



**UNIVERSIDAD TÉCNICA DE COTOPAXI**  
**FACULTAD DE CIENCIAS AGROPECUARIAS Y RECURSOS**  
**NATURALES**

**CARRERA DE INGENIERÍA EN MEDIO AMBIENTE**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

**Título:**

---

**“CUANTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA SIMULTANEA DE PB(II),  
CD(II) Y ZN(II) EN SEDIMENTOS MARINOS SUPERFICIALES  
UTILIZANDO MICROELECTRODO DE CARBONO”**

---

Proyecto de Investigación presentado previo a la obtención del Título de  
Ingeniera en Medio Ambiente

**Autora:**  
Sánchez Sarango Mireya Belén

**Tutor:**  
Ortiz Bustamante Vladimir Marconi Ing. Mg.

**Tutores externos:**  
Fernández Martínez Lenys Mercedes Ph.D.  
Espinoza Montero Patricio Javier Ph.D.

**LATACUNGA – ECUADOR**

**Marzo 2022**

## DECLARACIÓN DE AUTORÍA

Mireya Belén Sánchez Sarango, con cédula de ciudadanía No. 1723014575, declaro ser autora del presente proyecto de investigación: “Cuantificación Electroquímica Simultanea de Pb (II), Cd (II) Y Zn (II) en Sedimentos Marinos Superficiales utilizando Microelectrodo de Carbono”, siendo el Ingeniero Mg. Ortiz Bustamante Vladimir Marconi, Tutor del presente trabajo; y, eximo expresamente a la Universidad Técnica de Cotopaxi y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales.

Además, certifico que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad.

Latacunga, 23 de marzo del 2022

Mireya Belén Sánchez Sarango  
Estudiante  
CC: 1723014575

Ing. Mg. Vladimir Ortiz Bustamante  
Vladimir  
Docente Tutor  
CC: 0502188451

## CONTRATO DE CESIÓN NO EXCLUSIVA DE DERECHOS DE AUTOR

Comparecen a la celebración del presente instrumento de cesión no exclusiva de obra, que celebran de una parte **SÁNCHEZ SARANGO MIREYA BELÉN**, identificada con cédula de ciudadanía **1723014575** de estado civil soltera, a quien en lo sucesivo se denominará **LA CEDENTE**; y, de otra parte, el Ingeniero Ph.D. Cristian Fabricio Tinajero Jiménez, en calidad de Rector, y por tanto representante legal de la Universidad Técnica de Cotopaxi, con domicilio en la Av. Simón Rodríguez, Barrio El Ejido, Sector San Felipe, a quien en lo sucesivo se le denominará **LA CESIONARIA** en los términos contenidos en las cláusulas siguientes:

**ANTECEDENTES: CLÁUSULA PRIMERA.** - **LA CEDENTE** es una persona natural estudiante de la carrera de Ingeniería en Medio Ambiente, titular de los derechos patrimoniales y morales sobre el trabajo de grado “Cuantificación Electroquímica Simultánea de Pb (II), Cd (II) Y Zn (II) en Sedimentos Marinos Superficiales utilizando Microelectrodo de Carbono”, la cual se encuentra elaborada según los requerimientos académicos propios de la Facultad; y, las características que a continuación se detallan:

### **Historial Académico**

Inicio de la carrera: Abril 2018 - Agosto 2018

Finalización de la carrera: Octubre 2021 – Marzo 2022

Aprobación en Consejo Directivo: 7 de enero del 2022

Tutor: Ing. Mg. Ortiz Bustamante Vladimir Marconi

Tema: “Cuantificación Electroquímica Simultánea de Pb (II), Cd (II) Y Zn (II) en Sedimentos Marinos Superficiales utilizando Microelectrodo de Carbono”

**CLÁUSULA SEGUNDA.** - **LA CESIONARIA** es una persona jurídica de derecho público creada por ley, cuya actividad principal está encaminada a la educación superior formando profesionales de tercer y cuarto nivel normada por la legislación ecuatoriana la misma que establece como requisito obligatorio para publicación de trabajos de investigación de grado en su repositorio institucional, hacerlo en formato digital de la presente investigación.

**CLÁUSULA TERCERA.** - Por el presente contrato, **LA CEDENTE** autoriza a **LA CESIONARIA** a explotar el trabajo de grado en forma exclusiva dentro del territorio de la República del Ecuador.

**CLÁUSULA CUARTA.** - **OBJETO DEL CONTRATO:** Por el presente contrato **LA CEDENTE**, transfiere definitivamente a **LA CESIONARIA** y en forma exclusiva los siguientes derechos patrimoniales; pudiendo a partir de la firma del contrato, realizar, autorizar o prohibir:

- a) La reproducción parcial del trabajo de grado por medio de su fijación en el soporte informático conocido como repositorio institucional que se ajuste a ese fin.
- b) La publicación del trabajo de grado.
- c) La traducción, adaptación, arreglo u otra transformación del trabajo de grado con fines académicos y de consulta.

- d) La importación al territorio nacional de copias del trabajo de grado hechas sin autorización del titular del derecho por cualquier medio incluyendo mediante transmisión.
- e) Cualquier otra forma de utilización del trabajo de grado que no está contemplada en la ley como excepción al derecho patrimonial.

**CLÁUSULA QUINTA.** - El presente contrato se lo realiza a título gratuito por lo que **LA CESIONARIA** no se halla obligada a reconocer pago alguno en igual sentido **LA CEDENTE** declara que no existe obligación pendiente a su favor.

**CLÁUSULA SEXTA.** - El presente contrato tendrá una duración indefinida, contados a partir de la firma del presente instrumento por ambas partes.

**CLÁUSULA SÉPTIMA. - CLÁUSULA DE EXCLUSIVIDAD.** - Por medio del presente contrato, se cede en favor de **LA CESIONARIA** el derecho a explotar la obra en forma exclusiva, dentro del marco establecido en la cláusula cuarta, lo que implica que ninguna otra persona incluyendo **LA CEDENTE** podrá utilizarla.

**CLÁUSULA OCTAVA. - LICENCIA A FAVOR DE TERCEROS. - LA CESIONARIA** podrá licenciar la investigación a terceras personas siempre que cuente con el consentimiento de **LA CEDENTE** en forma escrita.

**CLÁUSULA NOVENA.** - El incumplimiento de la obligación asumida por las partes en la cláusula cuarta, constituirá causal de resolución del presente contrato. En consecuencia, la resolución se producirá de pleno derecho cuando una de las partes comunique, por carta notarial, a la otra que quiere valerse de esta cláusula.

**CLÁUSULA DÉCIMA.** - En todo lo no previsto por las partes en el presente contrato, ambas se someten a lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, Código Civil y demás del sistema jurídico que resulten aplicables.

**CLÁUSULA UNDÉCIMA.** - Las controversias que pudieran suscitarse en torno al presente contrato, serán sometidas a mediación, mediante el Centro de Mediación del Consejo de la Judicatura en la ciudad de Latacunga. La resolución adoptada será definitiva e inapelable, así como de obligatorio cumplimiento y ejecución para las partes y, en su caso, para la sociedad. El costo de tasas judiciales por tal concepto será cubierto por parte del estudiante que lo solicitare.

En señal de conformidad las partes suscriben este documento en dos ejemplares de igual valor y tenor en la ciudad de Latacunga, Latacunga, 23 de marzo del 2022

Mireya Belén Sánchez Sarango  
**LA CEDENTE**

Ing. Ph.D. Cristian Tinajero Jiménez  
**LA CESIONARIA**

## **AVAL DEL TUTOR DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

En calidad de Tutor del Proyecto de Investigación con el título:

**“CUANTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA SIMULTANEA DE Pb (II), Cd (II) Y Zn (II) EN SEDIMENTOS MARINOS SUPERFICIALES UTILIZANDO MICROELECTRODO DE CARBONO”** de Mireya Belén Sánchez Sarango, de la carrera de Ingeniería Medio Ambiente, considero que el presente trabajo investigativo es merecedor del Aval de aprobación al cumplir las normas, técnicas y formatos previstos, así como también ha incorporado las observaciones y recomendaciones propuestas en la Pre defensa.

Latacunga, 23 de marzo del 2022

Ing. Mg. Vladimir Marconi Ortiz Bustamante

**DOCENTE TUTOR**

CC: 0502188451

## **AVAL DE LOS LECTORES DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

En calidad de Tribunal de Lectores, aprobamos el presente Informe de Investigación de acuerdo a las disposiciones reglamentarias emitidas por la Universidad Técnica de Cotopaxi; y, por la Facultad de Ciencias Agropecuarias y Recursos Naturales; por cuanto, la postulante: Sánchez Sarango Mireya Belén, con el título del Proyecto de Investigación: “CUANTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA SIMULTANEA DE Pb (II), Cd (II) y Zn (II) EN SEDIMENTOS MARINOS SUPERFICIALES UTILIZANDO MICROELECTRODO DE CARBONO”, ha considerado las recomendaciones emitidas oportunamente y reúne los méritos suficientes para ser sometido al acto de sustentación del trabajo de titulación.

Por lo antes expuesto, se autoriza realizar los empastados correspondientes, según la normativa institucional.

Latacunga, 23 de marzo del 2022

Lector 1 (Presidente)  
Ing. Mg. José Luis Agreda  
CC: 0401332101

Lector 2  
Ing. Mg. Oscar Daza  
CC: 0400689790

Lector 3  
Ing. Mg. Joseline Ruiz  
CC: 1758739062

## **AGRADECIMIENTO**

Un profundo, especial y sincero agradecimiento a:

**Dios** por permitirme alcanzar este sueño de niña y brindarme siempre una ilusión para seguir adelante.

**Mi madre Hilda y hermana Gaby** por ser mi apoyo incondicional y fuerza para la vida, especialmente en alcanzar este logro.

**Mi padre** quien desde pequeña me inculcó estudiar y ser mejor.

**Kevin**, brindarme su tiempo, consejos y apoyo en momentos oportunos.

**PhD. Lenys Fernández y PhD. Patricio Espinoza** quienes me brindaron la oportunidad al abrirme las puertas del Laboratorio de Electroquímica PUCE y ser mi guía en este proceso.

**Ing. Mg. Ortiz Vladimir**, por el apoyo, ánimo y guía brindada en el desarrollo de este trabajo.

**Luis y Fernanda** al brindarme su amistad y cariño, además la oportunidad de laborar.

Finalmente, a la **Escuela de Ciencias Química de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador** por la oportunidad de realizar este proyecto y facilidades para culminarlo con éxito.

¡Mil gracias!

Mireya Sánchez

## **DEDICATORIA**

Dedico a Dios por la fortaleza brindada en el recorrido de este camino; de igual manera a mi madre Hilda, hermana Gaby quienes fueron la inspiración de este sueño, PhD. Lenys Fernández quien me brindó sus consejos en los momentos precisos alentándome alcanzar este logro, mi padre quien siempre me inspiró a crecer profesionalmente y a Kevin por ser el apoyo y soporte además de brindarme consejos en esta difícil meta.

Con cariño, Mireya.

**UNIVERSIDAD TÉCNICA DE COTOPAXI**  
**FACULTAD DE CIENCIAS AGROPECUARIAS Y RECURSOS NATURALES**

**TÍTULO: “CUANTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA SIMULTANEA DE Pb (II), Cd (II) Y Zn (II) EN SEDIMENTOS MARINOS SUPERFICIALES UTILIZANDO MICROELECTRODO DE FIBRA DE CARBONO**

AUTORA: Sánchez Sarango Mireya Belén

**RESUMEN**

Los metales pesados son considerados elementos peligrosos debido a la contaminación y daño que generan en el medio ambiente cuando superan los límites permisibles, además, de su característica de no ser biodegradables. Los sedimentos marinos son descritos como reservorios de metales y posibles fuentes de polución, ya que actúan como integradores y concentradores elementales, permitiendo el transporte y la adherencia a membranas biológicas de diferentes especies, lo que puede generar diversos daños.

En la presente investigación se presenta el desarrollo de un sensor voltamétrico desechable, sensible, simple y de bajo costo a partir de fibra de carbono, que permite la detección simultánea de Pb (II), Cd (II), y Zn (II) en sedimentos marinos, haciendo posible el análisis de estos elementos de interés y a futuro generando alternativas de mitigación.

Para ello se optimizaron parámetros relacionados con la técnica propuesta como solución electrolítica, tratamiento de la fibra de carbono, optimización de la técnica para la cuantificación, tiempo y potencial de preconcentración. La técnica empleada fue voltametría diferencial de pulso, con la cual se obtuvo relaciones lineales para la cuantificación de los metales en rangos de 12 a 50 ug/ml tanto para Pb (II), Cd (II) y Zn (II); adicionalmente los límites de detección obtenidos fueron 2,60 ug/ml; 0,76 ug/ml y 5,78 ug/ml respectivamente.

Finalmente, el sensor se aplicó en la cuantificación de Pb, Cd y Zn en sedimentos marinos provenientes de Puerto Jeli en la provincia de El Oro; ya que es representativo de la contaminación presente en el perfil costanero de la provincia debido al mal manejo de combustibles (tales como diésel, gasolina y aceites), extracción de gas, minería ilegal, además de pintura de botes pesqueros artesanales, mismos que se usan de manera indiscriminada. Los resultados logrados perfilan al sensor como una herramienta prometedora y confiable para el análisis de metales que se podría extender a otras áreas de investigación.

**Palabras clave:** metales pesados, sedimentos marinos, microelectrodos de carbono, voltametría de diferencial de pulso.

**TECHNICAL UNIVERSITY OF COTOPAXI**  
**FACULTY OF AGRICULTURAL SCIENCE AND NATURAL RESOURCES**

**THEME: “TOPIC: ELECTROCHEMICAL SIMULTANEOUS QUANTIFICATION OF  
PB(II), CD(II) Y ZN(II) IN SURFACE MARINE SEDIMENTS USING  
MICROELECTRODE OF FIBER CARBON”**

AUTHOR: Mireya Belén Sánchez Sarango

**ABSTRACT**

Heavy metals are considered dangerous elements due to the pollution and damage they generate in the environment when they exceed the permissible limits, in addition to their characteristic of not being biodegradable. Marine sediments are described as reservoirs of metals and possible sources of pollution, since they act as elemental integrators and concentrators, allowing transport and adherence with biological membranes of different species, which can cause various damages.

In the present investigation, the development of a disposable, sensitive, simple and low-cost voltammetry sensor from carbon fiber is presented, which allows the simultaneous detection of Pb (II), Cd (II), and Zn (II) in marine sediments, making possible the analysis of these elements of interest and generating mitigation alternatives in the future.

For this, parameters related to the proposed technique were optimized, such as electrolytic solution, carbon fiber treatment, optimization of the technique for quantification, time and pre-concentration potential. The technique used was differential pulse voltammetry, with which linear relationships were obtained for the quantification of metals in ranges of 12 to 50 ug/ml for both Pb (II), Cd (II) and Zn (II); additionally, the detection limits obtained were 2,60 ug/l; 0,76 ug/l y 5,78 ug/l, respectively.

Finally, the sensor was applied in the quantification of Pb, Cd and Zn in marine sediments from Puerto Jeli in the province of El Oro; since it is representative of the contamination present in the coastal profile of the province due to the mishandling of fuels (such as diesel, gasoline and oils), gas extraction, illegal mining, as well as painting of artisanal fishing boats, which are used indiscriminately. The results achieved outline the sensor as a promising and reliable tool for metal analysis that could be extended to other research areas.

**Keywords:** heavy metals, marine sediments, carbon microelectrodes, differential pulse voltammetry.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

DECLARACIÓN DE AUTORÍA	ii
AVAL DEL TUTOR DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN	v
En calidad de Tutor del Proyecto de Investigación con el título:	v
AVAL DE LOS LECTORES DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN	vi
AGRADECIMIENTO	vii
DEDICATORIA	viii
ABSTRACT	x
ÍNDICE DE CONTENIDOS	xi
ÍNDICE DE TABLAS	xiv
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1.- INFORMACIÓN GENERAL	1
2.- INTRODUCCIÓN	2
3.- JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO	3
4.- BENEFICIARIOS DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN	4
5.- PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	5
6.- OBJETIVOS	7
6.1 OBJETIVO GENERAL	7
6.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS	7
7.-ACTIVIDADES Y SISTEMA DE TAREAS CON RELACIÓN A LOS OBJETIVOS PLANTEADOS	7
8.- FUNDAMENTACIÓN CIENTÍFICO TÉCNICA	8
8.1 METALES PESADOS	8
8.1.1 Cadmio	10
8.1.2 Plomo	11
8.1.3 Zinc	11

8.2 SEDIMENTOS MARINOS	12
8.2.1 Muestreo de sedimentos marinos	12
8.2.2 Análisis químico de sedimentos	13
8.3 ELECTROQUÍMICA	14
8.3.1 Electroquímica ambiental	15
8.3.2 Técnicas electroquímicas	15
8.3.2.1 Técnicas estáticas	16
8.3.2.2 Técnicas dinámicas	16
8.3.2.2.1 Voltametría cíclica	17
8.3.2.2.2 Voltametría diferencial de pulso (DPV)	18
8.3.3 Componentes Celda Electroquímica	19
8.3.4 Fibra de Carbono	20
9.- VALIDACIÓN DE LAS PREGUNTAS CIENTÍFICAS O HIPÓTESIS	22
10.- METODOLOGÍAS	24
10.1 UBICACIÓN GEOGRÁFICA DEL MUESTREO DE SEDIMENTOS MARINOS	24
10.1.1 Aspecto biofísico	24
10.1.1.1 Relieve y geología	24
10.1.1.2 Cobertura vegetal	24
10.1.1.3 Suelos	24
10.1.1.4 Clima, temperatura y precipitación	25
10.1.2 Aspecto socio económico	26
10.2 MATERIALES	27
10.3 METODOLOGÍA UTILIZADA	28
11.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	30
11.1 ACTIVACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICROELECTRODO DE CARBONO	30

11.2 DETERMINACIÓN DE LA VENTANA DE TRABAJO Y PARÁMETROS DE INTERÉS	32
11.3 EFECTOS DEL TIEMPO Y POTENCIAL DE PRECONCENTRACIÓN	34
11.4 INTERFERENCIAS	36
11.5 VALIDACIÓN DE METODOLOGÍA	37
11.5.1 Límite de Detección y Cuantificación	37
11.5.2 Repetibilidad	38
11.5.3 Reproducibilidad	40
11.5.4 Material certificado	42
11.5.5 Análisis de muestra real de Puerto Jeli	43
11.5.6 Discusión	44
12.- IMPACTOS	44
12.1 SOCIALES	44
12.2 ECONÓMICOS	45
12.3 AMBIENTAL	45
13.- PRESUPUESTO	46
14.- CONCLUIONES Y RECOMENDACIONES	47
14.1 CONCLUSIONES	47
14.2 RECOMENDACIONES	48
15.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	49
16.- ANEXOS	57

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Beneficiarios del Proyecto.....	5
<b>Tabla 2:</b> Actividades con relación a objetivos específicos .....	7
<b>Tabla 3.</b> Límites permisibles de concentración de metales en agua, suelo y alimentos de consumo.....	10
<b>Tabla 4.-</b> Uso de suelo de la parroquia Jambelí.....	25
<b>Tabla 5.-</b> Límite de detección de Plomo (II).....	38
<b>Tabla 6.-</b> Límite de detección de Cadmio (II) .....	38
<b>Tabla 7.-</b> Límite de detección de Zinc (II).....	38
<b>Tabla 8.-</b> Resultados obtenidos en sedimento marino certificado .....	43
<b>Tabla 9.-</b> Resultados obtenidos en sedimento Puerto Jeli .....	43
<b>Tabla 10.-</b> Presupuesto para la elaboración del proyecto (valores referenciales).....	46

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Fuentes de contaminación (Reyes et al., 2016) .....	9
<b>Figura 2:</b> Draga Eckman para la recolección de sedimento.....	13
<b>Figura 3:</b> Aplicaciones de Electroquímicas.....	14
<b>Figura 4:</b> Clasificación de las técnicas electroquímicas .....	17
<b>Figura 5:</b> Voltagrama cíclica .....	18
<b>Figura 6:</b> Señal de excitación DPV; b) Respuesta típica DPV .....	19
<b>Figura 7:</b> Sistema de celda electroquímica.....	20
<b>Figura 8:</b> Microelectrodo de fibra de carbono .....	21
<b>Figura 9:</b> Balneario de Jambelí .....	27
<b>Figura 10.-</b> Proceso cuantitativo .....	29
<b>Figura 11:</b> Proceso cualitativo .....	30
<b>Figura 12:</b> Voltametría cíclica en microelectrodo de carbono.....	30
<b>Figura 13:</b> Metales pesados mediante DPV optimizado de 50.28 ug/ml para Cd, Pb y Zn .....	32
<b>Figura 14:</b> Curva de calibración mediante DPV optimizado de 12,28 a 50.28 ug/ml para Cd, Pb y Zn .....	33
<b>Figura 15:</b> Optimización de tiempo de preconcentración a) rojo -1.5V, b) azul -0.8V y c) verde -1.3V .....	35
<b>Figura 16:</b> Optimización de tiempo de preconcentración a) rojo 30 segundos, b) azul 70 segundos y c) verde 50 segundos.....	35
<b>Figura 17:</b> a) DPV de 50.28 ug/ml para Cd, Pb y Zn; b) DPV 50.28 ug/ml para Cd, Pb, Zn y Cu.....	36
<b>Figura 18:</b> Linealidad de Plomo (II) .....	39
<b>Figura 19:</b> Linealidad de Cadmio (II) .....	39
<b>Figura 20:</b> Linealidad de Zinc (II) .....	40
<b>Figura 21:</b> Reproducibilidad de Plomo (II).....	41
<b>Figura 22:</b> Reproducibilidad de Cadmio (II).....	41
<b>Figura 23:</b> Reproducibilidad de Zinc (II) .....	42

## 1.- INFORMACIÓN GENERAL

**Título del Proyecto:**

“Cuantificación Electroquímica Simultanea de Pb (II), Cd (II) Y Zn (II) en Sedimentos Marinos Superficiales utilizando Microelectrodo de Carbono”

**Lugar de ejecución:**

Cantón Quito, Provincia de Pichincha.

