

INFORME FINAL

NOMBRE DEL INVESTIGADOR

LENYS MERCEDES FERNÁNDEZ MARTÍNEZ

NOMBRE DEL PROYECTO

GENERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ESPECIES VOLÁTILES, COMO TÉCNICA DE INTRODUCCIÓN DE MUESTRA EN ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA PARA LA DETECCIÓN DE METALES PESADOS: APLICACIÓN EN SEDIMENTO MARINO DEL PERFIL COSTERO DE LA CIUDAD DE MACHALA

ÁREA DE DESARROLLO

Ciencias Químicas / Medio Ambiente

NOMBRE DE LA INSTITUCIÓN DE ACOGIDA

UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA

(UTMACH)

PERIODO DE VINCULACIÓN

PERIODO I: Del 05/08/13 al 05/10/13

PERIODO II: Del 15/12/13 al 30/01/14

PERIODO III: Del 17/07/14 al 15/12/14

PERIODO IV: Del 01/07/15 al 15/09/15

Contenido

INTRODUCCIÓN.....	2
MARCO TEÓRICO.....	2
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
DELIMITACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	18
JUSTIFICACIÓN	23
OBJETIVO GENERAL.....	24
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
RESULTADOS OBTENIDOS	25
PAPER INDEXADO O ARTÍCULO CIENTÍFICO PUBLICADO	25
1. CONTRIBUCIÓN AL PLAN DEL BUEN VIVIR.....	26
2. DESCRIPCIÓN DE PRODUCTOS ALCANZADOS.....	26
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	26
LIMITACIONES	39
BIBLIOGRAFÍA.....	39
ANEXOS.....	43

INFORME FINAL DE ACTIVIDADES

INTRODUCCIÓN

La elevada producción, dispersión y acumulación de compuestos tóxicos en el medio ambiente ha propiciado el deterioro y la contaminación del mismo, lo cual representa un peligro potencial para la supervivencia de los seres vivos. Esta situación ha generado la aparición de ciertos desórdenes ocasionados por la toxicidad de algunos metales pesados, generando graves daños en el estado fisiológico de los organismos afectados, ya que incluso a niveles de trazas, metales como el plomo (Pb), arsénico (As) y antimonio (Sb), generan alteraciones que involucran cambios metabólicos, neurológicos, y genéticos. De allí, la necesidad de realizar controles de concentración de estos metales y desarrollar metodologías para su determinación en muestras biológicas y ambientales. Históricamente, las diferentes técnicas espectroscópicas, han jugado un papel destacado en la determinación de metales trazas, alcanzándose en una gran variedad de muestras bajos límites de detección, amplios rangos lineales y las determinaciones multielementales rápida [1-4]. Sin embargo, la exactitud y la reproducibilidad de los resultados obtenidos mediante estas técnicas se ven afectadas por la matriz en la que se encuentre el analito, ya que normalmente la concentración de las especies de interés es muy baja o la matriz donde se encuentra la muestra es muy compleja. Por ello, usualmente es necesario implementar metodologías de preconcentración y/o de introducción de muestras en el instrumento de espectroscopia atómica, que impliquen la separación más eficiente del analito de la matriz. En este sentido, la generación de vapor (VG) es una técnica que constituye un procedimiento ideal para la introducción de muestras en fase gaseosa y su posterior determinación por espectroscopia atómica (VG-AAS) [1-8], presentando ventajas significativas respecto a la convencional introducción de muestras en fase líquida. Entre las técnicas de introducción de muestras en fase gaseosa, los sistemas electroquímicos para la generación de especies volátiles tienen ventaja sobre la introducción directa de muestras: a) mayor eficiencia en el transporte; b) separación del analito de matrices complicadas; c) pre-concentración del analito; d) posibilidad de usar sistemas automáticos de inyección de flujo o flujo continuo; e) alta eficiencia en la introducción de muestras; f) bajos límites de detección y desviaciones estándar; g) economía i) potencialidad para el estudio de especiación, etc. Por otro lado, el incremento acentuado en el desarrollo industrial y el rápido crecimiento de las regiones aledañas a los mares están presionando de forma crítica los recursos marinos costeros, con la contaminación marina y la sobreexplotación de los recursos. En Ecuador existen diversos ecosistemas que se ven afectados por la presión de las actividades humanas, generándose una gran problemática ambiental de contaminación con metales pesados, especialmente en los ecosistemas marinos costeros. Estos ecosistemas tienen una gran trascendencia por ser generadores de biomasa de especies de gran valor nutricional. Los sedimentos acuáticos de estos ecosistemas tienden a contaminarse por la deposición de estos

productos químicos; contaminación que tiene como destino final la biomasa. Particularmente la Comuna de Bajo Alto, perteneciente a la parroquia Tendales, del cantón El Guabo, en la provincia sureña de El Oro, ubicada al norte de la ciudad de Machala-Ecuador (Figura 1) a 25 minutos aproximadamente en vehículo; habitan unas 450 familias que en su mayoría viven de la pesca. El problema consiste en que este sitio con un gran potencial turístico, presenta las influencias hidrográficas de los Ríos Jubones, Guayas y Pagua, los tres son de gran importancia por su caudal, extensión de cuenca y las actividades agrícolas y mineras que se desarrollan alrededor de ellos. Debido a estas actividades antropogénicas, podría haber presencia de metales pesados en los sedimentos de la zona de estudio, lo que podría causar daños ambientales tanto al ecosistema manglar como a los moradores de la comuna y fauna que habitan en este lugar. En la presente investigación se desarrolló un sistema de generación electroquímica de especies volátiles acoplado a espectrometría de absorción atómica, para la detección de Pb, As y Sb, en sedimento marino de la comuna de Bajo Alto. Las actividades de investigación iniciaron el 05 de agosto de 2013 y finalizaron el 15 de septiembre de 2015, tiempo dividido en cuatro periodos de estadías del investigador en Ecuador para completar un total de doce meses de investigación. Las actividades se llevaron a cabo en conjunto con la Universidad Simón Bolívar en Caracas-Venezuela, la cual través del Decanato de Investigación y Desarrollo contribuyó en gran medida en equipos e insumos para poder finalizar el proyecto. Además de los resultados científicamente cuantitativos que posteriormente se presentaran, se logró la transferencia de conocimientos a dos investigadores y diez estudiantes de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud, UTMACH, que conformaron el equipo de trabajo, por lo cual se espera que la técnica y metodología analítica desarrollada sean sostenibles y aplicadas en el tiempo a diferentes problemáticas a resolver en la línea de investigación desarrollada.

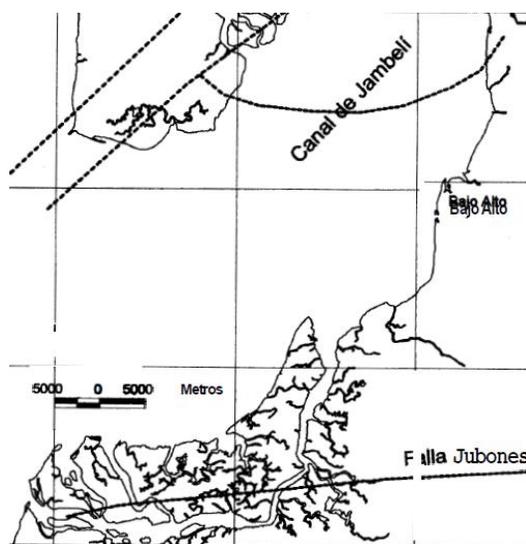


Figura 1. Mapa, ubicación de la Comuna de Bajo Alto

MARCO TEÓRICO

Consideraciones generales

Históricamente, las diferentes técnicas espectroscópicas como: espectroscopia de absorción atómica de llama (FAAS), espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS), fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) y plasma inductivamente acoplado a espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES) o espectroscopia de masa (ICP-MS), han jugado un papel destacado en el análisis elemental y en particular en la determinación de metales. Sus bajos límites de detección y amplios rangos lineales en una gran variedad de muestras, biológicas, medioambientales, geológicas y clínicas, entre otras, son algunas de las ventajas más destacadas. En el caso de TXRF, ICP-OES/MS la determinación multielemental rápida constituye una ventaja adicional [8]. Particularmente, para implementar las técnicas de FAAS e ICP-OES/MS convencionalmente es necesario llevar las muestras a solución (por medio de pretratamientos adecuados) e introducir las al equipo de medición, en forma de un conjunto de pequeñas partículas sólidas o gotas líquidas suspendidas en un gas (aerosol). Para generar y transportar el aerosol de la muestra hacia el sistema de atomización, se utiliza el denominado "sistema de introducción de muestras líquidas", el cual está constituido por el nebulizador y una cámara de nebulización. En el nebulizador, la masa líquida de muestra se transforma en pequeñas gotas que forman el aerosol y en la cámara de nebulización las gotas grandes impactan en un deflector de flujo, o esfera de impacto, que permite únicamente el paso de las gotas del tamaño adecuado, evitando que partículas demasiado grandes alcancen el sistema de atomización. En este proceso, sólo una pequeña fracción (entre 5-10%) de la muestra que es aspirada y nebulizada llega finalmente al sistema de atomización [9,10]. La implicación directa del proceso antes descrito, se ve reflejada en que las características analíticas (exactitud, precisión, reproducibilidad, intervalo lineal, límite de detección, etc.) de las medidas por FAAS e ICP-OES/MS, y están directamente relacionadas con la eficiencia de la introducción de muestra y a su vez dependen de las características del aerosol generado por el nebulizador, siendo esta etapa un paso determinante en la capacidad de análisis de dichas técnicas [11]. Por otra parte, en muestras de composición compleja, como es el caso de las muestras biológicas y geológicas, la matriz de la muestra puede ocasionar diversas interferencias en la determinación del analito de interés, afectando así la exactitud y la precisión de los resultados obtenidos. Es lógico pensar que, mientras más compleja sea la matriz de la muestra y menor la concentración del analito, mayor será la dificultad para obtener resultados confiables [12]. Por ello, en estos casos es necesario implementar metodologías de preconcentración y/o introducción de muestras en el instrumento, que impliquen la separación del analito de su matriz [13-17]. En este trabajo, se planteó abordar el tema de la introducción de muestras en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA) Shimadzu semiautomático, del cual dispone el Laboratorio de Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud (UTMACH), así como la separación del analito de interés (Pb, As y Sb) de sedimentos marinos, matriz en la que

se encuentran inmerso, mediante el diseño y optimización de los parámetros de operación de un sistema de introducción de muestras en fase gaseosa, específicamente un generador electroquímico de hidruros volátiles, fácilmente acoplable al Espectrofotómetro de Absorción Atómica.

Técnicas espectroscópicas de interés para el desarrollo de este proyecto.

Espectroscopia de Absorción Atómica de Llama (FAAS)

En este proyecto, se planteó fundamentalmente la aplicación de la Espectroscopia de Absorción Atómica de Llama (FAAS), para evaluar las potencialidades de la técnica de generación electroquímica de hidruros (EChG) como método de introducción de muestras en el instrumento de medida. La FAAS está basada en la atomización del analito en matriz líquida por medio de una llama. A la temperatura de la llama los analitos son vaporizados y convertidos a su forma elemental en estado gaseoso. Los átomos neutros gaseosos en su estado fundamental absorben radiación a longitudes de onda específicas. La fuente primaria de radiación electromagnética, que es absorbida por los átomos, es generalmente una lámpara de cátodo hueco del elemento de interés [9,10]. Para que ocurra la absorción de radiación (óptica), por parte de un átomo, el valor de energía de los fotones incidentes debe corresponder con la energía necesaria para que ocurran transiciones electrónicas entre los orbitales externos del mismo. La relación entre la disminución de la potencia radiante (debido a la cantidad de fotones absorbidos) y la concentración de la especie absorbente viene dada por la ley de Beer, obteniéndose de esta forma la información cuantitativa del analito de interés.

Componentes

Fuente de radiación

Emite una línea específica de radiación correspondiente a la necesaria para efectuar una transición en los átomos del elemento analizado. La fuente más común para las medidas de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco [9]. Consiste en un ánodo de wolframio y un cátodo cilíndrico cerrados herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón o argón a una presión de 1 a 5 torr. (Figura 2). El cátodo está construido con el metal cuyo espectro se desea obtener, o bien, sirve de soporte para una capa de dicho metal.

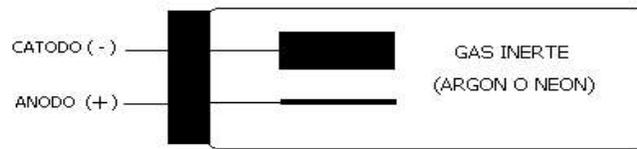


Figura 2. Lámpara de Cátodo hueco

Nebulizador-Quemador

El nebulizador (Figura 3), transforma la solución de la muestra en una niebla de pequeñas gotas finamente divididas mediante un chorro de gas comprimido. A continuación, el flujo de gas transporta la muestra a una región calentada donde tiene lugar la atomización [18].

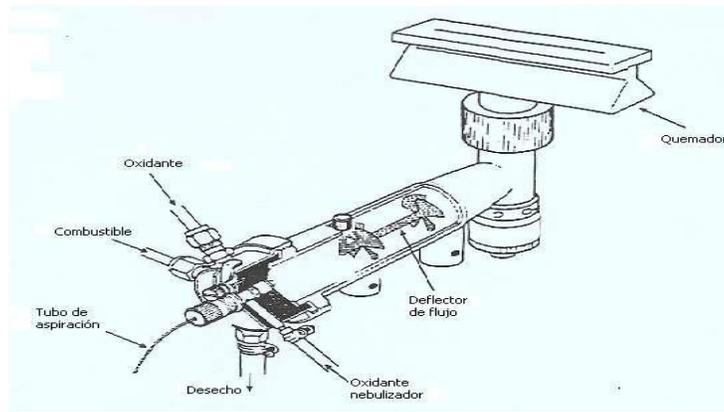


Figura 3. Nebulizador

Con las gotas de solución que alcanzan a llegar al quemador ocurren los siguientes eventos:

- El solvente es vaporizado y se forman los cristales de las sales metálicas que originalmente se encontraban en solución como iones positivos y negativos.
- Una vez formadas las sales, estas son descompuestas por efecto de la temperatura, y el metal es reducido al estado metálico sólido. Posteriormente el metal pasa del estado líquido al estado gaseoso y finalmente se tiene en un vapor atómico que es capaz de absorber radiación de longitudes de onda bien definidas.

Atomizador

En un atomizador de llama (Figura 3), la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante, mezclado con el gas combustible, y se transporta a una llama donde se produce la atomización [9]. El primero es la desolvatación (Figura 4), en el que se evapora el disolvente hasta producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. Luego la disociación de la mayoría de estas moléculas produce un gas atómico. La mayoría de los átomos así formados se ionizan originando cationes y electrones, se producen también otras moléculas y átomos en la llama como resultado de las interacciones del gas combustible con el gas oxidante y con las distintas especies de la muestra [9].

