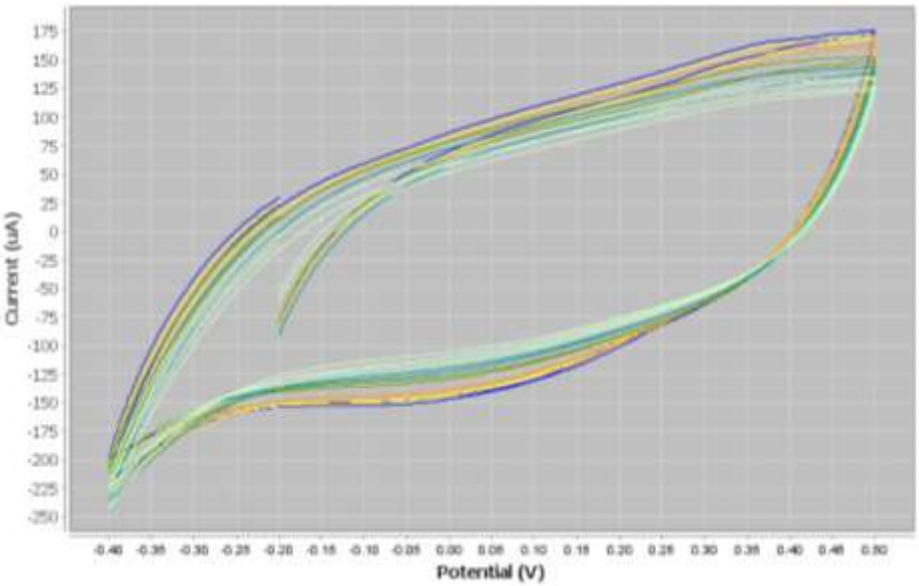
- Fosfato monobásico de Sodio ($H_2NaO_4P.H_2O$) de la marca Sigma (Alemania).
- Fosfato dibásico de Sodio (HNa_2O_4P) de la marca Sigma – Aldrich (Reino Unido).

- Nanotubo de Carbono de pared múltiple de la marca Sigma – Aldrich (USA).
- Cloruro Ácido Áurico de la marca Sigma (USA).
- Cloruro de Potasio (KCl) de la marca Hendrich (Alemania).
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) concentrado 98% p/p de la marca Merck (Alemania).
- Ácido Acético Glacial Anhidro (CH_3COOH) 100% de la marca Fisher (Reino Unido).
- Ácido Clorhídrico (HCl) 37% de la marca J.T.Baker (USA).
- Ácido Nítrico (HNO_3) 65% de la marca Merck (Alemania).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados

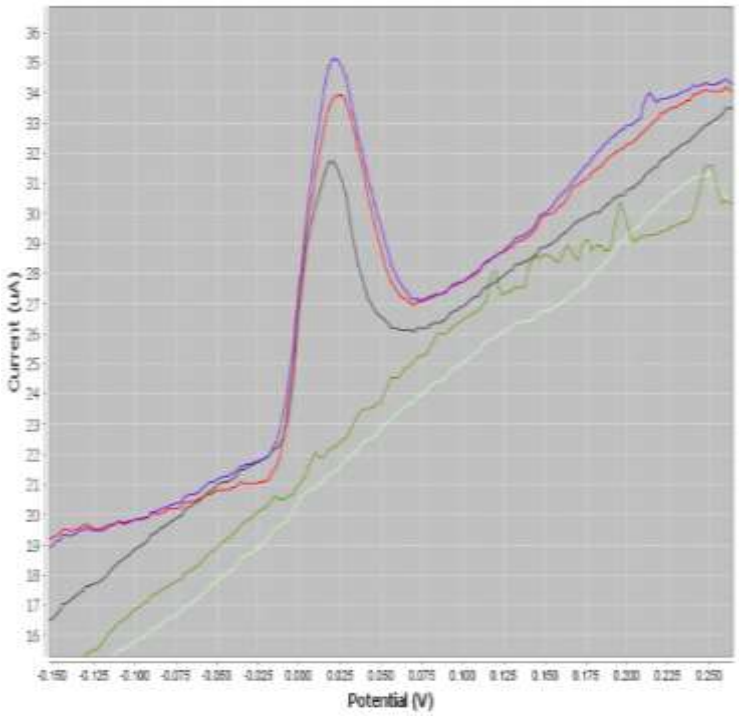
Figura 10. Diagnóstico cíclico de Electrodos de Oro y Carbón Vítreo sin modificación



Descripción: Voltamperograma cíclico en rango de potencial de -0.4 V a 0.4 V con velocidad de escaneo de 70 mV y paso potencial de 2 mV en 2 ppm de arsénico.

Los electrodos de Oro y Carbón vítreo sin modificación en diferentes Buffers y pHs debido a la baja concentración de arsénico no presentan respuesta electroquímica favorable ni correlación algunas en el incremento de la corriente eléctrica de respuesta que dependa directamente de la concentración del analito en la celda.