**Institución, unidad académica y carrera que auspicia**

Pontificia Universidad Católica del Ecuador – Escuela de Ciencias Químicas- Química

Universidad Técnica de Cotopaxi - Facultad de Ciencias Agropecuarias y Recursos Naturales- Carrera de Ingeniería en Medio Ambiente.

**Nombres de equipo de investigación:**

Tutor: M Sc. Vladimir Ortiz Bustamante

Tutores externos: PhD. Lenys Fernández; PhD. Patricio Espinoza

Estudiante: Mireya Belén Sánchez Sarango

LECTOR 1: Ing. Mg. José Luis Agreda

LECTOR 2: Ing. Mg. Oscar Daza

LECTOR 3: Ing. Mg. Joseline Ruiz

**Área de Conocimiento:**

Ciencia Naturales; Medio Ambiente; Ciencias Ambientales.

**Línea de investigación:**

Análisis, Conservación y Aprovechamiento de la biodiversidad local.

**Sub-línea de Investigación de la Carrera:**

Manejo y Conservación del Recurso Suelo; Manejo y Conservación del Recurso Hídrico

**Área de conocimiento:**

Medio Ambiente – Conservación de ecosistemas

## 2.- INTRODUCCIÓN

El análisis de metales pesados presentes en sedimentos marinos es de gran importancia ambiental debido a la toxicidad que representan estos elementos para el medio ambiente y a la salud, ya que se consideran como trampas naturales de xenobióticos donde se almacenan sustancias de origen antrópico (Marín, González, Lapo, Molina & Lemus, 2016).

Puerto Jeli fue seleccionado como el sitio en estudio de la presente investigación ya que se encuentra afectado por la contaminación dada en el perfil costanero de la provincia, debido a las diversas actividades antropogénicas que se desarrollan y se vierten sin ningún tipo de tratamiento al mar, especialmente por la mala gestión de combustibles, extracción de gas, minería ilegal y pintura de botes pesqueros artesanales (Oviedo, 2012) así como faenas artesanales de pesca, turismo, producción acuícola, pesquera y camaronera; generando problemas ambientales, que afectan directamente a la biodiversidad del lugar (Gordillo, Brito & Quezada, 2015).

La concentración de contaminantes en sedimentos es mayor que en el agua que rodea a un ecosistema, presentando menos variaciones a través del tiempo y espacio, por ello; se utilizan como matriz ambiental para evaluación, donde al realizarles pruebas de toxicidad se permite medir el efecto de los contaminantes sobre organismos prueba (Del Valls et al., 1998). La toxicidad presente se define por los cambios ecológicos y biológicos causados por los contaminantes presentes y debido a ello, se requiere de métodos analíticos versátiles y de bajo costo que permitan dar un seguimiento continuo al problema y así se puedan convertir en una herramienta de alerta (Carballo, Arencibia & Isla, 2010).

En tal sentido, los artículos científicos confiables permiten considerar a las técnicas electroanalíticas como alternativas prometedoras que ha brindado excelentes resultados en laboratorio con diversos materiales amigables con el medio ambiente y podría extenderse el uso in situ (Gómez, Soria & Vivó, 2002), a fin de brindar alternativas de solución a futuro con los datos obtenidos en estudios.

Por lo mencionado, se estudió metodologías electroanalíticas que han brindado excelentes resultados en el estudio de metales tanto en agua y suelo, con el fin de mejorar la técnica y

que sea amigable con el medio ambiente. Para lo cual se optó por la voltametría diferencial de pulso misma que requiere acondicionar parámetros de importancia como la solución electrolítica, tratamiento de la fibra de carbono, tiempo y potencial de preconcentración, posteriormente conocer el comportamiento al realizar el estudio para la validación y posterior determinación de metales en sedimentos marinos.

### **3.- JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO**

Se considera contaminantes a los elementos capaces de producir efectos negativos en diversos ecosistemas y al hacer referencia a océanos, el problema es más complejo aún, ya que por su extensión pareciera no cobrar la importancia necesaria. Sin embargo, el ser humano desde sus inicios depositó sus desechos y lo ha continuado haciendo en este tipo de ecosistema hasta los presentes días. Cabe recalcar que únicamente los contaminantes que se trasladan por la atmósfera se depositan en la superficie de océanos además de los generados por transporte como la pesca llegando a las aguas oceánicas. Para Baisre (2008) se puede apreciar una mayor afectación en las zonas costeras por la naturaleza de las fuentes contaminantes y las rutas de transporte, entre los que se destacan los metales pesados.

Diversos países del mundo se enfrentan a este problema ya que presentan valores que oscilan para cadmio de 0,04 a 998 mg/kg encontrándose en mayor concentración en Grecia y Sudáfrica; plomo de 3 a 2369 mg/kg y zinc de 7 a 4430 mg/kg según Qian et al., (2015). En Ecuador, se ha reportado concentraciones de sedimentos superficiales seco de manglar procedente del Estero Salado en Guayaquil con valores que oscilan para cadmio de 0,34 a 1,54  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , plomo de 56,42 a 20,99  $\mu\text{g}/\text{kg}$  y para zinc de 527,17- 60  $\mu\text{g}/\text{kg}$  con base a Fernández, Andrade, Silva & De la Iglesia (2014), en el cual se puede apreciar una relación con aguas residuales industriales presentes del área.

Cuando se hace referencia a la medición de los niveles de concentración en los que suele encontrarse la mayoría de metales pesados, se requiere metodologías analíticas con límites de detección adecuados, entre las que destacan Espectroscopia de Absorción Atómica y Espectrometría de Masas (Hernández, Álvarez & Zapa, 2016); no obstante, presentan inconvenientes tales como elevados costos o dificultades metodológicos en la

implementación; además, en caso de requerir análisis in situ se requiere de instrumentación sofisticada (Pinto, 2008). Por lo cual, las técnicas electroquímicas al ser una disciplina que permite el análisis químico de diversos elementos brindan la posibilidad de generar alternativas de detección tanto en agua y suelo, con un costo menor con referencia a las técnicas antes mencionadas y, además, se podría extender su aplicación in situ (Reyes et al., 2016).

Por lo mencionado, se plantea en el desarrollo del presente trabajo generar conocimiento científico y extender el estudio hacia áreas de interés ya que las técnicas electroquímicas poseen características que hacen posible la cuantificación para análisis químicos, remediación de agua y suelos; vinculándose con la población implicada a fin de impulsar el desarrollo sostenible en áreas deterioradas, sobre todo en el tema ambiental que permita a futuro la expansión de la técnica para un mayor acceso a análisis y posibles alternativas de solución, de ser necesario.

La problemática presentada por la presencia de metales pesados debido a los efectos negativos generados al medio ambiente y salud, conlleva al desarrollo de la metodología para el análisis de tres de los metales con mayor problema a nivel mundial y permite cuantificar simultáneamente ya que en general se trabaja solo con un metal o dos, pero debido a las características del electrodo de trabajo con respecto a la ventana de trabajo del material a ser utilizado.

#### **4.- BENEFICIARIOS DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

El desarrollo del presente proyecto beneficia a la población de manera directa, debido a que existe poca información con respecto al tema de cuantificación de metales pesados en sedimentos por lo cual es posible que se deriven investigaciones del proyecto ejecutado y se planteen medidas correctivas en la zona, de ser el caso. Por otro lado, los beneficiarios indirectos son estudiantes de la carrera de Ingeniería Ambiental, quienes podrán retomar el trabajo y ampliar conocimientos además de ejecutar proyectos relacionados a la electroquímica, de esta forma los beneficiarios del proyecto se detallan a continuación:

*Tabla 1. Beneficiarios del Proyecto.*

<b>BENEFICIARIOS DIRETOS</b>		<b>BENEFICIARIOS INDIRECTOS</b>	
<b>Población de la Provincia de El Oro</b>		<b>Estudiantes de la Carrera de Ingeniería Ambiental</b>	
<b>Menores de edad:</b>	259 299 personas	Hombres:	201 estudiantes
<b>Adultos:</b>	377 226 personas	Mujeres:	321 estudiantes
<b>Adultos mayores:</b>	79 226 personas		
<b>Total:</b>	715 751 personas	<b>Total:</b>	522 estudiantes

*Fuente: (INEC, 2020), (Universidad Técnica de Cotopaxi, 2020)*

## **5.- PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN**

La contaminación generada por metales pesados se ha convertido en un problema global para el medio ambiente y el ser humano. Según la historia, desde 1980 se iniciaron estudios en sedimentos marinos debido a los efectos ecológicos negativos que representa, en lo que se destaca la resistencia a la biodegradación, bioacumulación y biomagnificación, extendiéndose a variados lugares del mundo según lo mencionado por Vandebossche, Jimenez, Casetta & Traisnel, (2014), razón por la cual se requiere un monitoreo constante ya que son actividades generadas principalmente por actividades antropogénicas como minería y procesos industriales (Akcil et al., 2015). Esto asociado con la descarga de efluentes provenientes de procesos de extracción minera que libera grandes cantidades de metales pesados (Olivero et al., 2016), además de descargas y emisiones de sectores residenciales y actividades industriales.

Cuando se supera los límites permisibles de metales pesados como plomo, mercurio, cadmio, arsénico y cromo, sea ha evidenciado problemas ambientales y de salud para la mayoría de formas de vida, siendo cada vez más comunes en aguas subterráneas, superficiales y potable.

Tanto el plomo y cadmio poseen la característica de ser afines a cationes como azufre, así como hacia los grupos sulfhidrilo, -SH, según Ruiz (2012) los cuales están presentes comúnmente en las enzimas que controlan la velocidad de las reacciones metabólicas (Ruiz, 2012); además se consideran tóxicos en zonas de interés debido a su afinidad de acumularse en zonas costeras y marinas.

Por otro lado, el cultivo de camarón que afecta la calidad ambiental; y toxicológica de agua y sedimentos además de manglares, de esta manera generando un deterioro en los ecosistemas, biodiversidad, convirtiéndose de vital importancia los monitoreos constantes. Por otra parte, los niveles de metales pesados guardan una estrecha relación con el tamaño de partículas que conforman el sedimento (limo, arcilla y arena) y la cantidad de materia orgánica sedimentaria. Al encontrarse elevadas concentraciones de metales se desencadena un desequilibrio ecológico y biogeoquímico del ecosistema y si a eso se suma un considerable cambio de pH y salinidad, acompañados de reacciones redox en el agua, conlleva al transporte y suspensión de especies químicas acumuladas incrementando los efectos tóxicos.

En la provincia de El Oro, la población se dedica a la agricultura, minería y acuicultura lo que genera un enriquecimiento de sustancias orgánicas e inorgánicas en los sedimentos, no obstante, existen muy pocos estudios que reporten la evaluación del medio (Marín et al., 2016).

Son limitadas las técnicas económicas y portables, a nivel de campo, para la cuantificación de metales pesados a nivel traza (principalmente para Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn) en muestras ambientales para agua de mar y sedimentos marinos, este último por presentar una compleja matriz de fases detríticas de distinto tamaño (gravas, arenas, fango y arcilla), origen (orgánico e inorgánico) y composición química (silicatos, óxidos de hierro y manganeso, materia orgánica) que dificulta la determinación, por ende en la presente investigación se pretendió impulsar el desarrollo de un método electroquímico que permita el análisis simultáneo de Cd, Pb y Zn con bajo costo y que pueda extenderse *in situ*, además de ampliarse el estudio a otros metales.

## 6.- OBJETIVOS

### 6.1 OBJETIVO GENERAL

- Cuantificar electroquímicamente Pb (II), Cd (II) y Zn (II) presente en sedimentos marinos sobre un microelectrodo de carbono modificado.

### 6.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- Caracterizar el electrodo de fibra de carbono mediante voltamperometría cíclica.
- Optimizar los parámetros electroquímicos: tiempo y potencial de preconcentración, concentración de bismuto en solución, tratamiento de microfibra de carbono, tiempo burbujeo para la determinación de Pb (II), Cd (II) y Zn (II) en la metodología electroquímica utilizada.
- Validar el método electroquímico para la detección de Pb (II), Cd (II) y Zn (II) en sedimentos marinos, utilizando una microfibra de carbón modificado con bismuto en solución.

## 7.-ACTIVIDADES Y SISTEMA DE TAREAS CON RELACIÓN A LOS OBJETIVOS PLANTEADOS

*Tabla 2: Actividades con relación a objetivos específicos*

Objetivos	Actividades	Metodología	Resultado
Caracterizar el electrodo de fibra de carbono mediante voltamperometría cíclica	Revisión bibliográfica de la caracterización de microelectrodos de carbono	Recopilación bibliográfica	Utilización de recursos bibliográficos

Optimizar parámetros electroquímicos: tiempo y potencial de preconcentración, concentración de bismuto en solución, tratamiento de microfibra de carbono, tiempo burbujeo para la determinación de Pb (II), Cd (II) y Zn (II)	Estudio de parámetros aplicados en la metodología para otros elementos químicos en diferentes áreas.  Aplicación de parámetros en técnica de cuantificación.  Optimización de la metodología electroquímica.	Recopilación de artículos académicos.  Interpretación de resultados  Ensayos de prueba con voltametría cíclica y diferencial de pulso.	Elaboración de gráficas definidas en la detección de los metales pesados en estudio
Validar método electroquímico para la detección de Pb (II), Cd (II) y Zn (II) a niveles traza en sedimentos marinos, utilizando una fibra de carbón modificado con bismuto en solución	Adecuación de la microfibra de carbono  Generación de graficas mediante voltamperogramas  Análisis de interferencias en la técnica electroquímica	Desarrollo de una propuesta de limpieza en microfibra de carbono  Revisión de parámetros optimizados para la generación de curva de calibración	Utilización de software para la obtención de curva de calibración y demás variables para la validación del método

Elaborado por: Sánchez, 2022

## 8.- FUNDAMENTACIÓN CIENTÍFICO TÉCNICA

### 8.1 METALES PESADOS

La contaminación por metales pesados se ha extendido a nivel global tanto en cuerpos de agua, suelo y aire, llegándose a convertir en una de las problemáticas más severas e incluso llegando a comprometer la seguridad alimentaria y salud pública (Fig.1). La pérdida de la calidad de los recursos ambientales se ha incrementado durante los últimos años, tanto así que se estima que alrededor de 2000 millones de metros cúbicos de agua se contaminan a diario, lo cual hace vidente a futuro una crisis (Reyes et al., 2016).

**Figura 1:** Fuentes de contaminación (Reyes et al., 2016)



**Nota:** Reyes et al., 2016

Con base al sistema globalmente armonizado de clasificación y etiquetado de productos químicos de las Naciones Unidas, una sustancia o mezcla puede afectar negativamente al ecosistema debido a sus propiedades físico-químico además del modo en el que se encuentren biológicamente disponible. Por otra parte, se debe analizar los metales disueltos totales y la evaluación de toxicidad en el agua a corto y largo plazo se debe realizar comparando la concentración del metal en disolución durante la transformación en el medio acuoso, y con valores referentes a la ecotoxicidad (Nations. U, 2015).

Al hacer referencia a la contaminación, esta se puede dar de manera natural y por actividades antrópicas (Efsa, 2015). Estudios recientes reportan la presencia de metales pesados como mercurio (Hg), arsénico (As), plomo (Pb), cadmio (Cd), zinc (Zn), níquel (Ni) y cromo (Cr) en hortalizas (lechuga, repollo, calabaza, brócoli y papa) (Chen et al., 2013).

De manera similar se ha hallado en peces, carnes y leche lo cual es el resultado de la bioacumulación y movilidad por fuentes hídricas. Existen especies como ostras, mariscos y moluscos que acumulan el cadmio en forma de péptidos ligadores llegando alcanzar valores entre 100 y 1000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . De manera similar en carne, pescado y frutan existen concentraciones que van de 1 a 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; en algunos granos varía entre 10 y 150  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Bayona, 2009), además de hallarse la presencia de mercurio, plomo y arsénico, los cuales también requieren ser evaluados y monitoreados con el fin de minimizar efectos en los seres vivos (Chen et al., 2013).

*Tabla 3. Límites permisibles de concentración de metales en agua, suelo y alimentos de consumo*

<b>Alimento</b>	<b>Unidad</b>	<b>Hg</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>
Agua Potable	mg/l	0,001	0,05	0,01	0,05
Agua Marina (Estuarios)		0,0001	0,05	0,05	0,01
Agua de Uso Agrícola		0,001	0,1	0,01	0,05
Agua de Uso Pecuario		0,01	0,2	0,05	0,05

*Fuente: (UE, 2016)*

En la naturaleza existen alrededor de 106 elementos de los cuales 84 son metales, con esta idea se puede tener más claro lo común que puede ser encontrar diversos metales en varios sitios de la naturaleza, además cabe recalcar que no pueden ser creados ni degradados, al ingresar a ecosistemas acuáticos son transformados por procesos biogeoquímicos y se distribuyen de manera distinta (físico-química) (Martorell, 2010), los efectos ocasionados en el ambiente además de la salud dependen del metal, concentración y edad de la población expuesta.

### **8.1.1 Cadmio**

Se encuentra presente en algunas rocas y suelos (se libera alrededor de 25 000 toneladas al ambiente), además por la actividad humana, ya que es ampliamente utilizado en la industria y productos agrícolas. La población se encuentra expuesta a este metal mediante la ingesta de agua y alimentos contaminados (Nava & Méndez, 2011), inhalación de partículas por parte del personal en industrias, y por absorción mediante la vía dérmica.

Al ingresar al cuerpo se transporta a la sangre, una vez concentrada se almacena en hígado y riñón durante extensos periodos, generando daños irreversibles incluso a bajas concentraciones (Reyes et al., 2016). De igual manera, posee la capacidad de acumularse en plantas provocando desequilibrios en la nutrición y en la circulación de agua; no obstante, este mismo fenómeno hace que se considere como potenciales candidatas para fitorremediación (Singh & Tewari, 2003).

Se hallado evidencias de contaminación por cadmio en el Golfo de Guayaquil como uno de los sectores de mayor productividad en América del Sur (Fernández et al. 2014), así lo confirma Proaño (2016) al hallar elevadas concentraciones en sedimentos de la Reserva

Ecológica Manglares. Con base a lo mencionado por Black & Williams (2001) se consideran peligrosos los metales en sedimentos debido a que se puede liberar a la columna de agua por modificaciones físicas y químicas tales como la acidificación. Cabe recalcar además que el cadmio podría disolverse y ser liberado en forma iónica al agua cuando hay un pH menor a 6, de no ser así (neutro o alcalino) es absorbido y se puede mantener estable en la matriz (Mero et al., 2019).

### **8.1.2 Plomo**

Se puede hallar en suelo (tierras de cultivo y polvo), cuerpos de agua y aire (emisiones por adición de gasolina), así mismo en procesos industriales (debido a la resistencia a la corrosión, ductilidad, maleabilidad y facilidad de formar aleaciones), fuentes domésticas y alimentación. Este metal puede ser absorbido por inhalación, ingestión y a través de la piel, tiende acumularse en órganos, tejidos, huesos y dientes dependiendo la edad de la persona y el nivel de exposición.

Por otra parte, las especies marinas están expuestas a elevadas concentraciones ya que el agua de mar presenta valores que oscilan entre 0,003 a 0,20 mg L<sup>-1</sup> (Salas et al., 2019). Según la Organización Mundial de la Salud la contaminación por plomo es un problema de salud pública a nivel global, con base a datos del 2015, la exposición a este metal causó 494 550 fallecimientos, siendo los niños eran los más vulnerables pues requieren solo 10 µg/l de plomo para que requieran hospitalización inmediata (OMS, 2018).

Es importante recalcar que las concentraciones de plomo en sedimentos marinos son muy poco investigadas (Gonzales et al., 1994), sin embargo, en estudios analizados se puede apreciar que los mecanismos de bioacumulación de ciertas especies no dependen del incremento del metal en sedimentos. De hecho, se puede inducir a que la bioacumulación se relaciona de mejor manera con el flujo de material particulado (Muñoz & Salamanca, 2001).

### **8.1.3 Zinc**

El zinc a pesar de ser parte de los metales pesados se lo considera como un elemento fundamental para el desarrollo de la vida y crecimiento ya que es un nutriente esencial y forma parte de metal-enzimas que participan en la síntesis de proteínas y ácidos nucleicos; además del sistema inmune para la defensa contra bacterias y virus, pero a bajas concentraciones (García, 2020).

Los sedimentos se organizan en estratos superpuestos, que permiten evidenciar un registro de compuestos que ingresan al cuerpo de agua, en caso de darse un ingreso extra será expuesto

por medio del análisis de sedimentos; sin embargo, no todas permanecen en función del tiempo; debido a ellos se definen los sedimentos como una matriz compleja y heterogénea (Tessier & Campbell, 1988). Cabe mencionar la importancia debido a que se puede obtener información de la interrelación de procesos físicos, químicos y biológicos (Concalves, Boaventura & mouvet, 1990).

Las variaciones que puedan darse con respecto al zinc se pueden atribuir a condiciones como la presencia de carbonatos, materia orgánica, derivados de la condición natural y actividad humana (Ahumada, González & Neira, 2004). Los metales se adhieren con facilidad a sedimentos costeros, mismo que se llegan a convertir en un almacén de los mismos incluso con valores superiores a aguas adyacentes generando un cambio por reacciones redox y la distribución de metales en las diferentes fases afectando la disponibilidad sobre todo en elementos necesarios para la vida como el zinc (Fernández, 2011).

## **8.2 SEDIMENTOS MARINOS**

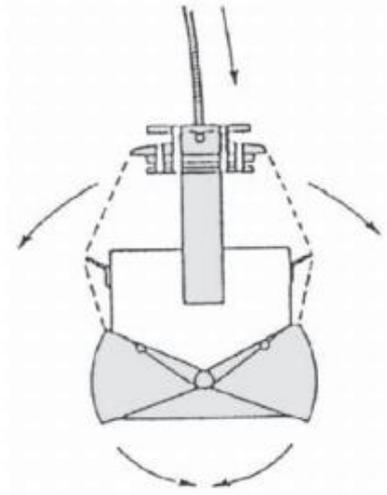
Los sedimentos se contaminan por compuestos químicos que se unen a elementos orgánicas e inorgánicas para luego ser transportados hacia el fondo de ríos, embalses, lagos, estuarios o aguas marinas (Burton y Landrum, 2003); de esta manera se convierten en receptores de compuestos tóxicos considerándose a su vez en segunda fuente de contaminación. Por tal razón, los sedimentos son un componente importante en los hábitats acuáticos además de un reservorio de contaminantes.