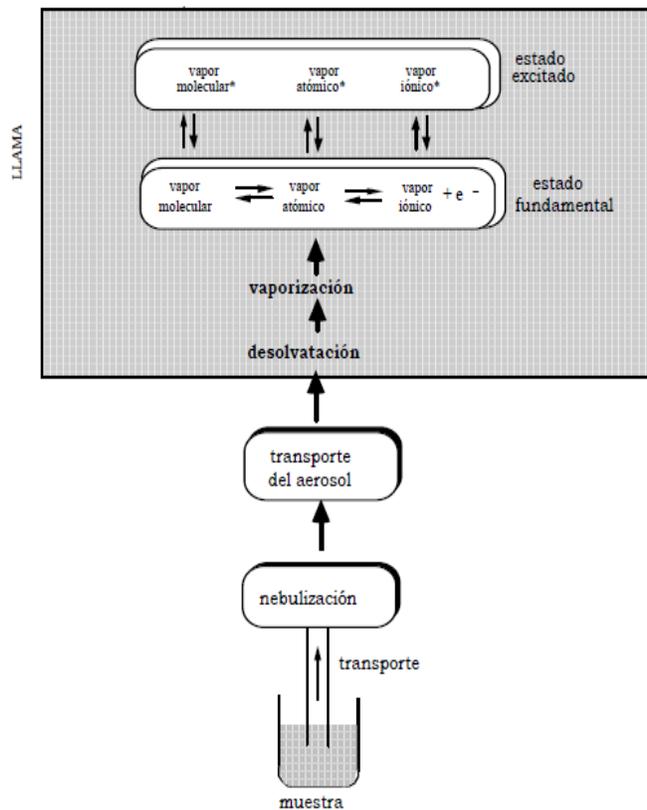


Figura 4. Procesos que ocurren sobre una muestra sometida a análisis por Absorción Atómica de Llama.

Sistema óptico

Separa la radiación de longitud de onda de interés, de todas las demás radiaciones que entran a dicho sistema [19].

Detector

Transforma las señales de intensidad de radiación electromagnética, en señales eléctricas o de intensidad de corriente [19].

Amplificador o Sistema Electrónico

Amplifica la señal eléctrica producida, para que en el siguiente paso pueda ser procesada con circuitos y sistemas electrónicos comunes [19].

Generación de vapor (GV) como método de introducción de muestras en Espectroscopia de Absorción Atómica

La generación de vapor (GV) es una técnica que constituye un procedimiento ideal para la introducción de muestras en fase gaseosa, en instrumentos espectrométricos que posibiliten la determinación de su concentración molecular, elemental o isotópica, presentando ventajas significativas respecto a la forma convencional de introducción de muestras en fase líquida [20,21]. La GV envuelve la separación del analito en fase gaseosa de la matriz de la muestra. La separación del analito de la matriz y la preconcentración del mismo resultan en menor posibilidad de interferencias y en un incremento en la sensibilidad de los análisis. La GV se presenta entonces como una forma muy conveniente de introducir el analito, separado de la matriz para su cuantificación mediante técnicas instrumentales de análisis [20,21]. Entre las técnicas de introducción de analitos en fase gaseosa se pueden identificar cuatro grupos: i) generación de hidruros; ii) generación de vapor frío; iii) reacciones de volatilización por formación de complejos volátiles y alquilos y iv) otros tales como formación haluros, siendo la generación de hidruros y la generación de vapor frío las más ampliamente desarrolladas [20-22]. En la Tabla 1 se resumen los métodos químicos de generación de vapor con la finalidad de destacar los metales que se pueden analizar al usar las metodologías de generación de especies volátiles como método de introducción de muestras, por ejemplo en espectroscopia de absorción atómica.

Tabla 1: Métodos de generación química de especies volátiles [20,21].

i) Generación de vapor frío: Hg y Cd
ii) Generación de hidruros: As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn y Te. Adicionalmente Ag, Au, Co, Cd, Cu, Cr, Fe, In, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Ti, Tl y Zn
iii) Haluros volátiles: Bi, Cd, Ge, Mo, Pb, Sn, Tl, Zn, Ge, Mo, As
iv) Generación de complejos y alquilos volátiles: aldehídos, cetonas, etc.

Los sistemas químicos para la generación de especies volátiles que proveen una adecuada precisión y bajos límites de detección son aquellos que se caracterizan por: i) reacciones en medio acuoso; ii) rápida cinética de formación del vapor, iii) control relativo de interferencias, iv) reproducibilidad en la generación de las especies volátiles, v) productos fácilmente atomizables, excitables e ionizables [20-22]. La generación de hidruros (GH) es un método de introducción de muestras, para la determinación de elementos formadores de hidruros volátiles, que consiste en la transformación del analito previamente oxidado el cual es posteriormente reducido en la formación de su respectivo hidruro, por medio de una reacción química o electroquímica [22-24]. La primera implica la reacción química entre el analito en estado oxidado y un agente reductor, conocida como generación química de hidruros (CHG). La otra vía, conocida como generación electroquímica de hidruros (EchG), implica la reducción del analito mediante un flujo de electrones seguida de la reacción con átomos de hidrógeno, presentes en el medio de reacción, en la superficie del cátodo de una celda electroquímica.

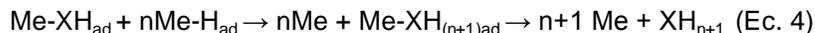
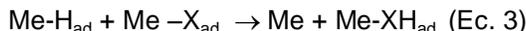
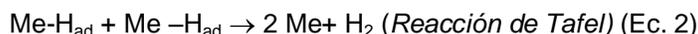
Generación electroquímica de hidruros (EchG)

La EchG, es una reacción que ocurre en la superficie del cátodo de una celda electroquímica, que implica: la reducción y deposición del analito sobre la superficie del cátodo (o en determinados sitios activos de la superficie), la hidrogenación del mismo para formar el hidruro y la posterior desorción del hidruro volátil. El depósito del analito, en la superficie del cátodo, está acoplado con su reducción en la solución ácida, a través de una reacción de transferencia de carga [5,23]. En la última década, el desarrollo de la EchG se ha basado principalmente en la determinación de As, Bi y Sb, así como en el diseño de diferentes tipos de generadores o celdas electroquímicas, que sean fácilmente acoplables con los equipos de espectroscopia existentes y que provean alta eficiencia en la generación de los hidruros. En la actualidad las celdas de EchG más utilizadas son los sistemas en flujo continuo basados en los reportados por Lin *et al.* y Brockmann *et al.* [21,22]. La EchG, en concordancia con la reacción de formación de hidrógeno, puede producirse por dos diferentes rutas mecanísticas, una electrocatalítica y otra electroquímica, dependiendo del sobrepotencial de hidrógeno del cátodo utilizado, es decir, el potencial en la que se puede operar sin que evolucione la reacción de reducción del agua para generar hidrógeno. En este sentido, los materiales catódicos pueden separarse en dos grupos [21-25].

- Metales con alto poder de adsorción de hidrógeno y bajos sobrepotenciales de hidrógeno.
- Metales con bajo poder de adsorción de hidrógeno y altos sobrepotenciales de hidrógeno.

El mecanismo de reacción electrocatalítico involucra la producción de átomos de hidrógeno adsorbidos sobre la superficie de cátodos con bajos sobrepotenciales de hidrógeno. Los átomos de hidrógeno adsorbidos se recombinan con los átomos adsorbidos de los elementos formadores de hidruros en estado de oxidación cero. Esta reacción ocurre en pasos y sólo los productos finales de

la reacción son desorbidos de la superficie del cátodo [4,5, 20, 26]. En las ecuaciones 1-3, se muestra la secuencia de pasos detallada que está implicada en este mecanismo y que puede ser escrita en forma general como la ecuación 4.



Donde: Me es la superficie del cátodo, X el elemento formador de hidruro.

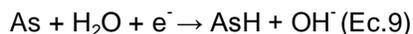
En el mecanismo electroquímico, análogamente al electrocatalítico, el primer paso es la descarga de iones hidronio en la superficie del cátodo (Ecuación 5), seguido de la reacción de los átomos de hidrógeno adsorbidos, con los iones hidronio del medio de reacción. Finalmente, ocurre una reacción de transferencia de carga [21-25]. En las ecuaciones 5-7, se muestran los procesos que se desarrollan en la superficie del cátodo durante el mecanismo electroquímico:



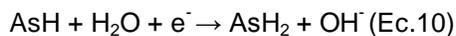
La formación de los hidruros procede desde la superficie del cátodo al depósito del elemento formador de hidruros, en una reacción de transferencia de carga seguida de la reacción con los iones hidronio presentes en la solución electrolítica. Es posible que la transferencia de carga se lleve a cabo simultáneamente desde la superficie del cátodo hacia el analito adsorbido, mientras que la reacción con los iones hidronio se lleve a cabo en etapas [23]. La reacción general se describe en la ecuación 8:



Se ha propuesto un mecanismo similar para la formación de la arsina y plantearon que las moléculas de agua son reducidas a hidrógeno atómico, el cual es quimisorbido sobre el elemento en estado de oxidación cero, formándose un hidruro covalente, según la ecuación 9 [21-23]:



Luego, en un segundo paso que envuelve una reacción electroquímica similar a (Ec.9) o por una reacción de desproporción entre dos hidruros idénticos del tipo AsH (Ec.11) se genera AsH₂ [21-23]:



Finalmente, la arsina se genera por la desproporción entre un AsH y un AsH₂ adyacente, según (Ec.12).



En la Figura 5, se esquematiza el mecanismo antes descrito, para un elemento trivalente.

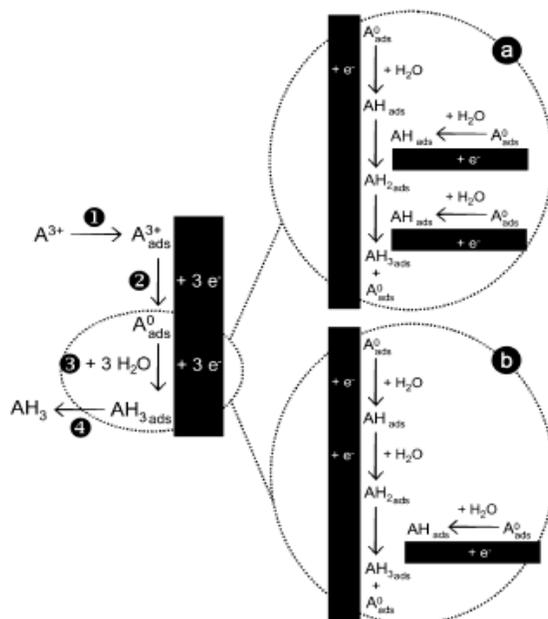


Figura 5. Esquema de la generación electroquímica de hidruros a partir de un elemento trivalente. a) Las moléculas de agua son reducidas a hidrógeno atómico, el cual es quimisorbido en A, seguido de dos reacciones de desproporción b) Dos moléculas de agua son reducidas y quimisorbidas en A, seguido de una reacción de desproporción [22].

La generación química de hidruros (CHG) ha sido la técnica convencional utilizada durante las tres últimas décadas para generar hidruros volátiles debido a su sensibilidad y simplicidad [22,24]. Sin embargo, esta metodología presenta una serie de desventajas asociadas con [22-25]:

- La susceptibilidad a las interferencias por metales de transición y otros elementos formadores de hidruros.

- La inestabilidad de la solución del reactivo reductor, que requiere ser preparada diariamente.
- Costos de reactivos.
- La dependencia de la eficiencia del proceso de formación del hidruro con el estado de oxidación del analito.

Ante esto, la EchG es una conveniente técnica alternativa a la CHG, al ser capaz de evitar algunas desventajas inherentes a la generación de hidruros por vía química, asociadas al uso de agentes reductores. Entre las ventajas de la EchG se tienen [21-23]:

- No se requiere el uso de agentes reductores, que como se mencionó anteriormente, son costosos y necesitan ser preparados diariamente.
- Dependiendo del material catódico y condiciones de operación utilizadas, se disminuye el efecto interferente debido a la presencia de otros elementos formadores de hidruros.
- La eficiencia en la generación del hidruro es independiente del estado de oxidación del analito, siempre y cuando se utilicen electrodos con altos sobrepotenciales de hidrógeno.
- La producción de hidrógeno gaseoso durante la generación de los hidruros, fuente principal de inestabilidad en los equipos de espectrometría atómica, puede ser controlada y minimizada utilizando condiciones de baja densidad de corriente y baja concentración de ácidos.

SEDIMENTO MARINO

Los sedimentos marinos son partículas no consolidadas creadas por la meteorización y erosión de las rocas [27,28]. El material que sedimenta en el ambiente marino puede tener su origen en el continente o en el océano. Por otra parte, este material puede ser de naturaleza inorgánica (p. ej., minerales) u orgánica (restos y/o desechos de organismos). Durante el transporte, y dependiendo de la resistencia de las sustancias a los factores ambientales (dada por su composición química), este sedimento puede sufrir diversos procesos de transformación, y modificar su estructura y composición original, para finalmente generar depósitos característicos en el fondo del océano. La contaminación por metales pesados puede ser peligrosa por tres características principales: toxicidad, persistencia y bioacumulación. En determinadas concentraciones en el agua o en los sedimentos, la toxicidad implicaría la muerte por envenenamiento de las especies que habitan en el medio. Por otro lado, los metales pesados, por su persistencia, no son biodegradables. Por ello permanecen en el medio durante largos periodos y la bioacumulación implica que determinadas algas son acumuladoras de metales pesados, que a partir de su ingestión, estos contaminantes pueden introducirse en las redes alimenticias de los animales y el hombre.