Figura 11. Tiempo de preconcentración

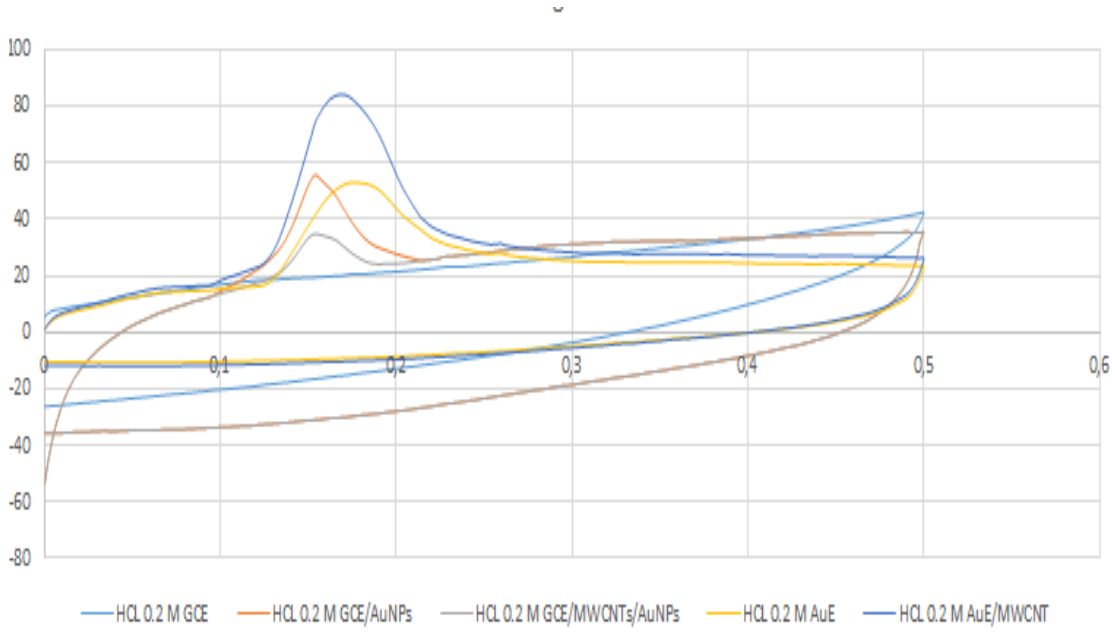


A	100 segundos
R	60 segundos
N	50 segundos
V	130 segundos
B	Nada

Descripción: Pruebas de pre-concentración:

Seguido procedemos a las técnicas de preconcentración de analito sobre la superficie activa del electrodo con diferentes tiempos de preconcentración en potenciales de menos 3.5V y paso de potencial de -0.02V y velocidad de escaneo de 50mV/S favoreciendo la respuesta electroquímica desde las pruebas de 60 segundos hasta 120 segundos.

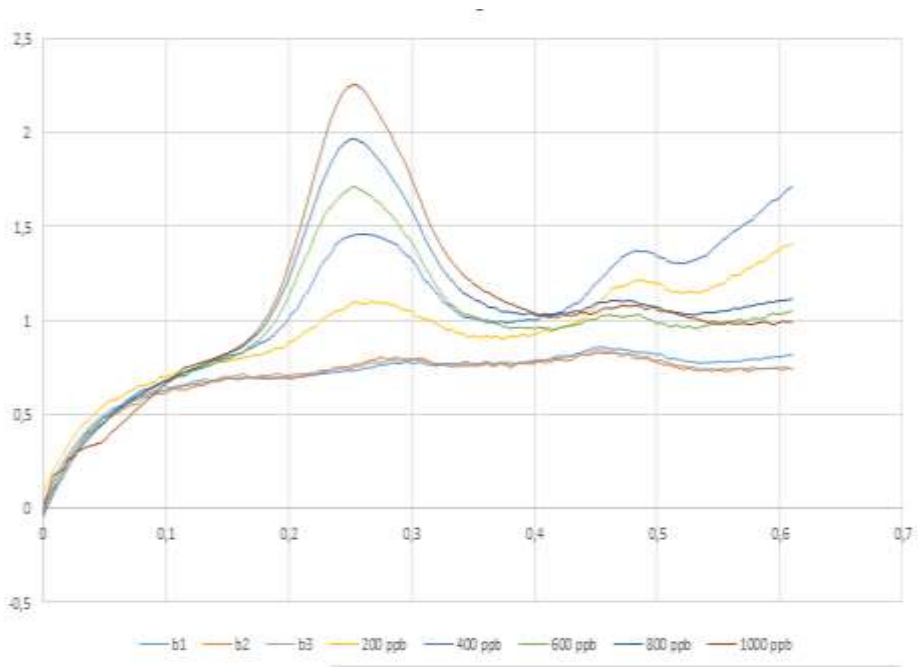
Figura 12. Diagnóstico de Arsénico en medios ácidos



a	b	c	d	e
HCl 0.2M GCE	HCl 0.2M GCE	HCl 0.2M GCE/MWCNT	HCl 0.2M AuE	HCl 0.2M AuE/MWCNT