Teniendo en cuenta la normativa ambiental “los sedimentos, lodos de tratamiento de aguas residuales y otras tales como residuos del área de la construcción, cenizas, cachaza, bagazo, o cualquier tipo de desecho doméstico o industrial, no deberán disponerse en aguas superficiales, subterráneas, marinas, de estuario, sistemas de alcantarillado y cauces de agua estacionales secos o no, y para su disposición deberá cumplirse con las normas legales referentes a los desechos sólidos peligrosos o no peligrosos, de acuerdo a su composición” (AM097, 2015).

### **8.2.1 Muestreo de sedimentos marinos**

El equipo más utilizado es el denominado draga mismo que permite la extracción del sedimento, generalmente incluye modalidades de cierre de la mordaza mediante un resorte o peso del mismo equipo (Ferrández et al., 2018). También es común el uso de herramientas menos sofisticadas como los corazonadores (para estudio de perfil vertical de un sedimento) principalmente usado por su bajo costo y facilidad de operación.

*Figura 2: Draga Eckman para la recolección de sedimento*



*Nota: Adaptado de Ferrández et al., 2018*

La calidad en la recolección de la muestra depende en gran medida del tratamiento dado, por ello, es necesario tomar precauciones necesarias, para la cual es necesario secar la muestra (uso de estufa a 40°C), almacenar en bolsas plásticas para el análisis de metales pesados y conservar en un lugar libre de humedad (desecador) hasta llevar que la muestra sea analizada en laboratorio (no exceder 6 meses) (Ferrández et al., 2018).

### **8.2.2 Análisis químico de sedimentos**

El análisis químico de sedimentos se ha incrementado en las últimas décadas; no obstante, las aplicaciones se pueden clasificar en grandes apartados como espectroscopía, electroquímica y técnicas fotométricas. (Mahugo, 2004). De la primera metodología se deriva la Espectroscopia de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica (ETAAS) una de las más representativas, la cual puede alcanzar bajos niveles de concentración ya que emplea bajos volúmenes de muestra, generando una atomización completa y en corto tiempo además permite un análisis de la muestra en forma sólida aplicable a gran variedad de matrices; no

obstante, existe una mayor cantidad de interferencias incrementando el costo de la instrumentación y mantenimiento (Quintas, 2015).

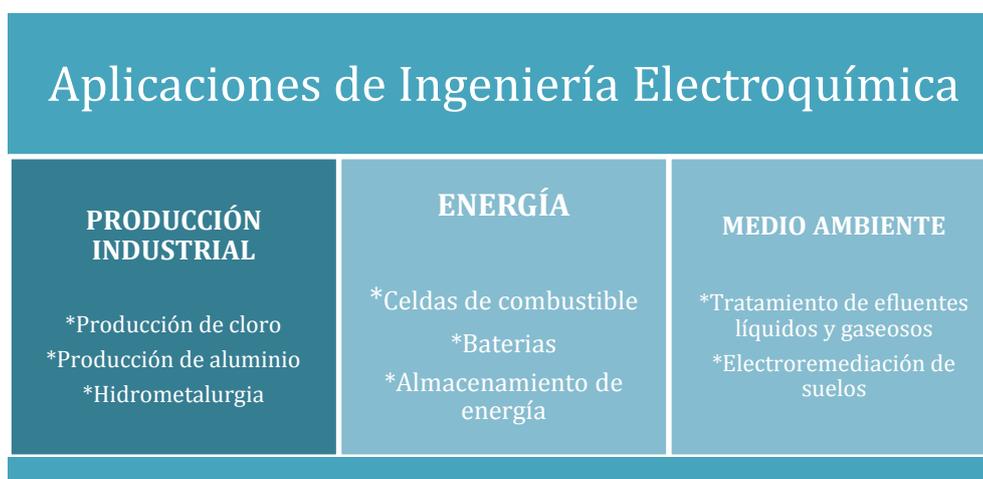
Algo similar ocurre con la electroquímica ya que ofrece gran variedad de posibilidades para la determinación de metales pesados además de otros elementos, además de tener extensa vida útil, elevada precisión, bajo límite de detección, rápida respuesta del análisis, así como buena reproducibilidad (Joñca et al., 2011). Finalmente, en la metodología fotométrica mide la longitud de onda ya que cuenta con un registro interno; no obstante, no se cuenta con suficientes equipos para llevar a cabo y presenta problemas en la detección, aunque representa un bajo costo (Romberg & Müller, 1997).

### 8.3 ELECTROQUÍMICA

La electroquímica, es la disciplina científica y tecnológica que estudia el diseño, operación de equipos y procesos en los que interviene la energía química y eléctrica. Cabe mencionar que surgió desde la segunda mitad del siglo XX como nueva rama de la Ingeniería Química.

Actualmente, se encuentra inmersa en diversos procesos como la industria cloroalcalina, procesos de electro refinación de metales, soluciones energéticas (conversión eficiente), entre otras (Barrera, 2014). Por tanto, se derivan diversas metodologías enfocándose en reacciones de oxidación y reducción permitiendo así la transferencia de electrones (Segura, Jiménez & Giraldo, 2016). La electroquímica ofrece ventajas sobre otras metodologías tales como pronto análisis, alta sensibilidad, facilidad de operación y bajo costo (Lee, et al., 2015).

*Figura 3: Aplicaciones de Electroquímicas*



*Nota: Barrera, 2014*

### 8.3.1 Electroquímica ambiental

Debido a los problemas ambientales generados durante las últimas décadas, se requiere de investigaciones enfocadas al desarrollo de alternativas de solución, de tal modo que se impulsó el estudio y aplicación de la electroquímica; generándose avances en tratamientos en suelos además de efluentes tanto líquidos y gaseosos, incluso generando ventajas sobre otras técnicas utilizadas, tales como (Barrera, 2014):

- Bajo uso de reactivos químicos, lo cual disminuye la manipulación y transporte de compuestos altamente tóxicos
- Degradación de agente oxidante no genera residuos como en otras tecnologías de remediación.
- Presión y temperatura en general son ambientales por lo cual no requiere de infraestructura sofisticada.
- Equipo utilizado es versátil en comparación con otras técnicas
- Al existir un control de potencial hace que sea un tratamiento selectivo de especies.

### 8.3.2 Técnicas electroquímicas

Son aquellas que requieren del intercambio de electrones en la superficie de un electrodo con el fin de provocar una reacción redox y midiendo la intensidad de corriente ya sea al potencial de descarga o equilibrio. Se pueden clasificar en tres grupos: potenciométricas, voltamétricas y culombimétricas, siendo las dos primeras las más utilizadas en análisis ambiental en laboratorio, además como base para fabricación de sensores electroquímicos.

Por otro lado, las técnicas potenciométricas son el fundamento de los electrodos selectivos y se basan en la medida del potencial de equilibrio de una reacción redox, potencial de membrana para electrodos selectivos (ISE) o electrodos de campo (ISFET) y relacionando con la ecuación de Nernst ya sea para concentración o actividad de la especie a ser medida (Pingarrón & Sánchez, 2010). Sin embargo, por tema de simplificación se optará por la clasificación carácter de la señal, basado en el libro Handbook of elemental speciation, misma que se detallará a continuación (Zhang et al., 2004).

En reacciones redox se divide en dos fases, la primera en donde la especie reactiva se oxida y la segunda en la que la especie reactiva se reduce, tal y como se muestra en el ejemplo de la ecuación:



En este caso el  $\text{Zn } 0$  se oxida y el  $\text{Cu } 2+$  se reduce de acuerdo con las siguientes semirreacciones



El desplazamiento neto del equilibrio dependerá de la posición relativa de los  $pK_r$  de los pares redox involucrados y la imposición o no, de un estímulo externo (Galicia, 2020).

### 8.3.2.1 Técnicas estáticas

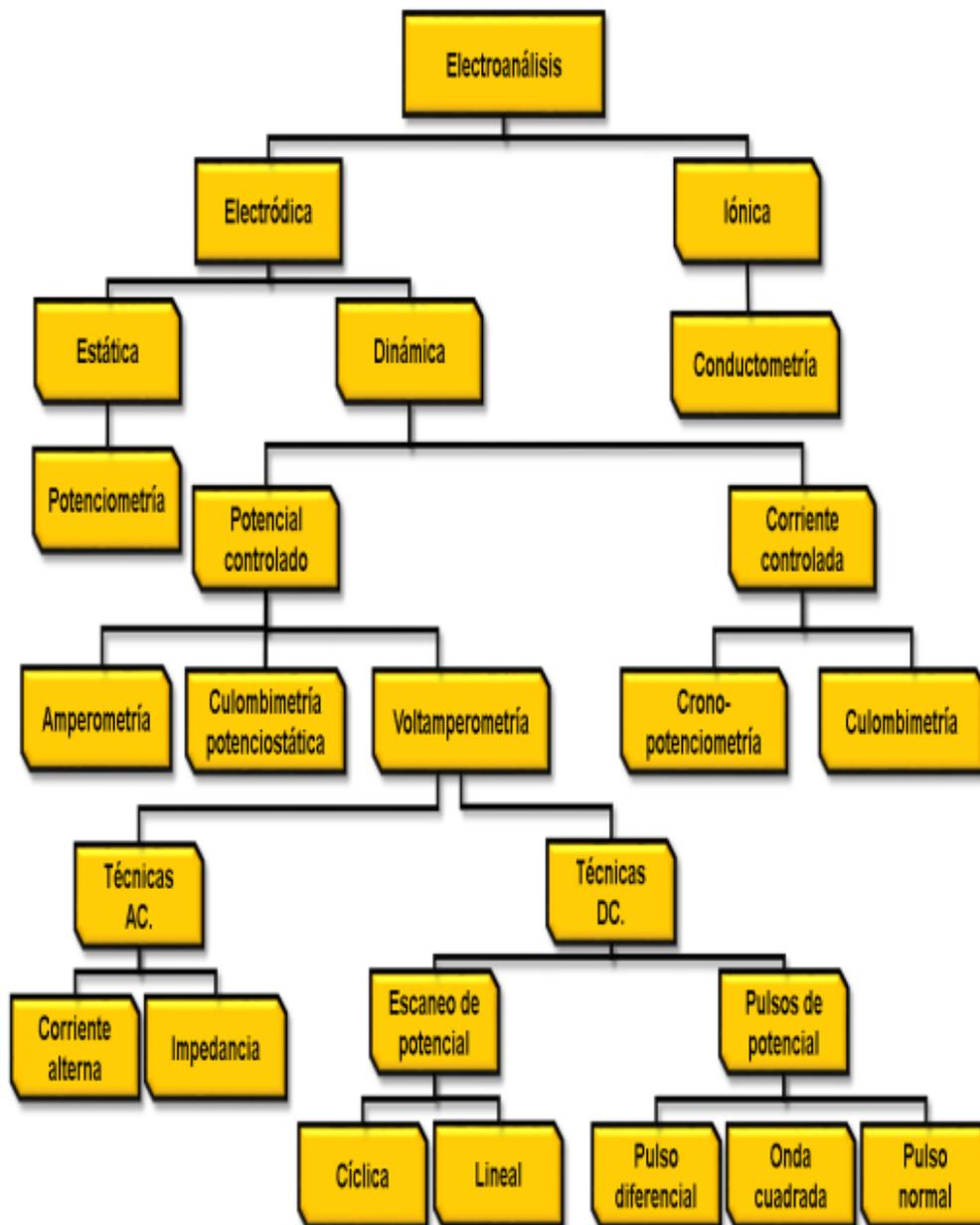
Son técnicas en las cuales no existe variaciones de corriente, y la potenciometría es la técnica más destacada ya que se usa para determinar principios activos de medicamentos u hortalizas, entre otras. Se basa en la medición del potencial dado por un electrodo indicador con respecto a un electrodo de referencia, sin experimentar polarización y un ejemplo ampliamente conocido es el electrodo potenciométrico para medir pH (Baez,2017).

### 8.3.2.2 Técnicas dinámicas

Contrario a la anteriores, la variación de corriente será diferente a cero, las cuales a su vez se subdividen en:

- a) Corriente controlada, en donde la señal de ingreso es una variación de corriente y la señal de salida es de potencial; y
- b) Potencial controlado se obtiene una señal de corriente por medio de la variación del potencial del sistema, en este caso encontrándose una variedad de técnicas voltamperometrías que han tenido lugar gracias al potencióstato y han permitido la detección de concentraciones bajas, además son muy sensibles lo cual permite el uso de microelectrodos (Gründler, 2007). Se hará énfasis en las técnicas utilizadas para el presente trabajo: Voltametría cíclica y Voltametría diferencial de pulso

*Figura 4: Clasificación de las técnicas electroquímicas*

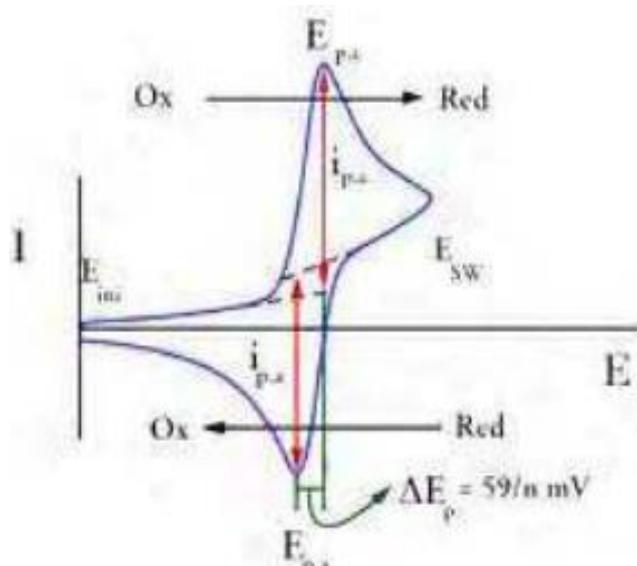


**Nota:** Adaptado de Baez,2017

### 8.3.2.2.1 Voltametría cíclica

Es una técnica versátil que permite el estudio de especies electroactivas que involucra un ciclo de potencial entre dos valores, en otras palabras; el potencial se barre linealmente aplicado consecutivamente hasta llegar al punto de partida. El diagrama obtenido indica la forma de onda del potencial aplicado en función del tiempo (Baez,2017), lo cual permite tener una idea de las propiedades electroquímicas individuales del sistema redox y cinética de las reacciones.

Figura 5: Voltagrama cíclica



**Nota:** Adaptado de Ortiz, Martínez, & Hernández, 2006

### 8.3.2.2 Voltametría diferencial de pulso (DPV)

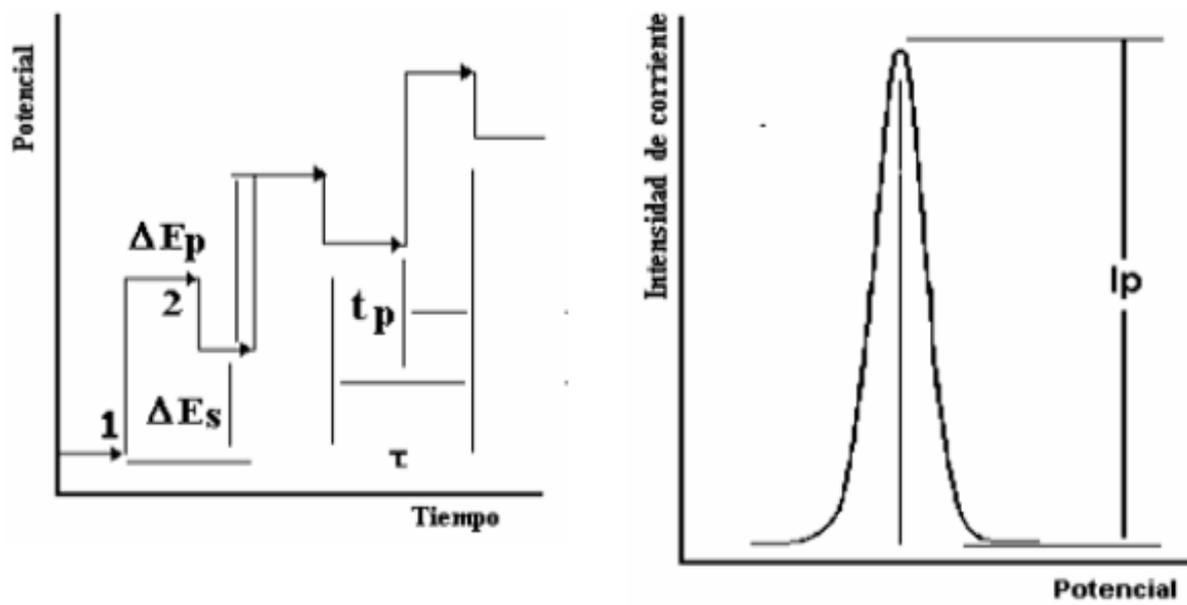
Los métodos electroquímicos se han expandido en la detección de bajas concentraciones de metales como plomo, cadmio, cobre, mercurio, arsénico debido a la característica de concentrar rápidamente los metales en la superficie del electrodo utilizando métodos como la voltametría, además brinda la ventaja del uso de electrodos modificados con ayuda de instrumentos prácticos y asequibles (Galicia, 2020).

Alcanzó popularidad en 1970, la forma de la onda en la señal de excitación, consiste en una serie de pulsos a manera de escalera, donde el potencial de base incrementa gradualmente en pequeños intervalos, la corriente se muestrea antes del pulso potencial y al final. La diferencia entre estas dos muestras de corriente se registra como una función de potencial (Ortiz, Martínez, & Hernández, 2006).

En la electroquímica se da reacciones redox que permiten la transferencia de carga interfacial en donde los “*electrones de un par redox en una interfase a otra, mediante el empleo de conductores eléctricos*”. A partir del potencial aplicado en la primera etapa se aplica un barrido de potencial creciente (hacia valores más positivos) sobre el electrodo de trabajo. De esta forma, los distintos metales se reoxidan al superarse su potencial de oxidación

correspondiente (V1, V2, V3, etc), volviendo a la disolución de forma secuencial (Skoog, Holler y Nieman,2001).

*Figura 6: Señal de excitación DPV; b) Respuesta típica DPV*



*Nota: Adaptado de Ortíz, Martínez, & Hernández, 2006*

La voltamperometría de pulso diferencial incrementa la sensibilidad ya que genera señales definidos a un nivel de concentración reducida con respecto a una onda voltamétrica clásica debido al incremento de la corriente farádica además por reducción en la de carga no farádica (Skoog, 2015).

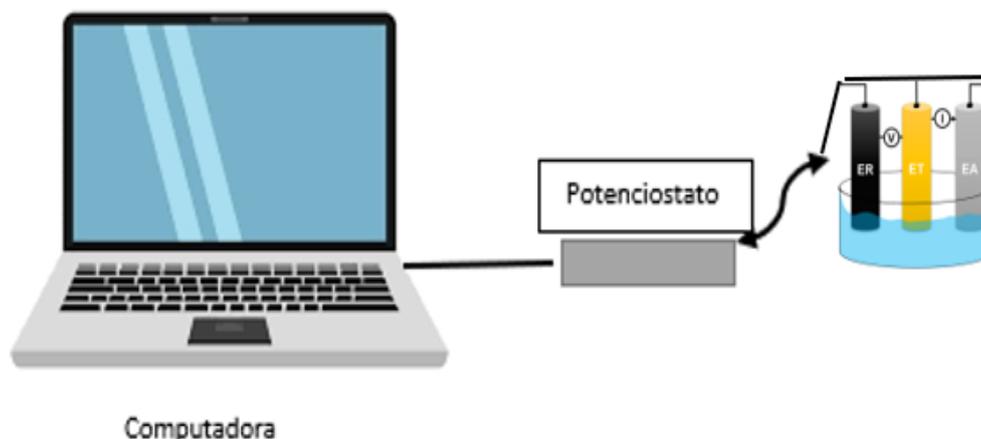
### 8.3.3 Componentes Celda Electroquímica

La Química analítica permite el estudio de fenómenos químicos que requieren medición, monitoreo y/o caracterización de una o varias especies. Para la cuantificación electroquímica de metales con frecuencia, se requiere de una celda que contenga tres electrodos; el primero de ellos denominado de referencia el cual es de alambre de plata recubierto con cloruro de plata en contacto con una solución electrolítica definida, generalmente cloruro de potasio (KCl) con el fin de mantener el potencial de referencia (ER) e incrementar la conductividad (Bier,1987), posee un potencial experimental del 197 mV frente al electrodo normal de hidrógeno.

Como siguiente electrodo se encuentra un contraelectrodo (CE) o auxiliar el cual puede ser de platino, plata o grafito tienen como fin la conducción de la electricidad desde la fuente a través de la disolución hasta el microelectrodo (Gómez, Soria & Vivó, 2002), finalmente un

electrodo de trabajo (ET) el cual se darán las reacciones de interés y variará el material dependiendo de la investigación.

*Figura 7: Sistema de celda electroquímica*



*Fuente: propia*

El comportamiento electroquímico de los electrodos puede mejorar al trabajar a escala micrométrica debido al bajo efecto de la caída óhmica, disminución de corriente de carga, transporte de masa mejorada, bajo nivel de ruido, además de permitir realizar mediciones in situ (Anandhakumar, Mathiyarasu & Phani, K. 2012).

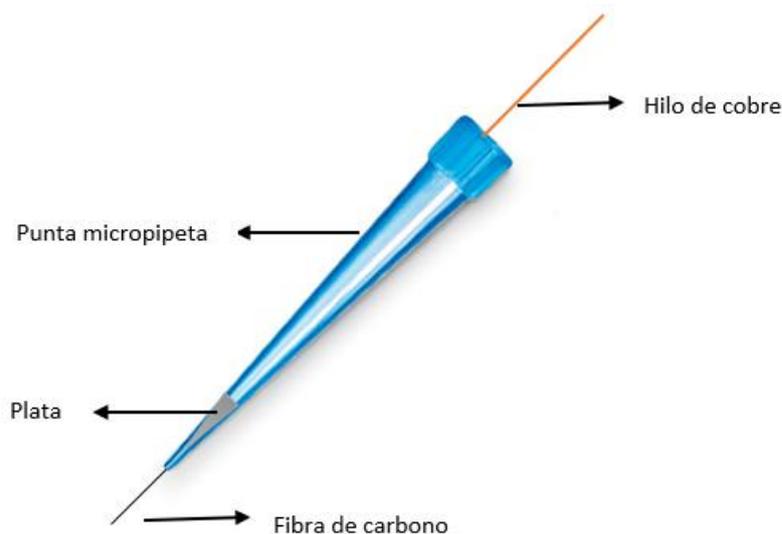
Sin embargo, la escala no deberá sobrepasar los 50um con el fin de no perder de vista las características así también entre las formas más comunes se tiene cilíndrica y de disco. Los elementos con mayor frecuencia empleados destacan la fibra de carbono, carbón vitrificado, platino y oro (Sedeño & Carrazón, 2001), mismos que son fabricados a nivel de laboratorio según la necesidad de la investigación.