ARSÉNICO

El arsénico es un elemento químico de la tabla periódica cuyo símbolo es As y número atómico 33. Se presenta raramente sólido, principalmente en forma de sulfuros. Pertenece a los metaloides, ya que muestra propiedades intermedias entre los metales y los no metales [29,30]. Es un elemento muy común en la atmósfera, en rocas y suelos, en la hidrosfera y la biosfera. Es movilizado al medio ambiente a través de una combinación de procesos que incluyen tanto procesos naturales (meteorización, actividad biológica emisiones volcánicas), así como procesos antropogénicos (actividad minera, uso de combustibles fósiles, uso de pesticidas, herbicidas, desecantes, conservadores de la madera) [31]. El arsénico está ampliamente distribuido en gran número de minerales. Las mayores concentraciones, en general, se dan en forma de arseniuros de cobre, plomo, plata y oro o como impurezas en sulfuros. Los principales minerales que contienen arsénico son arsenopirita (FeAsS), realgar (As_4S_4) y oropimente (As_2S_3) [30]. El contenido de arsénico de la corteza terrestre está entre 1.5 y 2 mg Kg^{-1} , siendo el elemento número veinte en la lista de los elementos más abundantes [30]. Aunque el As es estable en condiciones reductoras (forma trivalente), no es frecuente encontrarlo en su estado fundamental. La forma oxidada, arseniato, aunque es la más abundante en la naturaleza (se encuentra normalmente en depósitos sedimentarios), está fuertemente enlazada a los minerales del suelo, particularmente a los óxidos e hidróxidos metálicos coloidales, mediante enlaces iónicos [30]. Aquellos suelos que están sobre depósitos de minerales sulfurados pueden contener varios cientos de mg Kg^{-1} de dicho elemento. Los valores, usualmente, varían en el intervalo de 300 a 5000 mg Kg^{-1} ; siendo el máximo estudiado de 8000 mg Kg^{-1} [30]. El arsénico es liberado a la atmósfera en cantidades significativas desde plantas generadoras de energía por quemado de carbón; siendo estas emisiones en estado gaseoso debidas a los bajos puntos de ebullición que presenta el arsénico y sus derivados [30]. Por tanto, también se producirá este tipo de fenómeno en procesos de carácter vulcanístico y en el quemado de vegetación. A temperatura ambiente el arsénico se libera a la atmósfera como compuestos volátiles, producto de la metilación biológica. Las entradas estimadas en la atmósfera procedente de actividades industriales, son elevadas si las comparamos con los procedentes de la minería o con el arsénico contenido en el polvo volcánico o continental [30].

En medios reductores como son los sedimentos, el arseniato es reducido a arsenito y este mediante metilación y oxidación es transformado en compuestos tales como los ácidos metil y dimetilarsónico. Diversos microorganismos como hongos, bacterias y levaduras, transforman estos ácidos anteriores en derivados metilados de la arsina, trimetilarsina o dimetilarsina, que pueden emitirse a la atmósfera. Los gramos de arsénico se pierden anualmente en la atmósfera desde la superficie terrestre debido a estos procesos [30].

- **Efectos en la salud**
 - **Efectos Agudos**

Los síntomas aparecen dentro de 30 o 60 minutos, pero pueden retrasarse durante varias horas. Un olor a ajo en el aliento, sabor metálico y ardor en los labios. Predominan efectos gastrointestinales adversos, como vómitos, dolor abdominal y diarrea. Seguidamente, aparecen otros efectos, como entumecimiento u hormigueo en las manos y los pies o calambres musculares y, en casos extremos, la muerte [30].

- **Efectos Crónicos**

Incluyen manifestaciones cardiovasculares tales como shock, cianosis y arritmia cardíaca. El daño hepático se puede manifestar por un incremento de las enzimas del hígado e ictericia. Daños en los tejidos hematopoyéticos puede causar anemia, leucopenia y trombocitopenia. La muerte ocurre de uno a tres días después de iniciarse los síntomas y generalmente el resultado es fallo circulatorio, aunque el fallo renal también puede ser contribuyente [30].

ANTIMONIO

El antimonio es un metal de color blanco azulado y brillante, raro en la naturaleza, su símbolo es Sb y su número atómico es 51. No es un elemento abundante en la naturaleza; raras veces se lo encuentra en forma natural, a menudo como mezcla isomorfa con arsénico. El antimonio se presenta en dos formas amarilla y gris, la forma amarilla es metaestable y se compone de moléculas de Sb_4 , la forma gris es metálica, la cual cristaliza en capas formando una estructura romboédrica. El antimonio difiere de los metales por tener una conductividad eléctrica menor en estado sólido que en estado líquido [32]. El antimonio elemental forma aleaciones de gran dureza con cobre, plomo y estaño [33]. La ingesta oral diaria de antimonio es, al parecer, significativamente mayor que la exposición por inhalación, aunque la exposición total procedente de fuentes medioambientales, los alimentos y el agua de consumo es muy baja comparada con la exposición por motivos laborales [33]. La exposición a cantidades relativamente altas de antimonio (9 mg m^{-3} de aire) durante un largo periodo de tiempo puede provocar irritación de los ojos, piel y pulmones. Si la exposición continúa se pueden producir efectos más graves, tales como enfermedades pulmonares, problemas de corazón, diarrea, vómitos severos y úlceras estomacales. No se sabe si el antimonio puede provocar cáncer o fallos reproductores [32]. El antimonio es usado como medicina para infecciones parasitarias, pero las personas que toman demasiada medicina o que son especialmente sensibles a ella experimentan efectos en su salud. Estos efectos sobre la salud nos han hecho estar más alerta acerca de los peligros de la exposición al antimonio.

PLOMO

El **plomo** es un metal blando, gris y maleable que se encuentra en forma natural en la corteza terrestre de un modo relativamente abundante. Fue uno de los primeros metales extraídos por el hombre, a partir de la galena (PbS), la cerusita (PbCO₃) y la anglesita (PbSO₄). En la corteza terrestre se presenta en una concentración de 13 mg Kg⁻¹ y lo hace en forma de rocas ígneas y metamórficas, o en rocas sedimentarias, las cuales, tienen concentraciones de 10 a 20 mg Kg⁻¹ [34]. Este metal no abunda en la naturaleza, y muchas veces se encuentra presente con otros metales como plata y zinc. Es relativamente resistente al ataque de los ácidos sulfúrico y clorhídrico. Pero se disuelve con lentitud en ácido nítrico. El plomo es anfótero, ya que forma sales de plomo de los ácidos, así como sales metálicas del ácido plúmbico. El plomo forma muchas sales, óxidos y compuestos organometálicos. Es uno de los cuatro metales que tienen un mayor efecto dañino sobre la salud humana y pueden entrar en el cuerpo humano a través de la comida (65%), agua (20%) y aire (15%) [35].

El plomo (Pb) tiene múltiples aplicaciones en la industria y se utiliza tanto en forma sólida como líquida, generando polvo, humos o vapores. Su intoxicación se debe a las características físico-químicas del plomo (polvo, aerosoles, etc.); vías de entrada; intensidad de exposición; duración, etc. Así se puede considerar que las actividades de mayor riesgo son aquellas en las que el plomo metálico o inorgánico es calentado y se forman aerosoles y humos en grandes cantidades [36].

Actividades de elevado riesgo que involucran la participación de plomo:

- Compuestos de plomo orgánicos tetraetilo y tetrametilo de plomo se han utilizado como agentes lubricantes y antidetonantes en la gasolina.
- Fabricación y reciclado de acumuladores eléctricos (Baterías).
- Soldadura de objetos.
- Fabricación de explosivos.
- Fabricación y manipulación de arseniato de plomo como insecticida.
- Fabricación y utilización de pinturas, esmaltes y barnices compuestos de sales y óxidos de plomo.
- Industrias del plástico que utilicen aditivos a base de plomo [36].

El plomo en sus diferentes formas es un compuesto tóxico, y su absorción puede ser por contacto aunque puede darse por medio del tracto gastrointestinal y la inhalación. Una vez que el plomo entra en el cuerpo, genera efectos en la salud porque es absorbido por el intestino delgado. Pasa a la corriente sanguínea para luego almacenarse en huesos, hígado y riñones, y después ser excretado por las vías urinarias y heces [35].

Generalmente se elimina por completo, pero una exposición excesiva o baja, provoca intoxicación generando:

- Encefalopatías
- ❖ Cefalea
- ❖ Insomnio
- ❖ Hipotensión
- ❖ Pérdida de peso
- ❖ Fatiga
- ❖ Anemia
- ❖ Disturbios gastrointestinales
- ❖ Manifestaciones severas, como daño al sistema nervioso
- ❖ Nefropatías
- ❖ Alteración en el grupo hemo y en el metabolismo de la vitamina D.
- ❖ Efectos neuroconductuales en niños.
- ❖ Hipertensión arterial
- ❖ Retraso en desarrollo fetal.

Físicamente se observa:

- ❖ Palidez
- ❖ Desnutrición
- ❖ Inflamación estomacal
- ❖ Una línea azul oscura en las encías, pero sólo en el caso de una higiene dental deficiente.
- ❖ Fatiga motriz, la cual va progresando hasta convertirse en parálisis.

A su vez, los efectos tóxicos sobre pulmones y tracto digestivo del plomo dependen de factores tales como el tamaño de la partícula y la composición química del plomo y sus compuestos. Así, las partículas pequeñas y los compuestos muy solubles en agua, como el cloruro y el óxido, entrarán más rápidamente al sistema circulatorio [35]. Por su parte, los compuestos poco solubles como el sulfato y carbonato, son peligrosos en forma de polvo. De esto se desprende que los compuestos de plomo que se han encontrado más tóxicos son el carbonato y el monóxido, y su toxicidad se debe, principalmente, a que es acumulativa y la manifestación de los síntomas de esta intoxicación se conoce como plumbismo [35].

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los metales que entran en el medio acuático pueden tener origen natural o antropogénicas. La erosión y la lixiviación química de suelos y roca constituyen la aportación más importante por procesos de origen natural. Sin embargo, actualmente la cantidad de metales procedentes de la actividad industrial y minera, iguala o excede a la liberada al medio acuático por procesos naturales. La necesidad que tiene un ser vivo de un determinado elemento se verá reflejado en la capacidad que tiene de captarlo del medio ambiente, concentrarlo y utilizarlo, lo que se define como metabolización del elemento [36]. Esta capacidad de metabolización será un hecho diferencial claro que permitirá discernir entre elementos esenciales y no esenciales. No obstante, la metabolización de algunos elementos no esenciales puede ser similar a la de los elementos esenciales, siendo ésta una de las razones de su carácter tóxico [37]. El aspecto más importante

que distingue a los metales de otros contaminantes tóxicos es el hecho de no ser biodegradables. Una vez en el ambiente pueden permanecer durante cientos de años. La presencia de trazas metálicas en sistemas acuáticos naturales, es originada por la interacción entre el agua, sedimentos y la atmósfera con los cuales el agua está en contacto. Las concentraciones de metales pesados en el agua fluctúan como resultados de las fuerzas hidrodinámicas naturales, biológicas y químicas [38]. El comportamiento y distribución de los metales pesados no es tan fácil de entender puesto que la conducta de ellos varía de un origen a otro. Esto es debido al fuerte gradiente en la composición química del agua, variabilidad de las concentraciones del material en suspensión y a los complejos procesos hidrodinámicos, así mismo, señalan que los ciclos de las mareas influyen en la repartición y proceder de estos elementos en dichos medios [39]. La contribución de nuestra investigación al área del conocimiento, está enmarcada en la implementación y aplicación de la técnicas analíticas, espectroscópicas y electroquímicas, en muestras de sedimento marino de la comuna de Bajo Alto del perfil costero de la ciudad de Machala, para la detección de Pb, As y Sb. Logrando el uso de nuevos materiales en la construcción de cátodos útiles en la generación electroquímica de especies volátiles de Pb, As y Sb, los cuales se caracterizan por su versatilidad y sencillez. Mediante esta técnica se pudo aumentar la sensibilidad de métodos tradicionales como la Espectroscopia de Absorción Atómica con llama. En este sentido, se aportó a la Innovación en técnicas de monitoreo de metales pesados en sedimentos marinos del Ecuador, y además se logro nuevos conocimientos sobre el control de las interferencias que generalmente se presentan en la cuantificación de Pb, As y Sb en sedimentos marinos. La importancia de haber hecho un diagnostico de la presencia de estos metales en muestras de sedimentos de Bajo Alto, radica en su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los seres vivos. Estos metales son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos los incorporan a sus tejidos y de éstos a sus posibles consumidores, que son los que acaban manifestando las consecuencias de la contaminación. La contaminación por metales pesados no se detecta a corto plazo, ya que es un proceso acumulativo proveniente de las pequeñas cantidades suministradas constantemente por el ente portador. En resumen, en esta investigación se lograron nuevos materiales electródicos con ventajas a los tradicionales (carbón, plomo y mercurio), la elucidación del mecanismo electroquímico que conlleva a la transformación de estos elementos a dichas especies volátiles y datos cuantitativos que pueden ser útiles en la orientación de políticas públicas para dar respuestas a la demanda de la sociedad en dicha problemática.

DELIMITACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Las actividades de investigación iniciaron el 05 de agosto de 2013 y finalizaron el 15 de septiembre de 2015, tiempo dividido en cuatro periodos de estadía del investigador en el Ecuador, para completar un total de doce meses de investigación. La optimización del método analítico a escala de laboratorio se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación de la Facultad de Ciencias Química y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala, ubicada en el Km 5 y medio vía Pasaje, contando con condiciones de temperatura de 22-32°C y humedad de 62-82%. Latitud:3° 16' 0" S. Longitud:79° 59' 0" W y altura 6 metros sobre el nivel del mar. Se utilizó un material de referencia de sedimento marino (PACS-2, National Research Council of Canada). Las muestras de sedimento se recolectaron en Comuna de Bajo Alto, perteneciente a la parroquia Tendales, del cantón El Guabo, en la provincia sureña de El Oro, ubicada al norte de la ciudad de Machala (Figura 1), a 25 minutos aproximadamente en vehículo, en la playa de Bajo Alto la misma que tiene una extensión de 20 Km, pertenece a 10 Km de la cabecera cantonal por la vía Barbones.

Fase 1 (Fecha: del 05 / 08 /2013 al 05 /10 / 2013)

Conformación del equipo de trabajo

Actividades cumplidas:

- Instrucción en el tema de investigación.
- Definición de temas de tesis a asesorar.
- Revisión bibliográfica.
- Definición de equipos, materiales y reactivos a utilizar.
- Asesoría técnica para la adquisición de: Potenciostato/Galvanostato, electrodos de trabajo, electrodos de referencia, contraelectrodos, celdas votamétricas, fuente de poder y equipo para la obtención de agua ultrapura.

Fase 2 (Fecha: del 15/12/2013 al 31/12/2013).

Diseño de celda y acoplamiento al espectrofotómetro

Actividades cumplidas:

- Diseño, mejoras y construcción de la celda para la generación electroquímica de especies volátiles. La celda electroquímica diseñada fue un generador por carga o tipo "in batch" de un compartimiento, la cual se describe a continuación (Figura 2): (a) compartimiento tubular (5.5 cm³) hecho en vidrio donde se lleva a cabo la reacción electroquímica, (b) un puerto para la introducción del contraelectrodo, el cual consiste en un alambre de platino en forma de espiral (1.0 cm²), (c) un puerto para la introducción de los electrodos de trabajo a evaluar, (e) canal de introducción de muestra, (d) canal de entrada del gas de arrastre, que facilita el desalojo del producto volátil de la reacción y lo transporta hacia un separador gas líquido (f), el cual se acopló al sistema de atomización y se utilizó posteriormente para el análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica.