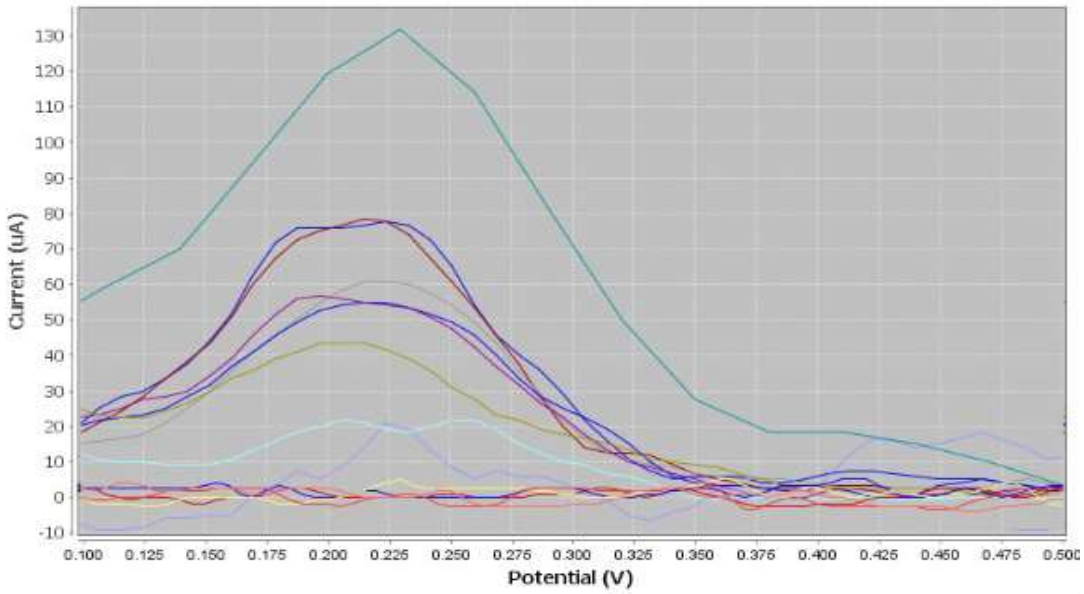
Descripción: 20 ppm de arsénico en HCl 0.2 M. a) carbón vítreo sin modificar b) carbón vítreo con nano-partículas de Oro. c) carbón vítreo con nanotubos de carbono y nano-partículas de Oro d) Electrodo de Oro e) Electrodo de Oro modificado con nanotubos de carbono.

Figura 13. Voltamperometría de Barrido Lineal con Carbón Vítreo en concentraciones altas



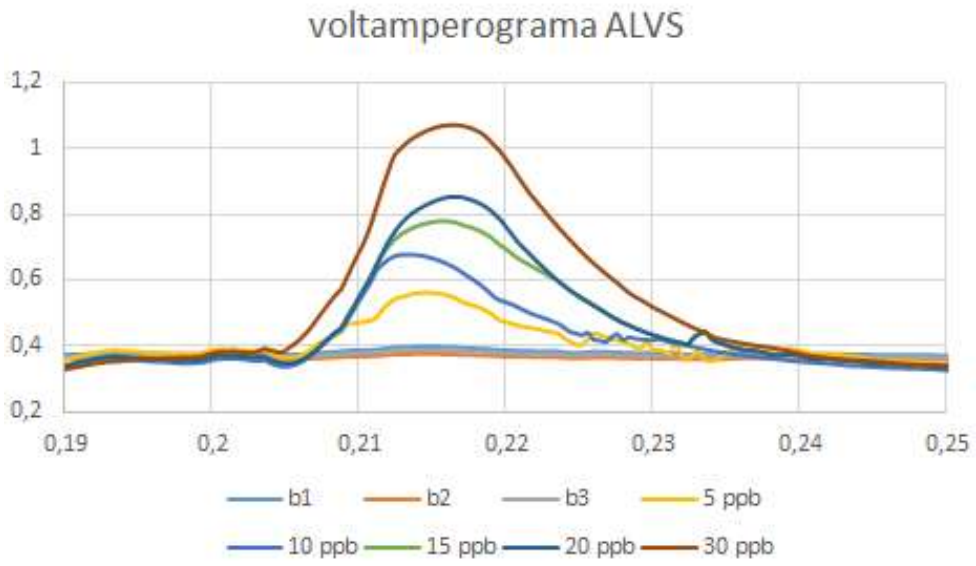
Descripción: Curva de calibrado para concentraciones altas de arsénico de 200 a 1000 µg/L con HCl 0,2 M con Carbón vítreo modificado con nano-partículas de Oro con una potencial de oxidación de 0.23 V.

Figura 14. Voltamperometría de Onda Cuadrada



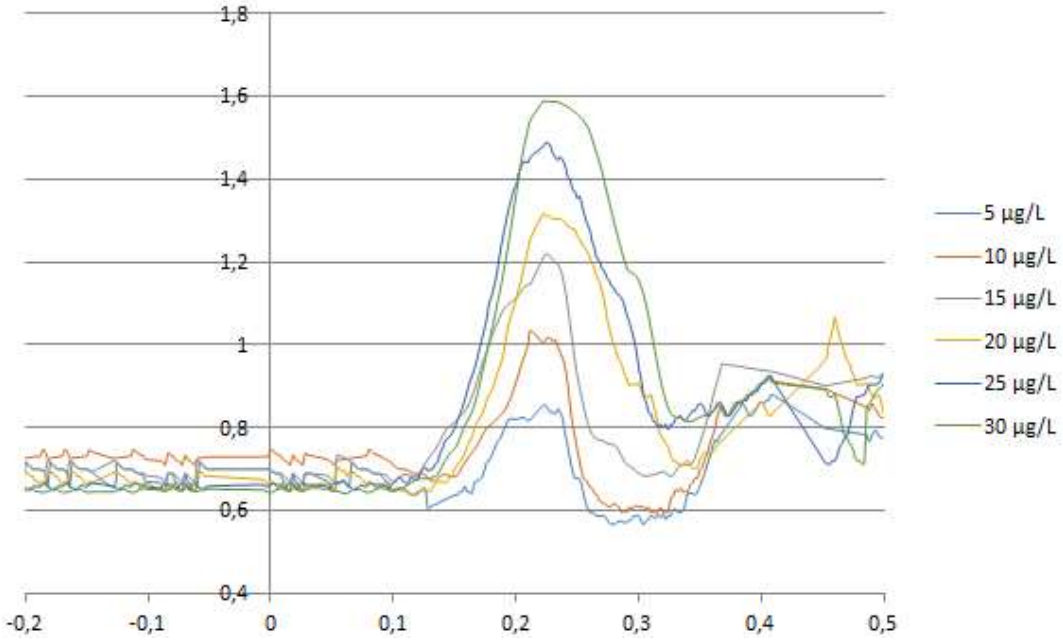
Descripción: 2 a 30 mg/L de arsénico en HCl 0.5 M con Electrodo de oro modificados con nanotubos de Carbono, en 60 segundos de tiempo de pre-concentración 0.004V de paso de potencial, 50 mV de velocidad de escaneo con 25 Hz y amplitud de pulso 0.02V.