### **8.3.4 Fibra de Carbono**

El carbono es uno de los elementos más abundantes del planeta, posee una elevada importancia debido a su actuación en la química orgánica. La Fibra de carbono posee excelentes propiedades como resistencia al calor y a la corrosión, gran superficie y conductividad eléctrica, además de su versatilidad en diseño, bajo costo por lo que se puede desechar después del uso han convertido en un material atractivo en electroquímica.

Se componen de un 95% de carbono en estado no grafitico, suelen ser fabricados por pirólisis y ha sido extensamente por entidades gubernamentales especialmente Estados Unidos (programa espacial) y Japón razones por las cuales se han alcanzado venta de 53000 toneladas en el año 2014 y se planea un crecimiento anual del 12% (Acatay, 2017).

*Figura 8: Microelectrodo de fibra de carbono*



**Fuente:** propia

En la mayoría de casos se ha utilizado la fibra de carbono con una película de mercurio ya que se obtiene excelente rendimiento, no obstante, convencionalmente se usa mercurio para electrodo de trabajo en técnicas electroquímicas debido a una alta sensibilidad y reproducibilidad (Silva & Masini, 2000). No obstante, es altamente tóxico; con este antecedente se requiere elementos amigables con el medio ambiente y por ello, el bismuto es una alternativa viable ya que genera picos definidos y altamente reproducible (Chamjangali, Kouhestani, Masdarolomoor & Daneshinejad, 2015).

Con base a estudios analizados se puede apreciar el uso de electrodos desnudos de carbón, películas o recubrimientos de oro, iridio y bismuto (Wang et al., 2000). Este último es considerado amigable con el ambiente y baja toxicidad con amplios usos en diversas áreas ya que tiene propiedades comparadas con el mercurio tales como picos definidos, altamente reproducible para concentraciones bajas de plomo, cadmio, zinc y talio. Mediante estudios realizados por (Wang et al., 2000) hallaron al bismuto como sustituto del mercurio ya que genera una alta sensibilidad en mediciones, una respuesta de redisolución muy bien definida y sin distorsión, además de una amplia ventana de potencial y de fácil preparación. Por otro

lado muestran alta insensibilidad al oxígeno disuelto y permite la visibilidad de picos cercanos al potencial de trabajo.

## **9.- VALIDACIÓN DE LAS PREGUNTAS CIENTÍFICAS O HIPÓTESIS**

### **¿Cuáles son los resultados obtenidos en la caracterización del electrodo de fibra de carbono mediante voltamperometría cíclica?**

La voltamperometría cíclica es la técnica de diagnóstico y caracterización electroquímica más empleada; esto gracias a su versatilidad, sencillez operacional y la amplia información que genera. Debido a la facilidad que brinda para conocer características específicas, se ha extendido el uso en áreas de electroquímica, químicas orgánica e inorgánica y bioquímica. Con ella, se lleva a cabo experimentos iniciales de diagnóstico que permiten conocer características de un compuesto, material biológico o superficie de un electrodo y posteriormente finalizar con cuantitativos de tal manera que se pueda conocer los parámetros cinéticos

En el presente trabajo se empleó la técnica en mención, con el fin de activar la superficie del microelectrodo y analizar las características que posee antes de iniciar el experimento de medición de metales, tales como la presencia de elementos ajenos al sistema, potenciales de oxidación y reducción del agua, entre las más importantes, como se detalla de mejor manera en la sección de resultados.

### **¿Cuáles son los resultados obtenidos en la optimización de parámetros electroquímicos: tiempo y potencial de preconcentración, concentración de bismuto en solución, entre otros para la cuantificación simultánea de Pb (II), ¿Cd (II) y Zn (II)?**

La validación de un método requiere optimizar parámetros de interés que incluyen en voltamperometría de pulso diferencial, la cual permite detectar y cuantificar con precisión niveles trazas de metales pesados disueltas en un medio acuoso ya que sus características permiten detectar en forma inequívoca el potencial redox. Se requiere cuidado en el tratamiento de la fibra ya que potenciales positivos podrían destruir la fibra y oxidantes fuertes hacen que los experimentos no sean reproducibles. Además, se requiere seleccionar la

mejor forma de preconcentración y aislamiento de metales pesados para una determinación precisa

La preconcentración permite establecer un equilibrio y cuantificación; depende de tamaño, carga, concentración y fuerza iónica del analito. En cierta manera, se requiere de un tiempo adecuado (el cual puede variar de segundos a minutos) ya que podría alargar el tiempo de medición sin ser necesario y retrasar el proceso de difusión de las especies dificultando el análisis.

Finalmente, los electrodos basados en bismuto se consideran un reemplazo favorable de electrodos de mercurio (considerados tóxicos) básicamente por la sencilla preparación, alta sensibilidad y definición de picos, insensibilidad al oxígeno disuelto y baja toxicidad

**¿Cuáles son los resultados obtenidos con el equipo para la validación en la determinación de Pb (II), Cd (II) y Zn (II) en sedimentos marinos?**

Se requiere establecer pruebas documentales que muestren la validez científica de la metodología y determine que cumple con las características de desempeño, cumpliendo con los requerimientos establecidos. Cabe recalcar la demostración de fuentes de variabilidad, error sistemático y al azar de concentración no solo en la calibración sino también aplicando a muestras reales. Por lo mencionado, se requiere desarrollar los parámetros necesarios para que el método cuente con garantías de viabilidad y validez.

Se han presentado efectos negativos en la salud debido al envenenamiento de Cd, Pb y Zn por la ingestión de mariscos, por ello, es importante comprender el comportamiento químico y biológico de los metales en los sistemas marinos con el fin de impulsar la investigación. Con base en lo mencionado, se evaluó la concentración simultánea de Pb (II), Cd (II) y Zn (II) en sedimentos marinos mediante el desarrollo de un sensor electroquímico desechable a partir de fibra de carbono.

## **10.- METODOLOGÍAS**

### **10.1 UBICACIÓN GEOGRÁFICA DEL MUESTREO DE SEDIMENTOS MARINOS**

Los sedimentos analizados fueron recolectados de Puerto Jeli, ubicada en la Provincia de El Oro, cantón Santa Rosa y en la parroquia de Jambelí (conformada por cinco islas pobladas: Bellavista, Costa Rica, Las Huacas, Las Casitas y Pongalillo). La isla que contiene el sitio de estudio es Las Casitas, nombre dado con base a la historia, ya que en inicios existía trueque de mariscos en las únicas dos casas que habitaban el lugar (Gordillo, Brito & Quezada ,2015).

#### **10.1.1 Aspecto biofísico**

El cantón Santa Rosa se ha dividido en cuatro zonas bien definidas, la zona de interés corresponde aproximadamente el 34% del área total comprendiendo todo el archipiélago de Jambelí y la parroquia urbana Puerto Jelí, en la cual se concentra el 5% de la población, misma que presenta ciertas dificultades como el acceso al agua, alcantarillado, recolección de desechos, educación y salud (Gordillo, Brito & Quezada ,2015).

##### **10.1.1.1 Relieve y geología**

La parroquia es geográficamente plana y ubicada a 7 m.s.n.m. cuenta con una extensión de 25179,79 ha para la llanura litoral y para la llanura de marea 247,61 ha. La variedad geológica es escasa y compuesta principalmente de sedimentos marinos (24204,08 ha lo que representa el 95,19%) conformado por materiales dados en la zona intermareal de ambiente continental y marino, influido por corrientes fluviales, oleaje y mareas por lo que predomina arenas finas y limos, alto en materia orgánica y carbonatos (Gordillo, Brito & Quezada ,2015).

##### **10.1.1.2 Cobertura vegetal**

Se encuentra influida por vegetación natural y derivada de la actividad humana entre las que se destaca: banco de arena, Barbecho, Camaronera, Manglar, Matorral espinoso litoral, Misceláneo indiferenciado, playa, proceso de erosión, ríos dobles, salinas y urbano (Gordillo, Brito & Quezada ,2015).

##### **10.1.1.3 Suelos**

Los suelos presentes en la zona son dados por la influencia del clima, relieve, roca madre, vegetación, organismos vivos y tiempo. Con base a la taxonomía de suelos, la parroquia de

Jambelí presenta una unidad taxonómica de orden Entisol rico en sedimentos, pero de poca profundidad (MAGAP, 2002). El uso de suelo se encuentra dado de la siguiente manera:

*Tabla 4.- Uso de suelo de la parroquia Jambelí*

USO DE SUELO	ÁREA (HA)
Agropecuario Mixto	16,51
Agua	856,38
Antrópico	12951,85
Conservación y Protección	11082,59
Tierras en Descanso	87,22
Tierras Improductivas	432,81
<b>TOTAL</b>	<b>25427,36</b>

Fuente: Gordillo, Brito & Quezada ,2015

#### **10.1.1.4 Clima, temperatura y precipitación**

La parroquia de Jambelí goza de dos bioclimas: desértico (aproximadamente 25%) caracterizado por pocas precipitaciones anuales (cercasas a 500mm) y temperaturas cercanas a 24°C; por otro lado, Xérico (alrededor del 75%) siendo el más representativo de la zona, contiene baja cantidad de humedad y presenta lluvias en época de invierno que pueden alcanzar los 1000mm (Gordillo, Brito & Quezada ,2015).

#### **10.1.1.5 Agua**

La población se encuentra abastecida por el sistema de agua de Colembas; ubicada en el cantón Arenillas, el cual posee la captación de un canal de riego de la represa de Tawín que se traslada a la planta de tratamiento, en el cual la red principal llega a la comunidad Las Casitas desde el cual se derivan dos subsistemas. A pesar de ello, existen comunidades que se abastecen desde pozos perforados (Gordillo, Brito & Quezada ,2015).

#### **10.1.1.6 Hidrología**

El Archipiélago tiene influencia de dos sistemas hídricos: masas de agua subtropical (dada por la corriente fría de Humboldt y elevada salinidad); corriente Sur Ecuatorial y masas tropicales dada por flujo de aguas cálidas y baja salinidad proveniente del Golfo de Panamá. Cabe destacar que la parroquia de Jambelí al encontrarse en una zona costera plana no cuenta con microcuencas que abastezcan de agua (Gordillo, Brito & Quezada ,2015).

### 10.1.1.7 Fauna

En la zona se destacan las aves como garzas, gaviotas, patitos, cuchareta, chorlitos, pelicanos, cormoranes, fragatas, tordos, gallaretas, entre las más representativas, las cuales se pueden observar en aguas marinas, fangos, árboles y matorrales. El ecosistema de manglar es rico en tejones, oso hormiguero, zorro, comadreja, reptiles, iguanas, lagartijas. Otro grupo representativo son los moluscos, peces, cretáceos, mamíferos e insectos (Gordillo, Brito & Quezada, 2015).

### 10.1.1.7 Flora

Se encuentran dentro de los ecosistemas de manglar y bosque seco tales como: *Rhizophora harrisoni* – (Rhizophoraceae), *R. mangle*, (Rhizophoraceae), *Conocarpus erectus*, *Laguncularia racemosa* (Combretaceae), *Avicenia germinans* (Aviceniaceae), *Guzmania monostachya*; *Tillandsia usneoides* (Bromeliaceae); *Polypodium bobicynum* (Polypodiaceae); *Lockhartia serra* (Orchidaceae); *Acacia macracantha* (Faique), *Cordia lutea* (Muyuyo), *Batis marítima* (Vidrio), *Prosopis chilensis* (Algarrobo), *Sesuvium portulacastrum* (Aizoaceae), *Ceiba trichistandra* (Bombacaceae) ceibo, *Selenicereus sp.* (Cactaceae), *Armatocereus cartwrightianus* (Cactaceae) *cardo maderero*, *Opuntia sp.* (Cactaceae), *Maytenus octogona* (Celastraceae), *Salicornia fruticosa* (Chenopodiaceae) parachique, *Ipomoea carnea* (Convolvulaceae) borrachera, *Prosopis sp.* (Mimosaceae) algarrobo, *Lycium sp.* (Solanaceae) entre otras (Plan de Manejo de Manglares de Hualtaco, 2009).

## 10.1.2 Aspecto socio económico

### 10.1.2.1 Población

Mantiene un crecimiento poblacional constante (1,04) desde 1990 y el cual se da principalmente por nuevos neonatos y nuevos pobladores en busca de fuentes de trabajo. Para el 2020 se planteó un incremento de 187 personas (Gordillo, Brito & Quezada, 2015).

### 10.1.2.2 Educación

La educación es laica, obligatoria hasta el nivel básico y gratuita hasta el nivel de bachillerato. Existen 1443 personas que saben leer y escribir; y 102 analfabetas; además en lo

que respecta al nivel de instrucción superior es relativamente bajo a nivel de provincia y parroquia (Censo 2010), ya que no se registran datos de personas que hayan asistido o culminado, dado principalmente por el factor económico para cubrir gastos de hospedaje, transporte y alimentación (Gordillo, Brito & Quezada ,2015).

### **10.1.2.3 Salud**

Es un aspecto no priorizado en la zona, únicamente se realizan campañas de vacunación y chequeos médicos esporádicos, por lo cual la población enfrenta varias desventajas ya que en emergencias recurren a remedios caseros y de ser necesario un médico se requiere de mareas altas para salir de las islas. Las afecciones más comunes son infecciones, alergias, varicela, parasitosis, hepatitis, diabetes, hipertensión, entre otras. Cabe recalcar, que cuentan con necesidades básicas insatisfechas, únicamente la energía eléctrica llega al 80% de la población (Gordillo, Brito & Quezada ,2015).

### **10.1.2.4 Organización Social**

Se cuenta con diversas organizaciones conformadas por pescadores, concheros y cangrejeros artesanales habitantes de las islas, considerándose la principal fuerza de desarrollo local. Cabe recalcar que se pretende impulsar el turismo con el balneario de Jambelí (Gordillo, Brito & Quezada ,2015).

*Figura 9: Balneario de Jambelí*



*Nota: Gordillo, Brito & Quezada ,2015*

## **10.2 MATERIALES**

Los equipos requeridos para el desarrollo del proyecto fueron; una computadora con el Software del equipo instalado (CH Instruments hardware), potenciómetro de mano CH

Instruments 1230, una celda electroquímica de un compartimiento y tres electrodos: un electrodo de plata cloruro de plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia, una barra de grafito como contra electrodo y microelectrodo de fibra de carbono como electrodo de trabajo.

Los reactivos necesarios fueron ácido sulfúrico 0,1 M (molar) para la limpieza y activación del electrodo de trabajo, ácido acético 0,1 M y acetato de sodio 0,1M como solución buffer, asimismo solución estándar de Bi (II), Pb (II), Cd (II) y Zn (II) a una concentración de 2000mg/L y agua destilada.

### **10.3 METODOLOGÍA UTILIZADA**

Los microelectrodos fueron fabricados en el laboratorio del Grupo de Electroquímica Fundamental y Aplicada de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, su activación y caracterización se realizó una voltamperometría cíclica en ácido sulfúrico 0.1 M durante 10 ciclos, a una velocidad de barrido de 1 V/s. La solución buffer o también denominada electrolito soporte requiere encontrarse a un pH de 4.5, alcanzada esa condición se procede adicionar el estándar de Bi (II) previamente disuelto en solución buffer (2mg/L) para posteriormente purga en la solución con hidrógeno durante 10 minutos.

La muestra de sedimentos se trató previamente al experimento. Inicialmente la muestra se conserva a una temperatura de 4°C hasta que se realice el análisis en laboratorio. Se debe homogenizar la muestra y retirar objetos extraños al sedimento, para luego proceder aplicar la técnica del cuarteo hasta obtener 10 g aproximadamente y llevar a la muestra a la estufa durante una hora a 105°C (CESAQ, 2017).

Posteriormente se debe realizar una digestión en microondas, para lo cual se debe homogenizar la muestra: pesar 0,5g de la muestra en un vial y registrar el peso en conjunto, añadir 10 ml de ácido nítrico sin olvidar realizar el blanco (vial sin muestra), pesar y anotar peso nuevamente. Una vez realizado el proceso en mención introducir los viales al microondas a 180°C durante 10 minutos, pasado ese tiempo dejar enfriar y transferir a un embudo de filtración para luego llevar la muestra a un balón de aforo de 25 ml.

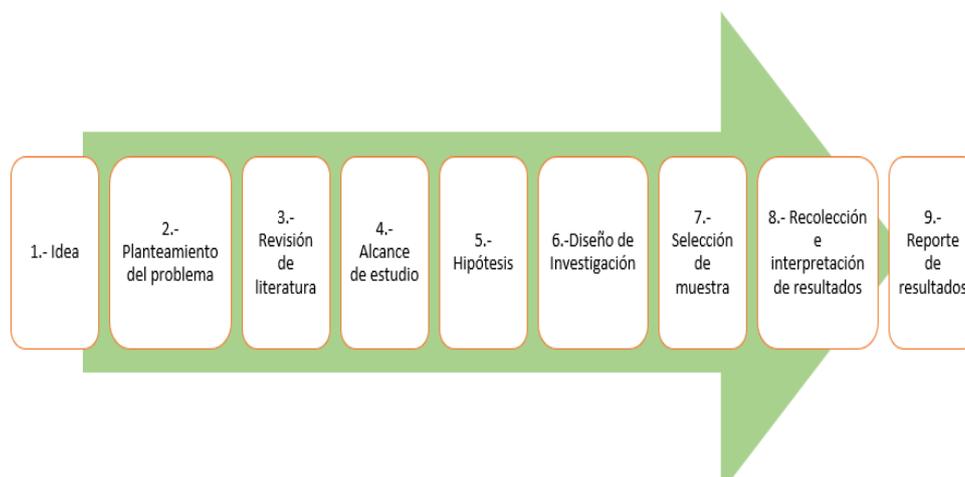
Luego de la purga con hidrógeno y tratamiento descrito en la muestra, se traslada al sistema donde se encuentra la celda electroquímica y se procede a aplicar una voltamperometría de pulso diferencial con los siguientes parámetros: amplitud 0,25 V; ancho de pulso 0,05 s,

periodo de pulso 0,1 s, el cual será denominado como blanco de la muestra. Con el fin de determinar parámetros de validación se realizó una curva de calibración con los metales en estudio (Pb, Cd y Zn) aplicando alícuotas en la solución buffer para obtener concentraciones de 12,4 µg/L; 20,4 µg/L; 28,2 µg/L; 35,85 µg/L, 43,31 µg/L y 50,58 µg/L para cada uno de los metales, a partir de sus respectivos reactivos estándar.

### 10.3.1. Método cualitativo y cuantitativo

La investigación es el conjunto de procesos sistemáticos, críticos y empíricos que se dedican al estudio de un problema, por lo cual se pudo decir que se ha realizado una investigación en el presente trabajo ya que se cumplió con los lineamientos establecidos (González & Ruiz, 2011). El enfoque cuantitativo fue utilizado en el desarrollo del presente ya que se siguieron pautas de secuencia y probatorio basado en una idea delimitada de la cual se van a derivar objetivos y preguntas de investigación básicamente del área de laboratorio, en las diferentes fases de la obtención de datos para las pruebas. El proyecto desarrollado, presentó este tipo de investigación al momento de realizar el proceso de validación del método con valores obtenidos por parte del equipo y su posterior análisis.

*Figura 10.- Proceso cuantitativo*

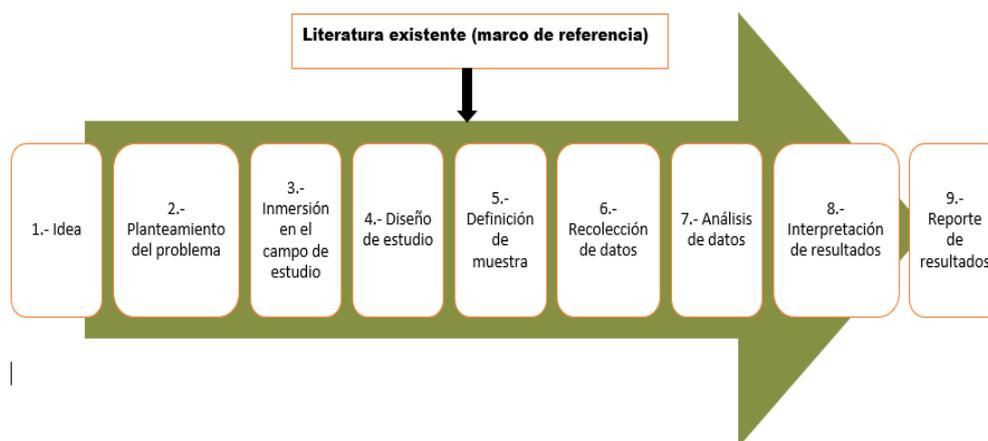


**Nota:** Adaptado de (Hernández & Torres, 2018).

La investigación cualitativa también fue aplicada al análisis que se dio en la recolección y análisis de datos con el fin de afinar las preguntas de investigación en el proceso de interpretación. La indagación es dinámica entre hechos e interpretación en el que puede variar dependiendo del estudio. El análisis de estudio permitió generar una profundidad en los

datos, dispersión, riqueza interpretativa, contextualización del ambiente, detalles y experiencias únicas (Hernández & Torres, 2018), en este caso básicamente al estudiar características propias del electrodo desarrollado.