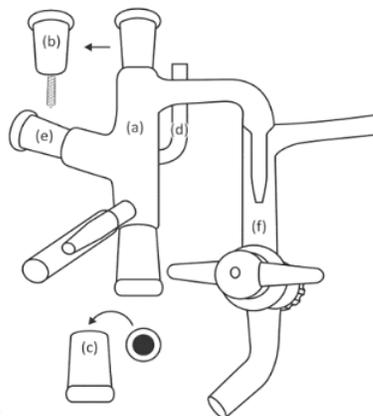


Figura 6. Celda electroquímica diseñada

Los electrodos fueron conectados a una fuente de potencia, operada en modo de corriente constante, que se utilizó como generador de corriente (electrolisis galvanostática) para producir la especie volátil. La celda electroquímica se acopló a un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) Shimadzu semiautomático, del cual dispone el Laboratorio de Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud (UTMACH).

(*) *Ver anexo*

Fase 3 (Fecha: del 01/01/2014 al 30/01/2014).

Obtención de resultados

Actividades cumplidas:

- Generación de especies volátiles de As, Sb y Pb en la celda electroquímica
- Optimización de las condiciones de atomización de la especie
- Verificación de la generación electroquímica de la especie volátil
- Cuantificación del analito de interés
- Determinación de las figuras de mérito de la metodología

Fase 4 (Fecha: del 17/07/14 al 31/07/14).

Actividades cumplidas:

Pruebas de la técnica en muestras reales

- Aplicación de la metodología optimizada en la fase 3 en muestras de sedimento marino para la determinación de As y Sb

Fase 5 (Fecha: del 01/08/14 al 30/09/14)

Actividades cumplidas:

Análisis de resultados

Asesoramiento en la escritura de las siguientes tesis de pregrado

- Análisis de los niveles de Arsénico en sedimento marino de Bajo Alto mediante Espectroscopia de Absorción Atómica utilizando Generación Electroquímica de especies volátiles como técnica de introducción de muestra, 2014. Realizada por la **ASPIRANTE** al título de “**Bioquímico-Farmacéutico**”, **Andrea Caiminagua**
- Determinación de antimonio en sedimento marino de bajo alto mediante espectroscopia de absorción atómica utilizando generación electroquímica de especies volátiles como técnica de introducción de muestra, 2014 . Realizada por la **ASPIRANTE** al título de “**Bioquímico-Farmacéutico**”, **Jesenia Ordóñez**

Fase 6. (Fecha: del 01/10/14 al 31/10/14).

Actividades cumplidas:

Pruebas de la técnica en muestras reales

Aplicación de la metodología optimizada en la fase 3 en muestras de sedimento marino para la determinación de Pb.

Análisis de resultados

Asesoramiento en la escritura de la siguiente tesis de pregrado

- Análisis de los niveles de Plomo en sedimento marino mediante Espectroscopia de Absorción Atómica utilizando Generación Electroquímica de especies volátiles como Técnica de introducción de muestra, en Bajo Alto, 2014. Realizada por la **ASPIRANTE** al título de “**Bioquímico-Farmacéutico**”, **Ghislaine Morales**.

Asesoramiento, escritura y presentación de trabajos en congresos internacionales

- Presentación del trabajo titulado “Generación electroquímica de especie volátil de arsénico utilizando como cátodo amalgama de Au/Hg” en el 3er Congreso Uruguayo de Química Analítica, Montevideo del 6 al 9 de octubre 2014. *Autores: Andrea Caiminagua, Hugo Romero, Byron Lapo, Lenys Fernández.*
- Presentación del trabajo titulado “Generación electroquímica de especie volátil de antimonio y su determinación por espectroscopia atómica” en el 3er Congreso Uruguayo de Química Analítica, Montevideo del 6 al 9 de octubre 2014. *Autores: Jessenia Ordóñez, Hugo Romero, Byron Lapo, Lenys Fernández.*

- Presentación del trabajo titulado “Generación Electroquímica de Hidruros Volátiles como Técnica de Introducción Muestra para Espectroscopia de Absorción Atómica” en el 31° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA CLAQ-2014 XXVII CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA Latinoamérica unida por la Química sostenible Lima, Perú 14 -17 de octubre del 2014. *Autores: María Sáenz, Andrea Caiminagua, Hugo Romero, Byron Lapo, Lenys Fernández, José Alvarado.*

Inicio de parte experimental de la siguiente tesis de pregrado

- Determinación de Antimonio en sedimento marino de bajo alto mediante generación química de especies volátiles por espectrofotometría de absorción atómica, 2014. Realizada por la **ASPIRANTE** al título de “**Bioquímico-Farmacéutico**”, **Viviana Cueva.**

Elaboración de artículos científicos para su publicación en revista especializada

- Artículo, “Electrochemical generation of arsenic volatile species using a gold/mercury amalgam cathode”. Determination of arsenic by atomic absorption spectrometry. *Autores: Caiminagua Andrea, Fernández Lenys(*), Romero Hugo, Lapo Byron, Alvarado José.* Enviado a **ANALYTICAL CHEMISTRY RESEARCH.**
- Artículo, Electrochemical generation of antimony volatile species, stibine, using gold and silver mercury amalgamated cathodes and determination of Sb by flame atomic absorption spectrometry. *Autores: Jessenia Ordonñez, Fernández Lenys(*), Romero Hugo, Carrera Patricio, Alvarado José.* Enviado a **TALANTA.**
- *Artículo*, “Generación electroquímica de especie volátil de Pb sobre cátodos de Au/Hg como técnica de introducción de muestra en la determinación de Pb por espectroscopia de absorción atómica”. *Autores: Ghislaine Morales, Fernández Lenys(*), Romero Hugo, Lapo Byron, Alvarado José.* Enviado a **AVANCES EN QUÍMICA.**

Fase 7. (Fecha: del 01/11/14 al 15/12/14)

Actividades cumplidas:

Asesoramiento en la escritura de la siguiente tesis de pregrado

- Determinación de Antimonio en sedimento marino de bajo alto mediante generación química de especies volátiles por espectrofotometría de absorción atómica, 2014. Realizada por la **ASPIRANTE** al título de “**Bioquímico-Farmacéutico**”, **Viviana Cueva.**

Asesoramiento, escritura y presentación de trabajos en congresos internacionales

- Presentación del trabajo titulado “Determinación de As y Pb en sedimentos marinos de Bajo Alto/Machala/Provincia del Oro mediante generación electroquímica de especies volátiles con técnica de introducción de muestra en Espectroscopia de Absorción Atómica” *en el VII Foro Iberoamericano de los Recursos Marinos y la Acuicultura (FIRMA, Ecuador 2014) celebrado del 18 al 21 de noviembre de 2014. En Machala a los veinte y un días del mes de noviembre de 2014* . Autores: Andrea Caiminagua, Ghislaine Morales, Hugo Romero, Byron Lapo, José Alvarado, Lenys Fernández.
- Presentación del trabajo titulado “Determinación de Sb en sedimentos marinos de Bajo Alto-Machala, Provincia del Oro, mediante generación electroquímica de especies volátiles como técnica de introducción de muestra en espectroscopia de absorción atómica” *en el VII Foro Iberoamericano de los Recursos Marinos y la Acuicultura (FIRMA, Ecuador 2014) celebrado del 18 al 21 de noviembre de 2014. En Machala a los veinte y un días del mes de noviembre de 2014* . Autores: Jessenia Ordóñez, Viviana Cuevas, Hugo Romero, Byron Lapo, José Alvarado, Lenys Fernández.

Elaboración de artículos científicos para su publicación en el Libro FIRMA-2014

- Artículo, “Determinación de As y Pb en sedimentos marinos de Bajo Alto/Machala/Provincia del Oro mediante generación electroquímica de especies volátiles con técnica de introducción de muestra en Espectroscopia de Absorción Atómica”. *Autores: Caiminagua Andrea, Ghislaine Morales, Romero Hugo, Lapo Byron, Alvarado José, Fernández Lenys(*)*.
- Artículo, “Determinación de Sb en sedimentos marinos de Bajo Alto/Machala/Provincia del Oro mediante generación electroquímica de especies volátiles con técnica de introducción de muestra en Espectroscopia de Absorción Atómica”. *Autores: Jessenia Ordoñez, Viviana Cuevas, Romero Hugo, Lapo Byron, Alvarado José, _Fernández Lenys (*)*.

Gestión de recursos nacionales e internacionales

- Solicitud de financiamiento para la ejecución del proyecto titulado, “Evaluación de nuevos materiales catódicos en la determinación por espectroscopia atómica de Sb y As mediante la generación electroquímica de especies volátiles”, aprobado por el Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar (USB), Caracas-Venezuela. La propuesta será ejecutada en conjunto con la UTMACH (Prof. Hugo Romero) y de la USB (Prof. Lenys Fernández y Prof. José Alvarado). Se anexa propuesta aprobada.
- Elaboración de convenio de cooperación Universidad Simón Bolívar – Universidad Técnica de Machala.

Fase 8. (Fecha: del 01/07/15 al 15/09/15)

Actividades cumplidas:

Pruebas de la técnica en muestras reales

Aplicación de la metodología optimizada en la fase 3 en muestras de agua de pozo del Ecuador para la determinación de As.

Elaboración de artículos científicos para su publicación en revista especializada

- Artículo, *Análisis electroquímico del arsénico inorgánico mediante técnicas electroquímicas*. Autores: Carera Patricio, Romero Hugo, Alvarado José, Fernández Lenys(*)).

Dictado de talleres para capacitación en el uso de Potenciostato/Galvanostato, recientemente adquirido por la UTMACH para el Laboratorio de Investigación de la Facultad de Ciencias Química y de la Salud

JUSTIFICACIÓN

Como ya se ha establecido en secciones anteriores, es bien conocido que el problema de contaminación por metales, se ha incrementado en las últimas décadas debido al desarrollo industrial y de diversas actividades antropogénicas, produciendo efectos graves en la salud y medioambiente. Entre los metales pesados de mayor toxicidad se encuentran el As, Pb y Sb. Por ejemplo, el arsénico puede producir ataques crónicos de cianosis y arritmia cardiaca, el plomo es conocido como un agente neurotóxico que produce deterioro neurológico e impide el desarrollo infantil y la exposición continua a antimonio pueden producir efectos más graves, tales como enfermedades pulmonares, problemas de corazón etc. Actualmente, organismos internacionales como la Comunidad Europea, la Agencia de Protección Ambiental de EEUU y la Organización Mundial de la Salud han establecido niveles máximos permitidos de estos metales en productos de consumo humano en el orden de los ng L^{-1} [40,41] Esto, hace indispensable el desarrollo de técnicas analíticas suficientemente sensibles y selectivas para la determinación de estas especies en diversos tipos de muestras, especialmente ambientales y biológicas. En consecuencia, desde el punto de vista analítico, ha habido una creciente necesidad de utilizar técnicas e implementar metodologías rentables que sean útiles en análisis rutinario y masivo. En este sentido, el planteamiento hecho en este proyecto, de acoplar la Generación Electroquímica de Hidruros Volátiles a la Espectroscopia de Absorción Atómica, representa principalmente un aporte metodológico en lo que respecta a la introducción de muestras en espectroscopia (abordando de este modo uno de los factores que aún limita la capacidad de análisis de las técnicas mencionadas), con el objetivo de obtener el mayor provecho de la instrumentación disponible hasta el momento y solventar necesidades concretas en diversas áreas de investigación. Se diseñó, construyó y optimizó parámetros de operación de un sistema de Generación Electroquímica de Hidruros Volátiles, fácilmente acoplable a instrumentos de espectroscopia atómica ya existente en

el Laboratorio de Investigación de la Facultad de Ciencias Química y de la Salud (UTMACH), que permitió la introducción directa de muestras de sedimentos marinos en fase gaseosa, para la determinación de arsénico, antimonio y plomo elemental. En relación a esta contribución, se logra por primera vez en el Ecuador optimizar un sistema de Generación Electroquímica de Hidruros Volátiles como técnica de introducción de muestra en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica. Se espera que la técnica y metodología analítica desarrollada sea sostenible y aplicada en el tiempo a diferentes problemáticas a resolver en la línea de investigación desarrollada.

OBJETIVO GENERAL

Desarrollo de un sistema de generación electroquímica de especies volátiles acoplado a la espectrometría de absorción atómica, para la generación y detección de metales pesados: Pb, As y Sb.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Diseño de un sistema para generación electroquímica de especies volátiles, fácilmente acoplable a instrumentos de espectrometría atómica.
2. Evaluación y optimización de parámetros operacionales (corrientes de electrólisis, materiales catódicos, área de los materiales catódicos, flujo de gas de arrastre, características de las soluciones electrolíticas) para la generación electroquímica de la especie volátil en estudio.
3. Determinación de las figuras de mérito de la metodología EcHG-AAS, implementada para la determinación de los analitos.
4. Aplicación de las metodologías desarrolladas en la determinación de Pb, As y Sb en sedimentos marinos.
5. Determinación de los parámetros operacionales (tipo y concentración de electrolito soporte, ventana de potencial, velocidad de barrido) para la deposición a subpotencial de los analitos sobre los diferentes electrodos de trabajo a utilizar.
6. Aplicación de la metodología desarrollada en muestras de sedimentos marinos de la comuna de Bajo Alto del perfil costero de la ciudad de Machala.

RESULTADOS OBTENIDOS

PAPER INDEXADO O ARTÍCULO CIENTÍFICO PUBLICADO

1. Andrea Caiminagua, **Lenys Fernández***, Hugo Romero, Byron Lapo, José Alvarado. Electrochemical generation of arsenic volatile species using a gold/mercury amalgam cathode. Determination of arsenic by atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry Research 3 (2015) 82–88**. SCOPUS, SCIENCE CITATION INDEX.
2. Jessenia Ordoñez, **Lenys Fernández***, Hugo Romero, Patricio Carrera, José Alvarado. Electrochemical generation of an timony volatile especies, stibine, using gold and silver mercury amalgamated cathodes and determination of Sb by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta 141 (2015) 259–266**. SCOPUS, SCIENCE CITATION INDEX.
3. Ghislaine Morales, **Lenys Fernández***, Hugo Romero, Byron Lapo, José Alvarado. Generación electroquímica de especie volátil de Pb sobre cátodos de Au/Hg como técnica de introducción de muestra en la determinación de Pb por espectroscopia de absorción atómica. **Avances en Química 10 (1) 49-54 (2015)**. SCOPUS, LATINDEX.
4. Caiminagua Andrea, Ghislaine Morales, Romero Hugo, Lapo Byron, Alvarado José, **Fernández Lenys***. Determinación de As y Pb en sedimentos marinos de Bajo Alto-Machala-Provincia del Oro mediante generación electroquímica de especies volátiles como técnica de introducción de muestra en Espectroscopia de Absorción Atómica. **Proceed. Libro del VIII Foro Iberoamericano de los recursos marinos y la acuicultura. Ed. Electrónica, 675-677(2015)**. ISBN: 978-980-234-2723.
5. Jessenia Ordoñez, Viviana Cuevas, Romero Hugo, Lapo Byron, Alvarado José, **Fernández Lenys***. Determinación de Sb en sedimentos marinos de Bajo Alto-Machala-Provincia del Oro, mediante generación electroquímica de especies volátiles como técnica de introducción de muestra en Espectroscopia de Absorción Atómica. **Proceed. Libro del VIII Foro Iberoamericano de los recursos marinos y la acuicultura. Ed. electrónica, pp.683-691 (2015)**. ISBN: 978-980-234-2723.