Figura 15. Curva de calibración de Voltamperometría de Redisolución Anódica con Barrido Lineal.



Descripción: De 5µg/L a 30 µg/L de Arsénico (III) en HCl 0.5 M y Oro modificado con Nanotubos de carbono de paredes múltiples. Con velocidad de escaneo de 50 mV/s y paso de potencial de 0.004 V y 120 s de tiempo de pre- concentración, -0.35 V potencial de pre-concentración y 10 s de tiempo de equilibrio. Potencial de oxidación de 0.21 V.

Figura 16. Voltamperometría de Onda Cuadrada

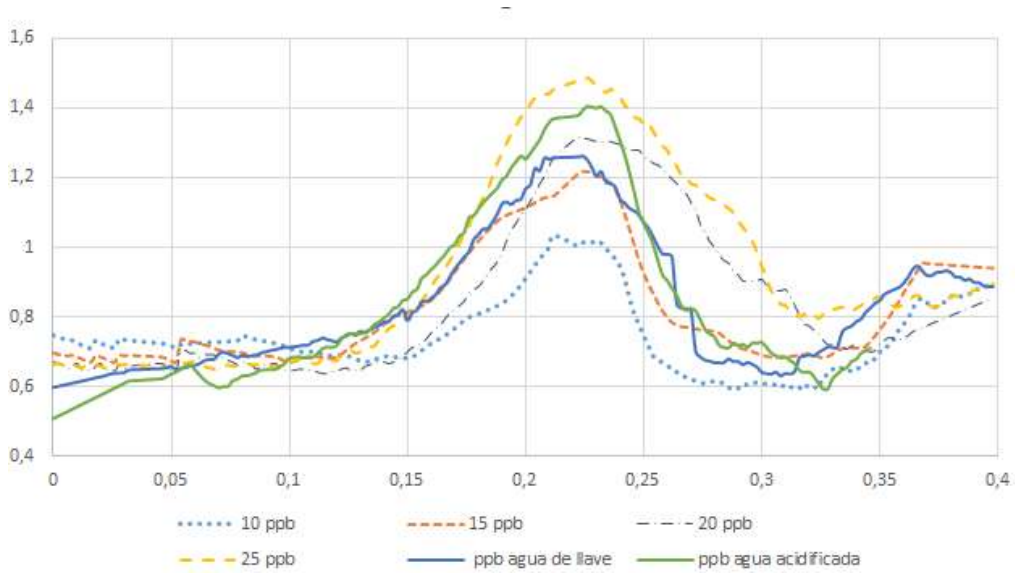


Como parámetros de aceptación para el método tenemos la desviación estándar relativa, límite de detección.

Tabla 3. Parámetros de aceptación

Parámetros de aceptación	Valores
Exactitud	98,44 %
Límite de detección	4,6357 ng/mL
Límite de cuantificación	6,78 ng/mL
Promedio	0,8340 ng/mL
Desviación Estándar	0,009475

Figura 17. Voltamperometría de Onda Cuadrada en Muestras de Agua.



Descripción: Muestra de Agua del Grifo del Laboratorio Universidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud de la UTMACH. Las líneas segmentadas son las diluciones del patrón de Arsénico de la curva de calibrado de 5 a 25 µg/L y se encuentra súper puesta se encuentra dos muestras de agua de grifo:

- La línea azul del Agua de Grifo.
- La línea verde del Agua del grifo acidificada hasta el pH de 1.

DISCUSIÓN

En la **figura 10.** Se puede observar el comportamiento electroquímico del arsénico en diferentes tiempo de preconcentración en un potencial de –3.5 V con velocidad de escaneo de 0.05 V y paso de potencial de 0.02 V en rango de potencial desde -0.4 V a 1.2 V se observa el incremento de la corriente de respuesta para 20 ppm de arsénico debido a la técnica de preconcentración cuyo objetivo es incrementar la concentración muestras de bajas concentraciones pueden ser analizadas por esta técnica analítica.[40]

Hasta los 100 segundos, superando los 120 segundos se empieza ocurrir la hidrólisis de la celda y al acumularse el oxígeno disuelto sobre la superficie activa del electrodo impidiendo las reacciones electroquímicas que son detectables por el sensor y permite la cuantificación de las concentraciones de arsénico presente en las celdas electroquímicas.

En la **figura 11.** A partir de los 120 segundos aproximadamente empieza a decaer la señal de respuesta debido a la formación de burbujas producidas por la hidrolización del oxígeno disuelto en la celda. Es por ello que se emplea en los análisis de metales pesados como por ejemplo de estaño [41], arsénico [42] entre otros los procesos de desoxigenación con nitrógeno para evitar estas interferencias. En esta figura podemos observar un potencial de oxidación de 0 comparables al estudio de la Determinación voltamperometría del arsénico inorgánico [43] Conjuntos de nano-electrodos de oro para la detección electroquímica simultánea de arsénico, mercurio y cobre a gran velocidad.[44] Sensores electroquímicos a base de nano-materiales para arsénico.[1]