*Figura 11: Proceso cualitativo*



*Nota: Adaptado de (Hernández & Torres, 2018).*

## 11.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

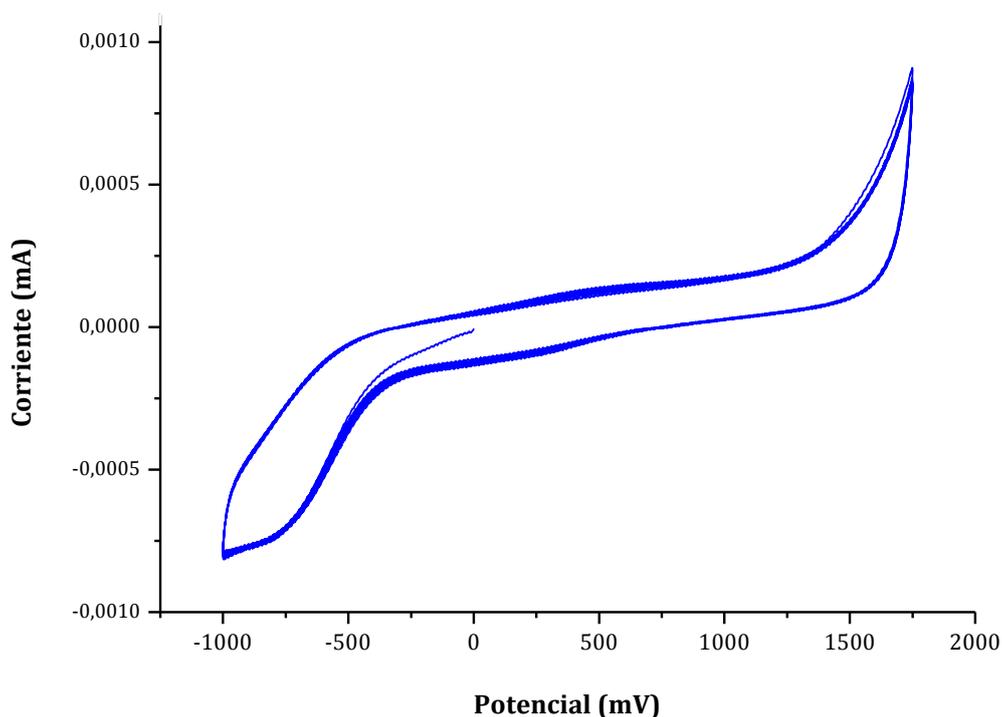
### 11.1 ACTIVACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICROELECTRODO DE CARBONO

El microelectrodo de carbono fue previamente tratado en el laboratorio con el fin de obtener una ventana de potencial que permita el trabajo en el sistema a través de la identificación de señales que se adjudicarán a los metales en estudio.

La figura 12, muestra un voltamperograma cíclico en ácido sulfúrico a 0.1 M durante diez ciclos a una velocidad de 1 V/s; en una ventana de trabajo de 1.75 a -1V. Con el resultado se obtiene la activación del electrodo y la ausencia de picos (excepto por electrólisis del agua debido a reacciones redox en extremos del voltagrama) o señales por otras sustancias que pudiesen reducirse u oxidarse durante la ejecución de la técnica e interferir con las señales de los metales de interés.

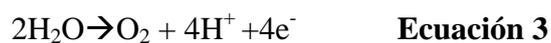
*Figura 12: Voltametría cíclica en microelectrodo de carbono*

## VOLTAMETRÍA CÍCLICA



**Nota:** fuente propia

Cuando los electrodos se encuentran directamente en la celda electroquímica en un medio acuoso se producen reacciones de oxidación y reducción (electrólisis del agua) al aplicar un voltaje de corriente continua. En el ánodo se da la generación de oxígeno como se puede apreciar al incrementar la señal en los potenciales positivos según la voltametría de la Fig. 12, basados en la ecuación 1(Kraft, 2008).



Por otro lado, al darse reacciones de reducción se genera hidrógeno como se muestra en el pico del lado izquierda en corrientes negativas de voltametría cíclica (potenciales negativos) decrecimiento del pico como se representa en la ecuación 2 de acuerdo a las reacciones dadas del agua (Kraft, 2008).



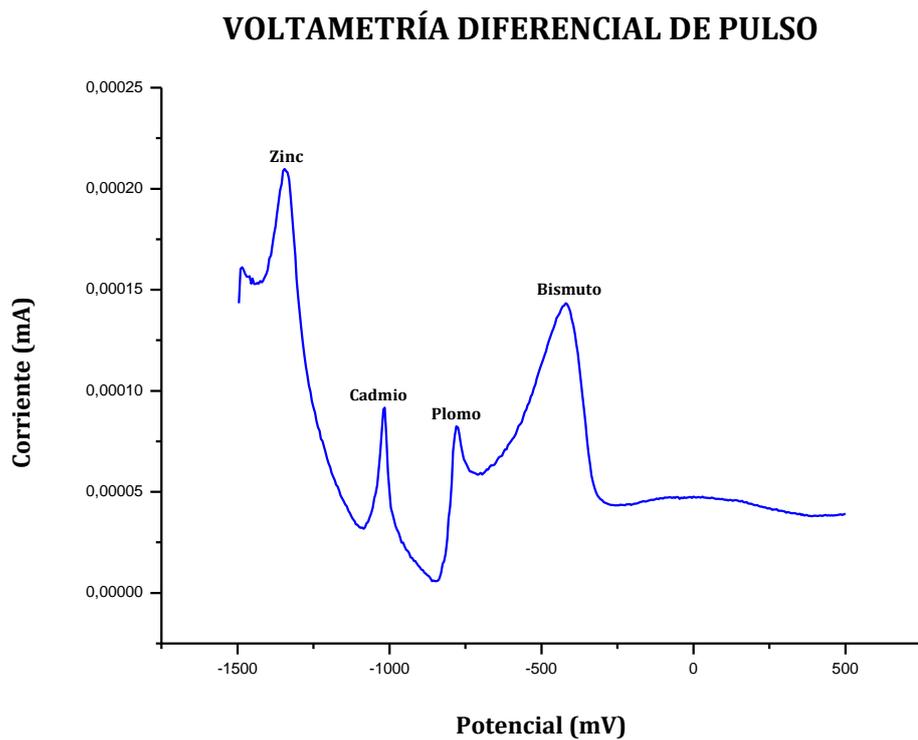
## 11.2 DETERMINACIÓN DE LA VENTANA DE TRABAJO Y PARÁMETROS DE INTERÉS

Es importante adecuar las condiciones de trabajo en la ventana de potencial a presentarse en el equipo, con el fin de obtener un control (visual y estadístico) en la determinación de los metales. Para lo cual, se necesitó de altas concentraciones de Cd (II), Pb (II) y Zn (II) con el fin de conocer adecuadamente los potenciales de trabajo y definición de picos o señales.

En la Figura 14 se puede apreciar únicamente la presencia de tres metales plomo (-0.800mv), cadmio (-1.100mv) y zinc (-1.300mv) (excluyendo la del bismuto que actúa como componente del sistema electroquímico). En la determinación de metales con microelectrodos se ha presentado una reducida corriente capacitiva, óptimo transporte de masa y una adecuada señal que lo hace ideal incluso para mediciones in situ (Economou, 2005).

Siendo el mercurio el material de mayor uso por la alta sobretensión a la evolución de hidrógeno; no obstante, su toxicidad ha impulsado el desarrollo de electrodos sólidos y películas a base de materiales como oro, platino, plata y bismuto (Anandhakumar, Mathiyarasu & Phani, 2012). Según (Wang et al. 2000) el bismuto es amigable con el medio ambiente y una opción de reemplazo del mercurio e incluso presenta ventajas sobre este, como el mejoramiento de la sensibilidad, señales definidas y de excelente resolución, apoyada incluso por varios investigadores y artículos de revisión (Svancara, Prior & Wang, 2010), esto debido a la capacidad de formar aleaciones con metales pesados durante la preconcentración.

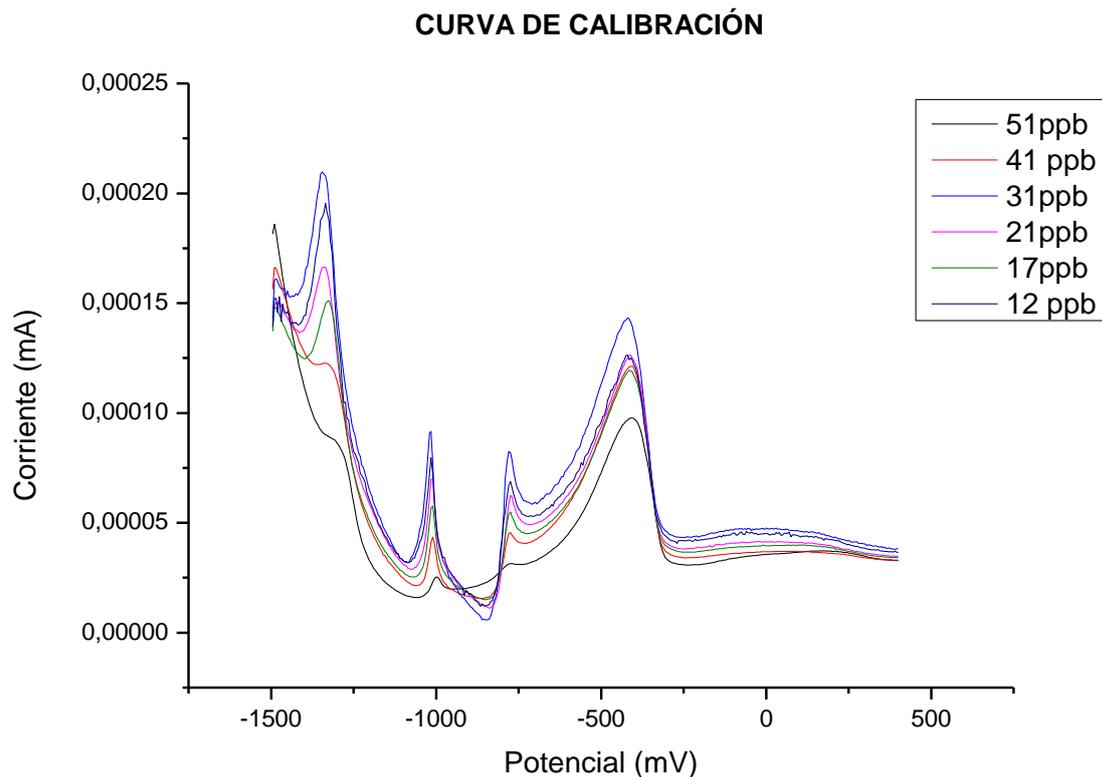
*Figura 13: Metales pesados mediante DPV optimizado de 50.28 ug/ml para Cd, Pb y Zn*



*Fuente: propia*

Como se puede apreciar en la Fig.14 la curva de calibración dada por el equipo (Potenciostato CHI), en donde se incrementa los picos a medida que aumenta la concentración de los metales plomo, cadmio y zinc. Además, se puede analizar los parámetros utilizados para la técnica.

**Figura 14:** Curva de calibración mediante DPV optimizado de 12,28 a 50.28 ug/ml para Cd, Pb y Zn



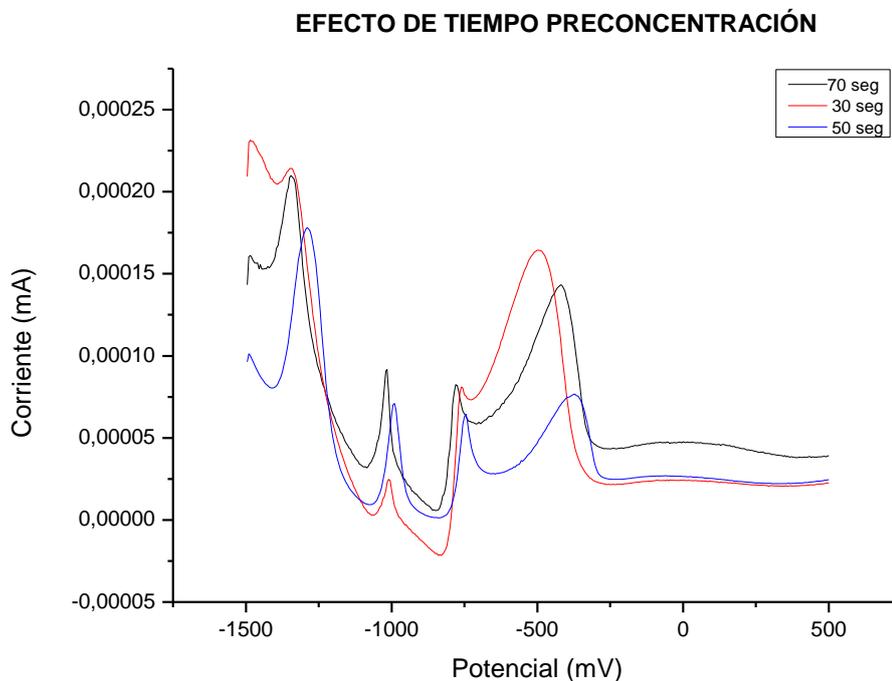
En el anexo 5 se puede apreciar la serie de gráficas mediante la cual se analiza la señal de cada metal.

### 11.3 EFECTOS DEL TIEMPO Y POTENCIAL DE PRECONCENTRACIÓN

Es fundamental el análisis de la variación del tiempo y potencial en la etapa de preconcentración de la técnica. Al hacer referencia al potencial se debe aplicar 0,3 a 0,5 V por encima de los potenciales de reducción de los metales en estudio (Valera et al., 2019), por tal razón los valores oscilaron entre -0,8 a -1,5V debido a que la reducción de los elementos a cuantificar se aproxima a -1V. Los cationes metálicos presentestes en la disolución, se reducen indistintamente sobre electrodo de trabajo y quedan depositados en el mismo, lo cual se da al aplicar durante un cierto tiempo, un potencial eléctrico suficientemente negativo sobre el electrodo de trabajo (Lledó, 2007).

El valor establecido para el desarrollo del trabajo fue de -1,3 V; ya que al variar hacia potenciales más negativos (-1.5V) o positivos (-0.8v) no se aprecia la señal de zinc en la ventana de trabajo, además de no encontrarse correctamente definidas para el resto de metales.

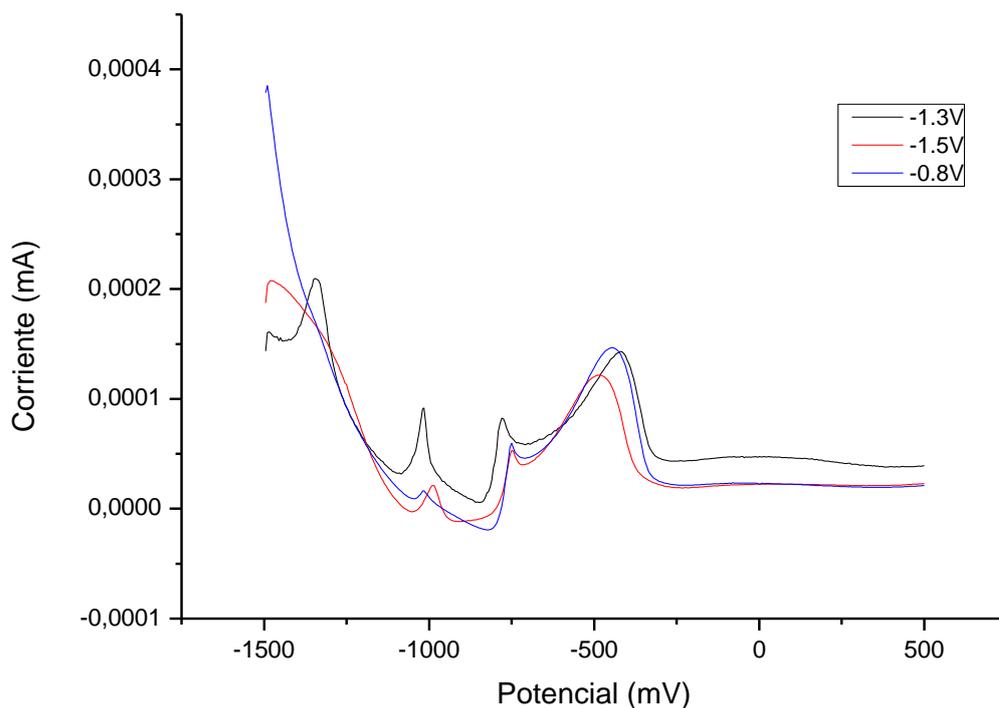
**Figura 15:** Optimización de tiempo de preconcentración a) rojo -1.5V, b) azul -0.8V y c) verde -1.3V



En relación al tiempo de preconcentración, la literatura presenta significativas variaciones que van desde segundos hasta minutos (Anandhakumar, Mathiyarasu & Phani, 2012); si bien se muestran resultados alentadores, al aplicarlo al microelectrodo en estudio, se observó un deterioro a medida que se realizaban los ensayos con tiempo de 70 segundos (aparición de ruido en las voltamperometrías cíclica después de cada serie de lecturas) y los picos no son significativos. Además, al trabajar con un tiempo de 30 segundos no se alcanzan señales definidas ni repetibles sobre todo en el pico de zinc, por lo cual se induce una incompleta reacción de los iones en el electrodo de trabajo, razones por la cual se estableció 50 segundos como periodo óptimo que permitió erradicar los problemas en mención y una adecuada definición de pico en comparación con los demás tiempos en análisis.

**Figura 16:** Optimización de tiempo de preconcentración a) rojo 30 segundos, b) azul 70 segundos y c) verde 50 segundos

### EFFECTO DEL POTENCIAL DE PRECONCENTRACIÓN



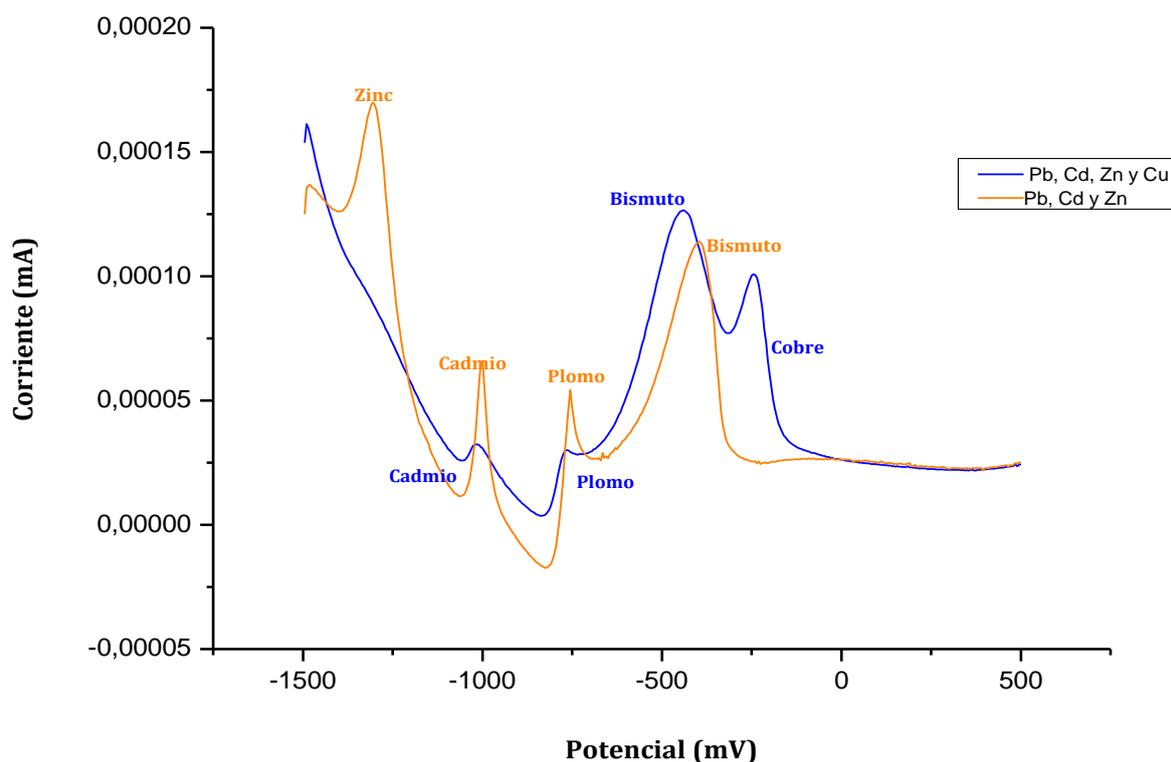
**Fuente:** propia

#### 11.4 INTERFERENCIAS

Con base a la bibliografía existen diversos elementos que se clasifican como interferentes en la determinación de los metales en estudio tales  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , y  $\text{Mn}^{2+}$  (Wang et al., 2017). Inicialmente se pretendía analizar simultáneamente  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , por lo cual se inició con la identificación de los potenciales en cada metal (Fig.15a); sin embargo, al adicionar alícuotas de  $\text{Cu}^{2+}$  se perdía la señal de zinc, además de notarse un decrecimiento en las señales de plomo y cadmio (Fig. 15b) e incluso pareciera formarse bimetálicos por la señal presentada, razón por la cual se pudo comparar los resultados obtenidos con la bibliografía analizada (Wang et al., 2017).

*Figura 17: a) DPV de 50.28 ug/ml para Cd, Pb y Zn; b) DPV 50.28 ug/ml para Cd, Pb, Zn y Cu*

## VOLTAMETRÍA DIFERENCIAL DE PULSO



*Fuente:* propia

### 11.5 VALIDACIÓN DE METODOLOGÍA

Las curvas de calibración para los metales en estudio mostraron linealidad en un rango de concentraciones que van desde un intervalo de 12,39 a 50,58  $\mu\text{g/ml}$ , de los cuales se obtuvieron coeficientes de 0,9982 para plomo (Fig.16), 0,9978 cadmio (Fig.17) y 0,9928 zinc (Fig. 18), como se muestra en las siguientes gráficas; considerándose como aceptables según (EMA, 2018).

#### 11.5.1 Límite de Detección y Cuantificación

Con base a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, 1975), estableció al límite de detección (LD) como el valor de concentración más bajo que puede determinarse estadísticamente diferente al blanco obtenido mediante  $3s/m$  ( $s$ : desviación estándar y  $m$ : pendiente) (Corley, 2003). Por otro lado, el límite de cuantificación LC es el nivel más bajo de concentración que se puede cuantificar confiablemente por la metodología aplicada y se calcula mediante  $10s/m$  (Corley, 2003).