1. CONTRIBUCIÓN AL PLAN DEL BUEN VIVIR

La propuesta de investigación constituye un soporte al buen desarrollo y consecución de las metas planteadas en el Plan nacional del Buen Vivir, de acuerdo a: el “*Objetivo 7*”, las “*Políticas 7.5c, 7.8f y 7.8i*” y las Metas 7.1 y 7.2, cuyo contenido indican lo siguiente:

Objetivo 7: Garantizar los derechos de la naturaleza y promover la sostenibilidad ambiental territorial y global.

Política 7.5c: Implementar protocolos que permitan prevenir y manejar los efectos adversos que pueda generar la biotecnología moderna en la salud humana, la soberanía alimentaria y la conservación y el uso de la biodiversidad.

Política 7.8f: Fortalecer los estándares de calidad técnicos y científicos de los estudios de impacto ambiental, para controlar y evaluar las actividades que generan impactos negativos en el entorno natural

Política 7.8i: Desarrollar y aplicar tecnologías limpias y buenas prácticas sociales y ambientales, especialmente en las zonas de concesiones petroleras y mineras otorgadas por el Estado ecuatoriano.

Meta 7.1: Aumentar la proporción del territorio continental bajo conservación o manejo ambiental al 35,9%.

Meta 7.2: Aumentar la superficie del territorio marino-costero continental bajo conservación o manejo ambiental a 817 000 hectáreas.

2. DESCRIPCIÓN DE PRODUCTOS ALCANZADOS

ARTÍCULO CIENTÍFICO PUBLICADO

1. Andrea Caiminagua, **Lenys Fernández***, Hugo Romero, Byron Lapo, José Alvarado. Electrochemical generation of arsenic volatile species using a gold/mercury amalgam cathode. Determination of arsenic by atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry Research 3 (2015) 82–88. SCIENCE CITATION INDEX, SCOPUS.**

Resumen: Se reporta la generación electroquímica de especie volátil de arsénico (arsina) utilizando un cátodo de Au amalgamado con Hg (cátodo Au/Hg) en una Solución de H₂SO₄ 0,5 M. Los resultados obtenidos se comparan con cátodos comúnmente utilizados para la generación de arsina. Se estudió los efectos de las condiciones electrolíticas y los iones interferentes en el sistema. Los resultados muestran que el cátodo Au/Hg tiene mejor tolerancia a la interferencia y superior reproducibilidad que cátodos tradicionales como platino (Pt), oro (Au), carbono vítreo reticulado (RGC) Y plomo (Pb). En condiciones óptimas,

se encontró un límites de detección $0,027 \mu\text{g L}^{-1}$ (3σ) para As(III) en soluciones acuosas, con desviación estándar relativa 2,4% para un $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III). La exactitud del método se verificó mediante la determinación de As en un material de referencia certificado de sedimento marino (PACS-2 / National Research Council of Canada). El método propuesto se aplicó a la determinación de la medida en muestras de agua potable.

2. Jessenia Ordóñez, **Lenys Fernández***, Hugo Romero, Patricio Carrera, José Alvarado. Electrochemical generation of a timony volatile species, stibine, and using gold and silver mercury amalgamated cathodes and determination of Sb by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta** **141** (2015) **259–266**. SCIENCE CITATION INDEX, SCOPUS.

Resumen: Se reporta la generación electroquímica de especie volátil de antimonio (estibina) utilizando cátodos de Au y Ag amalgamados con Hg. Comparados con otros materiales catódicos de uso común para la generación electroquímica de este hidruros, el rendimiento de los cátodos amalgamados es sustancialmente mejor en los siguientes aspectos: tolerancia a interferentes en altas concentraciones, alta resistencia a la erosión y el tiempo de uso del electrodo. El cátodo Ag/Hg amalgamado mostró ligeramente mayor sensibilidad que los correspondientes resultados obtenidos utilizando el cátodo Au/Hg. Para nuestros conocimientos hasta la fecha de este reporte, el cátodo de Au/Hg no ha sido previamente utilizado para generar electroquímicamente estibina, presentando considerablemente tiempos más largo de trabajo útil que el cátodo Ag/Hg. Para la generación electrolítica de estibina (SbH_3) sobre el cátodo de Au/Hg a partir de Sb (III) se sugiere H_2SO_4 0.5M y HCl 0.5 M cuando se genera a partir de Sb(V). Bajo condiciones óptimas, utilizando el cátodo Au/Hg se obtuvo límites de detección de $0,027 \mu\text{g L}^{-1}$ para Sb (III) y $0.056 \mu\text{g L}^{-1}$ para Sb(V). Para verificar la exactitud del método se utilizó un material de referencia de sedimento marino (PACS-2, NRC), encontrándose un nivel de confianza del 95%. El método propuesto se aplicó a la determinación de Sb en soluciones acuosas de sedimentos marinos de la Comuna de Bajo Alto Provincia de El Oro-Ecuador. El porcentaje de recuperación de las determinaciones respectivas se encontró en el rango de 98-103%, mostrando de esta manera aceptable exactitud en el análisis de muestras reales.

3. Ghislaine Morales, **Lenys Fernández***, Hugo Romero, Byron Lapo, José Alvarado. Generación electroquímica de especie volátil de Pb sobre cátodos de Au/Hg como técnica de introducción de muestra en la determinación de Pb por espectroscopia de absorción atómica. **Avances en Química** **10** (1) **49-54** (2015). LATINDEX, SCOPUS.

Resumen: Se utilizaron cátodos de Au amalgamados con Hg para la generación electroquímica del hidruro volátil de plomo, PbH_4 . Se acopló una celda electroquímica a un espectrómetro de absorción atómica, utilizando la señal de absorbancia del plomo como

una medida de la eficiencia de producción del hidruro y un enfoque univariado para optimizar parámetros operacionales. Comparado con otros cátodos tradicionalmente utilizados, sobre cátodos Au/Hg se obtuvo mejor resistencia mecánica y tolerancia a iones interferentes en la cuantificación de Pb. Se reporta límite de detección de $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($S_{bl} + 3\sigma$) para Pb(II), bajo condiciones óptimas en medio acuoso. La exactitud del método fue determinada mediante la cuantificación de Pb en un material de referencia de agua fluvial (SLRS-2 /National Research Council Canadá).

4. Caiminagua Andrea, Ghislaine Morales, Romero Hugo, Lapo Byron, Alvarado José, **Fernández Lenys**. Determinación de As y Pb en sedimentos marinos de Bajo Alto-Machala-Provincia del Oro mediante generación electroquímica de especies volátiles como técnica de introducción de muestra en Espectroscopia de Absorción Atómica. **Proceed. Libro del VIII Foro Iberoamericano de los recursos marinos y la acuicultura. Ed. Electrónica, 675-677(2015). ISBN: 978-980-234-2723.**

Resumen: La determinación de metales en sedimentos marinos es un buen indicador del origen de los contaminantes y del impacto que éstos pueden producir en la biota marina. La presencia de arsénico y plomo en el medio marino, pueden originar riesgos en la salud humana, a quienes sirven como fuente de alimentación. En este trabajo se reporta el diseño y optimización de parámetros operacionales de una Celda Electroquímica para generar $\text{AsH}_{3(g)}$ y $\text{PbH}_{4(g)}$, fácilmente acoplable a un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, como técnica de introducción de muestra para la cuantificación de As y Pb en muestras de sedimentos marinos de la Comuna de Bajo Alto, parroquia Tendales, cantón El Guabo, provincia de El Oro, Machala. La bio-disponibilidad de metales en los sedimentos los hacen acumulables en algunas especies acuáticas, muchas de las cuales son extraídas de algunos sectores de Bajo Alto y comercializadas, ocasionando efectos que puedan alterar la salud a largo plazo si la exposición ha sido a concentraciones muy bajas en periodos prolongados e incluso la muerte si dichos organismos se encuentran expuestos a altas concentraciones. Bajo Alto, es una zona que puede captar contaminación en sus sedimentos debido a que allí desembocan ríos tales como el río Pagua, a quien se le atribuye contaminación por las zonas mineras aledañas al río, y el Jubones, vinculando su contaminación a la zona agrícola. La exactitud del método de cuantificación reportado, se verificó mediante la determinación de As y Pb en materiales de referencia certificados, optimizando un método de digestión de muestra basado en digestiones ácidas. Se obtuvo un límite de detección sobre cátodos de Au/Hg, para As de $0.027 \mu\text{g L}^{-1}$; y $0,00043 \text{ mg L}^{-1}$ para Pb.

5. Jessenia Ordoñez, Viviana Cuevas, Romero Hugo , Lapo Byron , Alvarado José, **Fernández Lenys** . Determinación de Sb en sedimentos marinos de Bajo Alto-Machala-Provincia del Oro, mediante generación electroquímica de especies volátiles como técnica de introducción de muestra en Espectroscopia de Absorción Atómica. **Proceed. Libro del VIII Foro Iberoamericano de los recursos marinos y la acuicultura. Ed. electrónica, pp.683-691 (2015). ISBAN: 978-980-234-2723.**

Resumen: El antimonio (Sb) esta naturalmente en el medio ambiente, pero también entra en él a través de diversas actividades antropogénicas. La exposición de los humanos al antimonio puede tener lugar por la respiración, agua potable y la comida, contacto cutáneo, agua, etc. La contaminación de sedimentos marinos de Bajo Alto se debe principalmente a los desperdicios de la minería y agricultura expulsados a ríos, como el Jubones y el Pagua, que desembocan en Bajo Alto llevando consigo todos los desechos contaminantes. Esto provoca una contaminación en el agua, sedimentos marinos, animales, y seres humanos que se exponen continuamente; debido a que al haber contaminación por Sb en la biota marina las personas que residen cerca de este sector y que se sirven de las especies marinas como su principal fuente de alimentación y exposición al mar pueden presentar daños en la salud, tales como enfermedades pulmonares, problemas de corazón, diarrea, vómitos y úlceras estomacales. Este trabajo evalúa el comportamiento de la generación electroquímica de $SbH_{3(g)}$ para la cuantificación de Sb en sedimentos marinos de la Comuna de Bajo Alto, parroquia Tendales, cantón El Guabo, provincia de El Oro, Machala; sobre cátodos de oro, plata, oro amalgamado y plata amalgamada, con la finalidad de optimizar un material electródico con características útiles en la generación del hidruro volátil del Sb. Los mejores resultados se lograron con oro amalgamado. Los límites de detección se encontraron entre $0.027 \mu g L^{-1}$ y $0.056 \mu g L^{-1}$. La celda de reacción presenta un arreglo de tres electrodos con un alambre metálico como electrodo de trabajo, alambre de platino en forma de espiral como ánodo y electrodo de referencia de Ag/AgCl, la cual puede ser fácilmente acoplada a un Espectrofotómetro de Absorción Atómica vía un separador gas- liquido.

ARTÍCULO CIENTÍFICO EN VÍAS DE PUBLICACIÓN

6. Análisis electroquímico del arsénico inorgánico mediante técnicas electroquímicas

Resumen: Por vía electroquímica es posible depositar nanopartículas de oro sobre un ultra-microelectrodo de fibra de carbón. El análisis microscópico reveló que el tamaño de las nanopartículas es inferior a 50 nm. La presencia de las nanopartículas sobre el electrodo permite detectar As(III) y As(V) en medio acuoso a niveles de concentración de ppb. Por el método de la Voltametría de Redisolución Anódica se obtuvieron límites de detección más bajos que los observados en Espectroscopia de Absorción Atómica. Se demostró que la

oxidación del As(III) hasta As(V) procede fácilmente con hipoclorito de calcio lo que permitió una segura determinación del Arsénico total de una muestra.

PRESENTACIÓN DE TRABAJOS EN CONGRESOS INTERNACIONALES

7. Presentación del trabajo titulado "Generación electroquímica de especie volátil de arsénico utilizando como cátodo amalgama de Au/Hg" en el **3er Congreso Uruguayo de Química Analítica, Montevideo** del 6 al 9 de octubre 2014. Autores: Andrea Caiminagua, Hugo Romero, Byron Lapo, Lenys Fernández.

Resumen: En Espectroscopia de Absorción Atómica, las interferencias de iones metálicos son un grave problema. Aunque estas interferencias pueden ser eliminadas mediante previos métodos de separación, utilizando materiales electródicos con bajo sobrepotencial de hidrógeno y electrolitos alcalinos para precipitar las sales de interferentes; estos procesos aumenta el tiempo de análisis y el costo, reducen la eficiencia de la generación del hidruros(1) y conllevan a la dispersión de precipitados en la interfase catódica. De aquí la importancia de plantearse nuevos materiales catódicos para este tipo de estudio, no solo para que los mismos permitan mayor tolerancia a las interferencias sino también aporten una mayor estabilidad mecánica; otros de los inconvenientes que se ha presentado al momento de la aplicación de esta técnica. En el presente estudio se reporta la generación electroquímica de la especie volátil de arsénico (Arsina), sobre un cátodo de amalgama de Au/Hg en una solución de H₂SO₄ 0,5 M. Los resultados obtenidos se compararon con otros cátodos comúnmente utilizados en la generación electroquímica de vapor. Se estudiaron los efectos de las condiciones de la electrólisis y los posibles iones de interferentes. Se obtuvo que el cátodo de Au/Hg tiene una mayor tolerancia a las interferencias y la repetitividad de las mediciones sobre el mismo, es mejor al compararse con el uso de cátodos de Au, Pt, Pb o de carbón vítreo reticulado. Bajo las condiciones óptimas, el límite de detección (3σ) para el As en soluciones acuosas fue 0,027 g L⁻¹; con desviación estándar relativa de 2,4% para 0,1 mg L⁻¹ de As. La exactitud del método fue verificada mediante la determinación de As en un material de referencia certificado de sedimento marino. El método propuesto se aplicó en la determinación del contenido de As en muestras de agua potable. Teniendo en cuenta la erosión de otros cátodos en medio ácido (2,3), el cátodo de Au/Hg es una buena opción para la generación electroquímica de As. La tolerancia a la interferencia del cátodo de Au se mejoró notablemente, proporcionando un bajo límite de detección comparable con otros materiales. Sin embargo, no se recomienda para la especiación de As.

Referencias

1) Wang-bing Zhang, Wu-er Gan, Xiang-qin Lin. Development of a new electrochemical hydride generator with tungsten wire cathode for the determination of As and Sb atomic fluorescence spectrometry. Talanta; 2006; 68; 1316-1321.