En la **figura 12.** Se observa las intensidades de respuesta de 20mg/L de Arsénico con HCl 0.2 M a pH 0,4 cuando se realizó el experimento sobre carbón vítreo sin modificar y modificado con nanotubos de carbono no se observó una respuesta favorable, esto cambió cuando a la modificación se lo incorporaron nano- partículas de oro; también se probó un electrodo de oro sin modificar (d) y electrodo de oro modificado con nanotubos de carbono con paredes múltiples obteniendo resultados favorables para los experimentos secuenciales. Las partículas metálicas en general aporta un incremento a la conductividad reflejándose en IP de mayor altura a esto se le suma. En base a las ventajas que aportan los electrodos modificados con oro, permitieron una determinación

rápida con características analíticas mejoradas que incluyen mejor repetibilidad, mayor selectividad y límite de detección más bajos, con mayor sensibilidad en comparación con los electrodos de carbono estándar. [45]

Figuras 13 y 14. Se puede observar la ventaja con respecto a la sensibilidad entre las técnicas de voltamperometría de barrido lineal; similar al trabajo investigativo de los autores del artículo Cathodic stripping voltammetric determination of arsenic in sugarcane brandy at a modified carbón nanotube paste electrode y voltamperometría de onda cuadrada ambas combinadas con técnicas de preconcentración (ALSV/ASWV) en soluciones acuosas.[46] Aunque la técnica de barrido lineal presenta curvas más limpias y definidas, la técnica pulsada presenta mayor intensidad frente las concentraciones de analito presentes en la celda.

La sensibilidad voltamperometría de onda cuadrada que tienen consecuencias positivas y a la vez negativas porque no solamente detecta la presencia del analito de interés si no que también la presencia de otros interferentes y vibraciones del entorno que podría alterar las mediciones electroquímicas.

Mejor se da los resultados con voltamperometría de redisolución anódica y onda cuadrada, en comparación con la de redisolución anódica y barrido lineal debido por la técnica pulsada presenta mejor sensibilidad a pesar que la diferencia es solo un poco mejor. Límites de detección y cuantificación de las dos técnicas se lo detalla a continuación en la siguiente tabla:

ASLV	**ASWV**
LOD	LOD
4,3625	4.6357
LQ	LQ
13.27	6.7804

En la Figura 15. La curva de calibración de Voltamperometría de Redisolución Anódica con Barrido Lineal podemos observar que el potencial de oxidación esta alrededor de + 0,20 V similar a los resultados obtenidos en el estudio Microelectrodo de

alambre de oro grabado electroquímicamente para la determinación de arsénico inorgánico.[47] Medición voltamperométrica del arsénico en aguas naturales.[48]

En la **figura 16**. En comparación de los resultados obtenidos en los microelectrodos de fibras de carbono modificado con nanoparticulas de oro se obtuvieron niveles detección de 0.9 ug/L (9 μg/L) [45] superándolos a través del presente trabajo experimental con valores de 4.6357 ng/mL (4.64 μg/L) y el límite de cuantificación fue de 6,78ng/mL útiles para lo establecido en Australia en el cual el límite permisible es de 7ug/L y los de la OMS, UE y USA de 10ug/L.[14]

En la **figura 17.** En la determinación de arsénico en el agua grifo de la facultad de ciencias químicas y de la salud UTMACH se cuantifico a través de la metodología desarrollada que se encuentra en concentración de 23 μg/L, cabe señalar que están fuera de los parámetros establecidos de la OMS, USA, Unión europea (máximo 10 μg/). [14] Este nivel de concentración se puede atribuir a diferentes fuentes de procesos dispersión en la formación de las rocas que conforma parte de los acuíferos por estar dentro de la zona 7 de Ecuador que es uno de los países de Sudamérica que es atravesada por la Cordillera de los Andes y aplicaciones agroindustriales en el control de plagas. [9]

4. CONCLUSIONES

El método electroquímico más idóneo para detección de arsénico en soluciones acuosas fue la voltamperometría de redisolución anódica combinada con onda cuadrada en electrodos de mayor robustez de oro (convencionales) modificados con nanotubos de Carbono, en medio ácido (HCl 0.2 -0.5 M) pH= entre 0,4-0.78. Preconcentración de 120s en potencial de -0.35 V, velocidad de escaneo de 50 mV/s y un paso potencial de 0.004V. Obteniendo un potencial de oxidación de 0.22 V.

Aplicando a las muestras la desgasificación con nitrógeno se mejoraron las interferencias del oxígeno llegando a optimizar el método favoreciendo el análisis estadístico para la construcción de curva de calibrado.

La voltamperometría de redisolución anódica combinada con onda cuadrada en comparación con la de redisolución anódica y barrido lineal debido por la técnica pulsada presenta mejor sensibilidad a pesar que la diferencia es solo un poco mejor.

Se comprobó que el agua de grifo del Laboratorio Universidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud de UTMACH sobrepasa los límites permisibles establecidos por la Organización Mundial de la Salud para el consumo humano que son de 10 µg/L, debido a nuestra ubicación geográfica en la región sur del Ecuador, en existe presencia de minerales de arsénico en el suelo que se liberan hacia los cuerpos hídricos superficiales y subterráneos, sumados a estos el uso de productos agroindustriales para eliminación de plagas.

Todos los resultados obtenidos fueron validados estadísticamente a través del programa Microsoft Excel aplicando el análisis de Desviación Estándar o ANOVA para regresión lineal y Test T. student con un valor de confianza del 98% por lo cual podemos decir que nuestro método dispone de linealidad, exactitud, precisión y sensibilidad relevantes en el campo de la Salud Ambiental.