LD:  $3s/m$

Ecuación 5

LD: límite de detección

s: desviación estándar de las medidas de blanco

m: pendiente de la curva de calibración

$$LC: 10s/m$$

Ecuación 6

LD: límite de Cuantificación

s: desviación estándar de las medidas de blanco

m: pendiente de la curva de calibración

Por lo mencionado, al aplicar las definiciones dadas se obtuvo los siguientes resultados:

### Plomo

*Tabla 5.- Límite de detección de Plomo (II)*

Parámetro	µg/ml
LD	2,60758992
LC	8,6919664

*Fuente: propia*

### Cadmio

*Tabla 6.- Límite de detección de Cadmio (II)*

Parámetro	µg/ml
LD	0,76640871
LC	2,55469571

*Fuente: propia*

### Zinc

*Tabla 7.- Límite de detección de Zinc (II)*

Parámetro	µg/ml
LD	5,78634847
LC	19,2878282

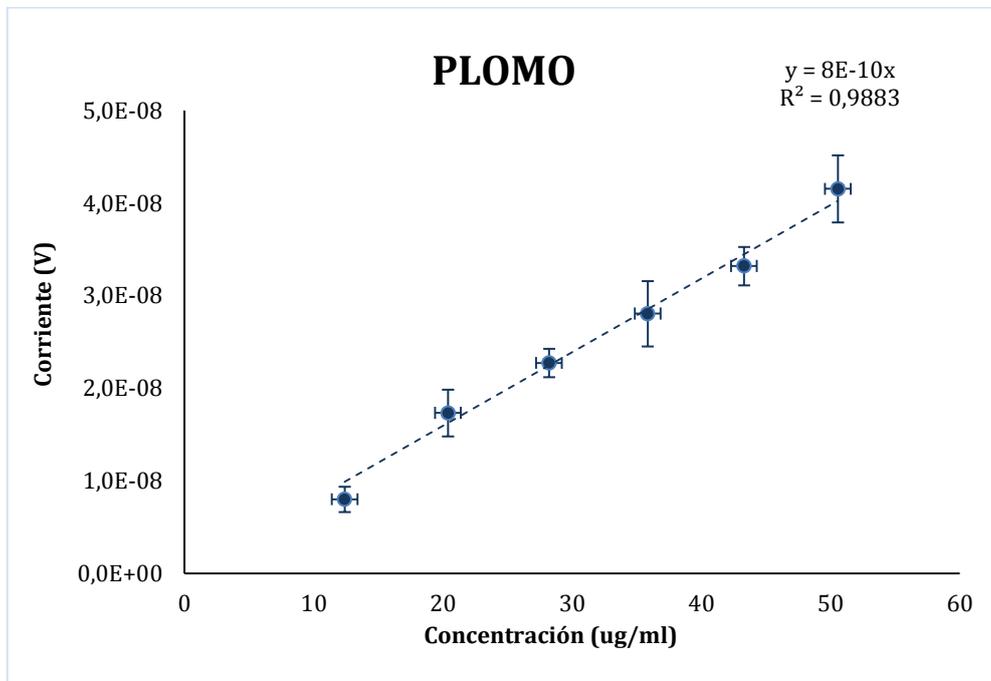
*Fuente: propia*

## 11.5.2 Repetibilidad

Se expresa en términos de la dispersión de los resultados obtenidos mediante la técnica aplicada. VIM (Vocabulario Internacional de Metrología) define a este término como la

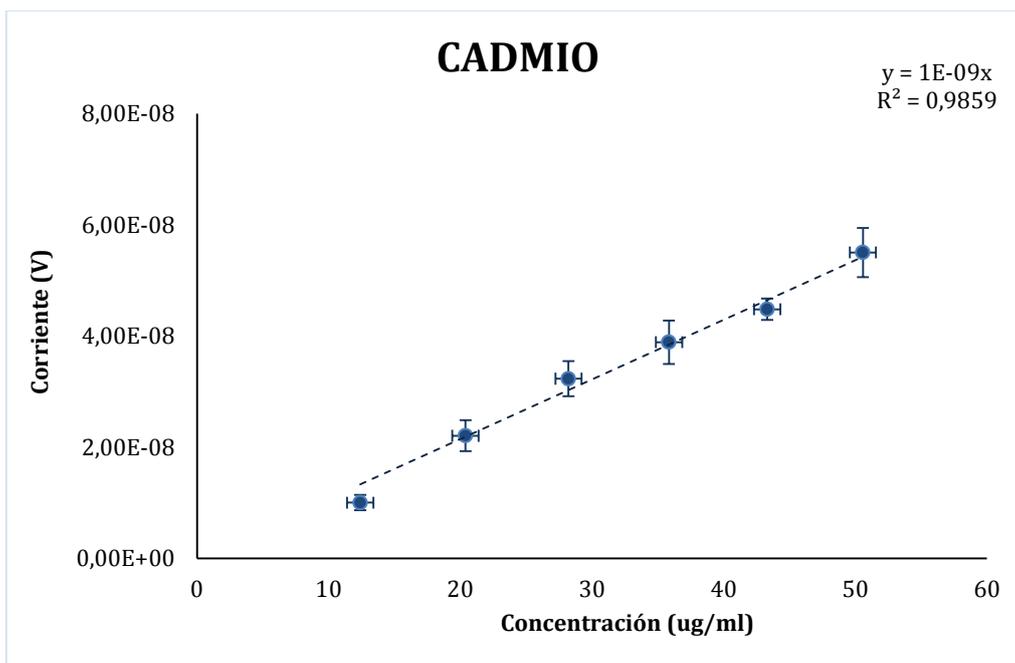
proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas con base a las mismas condiciones tales como procedimiento, ubicación y lapso de tiempo (Medina & Valdez, 2006).

*Figura 18: Linealidad de Plomo (II)*



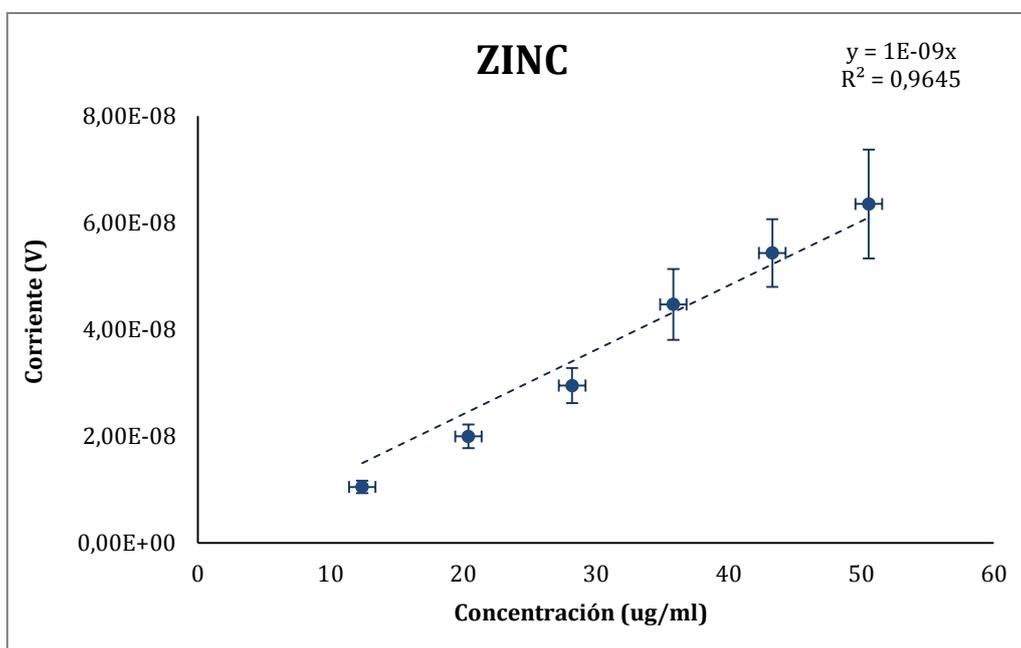
**Fuente:** propia

*Figura 19: Linealidad de Cadmio (II)*



Fuente: propia

*Figura 20: Linealidad de Zinc (II)*



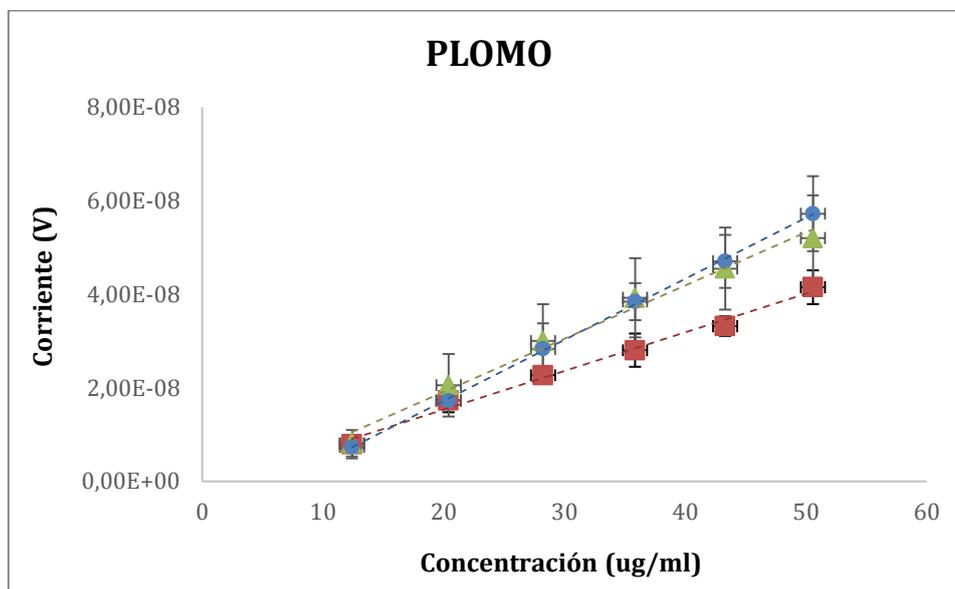
Fuente: propia

### 11.5.3 Reproducibilidad

Es definido como la proximidad de concordancia entre mediciones sucesivas bajo condiciones de medición que varían. Las siguientes gráficas muestran los valores obtenidos

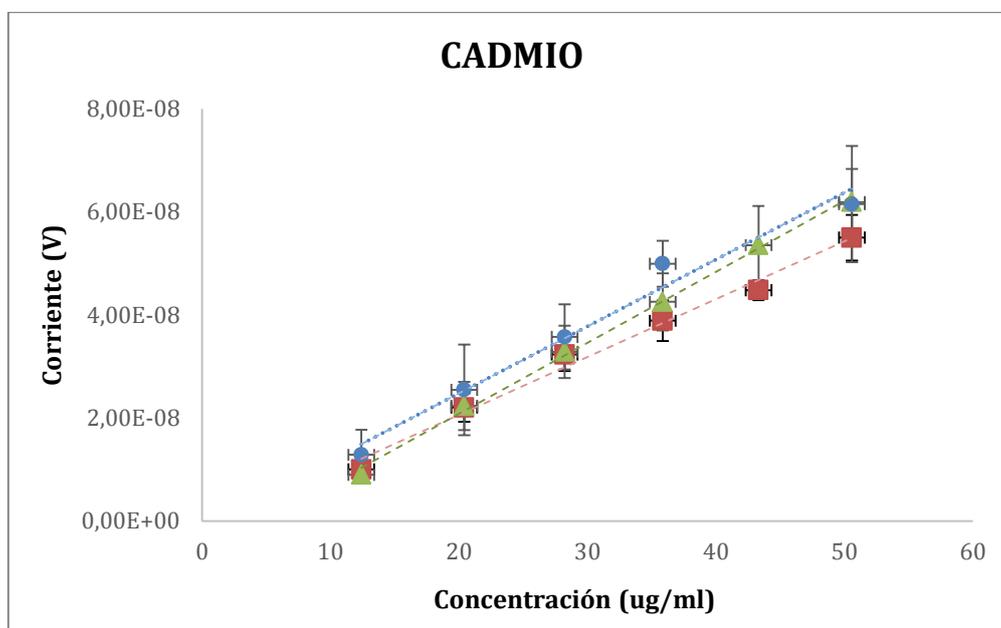
en diferentes días (Paisan & Moret, 2010). Como se indica en la Fig 19, existe variación, pero de manera no considerable siendo una opción de análisis a futuro.

*Figura 21: Reproducibilidad de Plomo (II)*



Fuente: propia

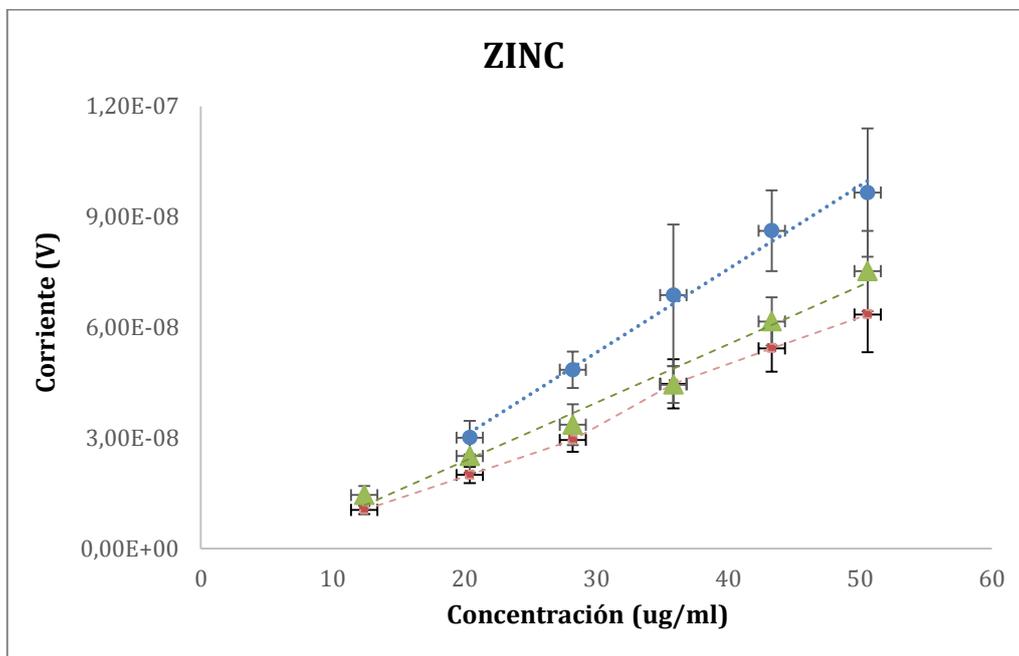
*Figura 22: Reproducibilidad de Cadmio (II)*



Fuente: propia

Como se puede apreciar en la Fig. 20 en los análisis de cadmio existe muy poca variación entre las medidas generadas en rangos ya determinados.

**Figura 23: Reproducibilidad de Zinc (II)**



**Fuente:** propia

Como se puede apreciar en las figuras anteriores se observa concordancia entre las mediciones sucesivas de los metales analizados en el presente estudio tanto para cadmio, plomo y zinc en rangos considerados entre 12 y 50 ug/ml. Para lo cual se puede apreciar que existe medidas repetidas siendo una buena opción de análisis químicos de cuantificación a futuro además de estar in situ.

#### 11.5.4 Material certificado

Joint Research Centre cuenta con un material de referencia certificado (CRM) de sedimento marino debidamente calificado para ser utilizado por laboratorios a nivel mundial con el fin de implantar trazabilidad de resultados en la medición. Con base al Anexo 1, se realizó la medición del sedimento marino para cadmio, plomo y zinc; obteniendo los siguientes resultados:

**Tabla 8.- Resultados obtenidos en sedimento marino certificado**

<b>Sedimento Certificado</b>			
<b>Resultados</b>	<b>Pb (mg/kg)</b>	<b>Cd (mg/kg)</b>	<b>Zn (mg/kg)</b>
Análisis laboratorio	-	0,61 ( $\pm 0,07$ )	178 ( $\pm 20$ )
Análisis electroquímico	-	0,601	174,1

Como se puede apreciar en la tabla 8, los valores obtenidos del material certificado son cercanos a los generados electroquímicamente con el electrodo de fibra de carbono para el cadmio y zinc considerando la incertidumbre del análisis presentado en el certificado del material, en cuanto al plomo se encontró valores similares al blanco de la muestra por lo cual se induce la ausencia del mismo, de tal manera que se pueden considerar como válidos.

#### **11.5.5 Análisis de muestra real de Puerto Jeli**

Dado el tratamiento del sedimento, se procedió a valorar la muestra obteniéndose los siguientes resultados:

**Tabla 9.- Resultados obtenidos en sedimento Puerto Jeli**

<b>Puerto Jeli</b>			
<b>Resultados</b>	<b>Pb (mg/kg)</b>	<b>Cd (mg/kg)</b>	<b>Zn (mg/kg)</b>
Análisis laboratorio	<9	<2	42
Análisis electroquímico	0,343	0,248	23,8

Como se puede apreciar en la tabla 9, los valores obtenidos de la muestra en Puerto Jeli se encuentran bajo los rangos indicados por el Laboratorio con la Técnica de Microscopía de Absorción Atómica, en el cual se encuentran acreditados los análisis de Plomo y Cadmio. No siendo de la misma manera con el Zinc; ya que en este caso específicamente se encuentra una diferencia de aproximadamente 9mg/kg, la cual puede darse por interferencias como con el

cobre, que al parecer forma bimetálicos o genera una distorsión en la señal (como se analizó en la Fig. 15).

### **11.5.6 Discusión**

La voltametría cíclica permitió caracterizar el electrodo y a su vez comprobar la ausencia de picos (ajenos a la electrolisis), lo cual permite conocer la inexistencia de elementos ajenos al sistema o que pudieran generar alguna reacción diferente a la esperada.

La optimización de parámetros de interés en la técnica, permitió que la metodología se convierta apta para obtener las figuras de mérito como se analizó anteriormente y que haya presentado valores dados para las muestras analizadas, ya que en los diferentes análisis de metales con variaciones de tiempo y potencial existe ausencia o distorsión especialmente en la señal de zinc, además del estudio de interferencias como el caso de cobre que se puede verificar con lo mencionado en bibliografía.

Los resultados generados en un laboratorio externo en sedimento certificado y en en la muestra real de Puerto Jeli, se puede inducir que la electroquímica es una metodología prometedora ya que presentó valores de cuantificación muy cercanos a los dados por el material certificado y por el laboratorio externo (exceptuando en zinc para el sedimento de Puerto Jeli).

## **12.- IMPACTOS**

### **12.1 SOCIALES**

El desarrollo del presente trabajo permite a futuro realizar análisis químicos de contaminantes metálicos tales como arsénico (Carrera et al.,2017), cobre (Pathirathna et al., 2016), mercurio (Suvarapu , 2015), entre otros; especialmente en lugares donde no existe un fácil acceso a metodologías analíticas; además, se puede considerar como una guía para el uso de electroquímica en diversas áreas en donde se beneficiaría a la población para conocimiento de posibles efectos negativos que pudiese provocar y generar posibles alternativas de solución.

## 12.2 ECONÓMICOS

La metodología desarrollada en el presente trabajo permitirá extender el uso de la electroquímica ya que el costo de la adquisición de equipos es mucho menor a los de técnicas más comunes; además la implementación in situ tendría un extra que muchas veces podría exceder el presupuesto establecido. Por otro lado, al conocer la concentración de estos contaminantes podrían prevenir a futuro serios problemas ambientales y de salud pública, de tal forma que se podría optar por alternativas de solución.

## 12.3 AMBIENTAL

El proyecto podrá ser considerado como una opción de análisis químico para contaminantes metálicos como níquel, manganeso, arsénico, cobre y mercurio considerados altamente tóxicos (Reyes et al., 2016), que se encuentren ecosistemas y puedan afectar negativamente al medio ambiente y a la población. De igual manera, el estudio podrá servir de base para la electroquímica, a su vez expandir la aplicación a otras áreas ambientales tales como la remediación de aguas y suelos; generación de energía eléctrica, entre las principales opciones.

Cabe recalcar que para la ejecución de cualquier proyecto es necesario enfocarse en la regularización ambiental del país, con el fin de minimizar impactos ambientales significativos. Con base a ello, al hacer uso de la electroquímica como técnica analítica no se genera un impacto significativo con la naturaleza al no requerirse sustancias altamente nocivas, ni infraestructura sofisticada, además de no generar desechos peligrosos, convirtiéndose en una metodología amigable con el medio ambiente y en base al REGLAMENTO AL CODIGO ORGANICO DEL AMBIENTE, se requeriría de:

“**Art. 427.** Certificado ambiental. - En los casos de proyectos, obras o actividades con impacto ambiental no significativo, mismos que no conllevan la obligación de regularizarse, la Autoridad Ambiental Competente emitirá un certificado ambiental. Los operadores de las actividades con impacto ambiental no significativo, observarán, las guías de buenas prácticas ambientales que la Autoridad Ambiental Nacional emita según el sector o la actividad; en lo que fuere aplicable”

### 13.- PRESUPUESTO

*Tabla 10.- Presupuesto para la elaboración del proyecto (valores referenciales)*

RECURSOS	DESCRPCIÓN	UNIDADES	VALOR UNITARIO (USD)	VALOR TOTAL (USD)
<b>HUMANO</b>	Investigador	1		
	Tutor	3		
<b>TECNOLÓGICO</b>	Potenciostato	1	\$4.000	\$4.000
	Computadora	1	\$900	\$900
	Internet	6	\$10,00	\$60,00
<b>LABORATORIO</b>	Electrodos (referencia, trabajo y contraelectrodo)	3	\$100,00	\$300,00
	Celdas electroquímicas	6	\$5,00	\$30,00
	Balones de aforo 25ml	4	\$2,00	\$8,00
	Balones de aforo 500ml	2	\$5,00	\$10,00
	Agua destilada (litros)	100	\$1,00	\$100,00
	Estándar Bismuto	1	\$30,00	\$30,00
	Estándar Plomo	1	\$30,00	\$30,00
	Estándar Cadmio	1	\$30,00	\$30,00
	Estándar Zinc	1	\$30,00	\$30,00
	Micropipeta	1	\$40,00	\$40,00
	Puntas micropipetas (1ml)	1000	\$20,00	\$20,00
	Puntas micropipetas (10ml)	1000	\$20,00	\$20,00
	Pipeta 10ml	1	\$4,00	\$4,00
	Sistema burbujeo	1	\$10,00	\$10,00
	Ácido nítrico	25ml	\$154,00	\$10,00
	Ácido acético	10ml	\$200,00	\$10,00
	Acetato de amonio	20g	\$300,00	\$15,00
Ácido sulfúrico	10ml	\$12,00	\$5,00	
<b>OFICINA</b>	Resmas de papel	1	\$4,00	\$4,00
	Esferos	2	\$0,50	\$1,00
	Marcadores	1	\$1,50	\$1,50
<b>OTROS</b>	Impresiones	320	\$0,15	\$48,00
	Anillados	3	\$20,00	\$60,00
	Empastado	1	\$15,00	\$15,00

SUBTOTAL	\$5.792
10 % DE IMPREVISTOS	\$579
TOTAL	\$6.371

Elaborado por: Sánchez, 2022

## 14.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 14.1 CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos con microelectrodo de carbono son comparables con los referenciados en la literatura, considerándose como una alternativa viable además de que permitió la determinación simultánea de tres metales (plomo cadmio y zinc) en una medición.
- La caracterización del electrodo mediante voltametría cíclica permite conocer las características del electrodo en si y de las soluciones con el fin de que no exista contaminación y pueda alterar las mediciones posteriores.
- El microelectrodo de carbono se considera altamente sensible; sin embargo, requiere tomar en cuenta la activación de fibra de carbono, limpieza de celdas y electrodos, personal capacitado, preparación de soluciones y adecuadas conexiones tanto de terminales como del potencióstato ya que pueden distorsionarse o desaparecer señales de los elementos analizados.
- Al aplicar la técnica de análisis al material de sedimento marino certificado, se pudo apreciar la validez de la metodología ya que se presentó valores cercanos a los presentados en el certificado de análisis tanto para cadmio y plomo, sin embargo, en el estudio de zinc en el sedimento de Puerto Jeli, la respuesta varió por posible formación de bimetálicos o interferencias.