2) María Sáenz, Lenys Fernández, José Domínguez, José Alvarado. Electrochemical Generation of Lead Volatile Species as a Method of Sample Introduction for Lead Determination by Atomic Absorption Spectrometry. *Electroanalysis*; 2010; 22; 2842-2847.

3) María Saézn, Lenys Fernández, José Domínguez, José Alvarado. Electrochemical generation of volatile lead species using a cadmium cathode. Comparison with graphite, glassy carbon and platinum cathodes. *Spectrochimica Acta Part B*; 2012, 71-72; 107-111.

8. Presentación del trabajo titulado "Generación electroquímica de especie volátil de antimonio y su determinación por espectroscopia atómica" en el **3er Congreso Uruguayo de Química Analítica, Montevideo** del 6 al 9 de octubre 2014. Autores: Jessenia Ordóñez, Hugo Romero, Byron Lapo, Lenys Fernández

Resumen: Los métodos de análisis que utilizan generación electroquímica de hidruros son ampliamente utilizados para la determinación de As, Sb, Se, Sn y Bi a nivel de trazas. La principal ventaja de esta técnica es la pre concentración y separación del analito a partir de la matriz de la muestra, lo cual se traduce en mayor sensibilidad y capacidad de detección, así como la supresión de interferencias durante la atomización. Desafortunadamente, es un conceso en la literatura que los cátodos utilizados presenten deficiencias en la estabilidad mecánica, poca tolerancia a las interferencias, y deben ser reemplazados periódicamente (1); de allí la importancia en búsqueda materiales catódico convenientes. En el presente trabajo se evalúa el comportamiento de la generación electroquímica de estibina (SbH_3) sobre cátodos de oro, plata, oro amalgamado y plata amalgamada, con la finalidad de optimizar un material electródico con características útiles en la generación de esta especie volátil del Sb. Los mejores resultados se lograron con plata amalgamada, en la cual la eficiencia de generación mayor que 70%. En general, los límites de detección se encontraron entre 0,041 y 0,07 g L^{-1} , con una precisión superior a 4%. El análisis de un material de referencia de sedimento marino mostro buena concordancia con los valores certificados para Sb. La celda donde se llevo a cabo la reacción presenta un arreglo de electrodos que consta de un alambre metálico. Como electrodo de trabajo, un alambre de platino en forma de espiral como ánodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, la cual puede ser fácilmente acoplada al espectrofotómetro de absorción atómica vía un separador gas- líquido (2,3).

Referencias

1. E. Denkhaus, F. Beck, P. Bueschler, R. Gerhard, A. Golloch, Electrolytic hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of antimony, arsenic, selenium, and tin – mechanistic aspects and figures of merit, *Fresenius J Anal. Chem.* 370 (2001) 735-743.

2. María Sáenz, Lenys Fernández, José Domínguez, José Alvarado. Electrochemical Generation of Lead Volatile Species as a Method of Sample Introduction for Lead Determination by Atomic Absorption Spectrometry. *Electroanalysis*; 2010; 22; 2842–2847.

3. María Saenz, Lenys Fernandez, Jose Dominguez, Jose Alvarado. Electrochemical generation of volatile lead species using a cadmium cathode. Comparison with graphite, glassy carbon and platinum cathodes. *Spectrochimica Acta Part B*; 2012, 71-72; 107–111.

9. Presentación del trabajo titulado “Generación Electroquímica de Hidruros Volátiles como Técnica de Introducción Muestra para Espectroscopia de Absorción Atómica” en el **31° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA CLAQ-2014 XXVII CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA** Latinoamérica unida por la Química sostenible Lima, Perú 14 - 17 de octubre del 2014. Autores: María Sáenz, Andrea Caiminagua, Hugo Romero, Byron Lapo, Lenys Fernández, José Alvarado.

Resumen: La generación electroquímica de hidruros (GEQH) volátiles como técnica de introducción de muestras para Espectroscopia de Absorción Atómica, es un enfoque alternativo a la tradicional generación química de hidruros (GQH) 1-6. En la GECH, electrones provenientes de un cátodo en una celda electrolítica se utilizan como agente reductor. De esta manera los problemas inherentes a la GQH asociados al uso de agentes reductores, caros y contaminantes, se eliminan completamente, proporcionando la GEQH una alternativa igualmente sensible pero potencialmente más limpia que la GQH. En este trabajo se compara la eficiencia de cátodos de grafito pirolítico, carbón vítreo, platino, oro, oro amalgamado con mercurio, plomo y cadmio en la generación electroquímica de especies volátiles de plomo y arsénico. La celda electroquímica de reacción, diseñada y fabricada en nuestro laboratorio, consiste en un compartimiento donde se alojan el cátodo en estudio y un ánodo de alambre de platino, la cual puede ser fácilmente acoplada a un espectrómetro de absorción atómica a través de un separador gas-líquido. Se estudiaron la característica del material del cátodo, la eficiencia de generación de las especies volátiles sobre los mismos y los posibles iones interferentes en el método optimizado. Se reporta el límite de detección, rango lineal y sensibilidad de los mejores resultados obtenidos. La exactitud del método fue comprobada a través del análisis de Pb y As en materiales de referencia estándar de hígado bovino y sedimentos marinos. Igualmente el método se ha utilizando en la cuantificación de estos metales en muestras de agua potable y orina.

Referencias

1. W-B Zhang, X-An Yang, X-f Chu, Microchemical Journal **2009**, 93, 180.
 2. M. Hashemi, M. H. Arbab-Zavar, A. Sarafraz-Yazdi, Talanta **2004**, 64, 644.
 3. H. Matusiewicz, M. Kopras, R. E. Sturgeon, Analyst **1997**, 122, 331.
 4. M. Liva Garrido, R. Muñoz-Olivas, C. Cámara, J. Anal. Atom. Spectrom. **1998**, 13, 295.
 5. M.Sáenz ,L.Fernández , J.R. Domínguez,J.Alvarado , Electroanalysis. **2010**, 22, 2842
 6. M. Sáenz, L. Fernández , J. Domínguez, J. Alvarado, Spectrochimica Acta Part B **2012**,71-72,107
10. Presentación del trabajo titulado “Determinación de As y Pb en sedimentos marinos de Bajo Alto/Machala/Provincia del Oro mediante generación electroquímica de especies volátiles con técnica de introducción de muestra en Espectroscopia de Absorción Atómica” en el *VII Foro Iberoamericano de los Recursos Marinos y la Acuicultura (FIRMA, Ecuador 2014) celebrado del 18 al 21 de noviembre de 2014. En Machala a los veinte y un días del mes de noviembre de 2014* . Autores: Andrea Caiminagua, Ghislaine Morales, Hugo Romero, Byron Lapo, José Alvarado, Lenys Fernández.

Resumen: La determinación de metales en sedimentos marinos es un buen indicador del origen de los contaminantes y del impacto que éstos pueden producir en la biota marina. La presencia de arsénico y plomo en el medio marino, pueden originar riesgos en la salud humana, a quienes sirven como fuente de alimentación. En este trabajo se reporta el diseño y optimización de parámetros operacionales de una Celda Electroquímica para generar $\text{AsH}_3(\text{g})$ y $\text{PbH}_4(\text{g})$, fácilmente acoplable a un Espectrofotómetro de Absorción Atómica como técnica de introducción de muestra para la cuantificación de As y Pb en muestras de sedimento marino de la Comuna de Bajo Alto, parroquia Tendales, cantón El Guabo, provincia de El Oro, Machala. La bio-disponibilidad de metales en los sedimentos los hacen acumulables en algunas especies acuáticas, muchas de las cuales son extraídas de algunos sectores de Bajo Alto y comercializadas, ocasionando efectos que puedan alterar la salud a largo plazo si la exposición ha sido a concentraciones muy bajas en periodos prolongados e incluso la muerte si dichos organismos se encuentran expuestos a altas concentraciones. Bajo Alto, es una zona que puede captar contaminación en sus sedimentos debido a que allí desembocan ríos tales como el río Pagua, a quien se le atribuye contaminación por las zonas mineras aledañas al río y el río Jubones, vinculando su contaminación a la zona agrícola. La exactitud del método de cuantificación reportado, se verificó mediante la determinación de As y Pb en un material de referencia certificado de Sedimento Marino (PACS-2 National Research Council of Canadá), optimizando un método de digestión de muestra basado en digestiones ácidas. Se obtuvo un límite de detección de 0.027 g L^{-1} (σ_3) para soluciones acuosas con desviación estándar relativa 2.4%.

11. Presentación del trabajo titulado "Determinación de Sb en sedimentos marinos de Bajo Alto-Machala, Provincia del Oro, mediante generación electroquímica de especies volátiles como técnica de introducción de muestra en espectroscopia de absorción atómica" en el VII Foro Iberoamericano de los Recursos Marinos y la Acuicultura (FIRMA, Ecuador 2014) celebrado del 18 al 21 de noviembre de 2014. En Machala a los veinte y un días del mes de noviembre de 2014. Autores: Jessenia Ordóñez, Viviana Cuevas, Hugo Romero, Byron Lapo, José Alvarado, Lenys Fernández.

Resumen: El antimonio (Sb) esta naturalmente en el medio ambiente, pero también entra en él a través de diversas actividades antropogénicas. La exposición de los humanos al antimonio puede tener lugar por la respiración, agua potable y la comida, contacto cutáneo con tierra, agua, etc. La contaminación de sedimentos marinos de Bajo Alto se debe principalmente a los desperdicios de la minería y agricultura que se expulsan a ríos como el Jubones y el Pagua, que desembocan en Bajo Alto llevando consigo todos los desechos contaminantes. Esto provoca una contaminación en el agua, sedimento, animales, y seres humanos que se exponen continuamente; debido a que al haber

contaminación por Sb en la biota marina las personas que residen cerca de este sector y que se sirven de las especies marinas como su principal fuente de alimentación y exposición al mar pueden presentar daños en la salud, produciendo efectos tales como enfermedades pulmonares, problemas de corazón, diarrea, vómitos y úlceras estomacales. Este trabajo evalúa el comportamiento de la generación electroquímica de $\text{SbH}_3(\text{g})$ para la cuantificación de Sb en sedimentos marinos de la Comuna de Bajo Alto, parroquia Tendales, cantón El Guabo, provincia de El Oro, Machala; sobre cátodos de oro, plata, oro amalgamado y plata amalgamada, con la finalidad de optimizar un material electródico con características útiles en la generación de esta especie volátil del Sb. Los mejores resultados se lograron con plata amalgamada. Los límites de detección se encontraron entre 0,041 y 0,07 g L^{-1} , con una precisión superior a 4%. La celda presenta un arreglo de electrodos con un alambre metálico como electrodo de trabajo, alambre de platino en forma de espiral como ánodo y electrodo de referencia de Ag/AgCl, la cual puede ser fácilmente acoplada a un Espectrofotómetro de Absorción Atómica vía un separador gas- líquido.

PROYECTOS EN COOPERACIÓN CONJUNTA UTMACH (MACHALA-ECUADOR)/ USB (CARACAS-VENEZUELA)

12. *"Evaluación de nuevos materiales catódicos en la determinación por espectroscopia atómica de Sb y As mediante la generación electroquímica de especies volátiles"*, aprobado por el Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar (USB), Caracas-Venezuela. La propuesta será ejecutada en conjunto con la UTMACH (Prof. Hugo Romero) y de la USB (Prof. Lenys Fernández y Prof. José Alvarado).

Resume : La elevada producción, dispersión y acumulación de compuestos tóxicos en el medio ambiente ha propiciado el deterioro y la contaminación del mismo, lo cual representa un peligro potencial para la supervivencia de los seres vivos y el hombre. La contaminación por metales pesados ocasiona graves daños en el estado fisiológico de los organismos afectados, ya que incluso a niveles trazas, metales como el As y Sb generan alteraciones de diferentes índoles, incluyendo cambios metabólicos, neurológicos, de neuro-desarrollo mental y genético. De allí, la necesidad de realizar controles de la concentración de estas especies y desarrollar metodologías para su determinación en muestras biológicas y ambientales. En este proyecto se plantea la evaluación de nuevos materiales catódicos en un sistema de generación electroquímica de hidruros volátiles, fácilmente acoplable a la técnica de espectroscopia de absorción atómica, para la determinación de As y Sb. Utilizando dicho sistema, también se propone realizar mejoras a la celda electroquímica fabricada en nuestro laboratorio, a fin de lograr mayor eficiencia en el transporte de la especie gaseosa hacia el modulo de atomización del instrumento de espectrometría atómica a utilizar, lo que se traduce en la obtención de mejores límites de detección y sensibilidad en esta técnica de introducción de muestra. Con

esta contribución se intenta solventar la creciente necesidad de determinar concentraciones cada vez más bajas de especies tóxicas en muestras biológicas y ambientales.

PROYECTOS EN COOPERACIÓN CONJUNTA UTMACH (MACHALA-ECUADOR)/ HIDROECUADOR (QUITO-ECUADOR)

13. Se trabajó en conjunto con el Dr. Patricio Carrera, en cooperación conjunta para llevar a cabo experimentos utilizando Técnicas Electroquímicas y por Microscopía Electrónica. Equipos de los cuales no disponía la UTMACH.

TESIS ASESORADAS

14. Análisis de los niveles de Arsénico en sedimento marino de Bajo Alto mediante Espectroscopia de Absorción Atómica utilizando Generación Electroquímica de especies volátiles como técnica de introducción de muestra, 2014. Realizada por la **ASPIRANTE** al título de “**Bioquímico-Farmacéutico**”, **Andrea Caiminagua**.