RECOMENDACIONES

- Sugerimos tener previo conocimiento del equipo al trabajar en este caso en el potenciostato/galvanostato 400 µstat para un buen uso del equipo y garantizar un mejor resultado al momento de las diferentes lecturas.
- Ésta metodología queda abierta a nuevas modificaciones y mejoras, como utilizar reactivos intensificadores, reactivos y otros tipos de adictivos que brinden la ventaja de eliminar el uso de Nitrógeno y poder utilizar la metodología en campo.
- La técnica que se utilizó en lo experimental es favorable ya que es una técnica eficaz, confiable y sobre todo de bajo costo.
- En nuestro trabajo experimental obtuvimos un límite de detección de 4,6357 en la voltamperometría de Onda Cuadrada del arsénico, comparando con lo establecido en la Organización Mundial de la Salud que debe ser menor a 10µg/L en aguas superficiales.
- Se recomienda para futuras investigaciones profundizar estudios en medios acuosos neutros o ligeramente ácidos que asemejen similitud las condiciones de pH de los cuerpos hídricos de la naturaleza y el agua potable, con el propósito de llevar el análisis insitu en ríos y en otras fuentes.

GLOSARIO

Términos literarios

AE: Electrodo Auxiliar o Electrodo de Control

Ag/AgCl: plata, cloruro de plata

ALSV: barrido lineal redisolución anódica

ASV: voltamperometría de redisolución anódica

CE: Electrodo de calomelano

CELL: Celda

COMPOSITE: Pasta compuesta

CSV: Redisolución Catódica

CV: Voltamperometría Cíclica

CYST: Cisteína

DDB: Electrodo Dopado con Oro

DPV: Voltamperometría de Pulso Diferencial

E_{amp}: Paso Potencial

E_{dep}: Potencial de Posición (Voltios)

Ef: Voltaje Final

Ei: Voltaje Inicial

ERGO: Óxido de Grafeno con Electrodo Reducido

E_{step}: Paso Potencial

ERGO: Óxido de Grafeno con Electrodo Reducido

Freq: Frecuencia

GC: Electrodo de Carbón Vítreo

GNEES: Nano-electrodos ensamblados con oro

HgGC: Carbón Vítreo modificado con película de mercurio

HgGC: Nano-partículas de Oro

HgGC: Carbón Vítreo con nano –partículas de Oro

INTO: Oxido de Indio y Estaño

IP: Intensidad de Pico

LSV: Voltamperometría de Barrido Lineal

MWCNT: Nanotubos de Carbono de pared múltiple

Pa: Pico anódica

PANI: Polianilinas

Pc: Pico catódica

PtE: Electrodo de platino

RE: Electrodo de Referencia

Solstop: Solución Patrón

SPE: Electrodo de Plataforma Impresa

S_{rate}: Velocidad de Escaneo o Velocidad de Barrido

SWV: Voltamperometría de Onda Cuadrada

t_{cond}: Tiempo Condicional o Potencial Condicional

Tcond: Potencial de Condición (Voltios)

t_{dep}: Tiempo de Posición (s)

V: Voltios

WE: Electrodo de Trabajo o Electrodo Indicador

WPtE: Electrodo de Alambre o Platino

ANEXOS

ANEXO 1. Patrón de Arsénico

ANEXO 2. Pesados de reactivos

ANEXO 3. Soluciones

ANEXO 4. Caja Faraday Soporte de Electrodos

BIBLIOGRAFÍAS

(1) Kempahanumakkagari, S.; Deep, A.; Kim, K. H.; Kumar Kailasa, S.; Yoon, H. O. Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors for Arsenic - A Review. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *95* (February), 106–116. https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.04.013.

(2) Liu, Y.; Huang, Z.; Xie, Q.; Sun, L.; Gu, T.; Li, Z.; Bu, L. Sensors and Actuators B : Chemical Electrodeposition of Electroreduced Graphene Oxide-Au Nanoparticles Composite Film at Glassy Carbon Electrode for Anodic Stripping Voltammetric Analysis of Trace Arsenic (III). *Rev. Elsevier* **2013**, *188*, 894–901.

(3) Revelli, G. R.; Sbodio, O. A.; Costa, G. V. Estudio Epidemiológico de Arsénico En Agua Subterránea Para Consumo Humano En El Territorio Del Cluster Lechero Regional, Argentina. *Rev. scielo Acta toxicológina Argentina* **2016**, *24*, 105–115. https://doi.org/10.1002/art.38809.

(4) Asamblea Nacional. Constitución Del Ecuador. *Regist. Of.* **2008**, *449* (Principios de la participación Art.), 67. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004.

(5) Ayala, J.; Romero, H. Presencia de Metales Pesados (Arsénico Y Mercurio) En Leche de Vaca Al Sur de Ecuador. *La Granja. Rev. Ciencias la Vida* **2013**, *17* (1), 36. https://doi.org/10.17163/lgr.n17.2013.03.

(6) Bu, L.; Liu, J.; Xie, Q.; Yao, S. Anodic Stripping Voltammetric Analysis of Trace arsenic(III) Enhanced by Mild Hydrogen-Evolution at a Bimetallic Au-Pt Nanoparticles Modified Glassy Carbon Electrode. *Rev. Electrochem. Commun.* **2015**, No. Iii. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.06.015.

(7) Juncos, R.; Arcagni, M.; Squadrone, S.; Rizzo, A.; Arribére, M.; Barriga, J. P.; Battini, M. A.; Campbell, L. M.; Brizio, P.; Abete, M. C.; et al. Interspecific Differences in the Bioaccumulation of Arsenic of Three Patagonian Top Predator Fish: Organ Distribution and Arsenic Speciation. *Rev. Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2019**, *168* (October 2018), 431–442. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.077.