## 14.2 RECOMENDACIONES

- Para la cuantificación de zinc se requiere estudios que permitan dar un tratamiento previo a la muestra para eliminación de interferencias; a su vez investigar electrodos que permitan la determinación del metal sin una significativa afectación de interferencias.
- La metodología descrita en este trabajo puede ampliarse por ejemplo en el estudio de cuantificación a otros metales pesados; por otra parte, enfocarse en áreas diferentes tanto agrícola, alimentos, salud, entre otras.
- El microelectrodo de fibra de carbono podría fortalecerse al trabajar con películas modificadas con nanopartículas de elementos de características similares al mercurio o bismuto.
- Con base bibliográfica revisada para el desarrollo del presente se pudo apreciar que existen trabajos de investigación en los que se combina la electroquímica con otras metodologías como la espectroscopía, pudiendo convertirse en alternativa fortalecida a futuro para análisis de laboratorio en diferentes componentes ambientales.
- El trabajo realizado pretende ser publicado en una Revista Científica Especializada, de esta forma en base bibliográfica para futuros proyectos de Investigación en el área analítica o de remediación.

## 15.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Acatay, K. (2017). Carbon fibers. In *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites* (pp. 123-151). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00006-0>
2. Aguilar, R., Durán Tlachino, D. A., Cabrera Hilerio, S. L., Gárate Morales, J. L., & Raúl, C. C. J. (2018). Detección electroquímica de adrenalina empleando electrodos modificados con nafi300-tms. <http://zaloamati.azc.uam.mx/handle/11191/8248>
3. Ahumada, R., González, E., & Neira, J. (2004). Especiación de zinc en sedimentos marinos del fiordo Aysén. *Investigaciones marinas*, 32(1), 03-10.
4. Akcil A, Erust C, Ozdemiroglu S, Fonti V, Beolchini F (2015) A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *J Clean Prod* 86:24–36. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.08.009>
5. Anandhakumar, S., Mathiyarasu, J., & Phani, K. L. N. (2012). In situ bismuth film modified carbon fiber microelectrode for nanomolar detection of cadmium and lead. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/14061>
6. Baez Gaxiola, M. R. (2017). Integración de sensores electroquímicos basados en nanomateriales funcionales para la detección de contaminantes en aguas. <https://upcommons.upc.edu/handle/2117/114605>
7. Baeza, A. (2015). Sensores y biosensores electroquímicos. Facultad de Química, Departamento de química analítica, 2009.
8. Baisre, J. A. (2008). Nunca está de más volver sobre el tema: contaminación del océano y las zonas costeras. <https://aquadocs.org/handle/1834/5050>
9. Barrera-Díaz, C. E. (2014). Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales. REVERTÉ EDICIONES, SA DE CV. <https://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/52617>
10. Bier, A. (1987). Electroquímica. Obtenido de <http://www.amco-instruments.com/pdf2/Electroquimica.pdf>.
11. Black M.C. y Williams P.L. (2001). Preliminary assessment of metal toxicity in the middle tisza river (Hungary) flood plain. *J. Soils Sediments* 1 (4), 213-216. DOI: 10.1007/BF02987727

12. Carballo Hondal, O., Arencibia Carballo, G., Concepción, J., & Isla Molleda, M. (2010). Los Bioensayos de Toxicidad en Sedimentos Marinos. <https://aquadocs.org/handle/1834/3670>
13. Carrera, P., Espinoza-Montero, P. J., Fernández, L., Romero, H., & Alvarado, J. (2017). Electrochemical determination of arsenic in natural waters using carbon fiber ultra-microelectrodes modified with gold nanoparticles. *Talanta*, 166, 198-206. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.056>
14. Carrillo, K. C., Drouet, J. C., Rodríguez-Romero, A., Tovar-Sánchez, A., Ruiz-Gutiérrez, G., & Fuente, J. R. V. (2021). Spatial distribution and level of contamination of potentially toxic elements in sediments and soils of a biological reserve wetland, northern Amazon region of Ecuador. *Journal of Environmental Management*, 289, 112495. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112495>
15. Centro de Estudios Aplicados en Química (CESAQ) (2017). Procedimiento Específico de Ensayo: Determinación de Metales en Suelos mediante digestión por microondas y análisis por Absorción atómica de llama.
16. Chen, Y. et al., 2013. Accumulation and health risk of heavy metals in vegetables from harmless and organic vegetable production systems of China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.09.037>
17. Combariza Bayona, D. A. (2009). Contaminación por metales pesados en el embalse del Muña y su relación con los niveles en sangre de plomo, mercurio y cadmio y alteraciones de salud en los habitantes del municipio de Sibaté (Cundinamarca) 2007/Heavy metals pollution of Muña Reservoir and its relation between blood levels of cadmium, lead and mercury, and health effects of Sibaté town (Cundinamarca) 2007. Departamento de Toxicología. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/70168>
18. Concalves, E.; Boaventura, R.; mouvet, C (1990). Sediments and aquatic mosses as pollution indicators for heavy metals in the Ave river basin, Portugal. *The Scie. of the Total Environm.*
19. Corley, J. (2003). Best practices in establishing detection and quantification limits for pesticide residues in foods. *Handbook of residue analytical methods for agrochemicals*, 1, 0471491942-4.
20. de Calidad Ambiental, N. de Descarga de Efluentes: Recurso Agua.(2015). Libro VI, Anexo I. Presidencia de la República del Ecuador. Recuperado de <http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/ecu112180.pdf>.

21. Del Valls, T. A., M Forja, J., Gómez A. (1998). El uso del análisis multivariante en la unión de datos de toxicidad y contaminación para establecer guías de calidad de sedimento: un ejemplo en la bahía de Cádiz (España). *Ciencias Marinas*, 24(2), 127 – 154.
22. Economou A, Trends Anal Chem, 24 (2005) 334. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.11.006>
23. European Food Safety Authority (efsa).2015. Recuperado de: <http://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/metals>
24. Fernández J., Andrade S., Silva C. & De la Iglesia R. (2014). Heavy metal concentration in mangrove surface sediments from the north-west coast of South America. *Mar. Pollut. Bull.* 82 (1 - 2), 221-226. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.03.016.
25. Fernández J., Andrade, S., Silva C., & De la Iglesia, R. (2014). Heavy metal concentration in mangrove surface sediments from the north-west coast of South America. *Marine pollution bulletin*, 82(1-2), 221-226. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.016>
26. Fernández, L. W. I. (2011). Estudio de la contaminación por metales ecotóxicos en sedimentos en la bahía de Ite, Tacna. *Ciencia y Desarrollo*, (13), 28-35.
27. Ferrández, B., Bordehore, C., Sanchez A., Fonfría, E. S., & Cerdán, M. (2018). Remediación de sedimentos marinos anóxicos. <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/75971>
28. Galicia, M. (2020). Voltametría cíclica y de pulso para detección a nivel milimolecular y trazas de metales pesados en sistemas acuosos y suelos: Cr (VI), Pb (II) y Cu (II). Instituto de Ciencias Biomédicas.
29. García Regueiro, A. (2020). Estudio físicoquímico de eliminación de cationes zinc mediante la utilización de biomateriales procedentes de algas marinas. <https://ruc.udc.es/dspace/handle/2183/26292>
30. Gómez S., Soria, E., & Vivó, M. (2002). Análisis electroquímico. *Revista de Diagnóstico Biológico*, 51(1), 18-27. [https://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0034-79732002000100005](https://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-79732002000100005)
31. González J., & Dzib L., (2015). Introducción a la Electroquímica. *Publicaciones Digitales ENCRYM, (Problemática y diagnóstico de Sistemas Constructivos con Metales. Estado del Arte)*, 116–137 <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7028333>

32. González J., & Ruiz P. (2011). Investigación cualitativa versus cuantitativa: ¿dicotomía metodológica o ideológica?. *Index de enfermería*, 20(3), 189-193. [https://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=s1132-12962011000200011](https://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=s1132-12962011000200011)
33. Gordillo I., Brito L., & Quezada C. (2015). Plan de desarrollo y ordenamiento territorial de Jambelí. repositorio.utmachala.edu.ec
34. Gründler, *Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007, vol. 61. <https://books.google.es/books>
35. Hernández C., Álvarez P., & Zapa J. (2016). Técnicas analíticas para el control de la contaminación ambiental. *Revista Ciencia UNEMI*, 9(20), 118-131. [redalyc.org](http://redalyc.org)
36. Hernández R., & Torres, C. P. M. (2018). Metodología de la investigación (Vol. 4). México^ eD. F DF: McGraw-Hill Interamericana. [dspace.scz.ucb.edu.bo](http://dspace.scz.ucb.edu.bo)
37. Joñca, J., Fernández, V. L., Thouron, D., Paulmier, A., Graco, M., & Garçon, V. (2011) 'Phosphate determination in seawater: Toward an autonomous electrochemical method', *Talanta*, 87(1): 161–167. doi: 10.1016/j.talanta.2011.09.056. Kathijotes, N. (2011). Wastewater reuse in coastal areas–Nutrient flow evaluation. *Procedia Environmental Sciences*, 4: 260-265. doi: 10.1016/j.proenv.2011.03.031
38. Kraft, A. (2008). Electrochemical water disinfection: a short review. *Platinum metals review*, 52(3), 177-185. [technology.matthey.com](http://technology.matthey.com)
39. Lara, J. C., & Galicia, M.(2020) Determinación de trazas de cromo (VI) en medio acuoso mediante voltamperometría de pulso y superficie de electrodo de oro. Cd. Juárez, Chihuahua. <http://cathi.uacj.mx/handle/20.500.11961/18018>
40. Lledó, F. C. D. (2007). Aplicación de métodos de preconcentración/determinación de metales pesados en sedimentos y aguas: membranas líquidas-espectroscopía atómica y voltametría de redisolución (Doctoral dissertation, Universidad de Cádiz).
41. Long G G, Freedman L D, Doak G O, in *Bismuth and Bismuth Alloys*, edited by M Grayson (Wiley, New York) 1978, 912. <https://doi.org/10.1002/elan.200403270>
42. Mahugo Santana, C. I. (2004). Estudio y desarrollo de nuevas metodologías analíticas basadas en la utilización de medios micelares para la extracción y determinación de derivados fenólicos en muestras de interés medioambiental (Doctoral dissertation). <https://accedacris.ulpgc.es/handle/10553/3016>
43. Marín, A., Gonzalez, V. H., Lapo, B., Molina, E., & Lemus, M. (2016). Niveles de mercurio en sedimentos de la zona costera de El Oro, Ecuador. *Gayana (Concepción)*, 80(2), 147-153. [https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?pid=S0717-65382016000200147&script=sci\\_arttext](https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?pid=S0717-65382016000200147&script=sci_arttext)

44. Martorell J.J. (2010) Biodisponibilidad de metales pesados en dos ecosistemas acuáticos de la costa Suratlántica andaluza afectados por Contaminación difusa. Tesis Doctoral Universidad de Cádiz. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/dctes?codigo=51763>
45. Medina R. & Valdés S., (2006). Trazabilidad en las mediciones químicas. Boletín Científico Técnico INIMET. [redalyc.org](http://redalyc.org)
46. Mero, M., Pernía, B., Ramírez-Prado, N., Bravo, K., Ramírez, L., Larreta, E., & Egas, F. (2019). Concentración de Cadmio en agua, sedimentos, *Eichhornia crassipes* y *Pomacea canaliculata* en el Río Guayas (Ecuador) y sus afluentes. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 35(3), 623-640.
47. Ministerio de Agricultura y ganadería acuicultura y pesca (MAGAP), en el año 2002.
48. Ministerio de Salud. 2013. Guía de prevención, Diagnóstico, Tratamiento y Vigilancia Epidemiológica de las Intoxicaciones Ambientales Infantiles con Plomo. [http://www.msal.gov.ar/images/stories/bes/graficos/00000\\_00293cnt-guia\\_intoxicaciones\\_con\\_plomo\\_2013.pdf](http://www.msal.gov.ar/images/stories/bes/graficos/00000_00293cnt-guia_intoxicaciones_con_plomo_2013.pdf) Consultado el 02 de Enero del 2019.
49. Muñoz, P., & Salamanca, M. (2001). Flujo de plomo particulado a los sedimentos marinos y su incorporación en *Paraprionospio pinnata* (Polychaeta: Spionidae) en Bahía Concepción (36 Lat. S), Chile. *Gayana (Concepción)*, 65(2), 155-166. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-65382001000200007>
50. Nations, U. (2015). Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos (SGA). Nueva York y Ginebra: United Nations Publications. <https://repository.uniminuto.edu/handle/10656/12071>
51. Nava C. & Méndez M., (2011). Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Archivos de Neurociencias*, 16(3), pp.140–147. <https://www.medigraphic.com/cgi-bin/new/resumen.cgi?IDARTICULO=32546>
52. NC OIML V2., "Vocabulario internacional de términos generales y básicos de metrología". [repositorio.bom.org.br](http://repositorio.bom.org.br)
53. OMS, Organización Mundial de la salud. 2018. Intoxicación por plomo y salud. <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health> Consultado el 11 de febrero del 2019.
54. Ortíz, R., Martínez, Y., & Hernández, R. Técnicas electroanalíticas Parte II voltamperometría. (2006).
55. Oviedo Córdova, J. O. (2012). Determinación de metales pesados mercurio y arsenico en los sedimentos del perfil costero de la provincia de El Oro (Bachelor's thesis, Machala: Universidad Técnica de Machala). [repositorio.ug.edu.ec](http://repositorio.ug.edu.ec)

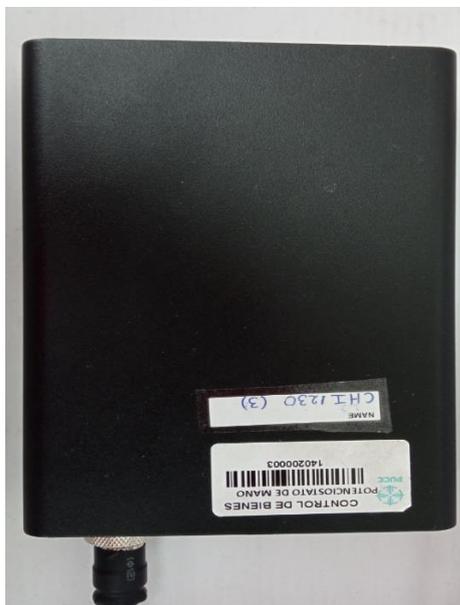
56. Paisan, Y. P., & Moret, J. P. (2010). La repetibilidad y reproducibilidad en el aseguramiento de la calidad de los procesos de medición. *Tecnología química*, 30(2), 117-121. [redalyc.org](http://redalyc.org)
57. Parte, I. I., Ortíz, R., Martínez, Y., & Hernández, R. *TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS*. academia.edu
58. Pathirathna, P., Siriwardhane, T., Morgan, S. L., McElmurry, S. P., & Hashemi, P. (2016). Fast voltammetry of metals at carbon-fiber microelectrodes: rapid determination of solution formation constants. *Analyst*, 141(21), 6025-6030. Doi 10.1039/C9AN01437C
59. Pingarrón J., & Sánchez P. (2010). *Química Electroanalítica. Fundamentos y Aplicaciones. Síntesis*. - [redalyc.org](http://redalyc.org)
60. Pinto Ganfornina, J. J. (2008). Nuevas alternativas para la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras ambientales. <https://rodin.uca.es/handle/10498/15649>
61. Proaño M. (2016). Análisis espacial de concentraciones de metales pesados en agua y sedimentos en la Reserva Ecológica Manglares de Churute. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Guayaquil. Guayaquil, Ecuador, 60 pp.
62. Quintas Fernández, L. (2015). Metodología analítica verde para determinar cadmio en sedimentos. <https://ruc.udc.es/dspace/handle/2183/14823>
63. Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Lagos, M. D., & Jimenez, E. E. G. (2016). Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Ingeniería Investigación y Desarrollo: I2+ D*, 16(2), 66-77. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6096110>
64. Romberg, B., and Müller, H. "Photometric screening-test for heavy metals under flow injection conditions using extractive determination with dithizone," *Anal. Chim. Acta*, vol. 353, no. 2-3, pp. 165-172, Oct. 1997
65. Salas C., Garduño A., Mendiola P., Vences H., Zetina C., Martínez C., & Ramos M., (2019). Fuentes de contaminación por plomo en alimentos, efectos en la salud y estrategias de prevención. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*, 20(1). <https://www.redalyc.org/journal/813/81359562002/>
66. Schulze, G., & Frenzel, W. (1984). Potentiometric stripping analysis and anodic stripping voltammetry with carbon fiber electrodes. *Analytica chimica acta*, 159, 95-103. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)84285-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)84285-3)

67. Sedeño, P. Y., & Carrazón, J. M. P. (2001). Microelectrodos: nuevas posibilidades de la Electroquímica analítica. In *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (No. 4, pp. 19-28). Real Sociedad Española de Química. <https://dialnet.unirioja.es/download/articulo/1977024.pdf>
68. Segura, B., Jiménez, F., & Giraldo, L. (2016). Prototipo de potenciostato con aplicaciones en procesos electroquímicos. *Entre Ciencia E Ingeniería*, 10(19), 61–69. <http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S1909>
69. Singh, P. K., & Tewari, R. K. (2003). Cadmium toxicity induced changes in plant water relations and oxidative metabolism of *Brassica juncea* L. plants. *Journal of Environmental Biology*, 24(1), 107- 112. <https://www.researchgate.net/profile/Rajesh-Tewari3/publication/10568114>
70. Skoog Douglas A, et al (2015). edición. *Fundamentos de química analítica*. Novena Cengage Learning Editores, S.A. de C.V., una Compañía de Cengage Learning, Inc
71. Skoog, D., Holler, F. & Nieman, C. (2001). *Análisis Instrumental*. 5a. Ed. España: McGraw Hill, (pp.214-221).
72. Suvarapu, L. N., & Baek, S. O. (2015). Recent developments in the speciation and determination of mercury using various analytical techniques. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/372459>
73. Švancara I, Prior C, Hocevar S B & Wang J, *Electroanalysis*, 22 (2010) 1405. <https://doi.org/10.1002/elan.200970017>
74. Švancara I, Prior C, Hočevar SB, Wang J (2010) A decade with bismuth-based electrodes in electroanalysis. *Electroanalysis* 22(13): 1405–1420. <https://doi.org/10.1002/elan.200970017>
75. Tessier, A. & P.G.C. Campbell. 1988. Partitioning of trace metals in sediments. En: J. Kramer & H. Allen (eds.). *Metal speciations: theory, analysis and application*. Lewis Publishers, Chelsea, pp.183-199.
76. Unión Europea. (2016). *Contenidos máximos en metales pesados en productos alimenticios*. Recuperado de: <http://plaguicidas.comercio.es/MetalPesa.pdf>
77. Valera, D., Fernández, L., González, G., Romero, H., Martínez, O., & Espinoza-Montero, P. J. (2021). Simultaneous quantification of Cd (II) and Pb (II) in surface marine sediments using Ag–Hg and Ag–Bi nanoalloys glassy carbon modified electrodes. *Heliyon*, 7(5), e07120. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07120>
78. Valera, D., Sánchez, M., Domínguez, J., Espinoza-Montero, P. J., Velasco-Medina, C., Carrera, P., & Fernández, L. (2019). Detección de Cd (II) y Pb (II) por