Resumen: Se desarrolló un sistema de generación electroquímica de especie volátil de arsénico (As), como técnica de introducción de muestra en Espectroscopia de Absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) Shimadzu semiautomático AA-6300 (P/N 206-51800), útil en la determinación de As en muestras de sedimento marino. La celda de reacción diseñada, se basó en modificaciones realizadas a un prototipo de celda electroquímica fabricada por el Laboratorio de Electroanálisis de la Universidad Simón Bolívar en Caracas-Venezuela, la cual puede ser fácilmente acoplada al espectrómetro a través de un separador gas-líquido. Se estudió el efecto del material catódico, corriente catódica, electrolito soporte y las posibles interferencias en el medio de reacción. Bajo condiciones óptimas, se obtuvo un límite de detección de 0.027 g L^{-1} (σ_3) para soluciones acuosas de As(III) con desviación estándar relativa 2.4%. La exactitud del método se verificó mediante la determinación de As en un material de referencia certificado de Sedimento Marino (PACS-2 National Research Council of Canadá), optimizando un método de digestión de muestra basado en digestiones ácidas. El análisis de muestras de sedimento marino de la comuna de Bajo Alto, arrojaron como resultado un contenido de As del 0.05 mg Kg^{-1} , siendo el límite permitido por la Organización Mundial de la Salud de 5 mg Kg^{-1} . Se concluye que el método optimizado es muy sensible para el análisis de dichas muestras, sin embargo los resultados obtenidos indica que sería muy adecuado para análisis de muestras biológicas y acuosas que requieran intervalos lineales de concentración de $0.1 - 40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

15. Determinación de antimonio en sedimento marino de bajo alto mediante espectroscopia de absorción atómica utilizando generación electroquímica de especies volátiles como técnica de introducción de muestra, 2014. Realizada por la **ASPIRANTE** al título de **“Bioquímico-Farmacéutico”, Jesenia Ordonéz.**

Resumen: Los métodos de análisis que utilizan generación electroquímica de hidruros son ampliamente utilizados para la determinación de As, Sb y Se a nivel de trazas. La principal ventaja de esta técnica es la pre-concentración y separación del analito a partir de la matriz de la muestra, lo cual se traduce en mayor sensibilidad y capacidad de detección, así como minimizar interferencias durante la atomización. Desafortunadamente, es un conceso en la literatura que los cátodos utilizados presenten deficiencias en la estabilidad mecánica, poca tolerancia a las interferencias, y deben ser reemplazados periódicamente; de allí la importancia de la búsqueda de materiales catódico convenientes. El presente trabajo reporta la generación electroquímica de estibina (SbH_3) sobre cátodos de Oro (Au), plata (Ag), Ag/Hg y Au/Hg, con la finalidad de optimizar un material electródico con características útiles en la generación de esta especie volátil del Sb. Los mejores resultados se lograron con oro amalgamado, con límites de detección entre 0,041 y 0,07 $g L^{-1}$. La celda donde se llevó a cabo la reacción presenta un arreglo de electrodos que consta de un alambre metálico como electrodo de trabajo, un alambre de platino en forma de espiral como ánodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, la cual puede ser fácilmente acoplada al espectrofotómetro de absorción atómica vía un separador gas-liquido. La técnica optimizada se aplicó en la determinación de la concentración de antimonio en sedimento marino de la comuna de Bajo Alto (Machala-Ecuador), proveniente de los desperdicios contaminantes de la minería y agricultura que no son tratados correctamente, y se expulsan a los ríos Jubones y el Pagua, los cuales desembocan en dicha comunidad.

16. Análisis de los niveles de Plomo en sedimento marino mediante Espectroscopia de Absorción Atómica utilizando Generación Electroquímica de especies volátiles como Técnica de introducción de muestra, en Bajo Alto, 2014. Realizada por la **ASPIRANTE** al título de **“Bioquímico-Farmacéutico”, Ghislaine Morales.**

Resumen: En el presente trabajo se determino la concentración del metal plomo en sedimento marino de la playa de la comuna de Bajo Alto, lugar escogido porque en él desembocan dos ríos, que son el Pagua y Jubones. Ríos que por la gran explotación minera a lo alto de la provincia del Oro y contaminación antropogénicas, son de máxima importancias para realizar investigaciones. Para los análisis se tomaron con ayuda de un GPS seis muestras de sedimento marino de diferentes partes de la playa. Estas muestras fueron llevadas al laboratorio de investigaciones de la unidad educativa de ciencias químicas y de la salud para su respectivo desarrollo. Dando como resultado preliminar en

la determinación del metal plomo realizado por el método electroquímico incorporado al espectrofotómetro de absorción atómica, $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Pb. Valor no aceptable por la OMS que establece que los niveles de plomo en sedimento marino es de 0.05 mg L^{-1} . También se determinó el mejor electrodo para el análisis siendo para ello la amalgama de oro por su gran inercia química y propiedades electroquímicas. El electrolito apropiado fue el HClO_4 0.5 M.

17. Determinación de Antimonio en sedimento marino de bajo alto mediante generación química de especies volátiles por espectrofotometría de absorción atómica, 2014. Realizada por la **ASPIRANTE** al título de **“Bioquímico-Farmacéutico” Viviana Cueva.**

Resumen: En el presente trabajo se determinó la concentración de antimonio (Sb) en sedimento marino de la playa de la comuna de Bajo Alto, mediante la generación química de hidruros volátiles. Para los análisis se tomaron con ayuda de un GPS seis muestras de sedimento marino de diferentes partes de la playa. Estas muestras fueron llevadas al laboratorio de investigaciones de la unidad educativa de ciencias químicas y de la salud para su respectivo desarrollo. Dando como resultado preliminar que la determinación de Sb por esta técnica es menos sensible que el método electroquímico implementado para generar el hidruro incorporado al espectrofotómetro de absorción atómica.

ASESORÍAS

18. Asesora de la Comisión de Postgrado del **Consejo de Educación Superior (Ecuador), en la creación del programa “Maestría en Química Aplicada” de la Universidad Técnica Particular de Loja (Loja-Ecuador). Año 2014.**
19. Asesoría y Evaluación de Proyectos Innovadores *en el marco del Programa Banco de Ideas.* Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación del Ecuador. **2014-2015.**
20. Asesoría y Evaluación en **“Primer Concurso de Reconocimiento a la Investigación Científica y Fomento a la Innovación: Galardones – Cuarto Nivel”.** del Sistema Nacional de Ciencia, Tecnología, Innovación y Saberes Ancestrales, la Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación. Ecuador/**Año 2014.**
21. Asesoramiento y planificación del proyecto **“Implementación de técnicas electroanalíticas en el monitoreo del proceso madurativo de frutas mediante la electrolización de etileno”**, dirigido por el Dr. Edinso Omar Martínez, profesor de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud (UTMACH).
22. Asesoramiento y planificación del proyecto **“Determinación de oro mediante voltametría de redisolución anódica sobre ultramicroelectrodos de fibras de carbono”**, dirigido por el Ing. Byron Lapo, profesor de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud (UTMACH).

23. Asesoramiento y planificación del proyecto ***“Evaluación de electrodos modificados con nanopartículas metálicas útiles en la determinación de metales pesados en muestras biológicas, ambientales y de la industria alimentaria”***, dirigido por el Dr. Hugo Romero, profesor de la Facultad de Ciencias Química y de la Salud (UTMACH).

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Se desarrolló una metodología analítica para la determinación de arsénico por espectroscopia absorción atómica utilizando un cátodo de amalgama Au/Hg, mediante la generación electroquímica de hidruro de arsénico (Arsina) como técnica de introducción de muestras en un espectrofotómetro de absorción atómica de llama. El cátodo Au/Hg es una excelente opción para la generación electroquímica, debido a su resistencia a fuertes medios ácidos, su buena tolerancia a las interferencias y su alta sensibilidad. El cátodo permitió trabajar a altos sobre-potenciales de hidrógeno y minimiza la deposición de interferentes metálicos reducidos sobre la superficie del electrodo. Debido a la alta sensibilidad de las mediciones utilizando el cátodo amalgamado, las muestras utilizadas para la comprobación de la precisión del método fueron analizadas sin necesidad de una etapa de pre-separación como podría ser requerida cuando se utilizan otros cátodos menos sensibles. El cátodo Au/Hg es fiable y resistente, y por lo tanto puede ser utilizado durante períodos de tiempo largos sin deterioro en su rendimiento, por lo cual se recomienda la extrapolación del método optimizado a sistemas de análisis por inyección en flujo y aplicaciones cromatográficas con detectores electroquímicos. La generación de la Arsina sobre el cátodo propuesto, se puede lograr ya sea desde las especies As(III) o As(V) sin diferencia en la sensibilidad o exactitud.
2. Por primera vez se estudió la aplicación de cátodos amalgamados de Au y Ag, Ag/Hg y Ag/Hg en la generación electroquímica de estibina (SbH_3), para la determinación de Sb por Espectroscopia de Absorción Atómica. Los estudios mostraron que ambos cátodos tienen mejor rendimiento electrolítico comparado con cátodos reportados en la literatura para generar estibina. La metodología utilizada proporciona ventajas importantes que incluyen alta sensibilidad y la precisión en la determinación de antimonio, así como mayor resistencia a los efectos sobre la señal de absorbancia del Sb por parte de iones interferentes comúnmente reportados. El cátodo Au/Hg es fiable y robusto y se puede utilizar durante largos períodos de tiempo. Por otro lado, el cátodo de Ag/Hg es menos resistente a la carga de trabajo. Se recomienda un estudio sistemático sobre estos cátodos

amalgamados, en relación al mecanismo que los lleva a ser más resistente a interferentes como el Fe y Cu, ya que preliminarmente se obtuvo que estos iones metálicos sean capaces de formar aductos en la superficie del cátodo. Igualmente se recomienda la aplicación de los cátodos propuestos en la cuantificación de metales en muestras biológicas.

3. Se ha demostrado la generación electroquímica de una especie volátil de plomo, probablemente plumbano (PbH_4), sobre cátodos de Au/Hg. Las señales de absorbancia de plomo son críticamente dependientes de electrolito soporte, corriente electrolítica y el material del cátodo. El cátodo de Au amalgamado ofreció mejor sensibilidad en las mediciones, resistencia mecánica y tolerancia a ciertos interferentes comparado con otros cátodos tradicionalmente reportados en la literatura. El método propuesto es menos costoso que la generación química ya que no requiere NaBH_4 y permite la determinación de plomo utilizando menores cantidades de reactivos y de muestra.
4. En la determinación de Sb en muestras de sedimentos marinos, se demostró que la Generación Electroquímica de especies volátil de dicho metal es más eficiente como técnica de introducción de muestra en Espectroscopia de Absorción Atómica, comparada con la Generación Química de especie volátil.

LIMITACIONES

Para poder expandir y generalizar los resultados obtenidos en este proyecto, desde la Universidad Técnica de Machala, dicha institución deberá crear un Laboratorio de Electroanálisis que cumpla con todas las normas internacionales en cuanto a infraestructura, equipamiento y normas de seguridad. A nivel nacional sugiero a las siguientes universidades, las cuales están en condiciones de crear y mantener líneas de investigación en el área de la Electroquímica Aplicada: Universidad Central del Ecuador (Carrera de Química), Escuela Politécnica Nacional (Centro de Investigación y Control Ambiental) y Universidad Politécnica Salesiana (Ingeniería en Biotecnología e Ingeniería Ambiental).

BIBLIOGRAFÍA

1. Gonçalves A.; Alvarado J., Dominguez J.R, Talanta. (2008). Vol. 75, pp. 523 - 527.
2. Puig A. and Alvarado, J. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy. (2007). Vol. 61, pp. 1050 - 1053.

3. Alvarado J., Reyes, R., Bermudez A., De Abreu O., Dominguez J.R. Universidad, Ciencia y Tecnología. (2006). Vol. 10, pp. 259 - 262.
4. Gordon B.M, Hanson A.L, Jones K. W, Pounds J. G., Rivers M. L., Schidlovsky G., Spanne P., Sutton S. R., *Nucl Instrum Meth Phys Res Part B*. (1990). Vol. 45, pp. 527-531.
5. Janssens K., Vincze L., Vekemans B., Aerts A., Adams F., Jones K.W., Knochel A., *Mikrochim Acta*. (1996). Vol. 13, pp 87-115.
6. Jansses K., Vincze L., Adams F., Jones K.W., *Anal Chim Acta*. (1993). Vol.283, pp 98-110
7. Greaves E.D., Bernasconi G., Wobrauschek, P., Strelí, C. *Spectrochimica Acta Part B*. (1997). Vol. 52, pp. 923– 933.
8. Greaves E.D., Meitin, J., Sajo-Bohus, L, Castelli, C., Liendo, J., Borgerg, M.D. *Advances in X-Ray Chemical Analysis, JAPAN*. (1995). Vol. 26, pp 53-56.
9. Skoog, D.A. “Principios de Análisis Instrumental”, 5° Edición, Mc Graw Hill (1998), pp. 219-239.
10. IBEROARSEN. “Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos”. Eds. M.I. Litter, M.A. Amienta, S.S. Farías (CYTED, 2009).
11. Lefebvre, A.H. “General considerations” en Atomization and Sprays. Eds. S. Tamburrino y M. Prescott (Hemisphere Publishing Corporation, 1989), Cap.1, pp.105.
12. Alvarado J., Biasino J.; Dominguez J.R. *Talanta*. (2007). Vol. 73, pp. 962 - 964.
13. Gil S., Fragueiro S., Lavilla I., Bendicho C. *Spectrochimica Acta Part B*. (2005). Vol. 60, pp. 145– 150.
14. Li L., Bin H., Linbo X., Zucheng J. *Talanta*. (2006). Vol. 70, pp. 468–473.
15. Alvarado J., Fernández L., Sáenz M., Dominguez J.R. *Electroanalysis*. (2010). Vol. 22, pp. 2842 - 2847.
16. Greaves E.D., Alfonso-Sosa J., Sajo-Bohus L., Alvares M., Wobrauschek P., Strelí Ch. *Spectrochimica Acta Part B*. (1997). Vol. 52, pp. 945-951

17. Barros H., Marcó Parra L., Bennun L., Greaves E.D. *Spectrochimica Acta Part B.* (2010). Vol.65, pp 489–492.
18. Rocha E. (2000). *Principios básicos de Espectroscopía.* México. Editorial UACH. Pág 123-203.
19. Leal L. (2013). Técnicas Analíticas para la determinación de Arsénico. CIMAV. Volumen 3. Pág. 6-15.
20. Tsalev D.L, “Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice”, Vol. III: “Progress in Analytical Methodology”, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1995.
21. Nakahara T. *Analytical Sciences.* (2005). Vol. 21, pp. 477-484.
22. Laborda F. *Anal. Bioanal. Chem.* (2007). Vol.388, pp. 743-751
23. Ramesh A. *Anal. Sciences.*(2005). Vol. 21, pp.1404-1410.
24. Brockmann, A. *Jour of Analytical Atomic Spectrometry.* (1993) Vol. 8, pp.397-401.
25. Figueroa R., García M, Lavilla I., Bendicho C. *Spectrochimica Acta Part B.* (2005). Vol. 60 pp.1556 – 1563.
26. Klockenkämper R., Von Bohlen A., *X Ray Spectrom.* (1996). Vol. 25, pp 156-162.
27. Lorandi Alberto. *Distribución de metales pesados en sedimentos del Rio Blanco.* Veracruz, 2005. Pág. 17-21. Tesis de Maestría. Universidad Veracruzana. Instituto de Ingeniería.
28. Peluso María Leticia. *Evaluación de efectos biológicos y biodisponibilidad de contaminantes en sedimentos del Río de la Plata y afluentes.* Argentina, 2011. Pág, 1-9. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de la Plata. Facultad de Ciencias Exactas. Departamento de Ciencias Biológicas.
29. López María de los Ángeles. *Desarrollo de métodos analíticos para la determinación de seis especies químicas de Arsénico, en muestras medioambientales y orina, mediante Acoplamiento: Cromatografía Iónica de alta resolución - Horno Microondas - Generación de Hidruros - Espectroscopía de Absorción Atómica.* Madrid, 1995. Pág. 29-39. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Química Analítica.
30. Carbonell A., Burló F, Mataix J. (1995). Arsénico en el sistema suelo - planta: Significado ambiental. España. Graficas Vidal Leuka. Pág. 75-95.
31. Lillo J. (2006). Peligros Geoquímicos: Arsénico de origen natural en las aguas. México. Estudios de Minería y Medioambiente. Pág. 2,3.
32. Dr. Larrazabal. Fernández, Luis y. Carrasco Venegas, Luis. Química Elemental, parte I y Química Experimental. Metaloides. Minerva Books y América.