(8) Xie, Z.; Wang, J.; Wei, X.; Li, F.; Chen, M.; Wang, J.; Gao, B. Interactions between Arsenic Adsorption/desorption and Indigenous Bacterial Activity in Shallow High Arsenic Aquifer Sediments from the Jianghan Plain, Central China. *Rev. Elsiever. Sci. Total Environ.* **2018**, *644*, 382–388. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.377.

(9) Bundschuh, J.; Carrera, A. P.; Litter, M. Iberoarsen. Distribución Del Arsénico En Las Regiones Ibérica E Iberoamericana. **2013**, *53* (9), 241. https://doi.org/10.1098/rstb.2000.0775.

(10) Valenzuela, T. Escuela Politécnica Nacional. *Fac. Ing. Civ. y Ambient.* **2016**, No. Iii, 145. https://doi.org/10.1103/PhysRevX.7.041008.

(11) Jimenez, P. Diagnóstico De La Presencia Y Contaminación Por Arsénico En El Suelo Y Agua De Consumo En La Parroquia Papallacta. *Fac. Ing. en Geol. y petróleos* **2018**, 244. https://doi.org/10.1103/PhysRevX.7.041008.

(12) AGUA, G. A. D. H. O. C. A. E. N.; Alimentaria, R. de S.; Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, C. *Arsénico En Agua*; 2018. https://doi.org/ISSN 2618-2785.

(13) Bolanos Alfaro, J. D. Determinación de Arsénico En Agua Potable Del Cantón Del Grecia. *Rev. las Sedes Reg.* **2016**, *17* (35), 1–11. https://doi.org/10.15517/isucr.v17i35.25561.

(14) Villalobos, H.; Hidalgo, J. Instituto Costarricense de Acueductos Y Alcantarillados Subgerencia de Ambiente, Investigación Y Desarrollo Informe: Arsénico En El Agua Potable. **2011**.

(15) Minaverry, C.; Aires, C. D. B. Revista Internacional de Contaminación Ambiental La Problemática Del Arsénico En El Servicio de Agua En La Provincia de Buenos Aires , Argentina . Análisis de Casos Jurisprudenciales The Problematic of Arsenic Detected in the Water. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2018**, *32* (1884999), 1–9.

(16) Correales, L. P.; Morales, E. C. Salud Y Riesgos Ocupacionales Por Arsénico En La Industria Metalmecánica. *Artículo Revisión. Ciencias y salud* **2014**, *8* (2), 71–75.

(17) Llopart, Em.; Basso, A.; Bethular, P. Contenido De Arsénico En Plantas De Lechuga Cultivadas En La Ciudad De Funes. *Red Rev. científicas América Lat. el caribe, españa y Port.* **2017**, *20*, 71–79.

(18) Airam, E.; Montoya, R.; Hernández, L. E. M.; Luévanos, M. P.; Balagurusamy, N. Arsenic Impact on the Environment and Its Microbial Transformation. *Artículo Cient. Terra Latinoam.* **2015**, *33* (2), 1–17. https://doi.org/10.1111/j.1442-9993.2012.02377.x.

(19) C, A.; Málaga, G.; Ruiz-Grosso, P.; Huayanay-Espinoza, C. A.; Curioso, W. H. Revista Peruana de Medicina Experimental Y Salud Pública. *Rev. Peru. Med. Exp. Salud Publica* **2015**, *32* (2), 283–288.

(20) Personalizados, S.; Analytics, S.; Analytics, S. Anales de La Facultad de Medicina Exposición Ocupacional Y Ambiental Al Arsénico . Actualización Bibliográfica Para Investigación Científica. *An. la Fac. Med. la Fac. Med.* **2018**, *74* (10255583), 1–14.

(21) Dra. Asela M. del Puerto Rodríguez, Dra. Susana Suárez Tamayo, L. D. E. P. E. Revista Cubana de Higiene Y Epidemiología. *Rev. Cubana Hig. Epidemiol.* **2014**, *52* (3), 372–387.

(22) Hughes, M. F.; Beck, B. D.; Chen, Y.; Lewis, A. S.; Thomas, D. J. Arsenic Exposure and Toxicology: A Historical Perspective. *Toxicol. Sci.* **2011**, *123* (2), 305–332. https://doi.org/10.1093/toxsci/kfr184.

(23) Rangel Montoya, E. A.; Montañez Hernández, L. E.; Luévanos Escareño, M. P.; Balagurusamy, N. Impacto Del Arsénico En El Ambiente Y Su Transformación Por Microorganismos. *Rev. Scielo tierra Latinoam.* **2015**, *33* (2), 103–118.

(24) Ugarte Oscar. *Resolución Ministerial*; 2011. https://doi.org/10.1360/zd-2013-43-6-1064.

(25) Susan, A.; Rajendran, K.; Sathyasivam, K.; Krishnan, U. M. An Overview of Plant-Based Interventions to Ameliorate Arsenic Toxicity. *Rev. Elsiever Biomed. Pharmacother.* **2019**, *109* (July 2018), 838–852. https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.10.099.

(26) Kesici, G. G. Arsenic Ototoxicity. *Artículo J. Otol.* **2016**, *11* (1), 13–17. https://doi.org/10.1016/j.joto.2016.03.001.

(27) Flora, S. J. S. Arsenic: Exposure, Toxicology, Use, and Misuse. *Artículo Encyclopedia of the Anthropocene*. Elsevier Inc. 2018, pp 215–224. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809665-9.09884-0.

(28) Flora, S. J. S. *Handbook of Arsenic Toxicology*; FLORA, S. J. S., Ed.; Flora, Swaran Jeet Singh, 2015.

(29) Whitney, W. R. *Electrochemistry*; Elsevier Inc., 1905; Vol. 27. https://doi.org/10.1021/ja01979a016.