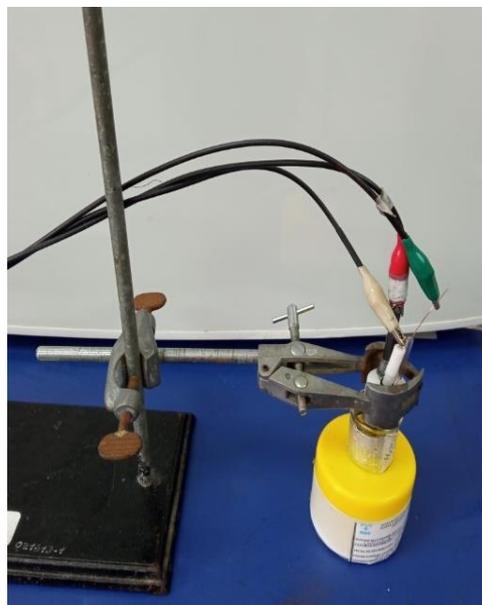
- voltamperometría de separación anódica utilizando electrodos de carbono vidriosos modificados con aleación bimetálica Ag-Hg y Ag-Bi. *Revista Digital Novasinergeria*, 2(2), 75-83. <https://doi.org/10.37135/unach.ns.001.04.08>
79. Valera, M. Sanchez, J. Domínguez, P.J. Espinoza-Montero, C. VelascoMedina, P. Carrera, L. Fernandez, Detection of Cd (II) and Pb (II) by anodic stripping voltammetry using glassy carbon electrodes modified with Ag-Hg and AgBi bimetallic alloyed. <http://dspace.unach.edu.ec/handle/51000/7371>
80. Vandebossche M, Jimenez M, Casetta M, Traisnel M (2014) Remediation of heavy metals by biomolecules: a review. *Crit Rev Env Sci Tec* 45:1644–1704. <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.966425>
81. Wanekaya A K, *Analyst*, 136 (2011) 4383. DOI <https://doi.org/10.1039/C1AN15574A>
82. Wang J, Lu J, Hocevar S B & Farias P A M, *Anal Chem*, 72 (2000) 3218. <https://doi.org/10.1021/ac000108x>
83. Wang, J., Lu, J., Hocevar, S. B., Farias, P. A., & Ogorevc, B. (2000). Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. *Analytical chemistry*, 72(14), 3218-3222. <https://doi.org/10.1021/ac000108x>
84. X. Zhang, C. Zhang, J. F. Tyson, F. Vanhaecke, G. Köllensperger, A. M. Leach, D. M. McClenathan, G. M. Hieftje, R. K. Marcus, H. Chassaigne, R. S. Houk, J. Bettmer, R. M. Town, H. Emons, J. Buffle, A. N. Eaton, F. R. Abou-Shakra, I. Bontidean, E. Csöregi, W. Schuhmann and R. Cornelis, in *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2004, pp. 241–504. <https://books.google.es/books>

## 16.- ANEXOS

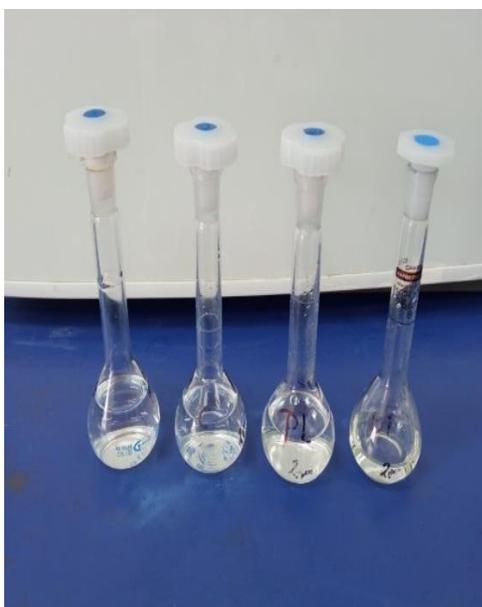
### Anexo No. 1. Registro fotográfico



Potenciostato Ch Instrument



Conexión de celda electroquímica



Estándares de 2ppm de Pb, Cd y Zn



Electrodo de trabajo



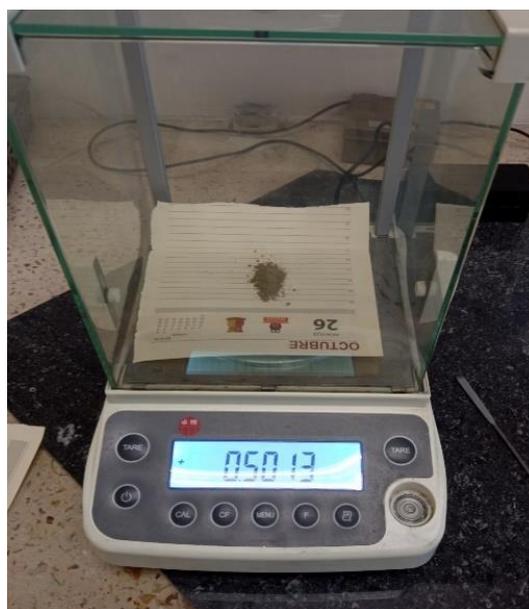
Electrodo auxiliar



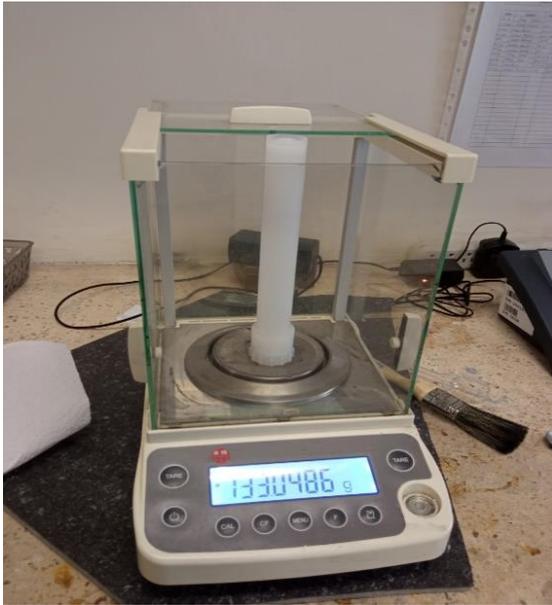
Electrodo de referencia



Deshidratación de muestras en estufa



Peso de muestra



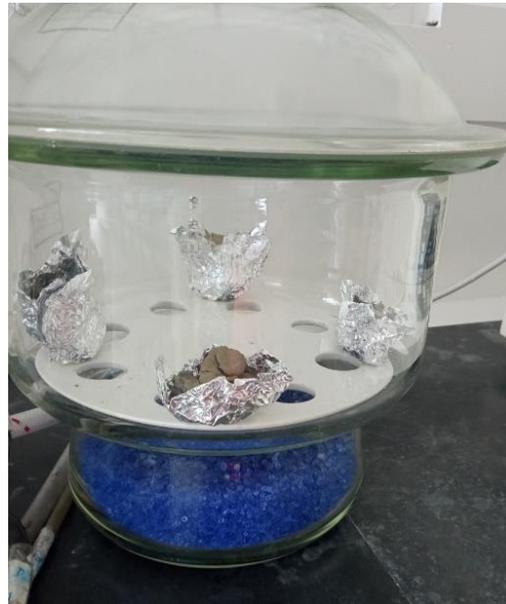
Peso de viales



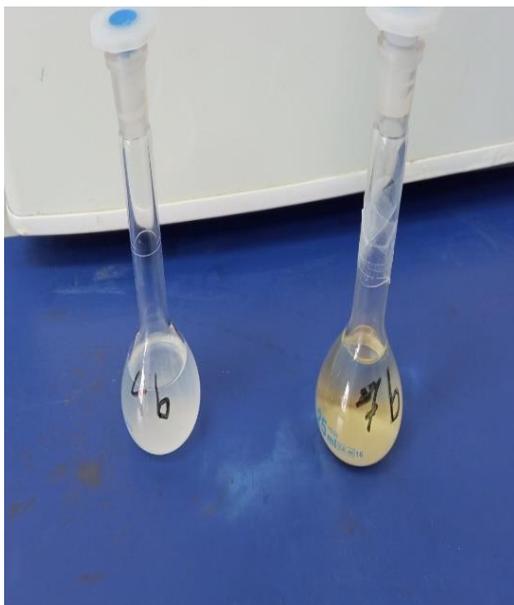
Tratamiento de muestras en microondas



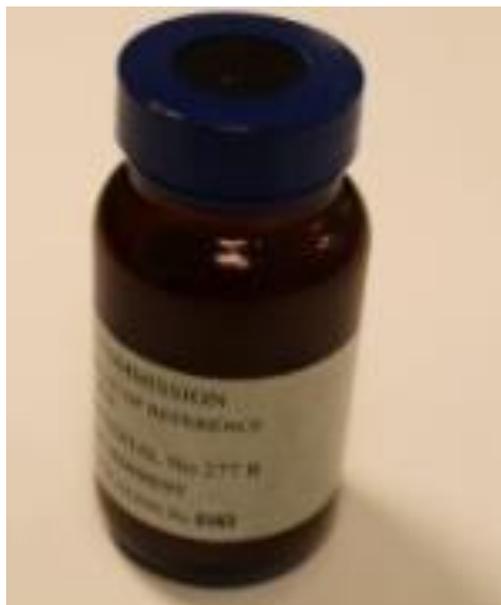
Filtración de muestras digeridas



Material certificado de referencia

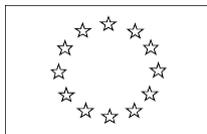


Muestra real y material de referencia



Material de referencia

## Anexo No. 2. Certificación de material de referencia- Sedimento Marino



EUROPEAN COMMISSION

JOINT RESEARCH CENTRE

Institute for Reference Materials and Measurements

**CERTIFIED REFERENCE MATERIAL BCR<sup>®</sup> – 277R****CERTIFICATE OF ANALYSIS**

<b>ESTUARINE SEDIMENT</b>		
	<b>Certified value</b> <sup>1)</sup> <b>[mg/kg]</b>	<b>Uncertainty</b> <sup>2)</sup> <b>[mg/kg]</b>
As	18.3	1.8
Cd	0.61	0.07
Co	22.5	1.4
Cr	188	14
Cu	63	7
Hg	0.128	0.017
Ni	130	8
Zn	178	20

1) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified values are traceable to the SI.

2) Expanded uncertainty with a coverage factor  $k = 2$  according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

This certificate is valid for one year after purchase. Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 300 mg.

Geel, July 2006

Latest Revision: May 2007

**Signed:** \_\_\_\_\_

Prof. Dr.  
Hendrik  
Emons Unit  
for  
Reference  
Materials  
EC-JRC-  
IRMM  
Retieseweg 111  
2440 Geel, Belgium



Registration No. 268-TEST ISO

Guide 34 for the

production of reference materials

All following pages are an integral part of the certificate.

Page 1 of 3

<b>Indicative Values</b>		
	Mass Fraction	
	Indicative value <sup>1)</sup> [mg/kg]	Uncertainty <sup>2)</sup> [mg/kg]
Se	0.58	0.11
Sn	6.5	1.8

1) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The indicative values are traceable to the SI, while it should be noted that the indicative value for Sn has been obtained using only ICP-MS methods.

2) Expanded uncertainty with a coverage factor  $k = 3.18$  according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

### DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The material consists of 40 g of powder, bottled in amber glass bottles, packaged under argon and closed with polyethylene inserts and plastic screw caps.

### ANALYTICAL METHOD USED FOR CERTIFICATION

- Atomic fluorescence spectrometry (AFS)
- Cold vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS)
- Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV)
- Electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)
- Flame atomic absorption spectrometry (FAAS)
- Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICPAES)
- Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS)
- Inductively coupled plasma mass spectrometry using isotope dilution (ICPMS-ID)
- Instrumental neutron activation analysis (INAA)
- $k_0$ -neutron activation analysis ( $k_0$ -NAA)
- Radiochemical neutron activation analysis (RNAA)
- Thermal ionisation mass spectrometry using isotope dilution (IDTIMS)

### PARTICIPANTS

- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Isotopenverdünnungsanalytik, Berlin (DE)
- Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Service Central d'Analyse, Vernaison (FR)
- European Commission, DG JRC, Institute for Environment and Sustainability (EC-DG JRC-IES), Ispra (IT)
- European Commission, DG JRC, Institute for Reference Materials and Measurements (EC-DG JRC-IRMM), Geel (BE)
- Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie, Schmallenberg (DE)
- Institut Jozef Stefan (IJS), Dept. Environmental Sciences, Ljubljana (SI)
- Laboratoire National d'Essais (LNE), Centre Metrologie et Instrumentation, Paris (FR)
- The Macaulay Institute (MLURI), Analytical Services, Aberdeen (GB)
- Nederlands Meetinstituut (NMI), Afdeling Chemie, Delft (NL)
- NRG Petten, Isotope Specific Analysis, Petten (NL)
- Umweltbundesamt (UBA), Wien (AT)
- University of Pavia, Nuclear Chemistry, Pavia (IT)
- University of Ghent, Laboratory of Analytical Chemistry, Ghent (BE)
- University of Plymouth, Plymouth (GB)
- Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO), Diagnostiek, Mol (BE)
- Wageningen Agricultural University (WEPAL), Wageningen (NL)

### SAFETY INFORMATION

Not applicable

## INSTRUCTIONS FOR USE

The certified values refer to dry mass. A dry mass determination should always be carried out on separate subsamples.

The dry mass determination should be carried out by drying a sample of at least 1 g in a ventilated oven at  $105 \pm 2$  °C for at least 3 hours, until constant weight is achieved. Samples should be cooled down in a desiccator.

Bottles should be thoroughly shaken before opening to rehomogenise the material.

The minimum amount of sample to be used is 300 mg.

The main purpose of the material is to assess method performance, i.e. for checking accuracy of analytical results. As any reference material, it can also be used for control charts or validation studies.

## STORAGE

Samples can be stored at room temperature. Care should be taken to avoid moisture pick up once the bottles are opened.

However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

## LEGAL NOTICE

Neither IRMM, its subsidiaries, its contractors nor any person acting on their behalf.

(a) make any warranty or representation, express or implied that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights; or

(b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of IRMM or any of its subsidiaries.

## NOTE

A technical report on the production of BCR-277R is supplied on the internet (<http://www.irmm.jrc.be>). A paper copy can be obtained from IRMM on request.

2440 Geel (Belgium) Telephone: +32-(0)14-  
571.722 - Telefax: +32-(0)14-590.406

**Anexo No. 3. Informe de Resultados de sedimentos marinos tratados**



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR  
 FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
 OFERTA DE SERVICIOS Y PRODUCTOS  
 ÁREA AMBIENTAL  
 INFORME DE RESULTADOS

INF.N°: 2023-0036-2

SOLICITADO POR <sup>1</sup> :	SANCHEZ SARANGO MIREYA BELEN		
DIRECCION DEL CLIENTE <sup>1</sup> :	EL VALLE		
MUESTRA DE <sup>1</sup> :	SEDIMENTO		
DESCRIPCIÓN <sup>1</sup> :	SEDIMENTO MARINO		
FECHA DE RECEPCIÓN:	4/2/2022	HORA DE RECEPCIÓN:	09H21
FECHA DE ANÁLISIS:	DEL 04/02/2022 AL 22/02/2022		
FECHA DE EMISIÓN DEL INFORME:	22/2/2022		
<b>CARACTERÍSTICAS DE LA MUESTRA</b>			
CARACTERÍSTICA:	NEGRO	ESTADO:	SOLIDO
		CONTENIDO:	150 GRAMOS
OBSERVACIONES:	* Los resultados que constan en el presente informe se refieren a la muestra entregada por el cliente al OSP.		

INFORME

PARAMETROS	UNIDADES	RESULTADOS	MÉTODOS	INCERTIDUMBRE
CADMIO	mg/kg	<2	M-GO-AM-41/EPA 3050 A MODIFICADO Y M-GO-AM-04	%
*DNC TOTAL	mg/kg	42	M-GO-AM-05/EPA 3050 A MODIFICADO Y M-GO-AM-16	-
PLOMBO	mg/kg	<9	M-GO-AM-04/EPA 3050 A MODIFICADO Y M-GO-AM-35	-

3: DATOS PROPORCIONADOS POR EL CLIENTE Y DE SU RESPONSABILIDAD.



Servicio de Acreditación Ecuatoriana

Acreditación N° SAC LEN 04-002. LABORATORIO DE ENSAYOS

"Los análisis marcados con (\*) no están incluidos en el alcance de la acreditación del SAC"



El código QR es un código de barras en 2D

ALI CIA  
 BEATRI Z

D.T. ALICIA CEPÁ  
 RESPONSABLE DEL ÁREA DE AMBIENTAL



## *AVAL DE TRADUCCIÓN*

En calidad de Docente del Idioma Inglés del Centro de Idiomas de la Universidad Técnica de Cotopaxi; en forma legal **CERTIFICO** que:

La traducción del resumen al idioma Inglés del proyecto de investigación cuyo título versa: **“CUANTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA SIMULTANEA DE Pb (II), Cd (II) Y Zn (II) EN SEDIMENTOS MARINOS SUPERFICIALES UTILIZANDO MICROELECTRODO DE CARBONO”**, presentado por: **Mireya Belén Sánchez Sarango**, egresada de la Carrera de **Ingeniería en Medio Ambiente**, perteneciente a la **Facultad de Ciencias Agropecuarias y Recursos**, lo realizó bajo mi supervisión y cumple con una correcta estructura gramatical del Idioma.

Es todo cuanto puedo certificar en honor a la verdad y autorizo a la peticionaria hacer uso del presente aval para los fines académicos legales.

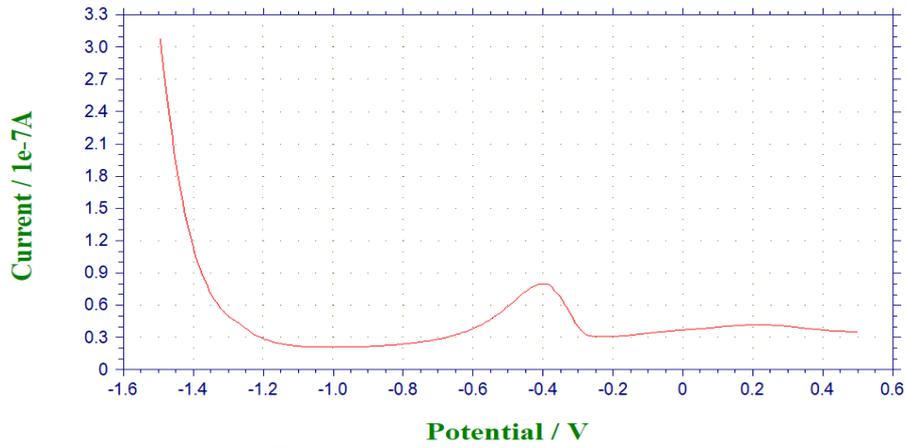
Latacunga, 05 de abril del 2022

Atentamente,

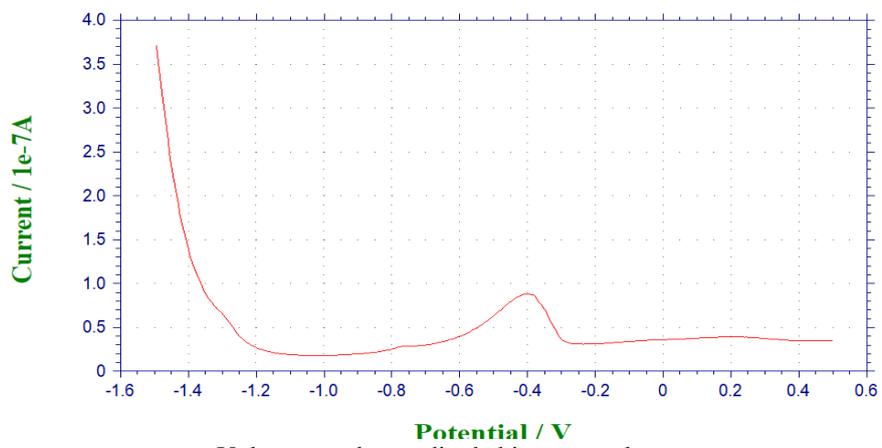


Patricia Marcela Chacón Porras  
**PATRICIA  
MARCELA CHACÓN  
PORRAS**

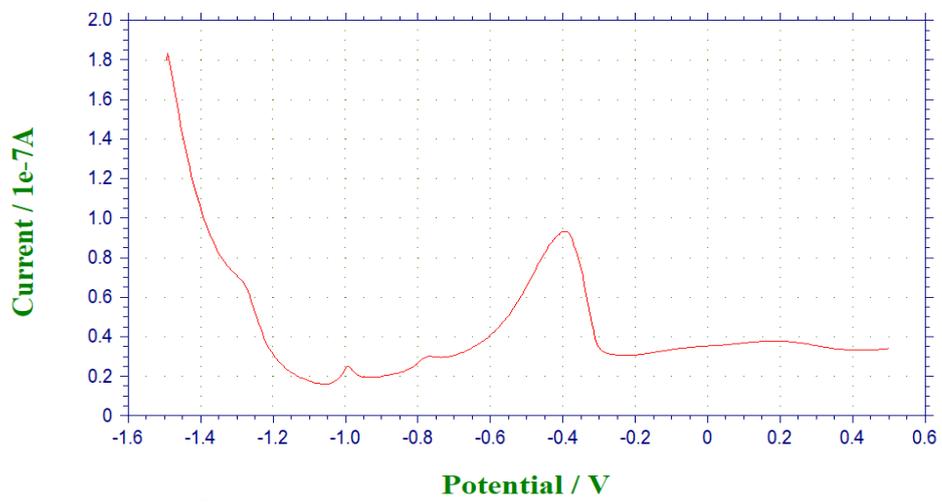
Mg. Patricia Marcela Chacón Porras  
**DOCENTE CENTRO DE IDIOMAS-UTC**  
**C.C: 0502211196**



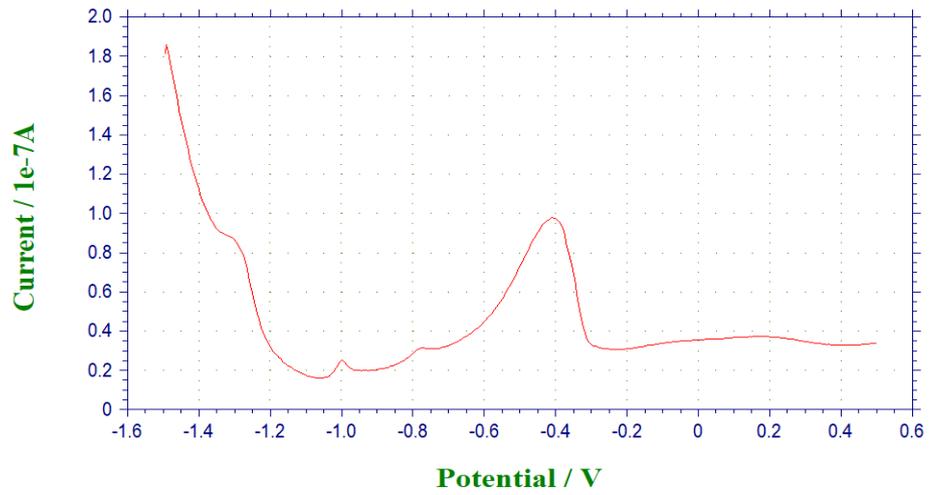
Voltograma de estudio de bismuto



Voltograma de estudio de bismuto y plomo



Voltograma de estudio de bismuto, plomo y cadmio



Voltograma de estudio de bismuto, plomo, cadmio y zinc