33. *Antimony in drinking-water.*(2003). Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. OMS: Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud.

34. Riley y Skirrow, 1965;OPS, 1979, p.21

35. Corey German. PLOMO. MEXICO ECO/OPS. 1989. SERIE DE VIGILANCIA

36. Alcivar, M. & J. Mosquera. 2011. "Concentración de metales pesados (Cr total, Pb, Cd) en agua superficial y sedimentos en el Estero Salado (Guayaquil)". Tesis de Grado para la obtención del Título de Biólogo. Universidad de Guayaquil, Facultad de Ciencias Naturales 56p.

37. Arco V., Castro R. Metales pesados en agua, sedimentos y organismos. Boletín Científico y Técnico. Revista de Ciencias Naturales y Ambientales. (2005).Vol. 1, pp 103 -209.

38. Castañé P., L. Topalián., R. Cordero A. Salibián. 2003. Influencia de la especiación de los metales pesados en medio acuático como determinante de su toxicidad. Revista Toxicològica Vol. 20, pp 13-18.

39. Acosta V., Lodeiros C. & W. Senior. "Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela.(2002)." Vol. 27, pp .686-690. ISSN 0378-1844.

40. Sanz- Medel A. Analytical Chimica Acta.(1993), Vol. 283, pp.175-182

41.Özmen B., Matyzik F. Spectrochimica Acta Part B. (2004). Vol. 59, pp.941-95

FIRMA DEL INVESTIGADOR /DOCENTE	(rúbrica)
FIRMA CONTRAPARTE INSTITUCIONAL 1	(rúbrica)

ANEXOS



Playa Bajo Alto



Programación de las Coordenadas de cada una de las muestras con GPS





Secado de las muestras de Sedimento Marino



Calcinación de la muestras en la mufla



Pesada de las Muestras



Trituración de las Muestras





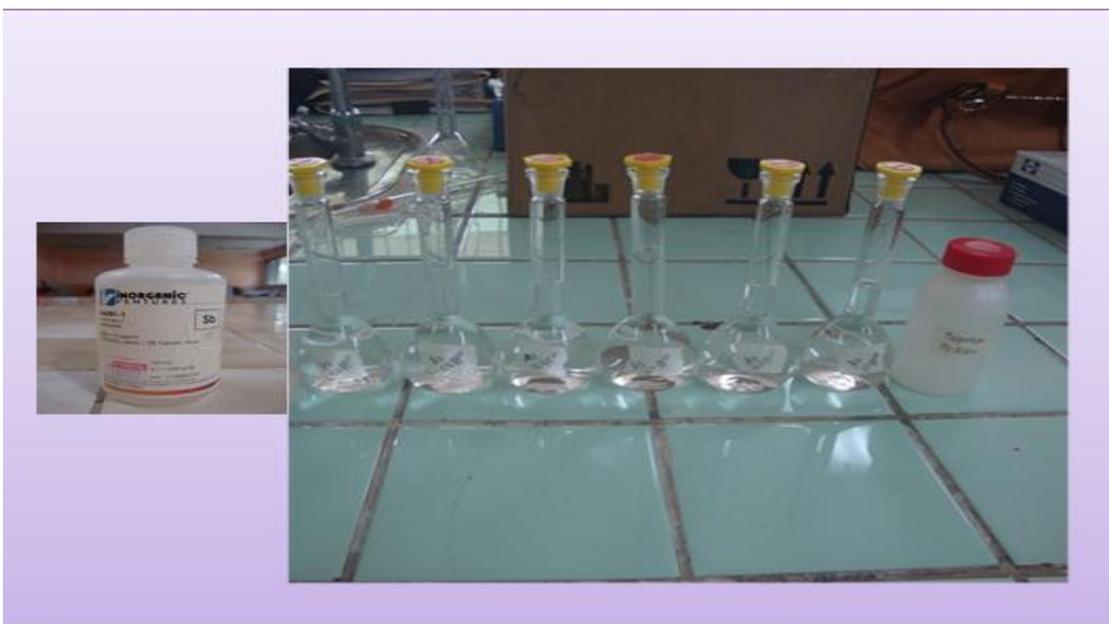
Tratamiento de las muestras con ácidos



Digestión de las muestras



Preparación de soluciones



Soluciones patrón



Celda de cuarzo



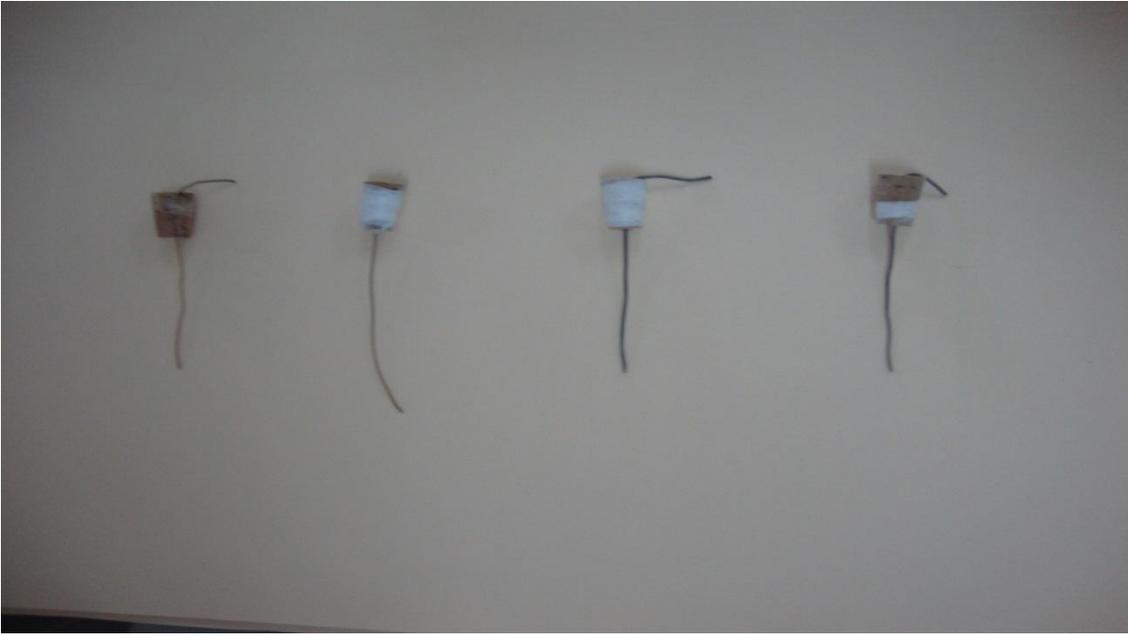
Espectrofotómetro de Absorción Atómica y Celda Electroquímica



Espectrofotómetro de Absorción Atómica



Sistema Electroquímico acoplado al sistema Espectroscópico



Electrodos de Trabajo



Proceso de amalgamado del electrodo de Au \rightarrow Ag



Almacenaje de los Electrodos de Trabajo



Contraelectrodos



Evaluación de los electrodos de trabajo por microscopía óptica



Adquisición de los datos experimentales a partir del Microscopio Óptico



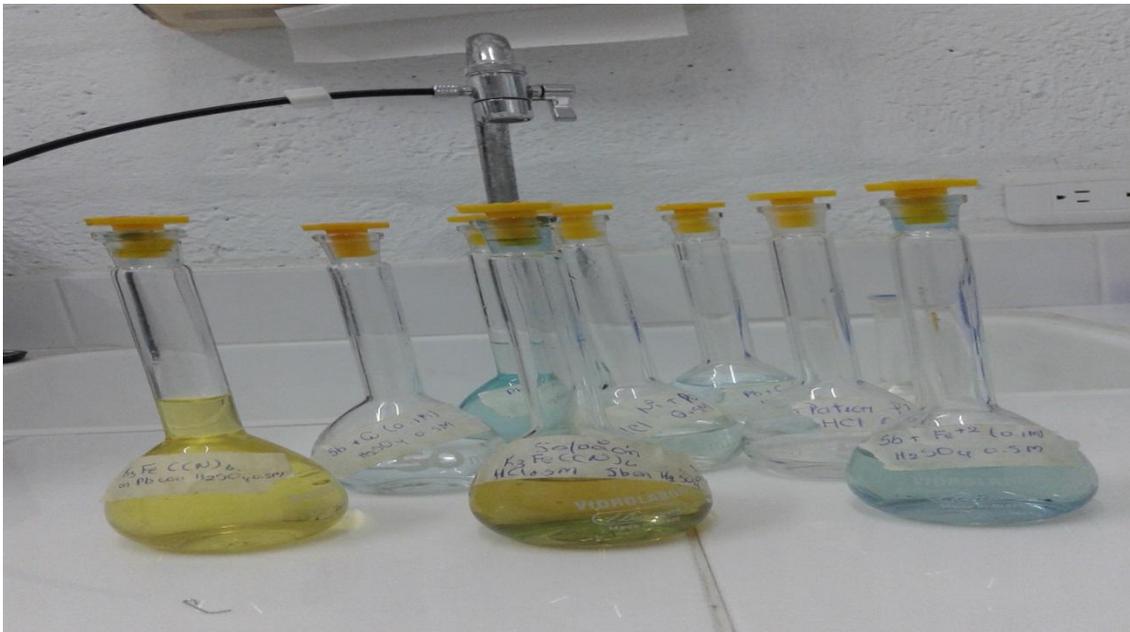
Electrodos de trabajo



Soluciones estándar



Balanza digital



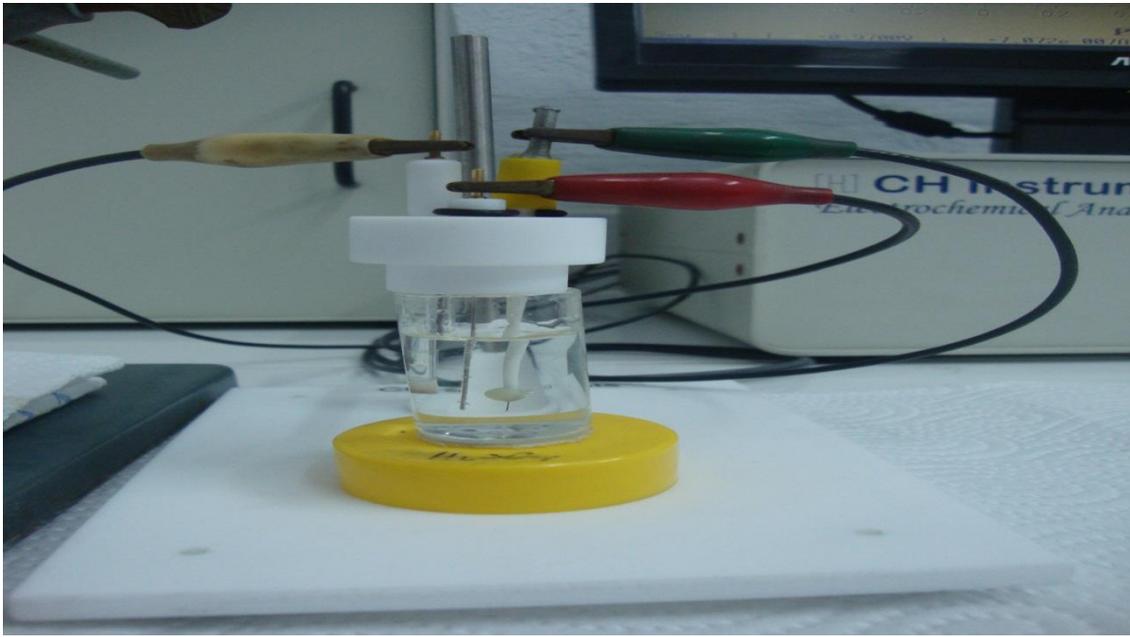
Soluciones de Trabajo



Desgasificación de la solución de trabajo



Potenciostato



Celda Voltamètrica



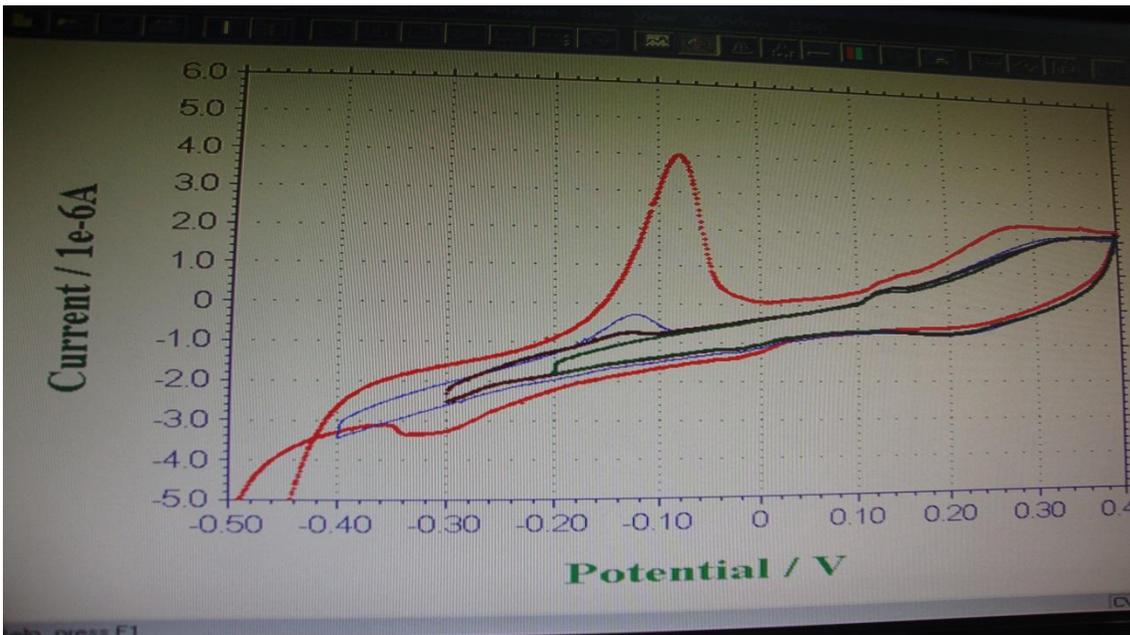


Experimentación con el Potenciostato





Experimentación con el Potenciostato



Ejemplo de Voltamperograma



Celda
← Electro-
química

Llenado de
la Celda
Electroquì-
mica →





Potenciostato –UTMACH