(30) Ing. José Alejandro Somoza Chuay, MsC. José Enrique Eirez Izquierdo, Dr. Sonnia Pavoni Oliver, D. E. M. R. Ingeniería Electrónica , Automática Y Comunicaciones Construcción Y Caracterización de Electrodos de Vidrio / ITO / PANI Para La Medición de pH. *Rev. scielo. Ing. electrónica, automática y Comun.* **2014**, *35* (18155928), 1–6.

(31) Electroqu, L.; Del, M.; Corrosi, P. D. E.; Comp, D. E. L.; Tic, S. T E S I S. *Univ. VERACRUZANA* **2015**, 1–141.

(32) Angel, A. Á.; Liliana, T. R. Sistema Multipotenciostato Basado En Instrumentación Virtual Multipotenciostat System Based on Virtual Instrumentation. *Rev. Scielo Ing. Investig. y Tecnol.* **2014**, *15* (3), 321–337. https://doi.org/10.1016/S1405-7743(14)70344-0.

(33) Arrieta Almario, Á.; Fuentes Amín, O. Lengua Electrónica Portátil Para El Análisis de Leche Cruda Basada En Tecnología PSoC (Programmable System on Chip) Y Android. *Rev. Scielo Ingeniare. Rev. Chil. Ing.* **2016**, *24* (3), 445–453. https://doi.org/10.4067/S0718-33052016000300009.

(34) Macías Socha, C.; García Colmenares, M.; Chaparro S., P. Determinación Electroquímica De Plomo Y Cadmio En Aguas Superficiales. *Artículo. Luna Azul* **2017**, No. 44, 27–38. https://doi.org/10.17151/luaz.2017.44.3.

(35) Espinoza Castellón, E. R.; Alvarado Gámez, A. L. Desarrollo Y Validación de Un Método Voltamperométrico Para Determinar Estaño Total En Agua. *Rev. Int.*

Contam. Ambient. **2011**, *28* (1), 61–72.

(36) Monfort Fraga, C. Validación Y Transferencia de Métodos Analíticos Mediante Espectroscopia NIR. *Univ. autónoma barcelona* **2014**, 51.

(37) BioSystems S.A. Informe de Validación Del Método de Determinación de Histamina En Productos de La Pesca Mediante Kit Enzimatico. *ANFACO. Ciencias y Tecnol. Mar. y Aliment.* **2017**, 21.

(38) Sandoval, B. D. F. R. I. G. L. R. L. R. M. S. M. A. S. Validación de Métodos Y Determinación de La Incertidumbre de La Medición. *Inst. Salud Pública* **2017**, *91*, 399–404.

(39) Piña, B. G. B. Métodos Automáticos Para La Determinación de Plomo Basados En Técnicas de Análisis En Flujo. *Tesis Dr.* **2015**.

(40) Decana, P.; Galloso, M. C. Universidad Nacional Mayor de San Marcos Preconcentración Y Estudios de Recuperación de Cu (II), Pb (II) Y Zn (II) Con El Intercambiador Catiónico PS-DVB-SO3H Y El Surfactante Tritón X-114 Para Sus Determinaciones Cuantitativas a Nivel de Trazas Por. *Univ. del perú* **2017**.

(41) GÁMEZ, E. R. E. C. y A. L. A.; Centro. Revista Internacional de Contaminación Ambiental Artículos Desarrollo Y Validación de Un Método Voltamperométrico Para Determinar Estaño Total En Agua Devolopment and Validation of a Voltamperometric. *Rev. Scielo* **2019**, 1–12.

(42) Ferreira, M. A.; Barros, A. A. Determination of As(III) and arsenic(V) in Natural Waters by Cathodic Stripping Voltammetry at a Hanging Mercury Drop Electrode. *Anal. Chim. Acta* **2002**, *459* (1), 151–159. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00086-7.

(43) Liu, Z. G.; Huang, X. J. Voltammetric Determination of Inorganic Arsenic. *Rev. Elsevier. TrAC - Trends Anal. Chem.* **2014**, *60*, 25–35. https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.04.014.

(44) Jena, B. K.; Raj, C. R. Gold Nanoelectrode Ensembles for the Simultaneous Electrochemical Detection of Ultratrace Arsenic, Mercury, and Copper. *artículo*

Anal. Chem. **2008**, *80* (13), 4836–4844. https://doi.org/10.1021/ac071064w.

(45) Carrera, P.; Espinoza-Montero, P. J.; Fernández, L.; Romero, H.; Alvarado, J. Electrochemical Determination of Arsenic in Natural Waters Using Carbon Fiber Ultra-Microelectrodes Modified with Gold Nanoparticles. *RevistaTalanta* **2017**, *166*, 198–206. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.056.

(46) Teixeira, M. C.; Tavares, E. D. F. L.; Saczk, A. A.; Okumura, L. L.; Cardoso, M. D. G.; Magriotis, Z. M.; De Oliveira, M. F. Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Arsenic in Sugarcane Brandy at a Modified Carbon Nanotube Paste Electrode. *Rev. Elsevier Food Chem.* **2014**, *154*, 38–43. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.12.076.

(47) Zhou, C.; Yang, M.; Li, S. S.; Jiang, T. J.; Liu, J. H.; Huang, X. J.; Chen, X. Electrochemically Etched Gold Wire Microelectrode for the Determination of Inorganic Arsenic. *Rev. Elsevier Electrochim. Acta* **2017**, *231*, 238–246. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.184.

(48) Feeney, R.; Kounaves, S. P. Voltammetric Measurement of Arsenic in Natural Waters RN - Talanta, v. 58, P. 23-32. *Talanata* **2002**, *58*, 23–31. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26285-7_18.